

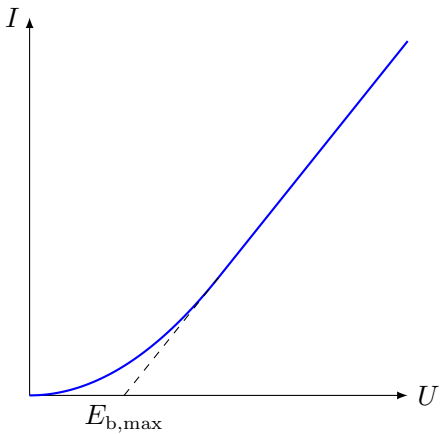
# 6E 电解与极化作用

我们在前面主要讨论了原电池,而并没有涉及化学电池中另一重要的类别——电解池.理论上,只需给电池外加大于其电动势的电压,就能使其变为电解池,而实际操作中往往要外加比理论值大得多的电压.这是由于电极的极化作用所致.本节,我们就来详细讨论电解池以及极化作用的原理.

## 6E.1 分解电压与极化作用

### 分解电压

我们以Pt电极电解HCl水溶液为例.调节施加的电压 $U$ ,测定对应的电流 $I$ ,得到电解时的 $U - I$ 曲线,如下图所示.



开始施加外电压时,尚没有 $H_2$ 与 $Cl_2$ 生成.继续增大外电压,在电极上开始有 $H_2$ 与 $Cl_2$ 生成,并形成与外加电压方向相反的原电池,从而形成反电动势.

**Definition 6E.1.1 反电动势**  
电解时,电解产物附着在电极上产生的与外加电压方向相反的电势差 $E_b$ 称为反电动势.

在产生气体的初期,电极上生成的 $H_2$ 和 $Cl_2$ 会由于浓度太低而直接向溶液扩散.只有当电压达到一定值时, $H_2$ 和 $Cl_2$ 的分压增大到与大气压相等,反电动势 $E_b$ 达到最大值 $E_{b,max}$ ( $H_2$ 和 $Cl_2$ 的分压至多与大气压相等),然后 $H_2$ 和 $Cl_2$ 就会从溶液中逸出.此后,电流满足欧姆定律,有

$$U - E_{b,max} = IR$$

因此电流 $I$ 与外加电压 $U$ 呈线性关系.由此不难知道,将 $U - I$ 图线的直线部分反向延长后与 $U$ 轴的交点即为 $E_{b,max}$ .

### Hint.

实际上,上面的 $E - I$ 图没有十分精确的理论意义,由图得出的分解电压也并不十分精确,实验的重现性也并不好,但这一实验仍有相当的价值.

### Definition 6E.1.2 分解电压

使给定电解过程连续稳定进行所必须施加的最小外加电压称为**分解电压**,即上文所说的 $E_{b,\max}$ .

理论上,分解电压应当等于对应的原电池的可逆电动势 $E_{\text{rev}}$ 然而,实验表明,用Pt电极电解几种酸或碱的溶液(产物为 $\text{H}_2$ 和 $\text{O}_2$ ),分解电压都在1.7 V左右,这远高于理论电动势1.23 V.这也表明实际过程是在不可逆的条件下进行的.我们在下一小节就将讨论这一现象产生的原因.

## 极化与超电势

我们已经知道分解电压总是与理论的可逆电动势有差异.这是由于**电极的极化**所致.

### Definition 6E.1.3 极化

在有电流通过时,电极的电势对理论值的偏离称作**极化作用**.

为了定量地描述极化现象,我们将电极电势的实际值对理论值的偏离称作**超电势**.

### Definition 6E.1.4 超电势

把某一电流密度下电极的实际电势 $\varphi_{\text{re}}$ 与理论电势 $\varphi_{\text{id}}$ 之差称作电极的**超电势**,记作 $\eta$ .

一般而言,电极的极化作用主要是由浓差极化和电化学极化造成的,超电势也主要由这两种效应贡献.我们先来讨论浓差极化.

**浓差极化**主要是电解时电极附近溶液和其余部分(远离电极的部分)浓度不同导致的.例如,用Cu电极电解 $\text{CuCl}_2$ 溶液时,在阴极消耗 $\text{Cu}^{2+}$ 的速率如果快于 $\text{Cu}^{2+}$ 向阴极迁移的速度,那么电极附近的 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度就将降低,从而与远处的溶液形成电势差.

