

Chapter 6 电解质溶液与电化学

电化学是物理化学中一门古老而充满活力的分支学科,它架起了化学与电学之间的桥梁,揭示了电能与化学能相互转化的本质规律.从伏打电池的发明到现代锂离子电池技术的革新,从金属腐蚀的微观机制到生物体内神经电信号的传递,电化学已深入能源,材料,环境和生命科学等众多领域.本章将系统探讨电化学的核心理论以及电解质溶液中离子的具体性质,为读者构建一个从微观离子行为到宏观电化学现象的知识框架.

6A 电解质溶液

电解质溶液,例如食盐水,具有普通溶液所不具有的导电性,这是因为溶液中的 Na^+ 和 Cl^- 在电场的作用下能发生定向移动,起到传递电荷的作用.除此之外,带异种电荷的离子之间还存在吸引力,带同种电荷的离子之间还存在排斥力.以上种种原因,都使得电解质溶液与一般的溶液性质并不完全相似.因此,我们将在本节简单的讨论其性质.

6A.1 电解质溶液的电导

电导,电导率和摩尔电导率

物质的导电能力,通常用电阻 R 来表示.而对于电解质溶液,我们更希望直观地判断其导电能力,这一物理量越大,电解质溶液的导电能力就越强.因此,可以定义**电导**来衡量其导电能力.

Definition 6A.1.1 电导

电导 G 定义为电阻 R 的倒数,即 $G = \frac{1}{R}$.

导体的电阻与其长度 l 成正比,与其横截面积 S 成反比,比例系数为电阻率 ρ ,它与导体的材料有关.于是

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

因此,物体的电导

$$G = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l}$$

同样地,可以定义**电导率**以衡量材料的导电能力.

Definition 6A.1.2 电导率

电导率 κ 定义为电阻率 ρ 的倒数,即 $\kappa = \frac{1}{\rho}$.

对于不同浓度的溶液,其中离子的数目不同,因而导电性也是不同的.因此,可以定义**摩尔电导率**.

Definition 6A.1.3 摩尔电导率

摩尔电导率 Λ_m 定义为溶液电阻率与摩尔浓度的之比,即 $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$.

摩尔电导率的操作定义¹为在两个相距1 m的平行电极板之间充入含有1 mol电解质的一定浓度的溶液时具有的电导.

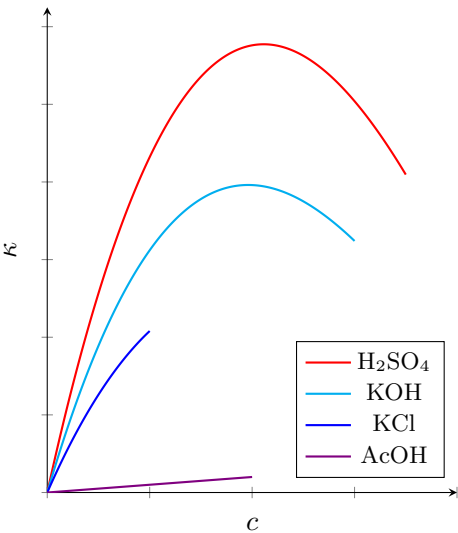
¹操作定义,是根据可观察,可测量,可操作的特征来界定变量含义的方法.

在讨论摩尔电导率时,需要指定电解质的基本单元.例如 $\Lambda_m(\text{NaCl})$ 和 $\Lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{NaCl}\right)$ 在操作定义中分别指NaCl为1 mol和 Na^+ 与 Cl^- 的总量为1 mol.对于同一浓度的NaCl溶液,有

$$\Lambda_m(\text{NaCl}) = 2\Lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{NaCl}\right)$$

电导率,摩尔电导率与浓度的关系

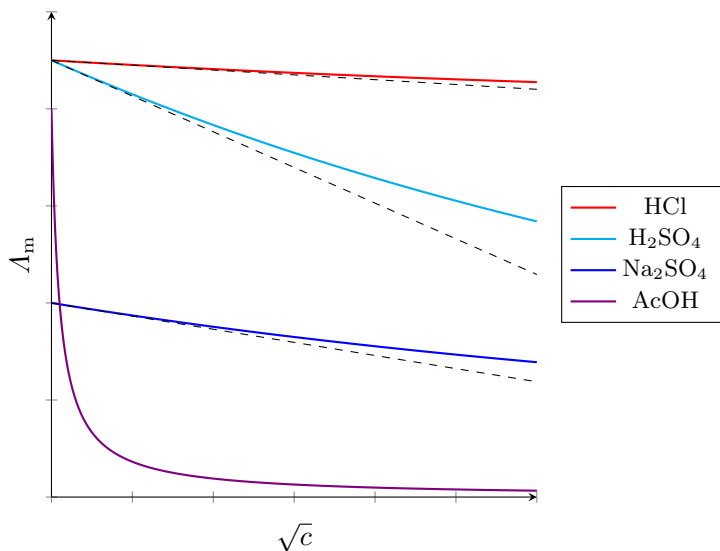
我们先讨论浓度与电导率的关系.几种典型的电解质溶液的电导率与浓度的关系如下图所示.



可以看出,在一定浓度范围内,强电解质的电导率 κ 随浓度的上升而上升,这是由于溶液中离子的浓度上升使得导电的粒子数增多;超过一定浓度范围后, κ 随浓度增大而减小,这是由于离子变得密集,正负离子间的吸引力增大,限制了离子的导电能力所致.

对于弱电解质而言, κ 随浓度变化不显著.浓度增大,虽然单位体积溶液的电解质分子数增多,但电离度却随之减小,因此离子的浓度变化不大.

与电导率所不同,电解质的摩尔电导率 Λ_m 却总是随着浓度的增加而减小.几种典型的电解质溶液的电导率与浓度的关系如下图所示(注意这里的横坐标为 \sqrt{c}).



对于强电解质,浓度上升时两电极间的电解质数量仍保持1 mol,参加导电的离子数目没有变化,而浓度上升,离子间引力变大,离子迁移速度略有减小,于是 Λ_m 随着 \sqrt{c} 的增加而缓慢减小.

对弱电解质,浓度上升时虽然电极间的电解质数量不变,但电离度大大减小,导致参加导电的离子数目大大减少,于是 Λ_m 随着 \sqrt{c} 的增加而迅速减小.

另外,可以发现当浓度 c 趋近于0时,各种物质的摩尔电导率都趋近于一定值,这一值记为极限摩尔电导率.

Definition 6A.1.4 极限摩尔电导率

电解质溶液在浓度趋于0时的摩尔电导率也趋于某一定值(即溶液无限稀释时的摩尔电导率),这一定值记为该电解质溶液的极限摩尔电导率,记为 Λ_m^∞ .

Kohlrausch发现对于强电解质而言,在浓度较低时 Λ_m 与 \sqrt{c} 呈现线性关系,即

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 + \beta\sqrt{c})$$

我们在上图中也标出了相应的虚线以直观地表现这一关系.因此,取浓度较低时的几组 Λ_m - \sqrt{c} 数据,线性回归得到直线后外推至 $c = 0$ 即可得到对应的 Λ_m^∞ .

然而,对于弱电解质,稀释时伴随着电解质的电离.即使在很稀的时候, Λ_m 仍然与 \sqrt{c} 没有明显的线性关系,上述外推法求 Λ_m^∞ 有很大的误差.Kohlrausch提出的离子独立移动定律解决了这一点.他发现以下关系

$$\Lambda_m^\infty(\text{HCl}) - \Lambda_m^\infty(\text{HNO}_3) = \Lambda_m^\infty(\text{KCl}) - \Lambda_m^\infty(\text{KNO}_3) = \Lambda_m^\infty(\text{LiCl}) - \Lambda_m^\infty(\text{LiNO}_3) = \dots$$

即无限稀释后 Cl^- 和 NO_3^- 对 Λ_m^∞ 的贡献之差相同,不会因为正离子的改变而改变.对于负离子,这一关系仍然成立.因此,Kohlrausch假定各种离子在无限稀释具有恒定的 Λ_m^∞ ,电解质的 Λ_m^∞ 就是组成它的各种离子的 Λ_m^∞ 之和.

Theorem 6A.1.5 离子独立移动定律

电解质的 Λ_m^∞ 就是组成它的各种离子的 Λ_m^∞ 之和.对于组成为 $M_{\nu+}X_{\nu-}$ 的电解质,其极限摩尔电导率

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty$$

其中 $\Lambda_{m,+}^\infty$ 和 $\Lambda_{m,-}^\infty$ 分别为两种离子各自的极限摩尔电导率.

这样,对于弱电解质就可以间接地求出其 Λ_m^∞ .以AcOH为例,有

$$\begin{aligned}\Lambda_m^\infty(\text{AcOH}) &= \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{AcO}^-) \\ &= (\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)) + (\Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{AcO}^-)) - (\Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)) \\ &= \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{AcONa}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl})\end{aligned}$$

而HCl,AcONa和NaCl都是强电解质,因此后面的三个数据都是容易得到的.

电导率测定的应用

电导率测定可以求算弱电解质的解离度和解离常数.

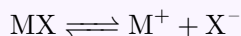
Derivation.

在弱电解质溶液中,只有已经解离成离子的部分才能承担导电的任务.电导率与离子浓度成正比,即 $\kappa = k c_{\text{ion}}$ (我们在6A.2中将会知道这可以由电迁移率推出).设弱电解质在某条件下的解离度为 α ,无限稀释时的解离度 $\alpha^\infty = 1$,则有

$$\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \frac{\frac{\kappa}{c^\infty}}{\frac{\kappa^\infty}{c^\infty}} = \frac{k \frac{c_{\text{ion}}}{c^\infty}}{k \frac{c_{\text{ion}}^\infty}{c^\infty}} = \frac{\alpha}{\alpha^\infty} = \alpha$$

即摩尔电导率 Λ_m 与极限摩尔电导率 Λ_m^∞ 的比值为 α .

我们考虑1:1型电解质MX,其电离平衡



设MX的分析浓度为 c ,则有

$$K^\ominus = \frac{c(\text{M}^+)c(\text{X}^-)}{c(\text{MX})c^\ominus} = \frac{c\alpha^2}{c^\ominus(1-\alpha)} = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty(\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \cdot \frac{c}{c^\ominus}$$

上式亦可以改写为便于线性回归的形式,即

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\infty} + \frac{1}{c^\ominus K^\ominus (\Lambda_m^\infty)^2} \cdot c \Lambda_m$$

以 $\frac{1}{\Lambda_m}$ 对 $c\Lambda_m$ 线性回归即可得 K^\ominus .在求算 K^\ominus 时,尽量代入查阅手册的 Λ_m^∞ (这是由前面的离子独立移动定律得到的),因为线性回归得到的 Λ_m^∞ 并不那么准确.

