

## 6C 电化学势与电极电势

氧化还原反应中的半反应和电池的电极让我们可以单独地对一个氧化还原电对进行研究.正如物质有其氧化性强弱之分,电极的电势也有高低之分.在研究电极的电势之前,我们需要引入电化学势这一概念对电极作更深刻的了解.

### 6C.1 电化学势

#### 电化学势

一直以来,我们研究的系统中所有组分均为电中性的.而在电池中,大部分粒子都是带电粒子,这意味着它们的转移与变化不仅与它在某一处化学势 $\mu$ 有关,也与该处的电势 $\phi$ 有关.因此,我们需要综合考虑上述两种情形,并由此定义**电化学势**.

##### Definition 6C.1.1 电化学势

带电粒子 $i$ 在 $\alpha$ 处的**电化学势** $\bar{\mu}_i^\alpha$ ,定义为 $i$ 在此处的摩尔电势能与化学势之和,即

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$$

其中 $\mu_i^\alpha$ 为 $i$ 在 $\alpha$ 处的化学势, $z_i$ 为 $i$ 的电荷数, $F$ 为Faraday常数, $\phi^\alpha$ 为 $\alpha$ 处的电势.

我们现在来说明这一定义(即简单相加)的合理性.

##### Derivation.

我们考虑将物质的量为 $dn_i$ 的带电粒子 $i$ 从系统的 $\alpha$ 处移动到系统的 $\beta$ 处.系统的Gibbs自由能变化为

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = -\mu_i^\alpha dn_i + \mu_i^\beta dn_i = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i$$

这一过程做的电功(注意功的符号,正电荷从电势低处移向电势高处时系统做负功)为

$$\delta W_e = -\Delta\phi dQ = (\phi^\alpha - \phi^\beta) z_i e N_A dn_i = (\phi^\alpha - \phi^\beta) z_i F dn_i$$

根据**3E.2.2**,如果 $dG < \delta W_e$ ,那么这一转移就是自发的,即

$$\mu_i^\beta + z_i F \phi^\beta < \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$$

因此,我们把 $\mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$ 定义为 $i$ 在 $\alpha$ 处的电化学势,并由此可得等温等压下带电粒子 $i$ 总是向电化学势小的地方迁移.因此,在研究含有带电粒子的系统时,我们可以用电化学势代替原来的化学势对系统的热力学性质进行研究.

由此,我们可以得出与4B.3.4相似的结论.

### Definition 6C.1.2 含带电粒子的多组分体系自发变化的方向

等温等压下的多组分封闭体系中,任意组分总是从电化学势大的地方转移至电化学势小的地方,直到该组分在系统各处的电化学势相等.

我们现在再次考虑两种金属接触时产生接触电势的现象.尽管我们已经知道,两种金属的界面两侧确实存在电势差,但电压表测得的数据却是0.对于这一点,我们给出以下结论.

### Theorem 6C.1.3 电压的实际测定值

电压表(包括其它用电路方法测定电压的手段)实际上测定的是两点之间电子的电化学势之差,两者之间成正比例关系,比例系数为Faraday常数 $F$ .

#### Proof.

如果我们希望用电压表测定 $a, b$ 两点之间的“电压”,就会把电压表接在 $a, b$ 两点之间.由于我们使用的是导线,因此电压表实际上接受的是两端导线内的电势差.

在导线分别与两点的界面上,电子的电化学势相等,即

$$\bar{\mu}_e^a = \bar{\mu}_e^{a'} \quad \bar{\mu}_e^b = \bar{\mu}_e^{b'}$$

其中 $\bar{\mu}_e^{a'}$ 为电压表所连导线的电子的电化学势, $\bar{\mu}_e^{b'}$ 同理.根据电化学势的定义有

$$\bar{\mu}_e^{a'} = \mu_e^{a'} - F\phi^a \quad \bar{\mu}_e^{b'} = \mu_e^{b'} - F\phi^b$$

而导线的材料相同,即 $\mu_e^{a'} = \mu_e^{b'}$ ,因此

$$\phi^b - \phi^a = \frac{(\mu_e^{b'} - \bar{\mu}_e^{b'}) - (\mu_e^{a'} - \bar{\mu}_e^{a'})}{F} = \frac{\bar{\mu}_e^{a'} - \bar{\mu}_e^{b'}}{F} = \frac{\bar{\mu}_e^a - \bar{\mu}_e^b}{F}$$

由此,我们可以知道尽管电压表理论上测定的是两点的电压,但由于材料不同而造成的界面电势存在,电压表实际上测定的是两点电子的电化学势之差.