### Definition 6E.1.5 浓差极化

**浓差极化**是指电极反应足够快速使得电极附近反应物浓度低,与溶液本体产生明显浓度差异而导致电极电位偏离平衡电位的现象.

### Hint.

从定义上说,浓差极化**6C.3.1**的双电层是不同的概念.但似乎一些教材认为剧烈搅拌可以削弱扩散层从而减少浓差极化.总之,这两个概念有一定相似性,但笔者认为你还是清楚地知道两者应用的场景(浓差极化出现在电解过程中,双电层出现在电极与溶液平衡时).

尽管理论上,只要外加电压大于电池理论的电动势即可发生电解反应,但即使在搅拌得十分完全的情形下也很难做到如此.我们总是需要更高的电压使得电解顺利进行(这在气体参与的电极反应中尤为明显),这主要是由于电极反应大多是分步进行的,如果某一步反应的电子得失不够徐速,就会导致整个反应在电极表面受阻,从而使得电极电势偏离理论电势.我们把这一现象称为**电化学极化**.

### Definition 6E.1.6 电化学极化

**电化学极化**是指由于电化学反应过程中电子得失不够快速,反应在电极表面受阻而导致电极电位偏离平衡电位的现象.

因此,电化学极化实际上与我们将在**Chapter 7**中讲到的化学反应动力学有密切的联系.

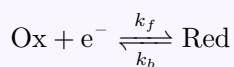
## 6E.2 电极反应动力学

### Butler-Volmer方程<sup>1</sup>

根据基本的电化学知识和化学动力学知识,我们可以推导出超电势 $\eta$ 与电流密度 $i$ 之间的关系.

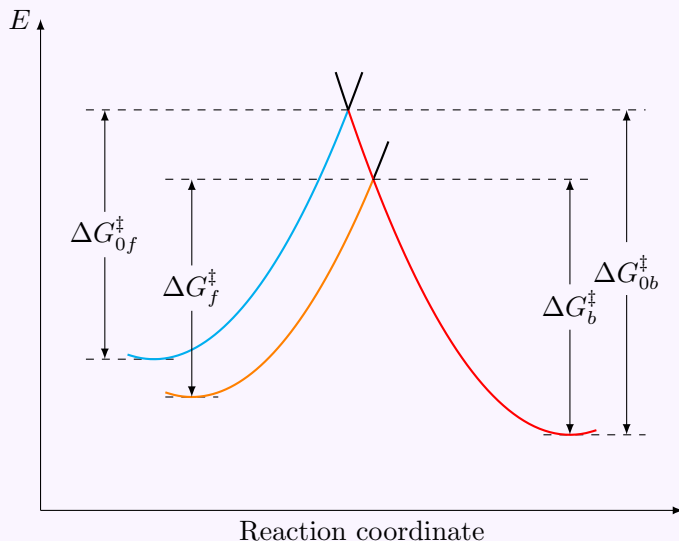
### Derivation.

我们从最简单的单电子氧化还原反应开始.考虑反应



依照过渡态理论,我们可以简单地把这一过程的能量(如果你与读了前面的电势一节,就会知道这里的能量事实上指电势)曲线与反应坐标的关系表示如下.

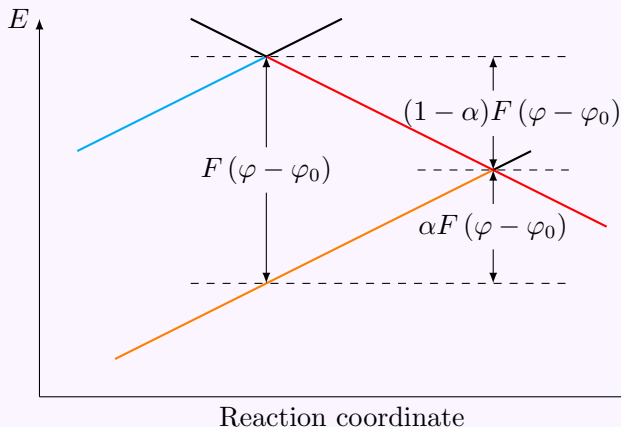
<sup>1</sup>本小节内容不必掌握,仅作参考.作为提示,你可以在学习**Chapter 7**后再来学习此方程的推导.