上述结论就是Ostwald稀释定律.

Theorem 6A.1.6 Ostwald稀释定律

(1 : 1型的)弱电解质的解离平衡常数 K^\ominus 与解离度 α 满足

$$K^\ominus = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{c}{c^\ominus}$$

用摩尔电导率代替解离度即可得

$$K^\ominus = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \cdot \frac{c}{c^\ominus}$$

电导率测定还可以用于判断水的纯度,测量难溶盐的溶度积等.由于其原理类似且比较简单,因此这里就不再详细讲述了.你可以自行查阅相关资料.

6A.2 离子的电迁移率与迁移数

离子的电迁移率与迁移数

在研究电解质溶液的导电能力后,我们现在着重关注离子是如何完成导电任务的.在外加电场的影响下(通常是在溶液两端接电源²),正离子将向电势低的地方(即与电源负极连接的地方)移动,负离子将向电势高的地方移动.

不同的离子有不同的移动速度,这与离子本身的性质(包括电荷数,离子半径,水合程度等)和溶液的黏度都有关系.除此之外,所有离子的移动速率都随着电场强度的增加而增加,这是因为它们受到的电场力在增大,因此速度也相应增大.

Hint.

有的书上用电位梯度 $\text{grad } U$ 代替此处的电场强度 \mathbf{E} 描述离子运动速率的影响因素.事实上,电位梯度即(空间中)电压 U 下降最快方向上的 U 对位置 \mathbf{x} 的导数,用 $\frac{dU}{d\mathbf{x}}$ 表示.在物理学上,这一矢量的负值就等于此处的电场强度矢量 \mathbf{E} ,即

$$\mathbf{E} = -\frac{dU}{d\mathbf{x}}$$

对于一维的情形,即电场线相互平行,在截面上任意一点的电压都相同的情形有 $E = \frac{dU}{dl}$.这里取的是电场强度矢量的模,因此没有负号.

实验发现,离子的迁移速率与此处的电场强度成正比.因此可以定义离子的**电迁移率**以描述离子的迁移速率,从而将前面的两种影响(离子和溶液的性质,电场强度)分别考虑.

²这就构成了电解池,我们将在**6B**中详细描述这种装置的组成.现在,你只需要简单理解即可.

Definition 6A.2.1 离子电迁移率

离子在溶液中的运动速率 v_{ion} 满足

$$v_{\text{ion}} = u_{\text{ion}}E$$

其中 E 为此处的电场强度, u_{ion} 相当于单位电场强度下离子的运动速率,称为**离子电迁移率**或**离子淌度**.

由于离子的迁移速率不同,因此在溶液导电时承担的迁移电荷的任务量也不同.我们知道在电路中的任意一个截面上都有 $I = \frac{Q}{t}$,其中 Q 为通过截面的电荷量.对于电解质溶液中的截面,由于阴阳离子分别向相反的方向迁移,因此形成的电流方向是相同的,总的电流贡献就是两者各自形成电流的加和.因此,某种离子对总电流的贡献,可以由它形成的电流与总电流之比得到,这就是**迁移数**.

Definition 6A.2.2 迁移数

把电解质溶液导电时,离子ion运载的电流 I_{ion} 与总电流 I 之比记作ion的**迁移数**,记作 t_{ion} ,即

$$t_{\text{ion}} = \frac{I_{\text{ion}}}{I}$$

我们现在来推导迁移数与离子电迁移率之间的关系.

Derivation.

继续我们对电流的考虑,在电解质溶液的垂直于电场线的截面 S (例如在圆柱形的容器两侧用圆金属板封装,在其中加满电解质溶液,取平行于圆柱底面的截面)上有

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{1}{t} \sum_{\text{ion}} Q_{\text{ion}}$$

其中 Q_{ion} 为各种离子在时间 t 内运载的总电荷量.

对于某种离子ion,设其迁移速率为 v_{ion} .在一定时间内通过 S 的离子可以由一个底面为 S ,高为 $v_{\text{ion}}t$ 的圆柱所包括(这和我们在1B.4.4中讨论气体的碰撞频率时的方法有些类似).设 S 的面积为 A ,通过 S 的ion的总数

$$N_{\text{ion}} = c_{\text{ion}}V N_{\text{A}} = c_{\text{ion}}Av_{\text{ion}}tN_{\text{A}}$$

ion运载的电流³

$$\begin{aligned} I_{\text{ion}} &= \frac{Q_{\text{ion}}}{t} = \frac{\nu_{\text{ion}}eN_{\text{ion}}}{t} = \frac{c_{\text{ion}}\nu_{\text{ion}}Av_{\text{ion}}teN_{\text{A}}}{t} \\ &= \nu_{\text{ion}}c_{\text{ion}}v_{\text{ion}}AF = \nu_{\text{ion}}c_{\text{ion}}u_{\text{ion}}EAF \end{aligned}$$

³下面式子中的 F 为Faraday常数,即1 mol元电荷所带的电量.我们将在后面的Faraday电解定律中正式地提到它.

由此可得总电流

$$I = \sum_{\text{ion}} I_{\text{ion}} = EAF \sum_{\text{ion}} \nu_{\text{ion}} c_{\text{ion}} u_{\text{ion}}$$

于是ion的迁移数

$$t_{\text{ion}} = \frac{I_{\text{ion}}}{I} = \frac{\nu_{\text{ion}} c_{\text{ion}} u_{\text{ion}}}{\sum_{\text{ion}} \nu_{\text{ion}} c_{\text{ion}} u_{\text{ion}}}$$

特别地,如果溶液中只有一种电解质 $M_{\nu_-} Z_{\nu_+}$,由 M^{ν_+} 和 Z^{ν_-} 构成,浓度为 c ,那么

$$c_+ = \alpha \nu_- c \quad c_- = \alpha \nu_+ c$$

其中 α 为电解质的解离度.从而

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

从上面的过程进一步推导,还可以得出摩尔电导率与电迁移率的关系.

Derivation.

我们已经知道

$$I = \sum_{\text{ion}} I_{\text{ion}} = EAF \sum_{\text{ion}} \nu_{\text{ion}} c_{\text{ion}} u_{\text{ion}} \quad (1)$$

对于一种电解质,设其解离度为 α ,则(1)可以写成

$$I = \sum_{\text{ion}} I_{\text{ion}} = EAF \nu_+ \nu_- c \alpha (u_+ + u_-) \quad (2)$$

仍然考虑前面的圆柱形的容器,其中的电场应当是匀强的.设其长度为 l ,则有

$$E = \frac{U}{l} \quad (3)$$

根据欧姆定律和电导率的定义可得此时溶液的电导率

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{l}{A} = \frac{I}{U} \frac{l}{A} \quad (4)$$

将(2)和(3)代入(4)可得

$$\kappa = F \nu_+ \nu_- c \alpha (u_+ + u_-) \quad (5)$$

于是摩尔电导率 Λ_m 为

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \alpha \nu_+ \nu_- (u_+ + u_-) F \quad (6)$$

无限稀释时电解质完全解离, $\alpha = 1$,则有

$$\Lambda_m^\infty = \frac{\kappa}{c} = \nu_+ \nu_- (u_+ + u_-) F \quad (7)$$

因此有

$$\frac{A_m}{A_m^\infty} = \alpha \quad (8)$$

即我们在推导6A.1.6时所做的假设.

离子迁移数的测定

从上面的理论推导可以看出,测定迁移数可以得出许多不易测定的物理量.而迁移数本身的测定也需要一些巧妙的方法.我们在这里介绍两种方法.

Hittorf法:该方法的装置是一个电解装置的改进版本.在阳极溶液和阴极溶液之间额外增加一个中间管,在中间管内装已知浓度的电解质溶液,接通电源,使很小的电流通过电解质溶液,这时正、负离子分别向阴、阳两极迁移,同时在电极上有反应发生,致使电极附近的溶液浓度不断改变,而中部溶液的浓度基本不变.通电一段时间后,对阳极(或阴极)的电极和溶液称重和分析,从而根据阴极部(或阳极部)溶液中电解质含量的变化及串联在电路中的电量计上测出的通过的总电量算出离子的迁移数.

我们以一个简单的例子来理解Hittorf法的原理.

Exercise E.6A.1

在Hittorf法的装置中用Cu电极电解CuSO₄溶液.控制电路的电流恒定为10.0 mA,电解时间为 4.73×10^{-3} s,阴极(即Cu²⁺被还原的一侧)溶液中的CuSO₄的质量由电解前1.1694 g变为1.1451 g.求Cu²⁺和SO₄²⁻的迁移数.

在解决这个问题之前,我们需要知道电解溶液的一条基本定律.这是由Michael Faraday研究电解实验的结果得出的.

Theorem 6A.2.3 Faraday电解定律

当电流通过电解质溶液时,在电极(即导体与电解质溶液的界面)上发生化学反应的物质X的物质的量与通入的电量成正比.若几个电解池串联通入一定的电量后,各个电极上发生化学反应的物质X的物质的量相同.

我们用Faraday常数 F 换算电子的电量 Q 与物质的量 n ,它定义为 $F = eN_A$,即1 mol元电荷(一个电子具有的电量的绝对值)的电量.这样就有 $Q = nF$.

我们可以简单地理解Faraday电解定律:一个回路中各处的电流相同,因而一段时间内通过的电子数目是相等的.特别地,在发生化学反应的界面上,电子由化学反应传递,因此反应的产物的物质的量与通过电子的物质的量成正比,即与通入的电量成正比.

对于上面的例子,在阴极上发生反应 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$,通过2 mol电子就生成1 mol Cu.

Solution.

在了解Faraday电解定律之后,我们来考虑上述装置中的变化.阴极中 Cu^{2+} 的数量的改变主要是由 Cu^{2+} 的迁入和在电极上的还原.于是可以写出

$$\Delta n_{\text{Cu}^{2+}} = n_{\text{Cu}^{2+},\text{mi}} - n_{\text{Cu}^{2+},\text{re}}$$

这里下标mi代表migration,意为迁移;下标re代表reaction,意为反应.

