第六章 电化学

电化学是研究电能与化学能之间相互转化及其规律的科学。

实现电能与化学能之间相互转化的装置是电解池和原电池，把电能转变为化学能的装置称为**电解池**，而把化学能转变为电能的装置则称为**原电池**。

本章的内容包括以下四个部分：

电解质溶液：导电及溶液中电解质的热力学性质

可逆电池热力学：在有非体积功的条件下化学反应的热力学问题；

不可逆电极过程：非平衡条件下的电极过程；

电化学的应用。

§6 -1 电解质溶液

电解质溶液是指溶质在溶剂剂中溶解后完全或部分离解成离子的溶液，该溶质则称为电解质。在溶液中完全离解的电解质，称为强电解质。在溶液中只有部分离解，即便在较稀的溶液中都有未离解成离子的电解质，称为弱电解质。

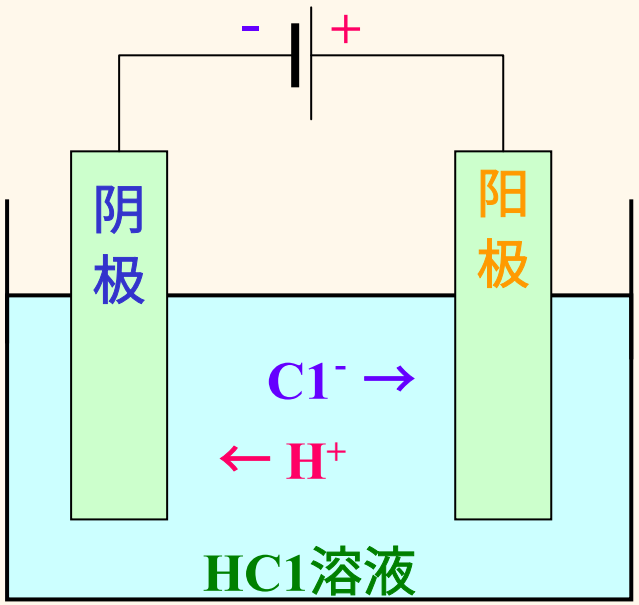
1.电解质溶液的导电机理

导体分类：

第一类导体：如金属及其某些化和物，是由于电子在电场作用下移动而传导电流，在导电过程中，导体本身不发生变化，且温度升高，其导电能力下降。

第二类导体：如电解质溶液和熔融电解质，是由于正、负离子在电场作用下定向移动而传导电流，第二类导体在传导电流的同时在两极发生电极反应，且温度升高其导电能力增大。

电解池：如图所示，由联结外电源的两个电极插入HC1溶液构成，在外电场的作用下，H^+向负极移动，并在负极上得到电子，变成氢原子，两个氢原子结合成氢分子。$C1^-$则向正极移动，把电子留在正极上变成氯原子，两个氯原子结合成氯分子。



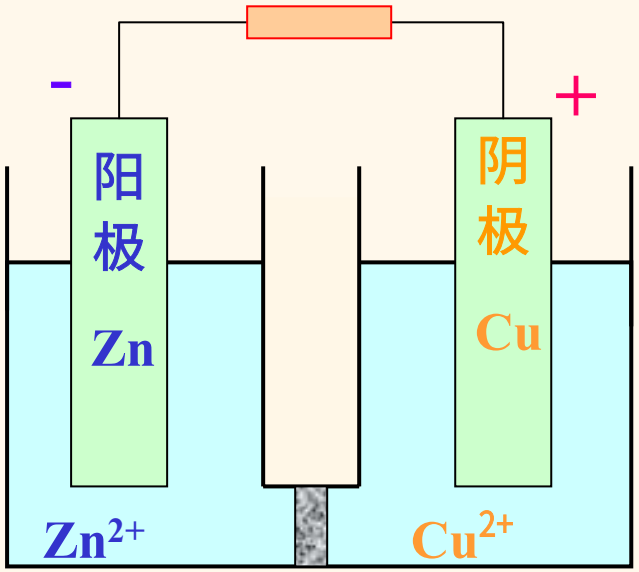
由此可见电解质溶液在传导电流的同时，在两极发生得、失电子的电极反应，即

正极： $2C1^- - 2e \rightarrow C1_2$ 阳极，氧化反应

负极： $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ 阴极，还原反应

上述反应发生在电极与溶液的界面处，称为电极反应。由此可见电解质溶液导电是由正、负离子在电场作用下定向移动和在电极和溶液的界面处发生得失电子的电极反应来完成的。

原电池：如图所示，将铜电极插入硫酸铜溶液，锌电极插入硫酸锌溶液，组成一电池，外电路接一负载，即可对处做电功。负极锌溶解进入溶液，成为锌离子，正极铜离子得电子变为铜在电极上析出。外电路中电子由负极流向正极。