由于相同的原因,其它使用电路学原理测定电压的方法事实上都是测定电子的电化学势之差.只不过在物理的范畴中,通常不考虑电子在不同材料中的化学势之差.此时,电化学势差与电势差成正比例关系,因此我们说电压表测定的是两点的电压.

我们以Ti和Au接触为例.电子在两种金属中的化学势,可以由其逸出功<sup>1</sup>定性判断.Ti的逸出功为4.33 eV,而Au的逸出功为5.10 eV.由于Au中的电子更难被移出,因此电子在Au中的化学势

<sup>1</sup>源于Albert Einstein对光电效应的解释,即电子从固体内部移到固体外部所必需的最小能量.固体的逸出功与其Fermi能级密切相关.

更低.当两者接触时,电子发生转移,直至各处的 $\bar{\mu}_e$ 相同.此时尽管 $\phi^{\text{Ti}} < \phi^{\text{Au}}$ ,电压表却无法给出这一电势的具体值,而只能给出电子的电化学势之差.

由此,我们可以更明确地定义电极电势的概念.

## 6C.2 电极电势

### 电极电势

正如**6C.1.3**所述,只要知道电极的电化学势,就可以知道它们组合形成的电池的电动势,进而与我们在**6B**的内容联系起来.

然而,化学势和电势的绝对值都是无法得知的,这意味着电化学势亦不能被直接量度,只能通过具体电池的电动势间接地推定.如果确定一个**标准电极**,就能由电极与这一标准电极所组成电池的电动势衡量其电极的电化学势,即**电极电势**.

#### Definition 6C.2.1 电极电势

电极的**电极电势**即与标准电极组成电池的电动势.以标准电极为阳极,该电极的电极电势与组成电池电动势符号一致.

按照IUPAC于1953年的建议,采用**标准氢电极(SHE)**作为标准电极,这一建议得到了广泛地承认和应用.SHE的由镀铂黑的铂完全浸入活度 $a = 1$ 的 $\text{H}^+$ 溶液,然后不断向其表面鼓入分压为 $p^\ominus$ 的 $\text{H}_2$ 所制成的电极<sup>2</sup>.

以 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 电极为例,电极由Cu单质浸入活度 $a = 1$ 的 $\text{Cu}^{2+}$ 溶液,其电极电势

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.334 \text{ V}$$

即用此电极与SHE构成的电池的电动势为0.334 V.

对于任意两个电极形成的电池,其电动势即两个电极的电极电势之差.

### 电极反应的Nernst方程

既然电动势能被写作两个电极的电极电势之差,那么电动势的Nernst方程也应当对应电极电势的Nernst方程.

#### Derivation.

考虑氧化还原电极,假定电极半反应为 $\text{Ox}(\text{aq}) + \nu e^- \rightleftharpoons \text{Red}(\text{aq})$ .假定此电极作为阴极,根据Nernst方程,它与SHE形成的电池电动势满足

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}} a_{\text{H}_2}^{\frac{\nu}{2}}}{a_{\text{Red}} a_{\text{H}^+}^\nu} = E^\ominus + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

<sup>2</sup>选择铂黑是因为 $\text{H}_2$ 不导电,需要用合适的金属将其吸附后再建立 $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ 的平衡,而最佳的材料为镀有铂黑的铂.

这是因为SHE中 $\text{H}_2$ 和 $\text{H}^+$ 的活度均为1.由于上述 $E$ 和 $E^\ominus$ 均是相对SHE的电动势,因此就是电极电势.我们把上式改写为

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

这就是电极反应的Nernst方程.

### Theorem 6C.2.2 电极反应的Nernst方程

对于氧化还原对 $\text{Ox/Red}$ 构成的电极,若其半反应为 $\text{Ox} + \nu e^- \rightleftharpoons \text{Red}$ ,则电极电势满足

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

其中 $a_{\text{Ox}}$ 和 $a_{\text{Red}}$ 为两种物质的活度.

### Definition 6C.2.3 标准电极电势

对于氧化还原对 $\text{Ox/Red}$ 构成的电极,其标准电极电势 $\varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus$ 即半反应中所有物质处于标准态时的电极电势,也满足

$$\varphi_{\text{Ox/Red}}^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{\nu F}$$

这里的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是 $\text{Ox}$ 作为氧化剂氧化 $\text{H}_2$ 得到 $\text{H}^+$ 和 $\text{Red}$ 的标准反应Gibbs自由能变.

从电化学势的角度考虑这一问题,亦可以导出相同的结论.

### Derivation.

我们考虑氧化还原电极.假定电极半反应为 $\text{Ox}(\text{aq}) + \nu e^- \rightleftharpoons \text{Red}(\text{aq})$ .