根据反应前后 CuSO_4 质量变化可得

$$\Delta n_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{\Delta m_{\text{CuSO}_4}}{M(\text{CuSO}_4)} = \frac{1.1451 - 1.1694}{159.62} \text{mol} = -1.52 \times 10^{-4} \text{mol}$$

根据Faraday电解定律可得

$$n_{\text{Cu}^{2+},\text{re}} = \frac{1}{2} n_{\text{e}^-} = \frac{1}{2} \frac{Q}{F} = \frac{It}{2F} = \frac{10.0 \times 10^{-3} \times 4.73 \times 10^3}{2 \times 96485} \text{mol} = 2.45 \times 10^{-4} \text{mol}$$

于是

$$n_{\text{Cu}^{2+},\text{mi}} = \Delta n_{\text{Cu}^{2+}} + n_{\text{Cu}^{2+},\text{re}} = 9.3 \times 10^{-5} \text{mol}$$

于是 Cu^{2+} 承载的电流

$$I_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{Q_{\text{Cu}^{2+}}}{t} = \frac{2n_{\text{Cu}^{2+},\text{mi}}F}{t} = \frac{2 \times 9.3 \times 10^{-5} \times 96485}{4.73 \times 10^3} \text{A} = 3.8 \times 10^{-3} \text{A}$$

于是 Cu^{2+} 的迁移数

$$t_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{I_{\text{Cu}^{2+}}}{I} = 0.38$$

根据前面提到的溶液中只有一种电解质时两种离子的迁移数的关系,可得

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 - t_{\text{Cu}^{2+}} = 0.62$$

总结来看,只要通过物质的量守恒求出一段时间内迁移到阴极(或阳极)的离子的数目,就可以求出其承担的电流,进而求出迁移率.

虽然Hittorf法的装置和原理比较简单,但由于实际操作中很难避免溶液的对流,扩散,振动等引起的离子的额外迁移,因此不易获得很准确的结果.下面这种方法相对Hittorf法则更加准确.

界面移动法:将两种含有共同阴离子(或阳离子)的溶液按顺序小心地装入竖直放置的细管中,由于两种溶液的折射率不同而在中间形成明显的界面.对细管通电,使得离子发生迁移,根据界面迁移的距离就可以求出离子的迁移数.

同样地,我们以一个简单的例子来理解界面移动法的原理.

Exercise E.6A.2

向下端为Cd电极,上端为Pt电极的细管中加入一定量的CdCl₂溶液,再小心加入HCl溶液充满细管.记两种溶液界面为S,细管的横截面积 $A = 1.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2$,HCl的浓度为 $10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.以Cd作为阳极,对细管通 11.4 mA 的电流,持续 258 s ,界面向上移动了 0.25 m .求H⁺的迁移数.

Solution.

需要说明的是,尽管Cd²⁺和H⁺都会向上迁移,但由于Cd²⁺的迁移速率比H⁺略慢,因此仍会保持清晰的界面.实际测量中,也要选取比待测离子移动得更慢的离子作为指示溶液.

我们现在考虑新的界面S'.在电解时,S与S'之间的所有H⁺都会通过S'界面,于是H⁺迁移的电荷量为

$$Q_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} V F \quad V = Al$$

于是H⁺的迁移数

$$t_{\text{H}^+} = \frac{Q_{\text{H}^+}}{Q_{\text{tot}}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot Al \cdot F}{It} = \frac{10.0 \times 10^{-3} \times 1.0 \times 10^{-5} \times 0.25 \times 96485}{11.4 \times 10^{-3} \times 258} = 0.82$$

6A.3 离子活度的计算公式⁴

在4C.1中我们提到电解质溶液与理想稀溶液有较大的偏离.这一偏离主要来源于电解质溶解后的解离,以及解离后的离子之间存在静电作用.对于离子而言就有

$$\mu_{\text{ion}} = \mu_{\text{ion}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{ion}} = \mu_{\text{ion}}^{\ominus} + RT \ln \gamma_{\text{ion}} \frac{c_{\text{ion}}}{c^{\ominus}}$$

γ_{ion} 的值可由Debye-Hückel⁵公式计算.

Theorem 6A.3.2 Debye-Hückel公式

稀溶液中的离子*i*的活度系数 γ_i 可由

$$-\lg \gamma_i = \frac{A \nu_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}}$$

求算,其中*A*和*B*为常数, ν_i 为*i*的电荷数, a_i 为*i*的离子半径(需考虑溶剂合),*I*为溶液的离子强度,可由

$$I = \sum_{\text{ion}} c_i \nu_i^2$$

求算,其中 c_i 和 ν_i 分别为溶液中各离子的浓度与电荷数.

⁴这一节的内容比较简略,你可以自行查阅相关资料以加深对离子活度的了解.

⁵Debye-Hückel理论用复杂而严谨的推导证明了这一公式.如果你对证明过程感兴趣,可以自行查阅.

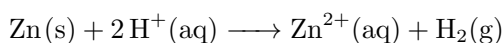
6B 氧化还原反应与化学电池

不同于我们在Chapter 5中主要讨论的反应,在现实情况中,反应体系做非膨胀功(或者对体系做非膨胀功)也十分常见,这一非膨胀功即电功.为此,我们先需要了解氧化还原反应的基本概念.

6B.1 氧化还原反应

氧化还原反应

氧化还原反应的概念始于我们对物质中各元素的化合价的考量.例如,一个很简单的氧化还原反应,锌溶于盐酸的反应,其离子反应方程式如下:



这一反应中Zn失去2个电子, H^+ 得到1个电子,产物中Zn为+2价,H为0价.更一般地,即使反应物或产物不是离子,而是共价化合物,我们也总是可以通过各元素氧化态的变化判断电子得失,因为一般而言氧化态的高低与对电子的亲合力相关.

Hint.

IUPAC规定的化合价(valence)和氧化态(oxidation state)是不同的概念.化合价的定义如下:

The maximum number of univalent atoms (originally hydrogen or chlorine atoms) that may combine with an atom of the element under consideration, or with a fragment, or for which an atom of this element can be substituted.

翻译一下即为:“可以与所考虑元素的一个原子或基团相结合,或者可被该元素的一个原子取代的一价原子(最初指氢或氯原子)的最大数目.”因此,这一概念事实上指原子(或基团)最多能成的单键数目.

氧化态的定义如下:

The charge of this atom after ionic approximation of its heteronuclear bonds.

翻译一下即为:“对原子所成的异核键进行离子近似后该原子所带的电荷.”这才是我们一般而言提到的价态的概念.在很多时候,化合价和氧化态都指的是后面这种情形,因此需要多加留意.

在这里,我们给出氧化还原反应的正式定义.你应当在普通化学中已经了解过相关的概念.

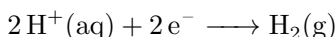
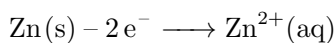
Definition 6B.1.1 氧化还原反应

氧化还原反应是一种化学反应,在这种反应中,物质中的一个(或几个)元素的氧化态发生变化.氧化是指失去电子或氧化态的增加,而还原则是指获得电子或氧化态的降低.

得到电子的物质被称作**氧化剂**,对应产物为**还原产物**.失去电子的物质被称作**还原剂**,对应产物为**氧化产物**.

半反应与氧化还原电对

既然任何一个氧化还原反应中都有氧化和还原两个部分.被氧化的物质失去电子,被还原的物质得到电子,这启示我们可以将它拆成两个反应(即**半反应**).例如,上述氧化还原反应可以看成是两个半反应的总和结果:

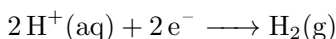
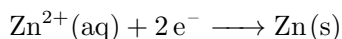


被氧化的每个Zn原子失去两个电子形成 Zn^{2+} ,被还原的每个 H^+ 得到一个电子并生成 H_2 .可以看到,两个反应相加之后, e^- 就被消去而不出现在总反应方程式中.

Definition 6B.1.2 半反应

任何氧化还原反应都可以被看作两个半反应的加和,一个是氧化剂被还原的**还原半反应**,另一个是还原剂被氧化的**氧化半反应**.

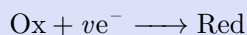
出于统一性的考虑,我们也经常把氧化还原反应视作两个还原半反应的差.例如,上面的反应也可以看作



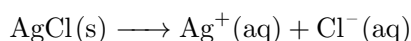
两个还原半反应的差.这样的写法也方便我们进行后面的讨论.

Definition 6B.1.3 氧化还原对

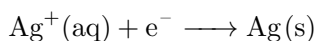
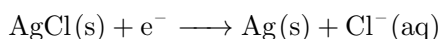
半反应中的还原物质Red和氧化物质 Ox^6 形成**氧化还原对**,通常记作 Ox/Red ,相应的还原半反应记作



所有的氧化还原反应都可以写作上面的形式.对于一些非氧化还原反应,也可以写作上面的形式,例如AgCl的溶解:



就可以写作如下两个还原半反应之差:

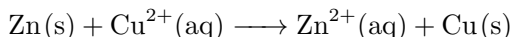


⁶Red代表Reduction,意为“还原”;Ox代表Oxidation,意为“氧化”.

6B.2 原电池

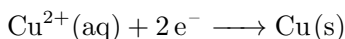
原电池

我们在3E.2.2中指出封闭系统能做的最大非体积功等于系统Gibbs自由能减少的值.在那之后,我们给出了一个反应作为例子:



这一反应直接在烧杯中进行(即锌片与 CuSO_4 溶液发生置换反应)会放出热,这是化学能转化为热能的表现.如果我们再找一片铜片,并用导线将锌片和铜片相连,就会发现铜片的厚度不断增加,而锌片的厚度不断减少,这与直接发生置换时Cu单质在锌片表面析出的现象有所不同.

上述实验现象指出,半反应



分别发生在不同的位置.氧化半反应发生在锌片上,这一反应产生的电子经过导线传递到铜片上,在铜片上又发生了还原半反应.当然,如果不在导线上接用电器,最终化学能仍将转变为电能.如果你此时向这一回路中接入一个小灯泡,就会发现它被点亮了.通过让半反应在不同的地方发生并用导线连接,我们得到了一个电池.