其中蓝线为理论电势(这里的理论电势是Ox和Red浓度一定时的理论电极电势,并非标准状态对应的电极电势.)下Ox与 $e^-$ 的能量,橙线为实际电解的电势下Ox与 $e^-$ 的能量.显然,在理论电势下,反应的历程为蓝线-红线,而在实际电势下,反应的历程为橙线-红线.

我们可以将 $e^-$ 的电势能并入自由能一项,并用处理一般体系的动力学方法处理此体系.

现在将临近过渡态的区域放大,得到下图.



在电势为 $\varphi_0$ 和电势为 $\varphi$ 时的,每摩尔电子的能量差为

$$E_{\varphi_0} - E_{\varphi} = N_A \cdot (-e) \Delta \varphi = F(\varphi - \varphi_0)$$

从上图中可以发现即使反应物的能量降低了 $F(\varphi - \varphi_0)$ ,活化能却并不降低相同的值.定义**转移系数** $\alpha$ 衡量活化能附近反应物和生成物在过渡态附近的斜率(我们将在后面提到其真正的物理定义).当两边斜率相同时, $\alpha = \frac{1}{2}$ .这一系数也被称为**对称因子**.因此,根据Eyring方程有

$$k_{f0} = A_f \exp \left( -\frac{\Delta G_{0f}^{\ddagger}}{RT} \right)$$

$$k_{b0} = A_b \exp \left( -\frac{\Delta G_{0b}^\ddagger}{RT} \right)$$

其中 $A_f, A_b$ 分别为两个反应的指前因子.我们认为指前因子不随电势发生变化.

考虑两张图中不同电势下正逆反应的活化能的差值,有

$$\Delta G_f^\ddagger = \Delta G_{0f}^\ddagger + F(\varphi - \varphi_0) - (1 - \alpha)F(\varphi - \varphi_0) = \Delta G_{0f}^\ddagger + \alpha F(\varphi - \varphi_0)$$

$$\Delta G_b^\ddagger = \Delta G_{0b}^\ddagger - (1 - \alpha)F(\varphi - \varphi_0)$$

于是再根据Eyring方程有

$$k_f = A_f \exp \left( -\frac{\Delta G_{0f}^\ddagger}{RT} \right) \exp \left( -\frac{\alpha F(\varphi - \varphi_0)}{RT} \right) = k_{f0} \exp \left( -\frac{\alpha F(\varphi - \varphi_0)}{RT} \right)$$

$$k_b = A_b \exp \left( -\frac{\Delta G_{0b}^\ddagger}{RT} \right) \exp \left( \frac{(1 - \alpha)F(\varphi - \varphi_0)}{RT} \right) = k_{b0} \exp \left( \frac{(1 - \alpha)F(\varphi - \varphi_0)}{RT} \right)$$

理想情况下,在Ox和Red浓度一定时,如果 $\varphi = \varphi_0$ ,则电极反应达到平衡,此时有

$$k_{f0}c_{\text{Ox}} = k_{b0}c_{\text{Red}}$$

由于电极反应发生在电极的表面上,因此反应速率应当正比于电极的表面积.因此,这里的速率是指单位面积上的反应速率,速率常数 $k_f$ 和 $k_b$ 亦如此.在此时,尽管净电流为0,但电子的转移仍在电极上发生,其电流密度

$$j_0 = \frac{I_0}{A} = \frac{F\Delta n_{e^-,0}}{At} = F \frac{v_{\text{eq}}}{A} = Fk_{f0}c_{\text{Ox}} = Fk_{b0}c_{\text{Red}}$$

这样,实际的电流密度即为

$$\begin{aligned} j &= \frac{I}{A} = \frac{F\Delta n_{e^-}}{At} = F(k_f c_{\text{Ox}} - k_b c_{\text{Red}}) \\ &= F \left[ k_{f0}c_{\text{Ox}} \exp \left( -\frac{\alpha F(\varphi - \varphi_0)}{RT} \right) - k_{b0}c_{\text{Red}} \exp \left( \frac{(1 - \alpha)F(\varphi - \varphi_0)}{RT} \right) \right] \\ &= j_0 \left[ \exp \left( -\frac{\alpha F(\varphi - \varphi_0)}{RT} \right) - \exp \left( \frac{(1 - \alpha)F(\varphi - \varphi_0)}{RT} \right) \right] \end{aligned}$$