由于电荷总是守恒的,因此半反应前后粒子的电势能不变,因此电化学势仅与化学势有关.于是在发生上述半反应时,我们可以将化学平衡的条件应用于此,即平衡时反应两边的物质的电化学势相同.这就有

$$\bar{\mu}_{\text{Ox}}^1 + \nu \bar{\mu}_e^1 = \bar{\mu}_{\text{Red}}^1 \quad (1)$$

即

$$\bar{\mu}_e^1 = \frac{\bar{\mu}_{\text{Red}}^1 - \bar{\mu}_{\text{Ox}}^1}{\nu} \quad (2)$$

上标1表示溶液.虽然单独的电子在溶液中实际上并不存在,但引入上述定义作为状态函数是合理的(我们只不过是把总的平衡拆写为上述形式).进一步改写上式,假定溶液的电势为 $\phi^1$ ,就有

$$\bar{\mu}_{\text{Red}}^1 = \mu_{\text{Red}}^1 + z_{\text{Red}} F \phi^1 \quad \bar{\mu}_{\text{Ox}}^1 = \mu_{\text{Ox}}^1 + z_{\text{Ox}} F \phi^1 \quad (3)$$

又因为电荷守恒,于是可得 $z_{\text{Ox}} - \nu = z_{\text{Red}}$ ,于是

$$\bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{l}} = \frac{\mu_{\text{Red}}^{\text{l}} - \mu_{\text{Ox}}^{\text{l}}}{\nu} - F\phi^{\text{l}} \quad (4)$$

我们考虑将化学势与标准状态的化学势联系起来,则有

$$\bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{l}} = \frac{\mu_{\text{Red}}^{\ominus} - \mu_{\text{Ox}}^{\ominus}}{\nu} + \frac{RT}{\nu} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} - F\phi^{\text{l}} \quad (5)$$

同时,电子在溶液相和电极的固相也应当达到平衡,即

$$\bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{s}} = \bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{l}} = \frac{\mu_{\text{Red}}^{\ominus} - \mu_{\text{Ox}}^{\ominus}}{\nu} + \frac{RT}{\nu} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} - F\phi^{\text{l}} \quad (6)$$

上标s代表固相电极.根据**6C.1.3**,该电极的标准电极电势 $\varphi_{\text{Ox/Red}}$ (即与SHE形成电池的电动势)满足

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \phi^{\text{Ox/Red,s}} - \phi^{\text{SHE,s}} = \frac{\bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{SHE,s}} - \bar{\mu}_{\text{e}}^{\text{Ox/Red,s}}}{F} \quad (7)$$

由于我们一般使用盐桥连接两种溶液以消除液接电势,于是

$$\phi^{\text{SHE,l}} = \phi^{\text{Ox/Red,l}} \quad (8)$$

将(6)(8)代入(7)中可得

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \frac{1}{F} \left( \frac{\mu_{\text{H}_2} - 2\mu_{\text{H}^+}}{2} + \frac{\mu_{\text{Ox}}^{\ominus} - \mu_{\text{Red}}^{\ominus}}{\nu} + \frac{RT}{\nu} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} + \frac{RT}{2} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \right) \quad (9)$$

由于SHE的 $\text{H}_2$ 和 $\text{H}^+$ 均处于标准态,因此(9)中

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^{\ominus} \quad \mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^{\ominus} \quad a_{\text{H}_2} = a_{\text{H}^+} = 1 \quad (10)$$

因此(9)可以改写为

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = -\frac{1}{\nu F} \left( \mu_{\text{Red}}^{\ominus} + \nu \mu_{\text{H}^+}^{\ominus} - \mu_{\text{Ox}}^{\ominus} - \frac{\nu}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\ominus} \right) + \frac{1}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (11)$$

(11)的第一项的括号内即为 $\text{Ox}$ 氧化 $\text{H}_2$ 得到 $\text{H}^+$ 和 $\text{Red}$ 这一反应的 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}$ .因此,第一项整体即为我们所定义的标准电极电势 $\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\ominus}$ ,于是就有

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\ominus} + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (12)$$

我们得到了与前面完全一致的结论.

## 6C.3 标准电极电势与Nernst方程的应用

### 判断反应进行的方向

由 $\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\ominus}$ 可以计算反应的标准电动势,进而得出反应的平衡常数,并判断反应的进行方向.

### Exercise E.6C.1

已知 $T = 298.15 \text{ K}$ 下有

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} = +1.51 \text{ V} \quad \varphi_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\ominus} = -0.49 \text{ V}$$

求反应 $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ 的标准平衡常数 $K^{\ominus}$ .

为了解决这一问题,我们先需要明确 $\text{H}^+$ 的状态.事实上,E.6C.1中的两个