Definition 6B.2.1 化学电池

化学电池由离子导体(可以是电解质溶液,电解质固体等)以及与离子导体接触的两个**电极**组成.如果电池内部能自发地发生化学反应而产生电流,那么这样的化学电池称为**原电池**;如果电池需要外部电流驱动其发生非自发反应,那么这样的化学电池称为**电解池**.

显然,上述电池属于原电池.

对于每一个氧化还原反应,都可以设计相应的电池使得两个半反应发生在电池的两个电极上.发生氧化半反应的电极给出电子,是原电池的**负极**;发生还原半反应的电极得到电子,是原电池的**正极**.我们对这一概念做推广.

Definition 6B.2.2 阳极与阴极

在化学电池中,发生氧化半反应的电极称为**阳极**,发生还原半反应的电极称为**阴极**.

对于原电池而言,其阳极为**负极**,阴极为**正极**⁷.这一概念主要是在讨论电解池时用到的.

我们可以对上述电池稍加改进.在我们的设计中,锌片直接与 CuSO_4 溶液接触,因此即使用导线将其与铜片相连,仍然不能完全防止Zn直接与溶液中的 Cu^{2+} 反应.为此,我们可以把锌片放

⁷这与中文的语义有些冲突.

在 ZnSO_4 溶液中,把铜片放在 CuSO_4 溶液中,然后将两种溶液用多孔陶瓷板(或半透膜)隔开,亦可以用盐桥进行连接.这样, Cu^{2+} 就不会进入与Zn相接的电解液,也就避免了上面的情形的发生.

Hint.

通常,盐桥琼脂以及其中含有的饱和KCl溶液或饱和 KNO_3 溶液构成.这两种盐的溶解度都较大,且阴阳离子迁移速率差别不大,因此可以有效减小液接电势⁸.此外,使用盐桥还可以防止某些离子进入阴极或阳极的溶液造成副反应.

电池的表示方法

表示电池涉及到阴阳极顺序的问题以及各相界面的表示方法.依惯例,电池应当依据以下规则进行书写.

Theorem 6B.2.3 电池的书写方法

一般而言,书写电池需要遵守的规则有

1. 阳极写在左边,阴极写在右边.
2. 用单垂线|表示不同物相的界面.
3. 用双垂线||表示盐桥等不产生液接电势的界面.
4. 用竖虚线|表示半透膜等产生液接电势的界面.
5. 一般而言,要注明温度和压力(如不写明,一般指温度为298.15 K,压力为 p^\ominus);要标明电极的物态;气体需要标明压力和依附的不活泼金属;电解质溶液则要标明活度.

例如,我们在前面提到的电池可以按照此方法表示为



其它电池也可以通过相似的方式表示.

电极的种类

只要能发生氧化还原半反应并且向导体传递电子,就可以构成一个电极.常见的电极有以下几类.

Theorem 6B.2.4 电极的种类

根据电极材料和发生半反应的不同,我们可以将电极分为以下几类. 一般而言,书写电池需要遵守的规则有

(1) 金属/金属离子电极

由金属浸入含该金属离子的溶液构成,表示为 $\text{M(s)}|\text{M}^{n+}(\text{aq})$,氧化还原对为 M^{n+}/M ,半

⁸我们将在6C讨论液接(液体交界)电势的成因.现在,你只需要知道它是由两种相接溶液的离子浓度不同所致即可.

反应为 $M^{n+}(aq) + n e^{-} \longrightarrow M(s)$.

我们在前面提到的Zn–Cu电池的两个电极就属于此类.

(2) 气体电极

由气体单质通入含对应离子的溶液构成.由于气体不导电,因此需借助Pt,石墨等惰性物质进行导电.根据所用气体的不同有不同的表现形式.对于还原性气体,例如 H_2 –Pt电极,可以表示为 $Pt(s)|H_2(g)|H^{+}(aq)$,氧化还原对为 H^{+}/H_2 ,半反应为 $2 H^{+}(aq) + 2 e^{-} \longrightarrow H_2(g)$.对于氧化性气体,如 Cl_2, O_2 等,书写方法是类似的.

标准氢电极(我们将在介绍标准电极电势时提到)就属于此类.

(3) 难溶盐电极

由金属及其表面覆盖一薄层该金属的难溶盐后进入含对应阴离子的溶液构成,可以表示为 $M(s)|MX(s)|X^{-}(aq)$,氧化还原对为 $MX(s)/M(s)$,半反应为 $MX(s) + e^{-} \longrightarrow M(s) + X^{-}(aq)$.

甘汞电极就属于此类.

(4) 氧化还原电极

由惰性导体(如Pt等)浸入含某种离子的不同氧化态的溶液中构成.以Pt– Fe^{2+} – Fe^{3+} 电极为例,可以表示为 $Pt(s)|Fe^{2+}(aq), Fe^{3+}(aq)$,氧化还原对为 $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$,半反应为 $Fe^{3+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$.

醌–氢醌电极就属于此类.

现在,我们已经了解了电池的基本构造和表示方法.在下一节,我们将把目光转向另一个问题:原电池的电动势从何而来,又受到哪些因素的影响.

6C 可逆电池的电动势

带电粒子会在电场的作用下做定向运动.对于电子而言,它总是从电势低的地方流向电势高的地方,因而形成电流.我们将从简单的电学和热力学出发推导电池的电动势.

在此之前,我们先简要介绍电势,电动势等电学中的基本概念.

Definition 6C.0.1 电势

电势(electric potential,简记为ePtntl)又称电位,是描述电场中某一点之能量高低性质的标量.电场中某处的电势等于处于电场中该位置的单位电荷所具有的电势能,单位为伏特(Volt,符号为V).

Definition 6C.0.2 电压

电压(Voltage,符号为 U)是两点之间的电势差,也就是将单位电荷从一点移动到另一点所需要的能量.

Definition 6C.0.3 电动势

在电路学中用电动势(electromotive force,简记为emf,符号为 \mathcal{E} 或 E)表示电源将其它形式的能量(如化学能)转化成电能的能力.在电源内部,正电荷从负极被搬运至正极,电源的电动势就定义为从单位正电荷从负极移动到正极时电源提供的能量.

Hint.

如果把一个闭合的电路比喻成一个循环的水流,那么电动势就是把水从低处泵到高处的水泵,电动势越高就意味着水泵越有力,而电压则是水泵出水口和进水口压力差的一个表征数值.电动势表示能力属性,电压表示状态属性.

电动势和电池正负极的电压由闭合电路欧姆定律关联.

Theorem 6C.0.4 闭合电路欧姆定律

在闭合电路中有 $E = U + Ir$,其中 I 为回路电流, r 为电池内阻, U 为电池两极的电压.

因此,只有在回路电流 $I = 0$ 时,电池两极的电压才与电动势相等.这也是电动势测定的依据.

6C.1 可逆电池

我们在3E.2.2中指出,等温等压过程中系统能做的最大非体积功 W_f 等于其Gibbs自由能

的减少值 ΔG .对于电池而言,这一非体积功就是电功 W_e ,Gibbs自由能的减少值就是电池反应的Gibbs自由能 $\Delta_r G$.由于最大功是在可逆过程中达到的,因此为了将电功与电池反应相联系,我们需要保证电池在可逆的条件下进行工作,即电池是**可逆电池**.

Definition 6C.1.1 可逆电池

可逆电池需要满足如下条件.

1. 在无限缓慢的充放电过程中(电流趋近于零),电极反应可正向和逆向进行,电池在近平衡态的状态下工作,且能量转换可逆.
2. 电解质中的离子迁移过程可逆.
3. 电极反应可以逆向进行,没有不可逆的副反应(如气体析出,腐蚀等).

可逆电池的电极被称作**可逆电极**.

上述第一条需要外加电压才能做到,这可以与我们在**2A.3**中讨论的准静态膨胀类比.如果外加电压 U_e 总是比电池电动势 \mathcal{E} 小一个无穷小量,电池就将以无穷小的电流向外放电;反之,如果 U_e 总是比 \mathcal{E} 大一个无穷小量,电池就将被无穷小的电流充电.

如果 U_e 与 \mathcal{E} 的差是不可忽略的常值,那么电池就将以一定的电流进行充放电.由于电池总是存在内阻,因此会引起发热.如果是向电池充电,就要向电池额外做功;如果是电池向外放电,电池向外做的功就会减少.

因此,以可逆的方式向电池充电消耗的电能最少,而电池以可逆的方式放电放出的电能最多.这和我们讨论可逆膨胀/压缩时得出的结论是类似的,只是能量转化的形式不同.

我们在**6A.2**中所说的改进版的Zn–Cu电池就可以视作可逆电池.

6C.2 Nernst方程

Nernst方程

现在,我们来推导可逆电池的电动势.

Derivation.

假定反应体系的组成一定.根据**5B.1.1**,反应的摩尔Gibbs自由能变 $\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$.于是在等温等压和该组成下,反应进行 $d\xi$ 时,系统的Gibbs自由能的变化为 dG ,满足 $\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G_m$.根据**3E.2.2**,体系能做的最大非膨胀功(在此时即电功)为系统Gibbs自由能的变化 dG ,于是

$$\delta W_e = dG = \Delta_r G_m d\xi$$

并且要求电池以可逆的方式完成此过程.

假定半反应中电子的计量系数为 ν ,那么就有物质的量为 $\nu d\xi$ 的电子从阳极转移到阴极.由于

一个电子的电荷量为 $-e$,因此转移电子的总电荷量 $dQ = -\nu e N_A d\xi$.这一过程需要对电子做的功为

$$\delta W_e = EdQ = -\nu E e N_A d\xi = -\nu F E d\xi$$

其中Faraday常数 $F = eN_A$,即1 mol电子的电荷量的绝对值.

结合上述两式,我们就有

$$\Delta_r G_m = -\nu F E$$

这就联系了反应Gibbs自由能变和电池的电动势.

我们再考虑5B.1.2中标准反应Gibbs自由能变 $\Delta_r G^\ominus$ 和 $\Delta_r G$ 的关系,即

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$$

代入上式可得

$$E = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{\nu F} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

将有关标准反应Gibbs自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的一项定义为**标准电池电动势** E^\ominus ,即

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{\nu F}$$

就有

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

这就是著名的Nernst方程.

Theorem 6C.2.1 Nernst方程

在等温等压下,某一组成时电池的电动势满足

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

其中**标准电池电动势** E^\ominus 定义为

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{\nu F} = \frac{RT \ln K^\ominus}{\nu F}$$

其中 ν 为反应转移的电子的计量数, $\Delta_r G_m^\ominus$ 为电池反应的标准摩尔反应Gibbs自由能变, K^\ominus 为反应的标准平衡常数.