而 $\varphi - \varphi_0$ 就是我们定义的超电势 $\eta$ ,因此上式即

$$j = j_0 \left[ \exp \left( -\frac{\alpha F\eta}{RT} \right) - \exp \left( \frac{(1 - \alpha)F\eta}{RT} \right) \right]$$

这就是电极反应动力学中一个重要的方程——Butler-Volmer方程.

以上的结论都是在忽略浓差极化时推得的.由此,就有

### Theorem 6E.2.1 Butler-Volmer方程

在参与电极反应的物质的浓度一定时,电极的电流密度 $j$ 与超电势 $\eta$ 满足

$$j = j_0 \left[ \exp \left( -\frac{\alpha F \eta}{RT} \right) - \exp \left( \frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT} \right) \right]$$

其中 $j_0$ 为**交换电流密度**,即电极反应平衡时的电流密度. $\alpha$ 为**转移系数**,其物理意义将在下面进一步说明.

转移系数的物理定义如下.

### Definition 6E.2.2 转移系数

**转移系数** $\alpha$ ,定义为还原反应活化能 $\Delta G_f^\ddagger$ 对电势 $\varphi$ 在 $\varphi = \varphi_0$ 处的偏导数与Faraday常数之比的负值,即

$$\alpha = -\frac{1}{F} \left( \frac{\partial \Delta G_f^\ddagger}{\partial \varphi} \right) \bigg|_{\varphi = \varphi_0}$$

转移系数的几何意义已经在前面的推导与图示中说明了.对于一般的反应, $\alpha$ 在0.3到0.7左右.

当超电势 $\eta \rightarrow 0$ 时,根据近似 $e^x \sim 1 + x$ ,可将**6E.2.1**简化为

$$j = -\frac{j_0 \alpha F \eta}{RT}$$

这里的负号是由于超电势 $\eta > 0$ 时将发生与原电池电流方向相反的电解过程,因此令此时的电流密度为负值.这也可以由前面的推导看出.

### Tafel公式<sup>2</sup>

1905年,Tafel研究氢电极的超电势,得出了Tafel公式.

### Theorem 6E.2.3 Tafel公式

超电势 $\eta$ 与电流密度 $j$ 满足

$$\eta = a + b \ln j$$

其中 $a$ 和 $b$ 在一定温度下为常数.

这也可以由Butler-Volmer方程近似得到.

<sup>2</sup>Tafel公式是应当记忆的结论,但是其推导则如前面一样也不做要求.

### Proof.

首先需要注意的是,氢电极在电解时作为阴极,其超电势 $\eta$ 为负值(有时也用 $\eta_{\text{Cat}}$ 表示).对于Butler-Volmer方程,当 $\eta$ 是较大的负值时,可以将第二项忽略,从而有

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha F \eta}{RT}\right)$$

两边取对数可得

$$\ln j = \ln j_0 - \frac{\alpha F \eta}{RT}$$

于是

$$-\eta = -\frac{RT}{\alpha F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha F} \ln j$$

令

$$a = -\frac{RT}{\alpha F} \ln j_0 \quad b = \frac{RT}{\alpha F}$$

即可得到Tafel公式.由于 $\alpha$ 的值一般在0.5左右,因此 $b$ 的值在一定温度下对于各种反应相差都不大,而 $a$ 则主要取决于具体的反应和电极类型.

阳极的Tafel公式的推导也是类似的,在这里就不再赘述了.

我们再一次声明,以上的结论都是在忽略浓差极化时推得的.对于反应迅速的反应过程,大过电位下将直接到达浓差极化为主的阶段,没有明显的Tafel现象.而对于反应动力学缓慢,具有较大的活化能的反应,可以观察到很好的Tafel关系,此时逆反应几乎可以忽略,也反映了反应的完全不可逆性.氢电极就是这样的一种电极,Tafel公式对其符合得较好.