Nernst方程揭示了电池电动势与反应商 Q 之间的关联.需要注意的是,尽管反应物和产物可能被盐桥等导电物质隔离,反应商依然是存在的,并不要求它们混合.回忆我们在5B.1.4中的推导,是从化学势推出反应商 Q 这一概念,而溶质的化学势与其它溶质存在与否并无关联,只与溶质

本身的浓度相关.这也启示我们可以把阴极和阳极分开考虑,我们将在6D中详细讨论这一点.

热力学函数的测定

根据Nernst方程可以将 E 与 $\Delta_r G_m$ 联系起来,而电动势的测定是可以做到比较精准的(至少比一般的量热计要精确得多),因此测量 E 也可以间接地推定反应的热力学数据.

Derivation.

我们知道 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$,因此

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S_m$$

将Nernst方程 $\Delta_r G_m = -\nu EF$ 代入可得

$$\Delta_r S_m = \nu F \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

又因为 $\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m$,于是

$$\Delta_r H_m = -\nu FE + \nu FT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

保持压强一定,测定 E 随温度 T 的变化关系,就可以求出对应温度下的 $\Delta_r H_m$ 与 $\Delta_r S_m$.需要注意的是此时测得的数据是对应于特定组成的电池的,并不是反应的标准焓变或熵变.

6C.3 电池电动势的产生原理

一个电池总的电动势的产生是比较复杂的.我们现在来分别介绍几种主要的电动势及其产生原因.

电极与电解质溶液界面电势

金属晶格中有金属离子和能够自由移动的电子存在⁹.当我们把金属单质M浸入含对应金属离子 M^{n+} 的溶液时,如果 M^{n+} 在金属中和在溶液中的化学势不相等,就会发生转移.根据溶液中 M^{n+} 浓度的不同,这可能发生两种情形: M^{n+} 从单质转移至溶液,电子留在单质中;使得金属带负电,溶液带正电;或是 M^{n+} 从溶液转移至单质,使得溶液带负电,金属带正电.

无论何种情形,都会导致两相带上相反的电荷,从而使得界面出现电势差.同时,由于静电作用,这一电势差会阻止金属离子继续发生转移,从而很快地达成平衡,于是两相的电势差也趋于稳定.

在静电作用下,金属相所带的电荷是集中在表面的,而溶液中的带异号电荷的离子一方面受到金属表面电荷的吸引,趋向于紧靠金属表面;另一方面,离子的热运动使得它们又会趋向于平均地分布在溶液中.当静电吸引与热运动分散平衡时,在电极与溶液界面处就形成了一个双电

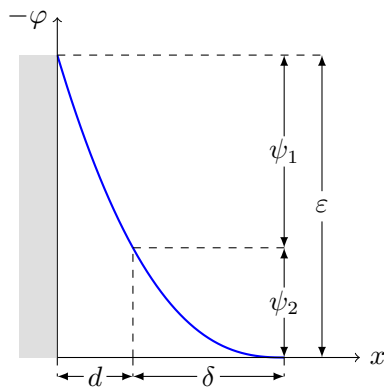
⁹你应当在结构化学中学习过这一点.

Definition 6C.3.1 双电层

双电层是由电极表面上的电荷层与溶液中过剩的反号离子层构成,这一离子层又分为紧密层和扩散层两部分.与金属靠的较为紧密的一层称为紧密层,除此之外扩散到溶液中去称为扩散层.

一般而言,紧密层的厚度约为0.1 nm,而扩散层的厚度与溶液的浓度,金属的电荷以及温度等有关.溶液浓度越大,分散层厚度越小,其厚度通常在 $10^{-10} \sim 10^{-6}$ m之间.

如果规定溶液本体中的电位为0,电极相的电位为 ϵ ,则电极与溶液界面电势差就是 ϵ . ϵ 在双电层中的分布情况如下图所示,是紧密层电位 ψ_1 和扩散层电位 ψ_2 的加和值.



图中的灰色区域表示金属,横坐标 x 为距离金属表面的距离,纵坐标 $-\varphi$ 为对应位置的负电势.

事实上,我们将在6C.3中讨论的电极电势指的就是电极与电解质溶液的界面电势.关于这一点,之后会给出更详细的解释.

接触电势

对于不同的金属,其电子具有的能量也不同,Fermi能级¹¹也不同.当这两种不同的金属接触时,电子会从Fermi能级高的金属流入Fermi能级低的金属,直至达到平衡.这一过程会使得两种金属带上相反的电荷,从而使得界面出现电势差.这就是接触电势.

Definition 6C.3.2 接触电势

接触电势是由于两个或多个材料接触面上存在不同程度的电子互相转移和表面电荷分布

¹⁰双电层最早由Helmholtz提出并模型化,在不断优化下形成Gouy-Chapman-Stern模型.关于双电层理论的演化历史,可以参考<https://zhuanlan.zhihu.com/p/27155545>.

¹¹音译为费米.0 K下Fermi能级定义为电子能占据的最高能级,在一般温度下Fermi能级定义为电子有50%概率占据的能级.简单来说,Fermi能级衡量了一个系统中电子的平均能量,当两个系统接触时电子将从Fermi能级高的系统移动至Fermi能级低的系统,直至两个系统的Fermi能级相同.这一概念与系统的化学势有十分密切的关联.

关于Fermi能级的形象概念,你也可以参考<https://www.zhihu.com/question/22560362/answer/2180449510>.

不均所产生的电势差.

由于我们一般要用导线将两个电极相连,而导线又以铜质导线居多,因此接触电势在大部分情况下都是存在的.

液体接界电势

液体接界电势,即我们在6A.2所说的**液接电势**,是由于两个组成不同的溶液之间存在离子扩散速率的差异导致的.例如在两种浓度不同的HCl溶液的界面上,由于 H^+ 的扩散速率明显快于 Cl^- ,因此越过界面的 H^+ 就比 Cl^- 多,使较稀的一侧出现过量 H^+ ,较浓的一侧剩余过量 Cl^- ,从而使得界面出现电势差.这一电势差反过来会加速 Cl^- 的扩散,减缓 H^+ 的扩散,最终两种离子扩散速率相等时的电势差即为**液接电势**.

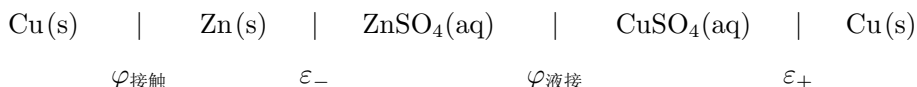
Definition 6C.3.2 液体接界电势

液体接界电势是由于组成不同的溶液界面上各种离子扩散速率不同所产生的电势差.

为了减小液体接界电势的影响,我们通常在两个溶液之间用盐桥连接,使液接电位降低或接近于消除.以饱和KCl盐桥为例,由于其浓度很高,因此盐桥与两边溶液各自的界面上主要发生 K^+ 和 Cl^- 的扩散.由于 K^+ 和 Cl^- 的扩散速率几乎相等,所以在两个界面上只会产生两个数值很小且几乎相等,方向相反的液接电位,从而在很大程度上减小液接电势.

电池电动势的组成

上述几种电势共同组成了电池的电动势.以Zn–Cu电池为例,其电池电动势的来源为



为了表示接触电势,将与Zn相连的Cu写在最左边.这样,电池的电动势 E 就满足

$$E = \varphi_{\text{接触}} + \varphi_{\text{液接}} + \varepsilon_- + \varepsilon_+$$

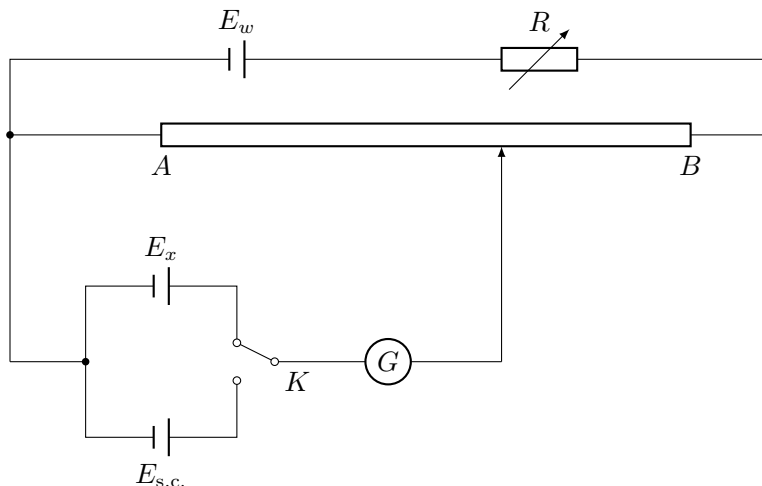
虽然 ε_- 和 ε_+ 的值难以测量,但我们在6D中将介绍电极电势,以此将 ε 转化为一个可测的常量.

6C.4 电动势的测定¹²

Poggendorff对消法测电动势

可逆电池的电动势不能直接用电压表来测定.使用电压表读数时,回路中有一定的电流,这使得此时的电池并不是可逆电池,并且测得的也只是电池的正负极电压而非其电动势.因此,测定可逆电池的电动势需要在几乎没有电流通过的情况下进行.

¹²本节内容仅需了解即可,不必掌握.



Poggendorff对消法就是依据上述条件设计的测定电源电动势的方法,其电路图如上所示.我们现在来介绍其具体步骤.

Solution.

工作电源 E_w 在均匀的电阻丝 AB 上产生均匀的压降(这可以由欧姆定律得出).

首先将开关 K 打到上端,使得待测电源 E_x 接入电路.调节 AB 上的滑动点,使得灵敏电流计 G 的示数为0.记此时滑动点的位置为 X ,则由于电流 $I = 0$ 而 E_x 的电动势与 AX 上的电压相等.

现在将开关 K 打到下端,使得标准电源 $E_{s.c.}$ 接入电路.同样调节滑动电使 G 的实数为0,记此时滑动点的位置为 P .这样, $E_{s.c.}$ 的电动势与 AP 上的电压相等.

考虑上半部分电路的欧姆定律,有

$$E_x = U_{AX} = I_w R_{AX} = I_w \rho \frac{\overline{AX}}{S}$$

$$E_{s.c.} = U_{AP} = I_w R_{AP} = I_w \rho \frac{\overline{AP}}{S}$$

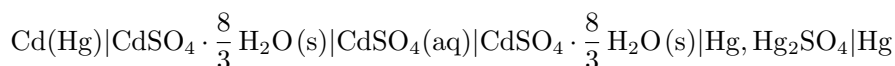
其中 ρ 为电阻丝的电阻率, S 为其横截面积.这样就有

$$E_x = \frac{\overline{AX}}{\overline{AP}} E_{s.c.}$$

测定相关的长度,就可以由标准电池的电动势得到待测电池的电动势.

Weston标准电池

我们在Poggendorff对消法中需要一个电势已知的标准电池.常用的标准电池是**Weston标准电池**,可以表示如下.



电池的负极为镉汞齐,正极是Hg与Hg₂SO₄的混合糊状物.为了正极与导线更好接触,在正极下再置入一层Hg单质.正极和负极表面均覆盖有CdSO₄· $\frac{8}{3}$ H₂O(s),然后用CdSO₄饱和溶液连接两极.

电池的电动势是稳定的,并且只与镉汞齐中Cd的活度有关,而Cd的活度在一定温度下是定值.因此,Weston标准电池的电动势只与温度 T 有关.根据温度查阅相关数据即可得出其电动势.

6D 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.

6D.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 μ 有关,也与该处的电势 ϕ 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 6D.1.1 电化学势

带电粒子 i 在 α 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 μ_i^α 为 i 在 α 处的化学势, z_i 为 i 的电荷数, F 为Faraday常数, ϕ^α 为 α 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 α 处移动到系统的 β 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 α 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 6D.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 6D.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接界电势存在,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¹³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

¹³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.

势更低.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.

6D.2 电极电势

电极电势

正如**6D.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**6C**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 6D.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 H^+ 溶液,然后不断向其表面鼓入分压为 p^\ominus 的 H_2 所制成的电极¹⁴.

以 Cu^{2+}/Cu 电极为例,电极由Cu单质浸入活度 $a = 1$ 的 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.我们将在**6D.3**中证明这一点.

实际情况中,虽然标准氢电极的精确度很高,但它对使用条件要求十分严格,制备和纯化步骤也十分复杂.因此,实际测定时往往使用二级标准电极.**甘汞电极**就是一种常用的二级标准电极.将少量Hg置于容器底部,加少量由Hg, Hg_2Cl_2 和饱和KCl溶液制成的糊状物,再用含有饱和的 Hg_2Cl_2 的KCl溶液装满器皿.用Pt丝连接底部的Hg,就制成了甘汞电极.

甘汞电极的电极电势与KCl溶液的浓度有关,具体数据可以查阅手册得知.

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.

¹⁴选择铂黑是因为 H_2 不导电,需要用合适的金属将其吸附后再建立 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ 的平衡,而最佳的材料为镀有铂黑的铂.

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

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

这是因为SHE中 H_2 和 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 6D.2.2 电极反应的Nernst方程

对于氧化还原对 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_{Ox} 和 a_{Red} 为两种物质的活度.

Definition 6D.2.3 标准电极电势

对于氧化还原对 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 Ox 作为氧化剂氧化 H_2 得到 H^+ 和 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l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 ϕ^l ,就有

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

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

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

我们考虑将化学势与标准状态的化学势联系起来,则有

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

同时,电子在溶液相和电极的固相也应当达到平衡,即

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

上标s代表固相电极.根据**6D.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 H_2 和 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Ox氧化 H_2 得到 H^+ 和Red这一反应的 $\Delta_r G_{\text{m}}^{\ominus}$.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.

6D.3 标准电极电势与Nernst方程的应用

由电极电势计算电池电动势并判断反应方向

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.6D.1

已知 $T = 298.15 \text{ K}$ 下有

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

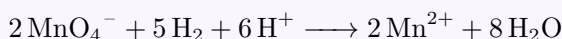
- 1 求 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为阳极, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 作为阴极组成原电池的标准电池电动势.
- 2 求反应 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ 的标准平衡常数 K^{\ominus} .

为了解决这一问题,我们先需要明确电极反应中 H^+ 的状态.事实上,E.6D.1中的两个反应均是在酸性条件下进行的,为了符合6D.2.3中所有物质处于标准态的定义,这里的 H^+ 也应当处于标准态,尽管它在氧化还原电对中并没有出现.一般而言,如果可以判断半反应发生的酸碱条件,则半反应中对应的 H^+ 或 OH^- 也处于标准态.在其它情况下,也会特别说明给出的标准电极电势是酸性条件下还是碱性条件下的.

我们现在先来解决第一个问题,即求电池的标准电动势.

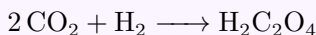
Solution.

根据6D.2.3, $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} = +1.51 \text{ V}$ 意味着 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 与SHE构成的电池的标准电动势为 $E_1^{\ominus} = 1.51 \text{ V}$.根据6C.2.1Nernst方程,反应



的 $\Delta_r G_{\text{m},1}^{\ominus} = -\nu_1 F E_1^{\ominus} = -\nu_1 F \varphi_{\text{right}}^{\ominus}$.下标right表示这一电极作为阴极(在电池表示中写在右边), ν_1 为这一反应转移的电子的计量数.

同样地, $\varphi_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\ominus} = -0.49 \text{ V}$ 意味着反应



的 $\Delta_r G_{\text{m},2}^{\ominus} = -\nu_2 F E_2^{\ominus} = -\nu_2 F \varphi_{\text{left}}^{\ominus}$.

因此对于题设的反应,根据Hess定律可得

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{\text{m}}^{\ominus} &= \frac{\nu}{\nu_1} \Delta_r G_{\text{m},1}^{\ominus} - \frac{\nu}{\nu_2} \Delta_r G_{\text{m},2}^{\ominus} \\ &= \nu F (\varphi_{\text{left}}^{\ominus} - \varphi_{\text{right}}^{\ominus}) \end{aligned}$$

再根据Nernst方程,这一电池的标准电动势

$$E^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G_{\text{m}}^{\ominus}}{\nu F} = \varphi_{\text{right}}^{\ominus} - \varphi_{\text{left}}^{\ominus}$$

代入题中的数据可得

$$E^{\ominus} = 2.00 \text{ V}$$

上面的推导过程对任意两个电极组成的电池都是适用的.由此,我们可以得出下面的结论.

Theorem 6D.3.1 任意电池的电动势

任意电池的标准电池电动势等于其阴极与阳极的标准电极电势之差,即

$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{right}}^{\ominus} - \varphi_{\text{left}}^{\ominus}$$

推而广之,任意电池的电动势等于其阴极和阳极的电极电势之差,即

$$E = \varphi_{\text{right}} - \varphi_{\text{left}}$$

后面的推广也是易证的,只需在上面的推导过程中把 φ^{\ominus} 换成对应组成下的 $\varphi, \Delta_r G_m^{\ominus}$ 换成对应组成下的 $\Delta_r G_m$ 即可.不论是否是标准态,Hess定律和Nernst方程都成立.

知道标准电池电动势后,计算对应反应的热力学数据就十分容易了.

Solution.

根据6C.2.1有

$$K^{\ominus} = \exp\left(\frac{\nu F E^{\ominus}}{RT}\right) = 1.2 \times 10^{338}$$

反应的平衡常数十分大,这意味着这个反应进行得很彻底.

Hint.

如果在普通的计算器上直接计算上式,则会由于数据太大而报错.因此,我们需要将科学计数法的底数和指数分开计算.

我们假定最终的答案为 $a \times 10^b$,其中 $1 \leq a < 10, b$ 是整数.于是

$$\exp\left(\frac{\nu F E^{\ominus}}{RT}\right) = a \cdot 10^b$$

两边对10取对数即可得

$$\frac{\nu F E^{\ominus}}{RT} \cdot \lg e = b + \lg a$$

因此, b 就等于左边的式子向下取整, $\lg a$ 就等于左边的式子与 b 之差.

简单的计算表明此时左边的式子等于338.07,因此

$$a = 10^{0.07} = 1.2 \quad b = 338$$

于是就可以得出最终的答案.

上述这一反应实际上就是 MnO_4^- 氧化 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应,而前者对应的电极电势高于后者,因此反应正向进行的程度非常大——这也意味着 MnO_4^- (在酸性条件下)的氧化性强于 CO_2 (对应的还原产物为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).因此,电极电势也可以作为氧化性的量度.

Theorem 6D.3.2 电极电势与氧化性

物质作为氧化剂对应的半反应的电极电势越高,该物质的氧化性越强.

物质作为还原剂对应的半反应的电极电势越低,该物质的还原性越强.

这一结论可以容易地由6D.3.1和6C.2.1推知. φ 越高,一种物质作为阴极(即作为氧化剂)与其它物质组成电池的电动势 E^\ominus 越大, $\Delta_r G_m^\ominus$ 就越大,表明这一氧化反应容易发生,即该物质的氧化性强.还原性亦是同理.

上面的结论启示我们可以通过列表来方便地判断各物质氧化性或还原性的大小.这就是各种化学书附录中常见的**标准电极电势表**(一般分为酸性和碱性两张表).查阅此表,不仅能获知各种电极的标准电极电势,还能根据它们的顺序方便地比较各物质氧化性和还原性.

pH的测定

理论上,想要测定某溶液的pH,只需将标准氢电极中的溶液换成待测溶液后测定其电极电势,就可以根据Nernst方程求出此时的pH.然而,如前所述,由于标准氢电极对条件的要求较高,因此实际情况中更多地采用玻璃电极测定.

玻璃电极的主要部分是一个玻璃泡,泡的下半部是对 H^+ 有选择透过的玻璃薄膜,泡内装有一定浓度的HCl溶液,其中插入一支Ag-AgCl电极(称为**内参比电极**),这样就构成了玻璃电极.将玻璃电极浸入待测溶液中,测定其电动势 φ ,溶液的pH与 φ 满足

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = \varphi^\ominus - \frac{RT \ln 10}{F} \cdot \text{pH}$$

其中 φ^\ominus 为玻璃电极浸入 $a_{\text{H}^+} = 1$ 的 H^+ 溶液时的电极电势.这取决于玻璃电极的具体组成.实际操作中,常配制已知pH的缓冲溶液,将玻璃电极浸入后按上式校准,从而简化操作,不必再测量 φ^\ominus .

由玻璃电极和外参比电极(例如甘汞电极等),以及特制的测定电势的装置构成的测定pH的仪器就是**pH计**.你也许在以后的实验中会经常地用到这样的仪器,它兼顾了一定的准确性和便捷性.

Derivation.

玻璃电极中内参比电极的电位是恒定的,与待测溶液的pH无关.它之所以能测定溶液pH,是由于两侧 H^+ 活度不同而造成了玻璃膜上产生膜电势.膜的结构大致如下.

内参比电极		标准溶液		内溶胀层		干玻璃		外溶胀层		待测溶液
		$a_{H^+,in}$		$a'_{H^+,in}$				$a'_{H^+,out}$		$a_{H^+,out}$

溶胀层是由于溶液中的 H^+ 与玻璃中的阳离子(如 Na^+)交换而形成的.达成平衡后,溶胀层中的金属离子基本全部被 H^+ 替换,因此 $a'_{H^+,in} = a'_{H^+,out}$.我们考虑内外溶液与各自接触的溶胀层的接界电势,有

$$\varphi_{in} = \phi + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+,in}}{a'_{H^+,in}}$$

$$\varphi_{out} = \phi + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+,out}}{a'_{H^+,out}}$$

其中 ϕ 是与玻璃膜性质有关的常数.对于同一玻璃膜,两侧的 ϕ 应当相同.这样,膜电势

$$\varphi_{mem} = \varphi_{out} - \varphi_{in} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+,in}}{a_{H^+,out}}$$

总的电极电势即为

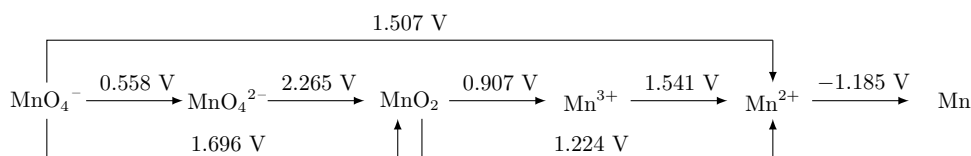
$$\varphi = \varphi_{ref} + \varphi_{mem} = \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{H^+,out}}$$

其中,由于标准溶液的 a_{H^+} 为恒定值,因此内参比电极的电极电势 φ_{ref} 和后面的 $\frac{RT}{F} \ln a_{H^+,in}$ 均为定值,将其合并即可得到 φ^{\ominus} .

Latimer图和Frost图

一种元素可能具有多个氧化态,这些不同氧化态的物质相互转化时对应的的电极电势也有所不同.Latimer图把同种元素不同氧化态间的标准电极电势按照氧化数由高到低的顺序排成图,可以方便地分析元素处于各氧化态时的氧化还原性质.

我们以Mn在酸性条件下的Latimer图为例介绍其用法.

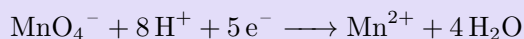


Theorem 6D.3.3 Latimer图的画法

绘制Latimer图按照以下规则.

1. 各个物质按照目标元素的氧化数从高到低依次从左向右排列.

2. 箭头上的电位表示含有该箭头两端物质对应半反应的标准电极电势,如上图中的 MnO_4^- 指向 Mn^{2+} 的箭头上的1.507 V代表半反应



的标准电极电势为1.507 V.

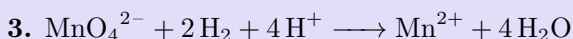
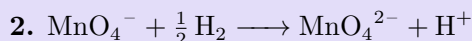
3. Latimer图有酸式和碱式的区别,分别对应酸性条件下和碱性条件下的标准电极电势.除了电极电势会因pH改变而改变外,对应氧化态的物种也会因酸碱性的改变而改变.例如,碱性条件下Mn的Latimer图中 Mn^{II} 对应的物种是 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 而非 Mn^{2+} .

我们现在来简要介绍,Latimer图除了查阅标准电极电势以外的其它功能.

Theorem 6D.3.4 Latimer图的功能

Latimer图有以下功能.

1. 直观判断氧化性强弱.电极电势越低,低价态的物质越容易被氧化;电极电势越高,高价态的物质越容易被还原.这与6D.3.2的结论一致.
2. 从相邻电对的电极电势求另一电对的电极电势.我们以 $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ 的电极电势为例,考虑反应



可以看到 $1 = 2 + 3$,即 $\Delta_r G_{\text{m},1}^\ominus = \Delta_r G_{\text{m},2}^\ominus + \Delta_r G_{\text{m},3}^\ominus$.于是有

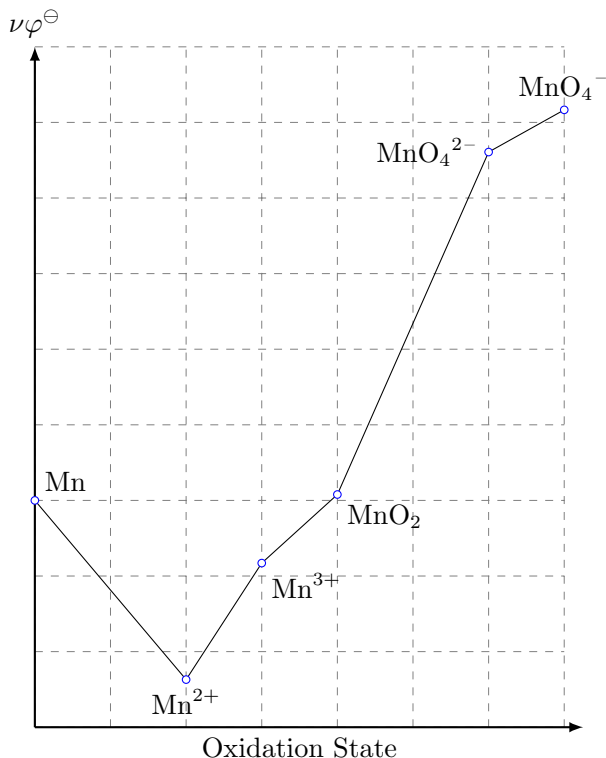
$$\varphi_1^\ominus = -\frac{\Delta_r G_{\text{m},1}^\ominus}{\nu_1 F} = -\frac{\Delta_r G_{\text{m},2}^\ominus + \Delta_r G_{\text{m},3}^\ominus}{\nu_1 F} = \frac{\nu_2 \varphi_2^\ominus + \nu_3 \varphi_3^\ominus}{\nu_2 + \nu_3}$$

代入数据即可求得.一般地,对于指向同样起始物质和终点物质的箭头(一个或数个),都有 $\sum \nu_i \varphi_i^\ominus$ 为定值.其中 ν_i 为各个箭头对应反应转移电子的计量数(需要注意目标元素守恒), φ_i^\ominus 则为对应的标准电极电势.

3. 判断歧化/归中反应的可能性.对于一个物种X,记它左边的电势为 $\varphi_{\text{left}}^\ominus, \varphi_{\text{right}}^\ominus$.如果 $\varphi_{\text{left}}^\ominus > \varphi_{\text{right}}^\ominus$,那么左右两边的物质会发生归中反应生成X;如果 $\varphi_{\text{left}}^\ominus < \varphi_{\text{right}}^\ominus$,那么X会发生歧化反应生成两边的物质.

以上图为例,不难发现在此条件下 MnO_4^{2-} 会歧化生成 MnO_2 和 MnO_4^- ,而 Mn^{3+} 和Mn则会归中生成 Mn^{2+} .

为了更直观地判断各氧化态物质的稳定性,我们也可以采用**Frost图**.我们仍以Mn在酸性条件下的Frost图为例介绍其用法.



Theorem 6D.3.5 Frost图的画法

绘制Frost图按照以下规则.

1. 稳定单质(0价状态)处于横纵轴的原点处.
2. 横轴为氧化数,从左至右增大(这与Latimer图正好相反).
3. 纵轴为氧化数 ν 与该物质和0价单质的电极电势 φ^\ominus 的乘积.

Frost图事实上可以看作Latimer图的图形版.我们现在简要介绍其功能.

Theorem 6D.3.6 Frost图的功能

Frost图有以下功能.

1. 直观判断氧化性强弱.标准电极电势越高,连接两个物质的直线的斜率越大;标准电极电势越小,连接两个物质的直线的斜率(可以为负值)越小.

这一点可以由Frost图的定义和简单的Nernst方程的应用而得出.

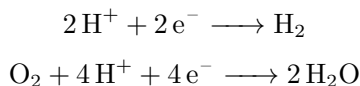
2. 判断歧化/归中反应的可能性.图线上凸处的物质易发生歧化,下凹处的物质的两边易发生归中而得到该物质.

这一点可以由1.和6D.3.4中的3.共同得出.

$\varphi - \text{pH}$ 图(Pourbaix图)

我们在前面已经提到,大多数半反应的电极电势与pH密切相关.如果把这些反应的电极电势与pH绘制成图,就可以方便地判断一定的pH条件下各种电极反应进行的顺序.

我们以Fe-H₂O体系为例,假定体系中除了H⁺(以及与此相关的OH⁻)外的所有物质均处于标准态.首先是H₂O本身对应的两个电极反应,即

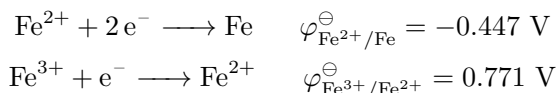


考虑电极反应的Nernst方程有

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} &= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^2 = (-0.05916 \text{ pH}) \text{ V} \\ \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{H}^+}^4 = (1.229 - 0.05916 \text{ pH}) \text{ V} \end{aligned}$$

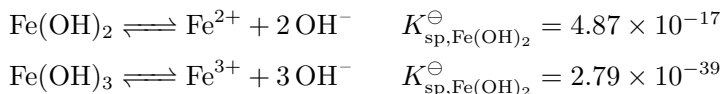
这一关系即使在碱性条件下也是成立的.你可以自行验证之.

现在再来考虑Fe, Fe²⁺和Fe³⁺之间的转化.我们有



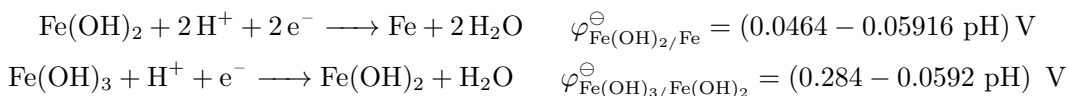
这两个电极电势都是与pH无关的.在图中,它们呈现为水平的直线.

在碱性条件(或酸性没那么强的条件)下, Fe²⁺和Fe³⁺分别会转化成各自对应的氢氧化物.考虑到



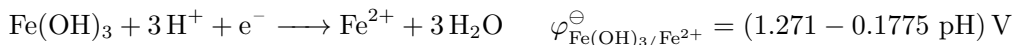
这两个反应不是氧化还原反应,因此在图中呈现为竖直的直线.由于各物种(除了OH⁻)均处于标准态,因此上述反应分别对应的pH为5.844和1.148.

再来考虑Fe, Fe(OH)₂和Fe(OH)₃之间的转化.有了前面的经验,你可以很容易地写出

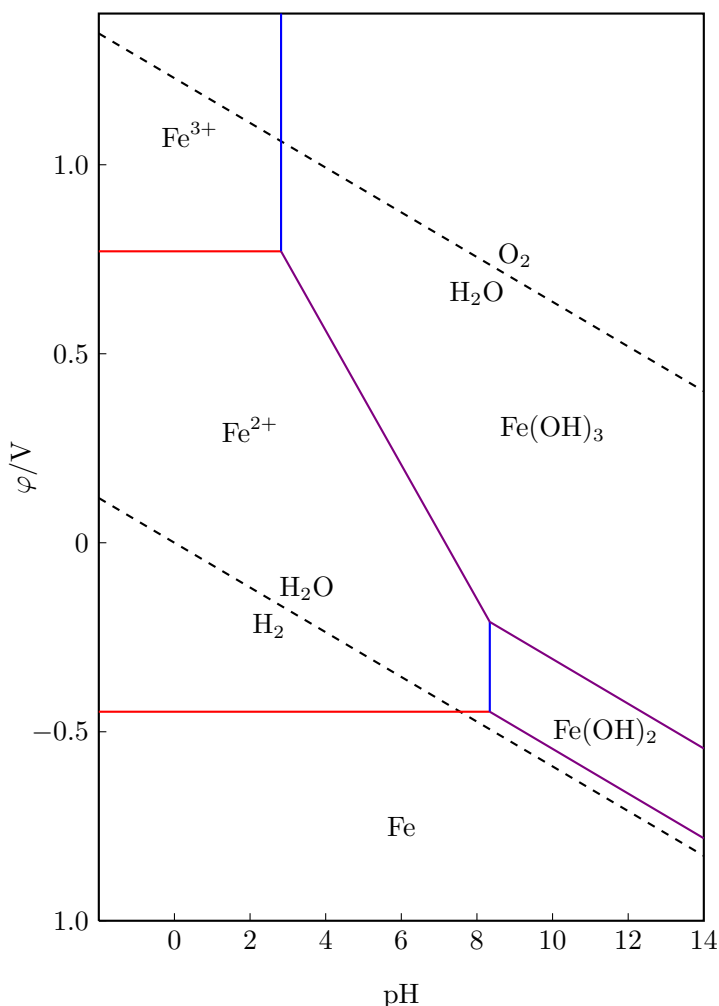


尽管这些反应大多数时候在碱性条件下进行,但我们仍把反应物写为H⁺方便讨论.

以及,由于Fe(OH)₂和Fe(OH)₃存在的pH范围不同,于是还有Fe²⁺与Fe(OH)₃之间的转化,即



于是就可以画出Fe-H₂O体系的 φ -pH图,如下所示.



如果给定 Fe^{2+} , Fe^{3+} 等的活度, 那么图线可能发生平移.

我们现在来简要介绍一下 $\varphi - \text{pH}$ 图的功能.

Theorem 6D.3.7 $\varphi - \text{pH}$ 图的功能

$\varphi - \text{pH}$ 图主要用于判断某 pH 条件下的氧化还原反应发生的可能性: 如果图线 a 在一定 pH 条件下高于图线 b , 那么 a 上方对应的氧化态物质 $\text{Ox}(a)$ 会与 b 下方对应的还原态物质 $\text{Red}(b)$ 发生反应.

例如, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的线高于 Fe^{2+}/Fe 的线, 说明标准态下 Fe^{3+} 可以氧化 Fe 生成 Fe^{2+} .

又如, $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ 的线低于 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的线, 说明标准态下 O_2 可以氧化 Fe^{2+} 为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

随着体系不同, $\varphi - \text{pH}$ 图也可能发生形式上的改变, 但核心思想是相同的.

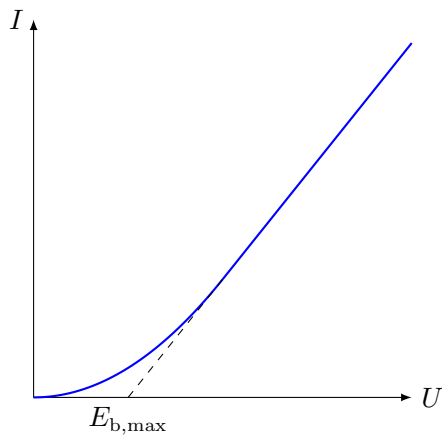
6E 电解与极化作用

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.这是由于电极的计划作用所致.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_{rev} 然而,实验表明,用Pt电极电解几种酸或碱的溶液(产物为 H_2 和 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 φ_{re} 与理论电势 φ_{id} 之差称作电极的**超电势**,记作 η .

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 CuCl_2 溶液时,在阴极消耗 Cu^{2+} 的速率如果快于 Cu^{2+} 向阴极迁移的速度,那么电极附近的 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.

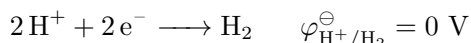
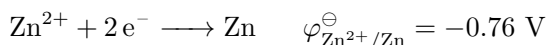
Definition 6E.1.6 电化学极化

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.

电极上的竞争反应

我们以含有多种简单阳离子的溶液为例对实际电解过程进行简单的讨论.例如,用Zn电极电解含有 Zn^{2+} 的溶液中,阴极可能发生的反应为



在中性条件下也有 $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.41 \text{ V}$,理论上阴极应该发生 H^+ 的还原.然而, H^+/H_2 在Zn上的超电势即使在 $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 下¹⁵这表明此时 H^+/H_2 实际的电势为 -0.89 V ,而 Zn^{2+} 在Zn上的超电势则较小.因此,此时应当析出Zn.这也是在阴极电镀比H活泼的金属元素,例如Ni,Cd等的原理.

6E.2 电极反应动力学

Butler-Volmer方程¹⁶

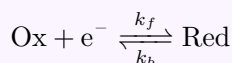
根据基本的电化学知识和化学动力学知识,我们可以推导出超电势 η 与电流密度 i 之间的关系.

¹⁵这一电流密度已经相当小,即使电极面积为 10 cm^2 ,电流也仅有 10 mA .

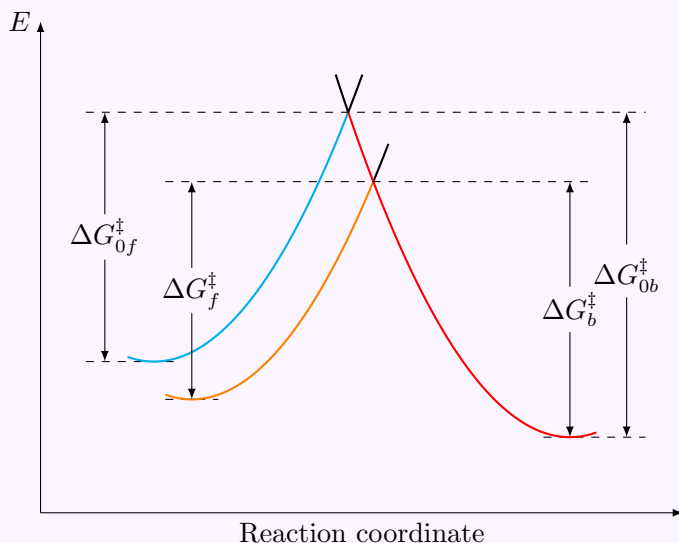
¹⁶本小节内容不必掌握,仅作参考.作为提示,你可以在学习**Chapter 7**后再来学习此方程的推导.

Derivation.

我们从最简单的单电子氧化还原反应开始.考虑反应



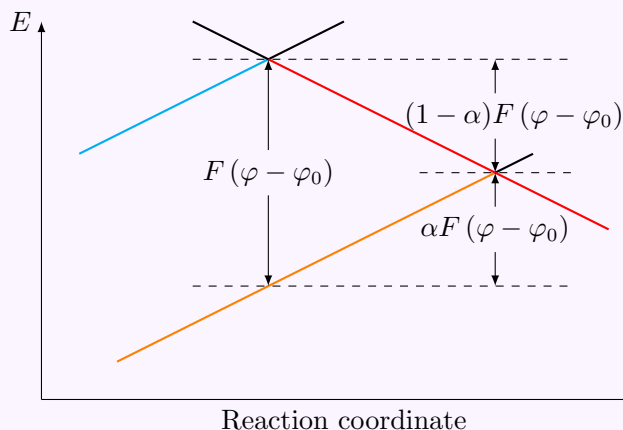
依照过渡态理论,我们可以简单地把这一过程的能量(如果你与读了前面的电化学势一节,就会知道这里的能量事实上指电化学势能)曲线与反应坐标的关系表示如下.



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 φ_0 和电势为 φ 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** α 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

$$j = \frac{I}{A} = \frac{F\Delta n_{e^-}}{At} = F(k_f c_{\text{Ox}} - k_b c_{\text{Red}})$$

$$= F\left[k_{f0}c_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{\alpha F(\varphi - \varphi_0)}{RT}\right) - k_{b0}c_{\text{Red}} \exp\left(\frac{(1 - \alpha)F(\varphi - \varphi_0)}{RT}\right)\right]$$

$$= j_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha F(\varphi - \varphi_0)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha)F(\varphi - \varphi_0)}{RT}\right)\right]$$

而 $\varphi - \varphi_0$ 就是我们定义的超电势 η ,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 η 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. α 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 α ,定义为还原反应活化能 ΔG_f^\ddagger 对电势 φ 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, α 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

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

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¹⁷

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 η 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.

¹⁷Tafel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 η 为负值(有时也用 η_{Cat} 表示).对于Butler-Volmer方程,当 η 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 α 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.