由此可见电解质溶液在传导电流的同时，在两极发生得、失电子的电极反应，即

正极： $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ 阴极，还原反应

负极： $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$ 阳极，氧化反应

电化学的讨论中常用到正、负极和阴、阳极的概念。正、负极是以电位的高低来区分的，电位高的为正极，电位低的为负极。

而阴、阳极则是以电极反应来区分的，发生氧化反应（失去电子的反应）的电极称为阳极，发生还原反应（得到电子的反应）的电极称为阴极。

在电解池中正极发生氧化反应，正极是阳极，负极发生还原反应，负极是阴极。以后将会看到，在原电池中正极发生还原反应，正极是阴极，负极发生氧化反应，负极是阳极。

2.法拉第定律

法拉第（Faraday)在总结大量实验结果的基础上于1833年提出了著名的法拉第定律，该定律内容如下：

1）在电极上发生电极反应的物质的量与通过溶液的电量成正比。

2）对于串联电解池，每一个电解池的每一个电极上发生电极反应的物质的量相等。

谈到物质的量必须规定基本单元，这里规定的基本单元是M/z或A/z，M为分子，A为原子，z为发生电极反应时电荷变化数。例如电解$CuCl_2$溶液时，电极反应为

正极： $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$

负极： $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

在上面的反应中基本单元为$Cl_2/2$或$Cu/2$。

一摩尔质子的电荷（一摩尔电子的电荷的绝对值）称为法拉第常数，用F 表示，即

$$F = L\,e = 6.023\times10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}\times1.6022\times10^{-19}\,\mathrm{C}$$

$$F = 96484.4\,\mathrm{C.mol}^{-1} = 96500\,\mathrm{C.mol}^{-1}$$

若通过溶液的电量为1F，则电路中每一个电极上都要发生得或失1摩尔电子的电极反应。根据法拉第定律，通过溶液的电量与电极上发生电极反应的物质的量之间有严格的定量关系。

从电极上发生电极反应的物质的量可以确定通过溶液的电量，

实现这种测量的装置称为电量计。例如将两个银电极插入硝酸银溶液中就构成了银电量计，若阴极沉积了107.88g银，则通过溶液的电量为1*F*。

例 6-1 25℃、101.325kPa下电解$CuSO_4$溶液，当通入的电量为965C时，在阴上沉积出0.2859g铜，问同时在阴极上有多少氢气放出？

解：在阴极上发生的反应为

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$$

根据法拉第定律，在阴极上析出物质的总量为（以1/2Cu或H为基本单元）：

$$n = n(1/2Cu) + n(H)$$

$$n = Q / F = 965 / 96500 = 0.01000 \text{ mol}$$

$$n\ (1/2\text{Cu}) = 0.2859 \times 2/63.54 = 0.008999 \text{ mol}$$

$$n\ (\text{H}) = n - n\ (\text{Cu}) = 0.01000 \text{ mol} - 0.008999 \text{ mol}$$

$$= 0.00100 \text{ mol}$$

$$V(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)RT}{p}$$

$$= \frac{0 \cdot 00100 \times 8 \cdot 314 \times 298 \cdot 15}{2 \times 101 \cdot 325} \text{m}^3 = 0 \cdot 0122 \text{dm}^3$$

3．电解质溶液的导电性质

1）电导、电导率和摩尔电导率

(1) 定义

电导即电阻的倒数，用符号G 表示，即

$$G = 1 / R \qquad (6\text{-}1\text{-}1)$$

电导的单位为S或Ω^{-1}。电解质溶液的电导与两电极间的距离l成反比，与电极的横截面积成正比，即

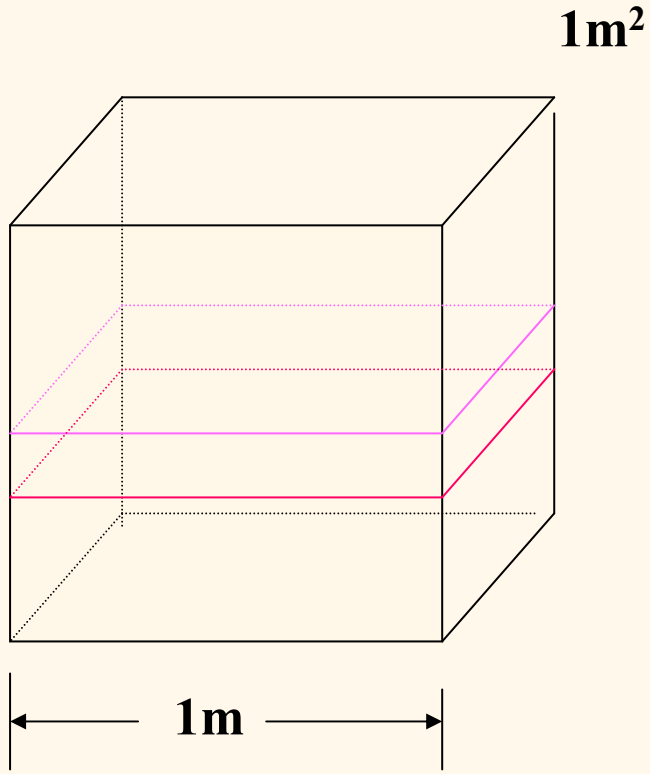
$$G = \kappa \frac{A}{l} \qquad (6\text{-}1\text{-}2)$$

式中 κ称为**电导率**，其单位为$S.m^{-1}$。对于电解质溶液，是将电解质溶液置于面积为$1m^2$，相距为1m的两平行电极之间的电导就是电导率。

由于电解质溶液的浓度不同所包含的离子数不同，因此不能用电导率来比较电解质的导电能力，需要引入摩尔电导率的概念。在相距为1m的两平行电极之间，放入含1mol 电解质的溶液，

该溶液的电导称为**摩尔电导率**，用符号 Λ_m表示。若电解溶液的浓度为c（$mol.m^{-3}$）则含1mol 电解质溶液的体积为$1mol/c$，由于电导率 κ是边长为1m，体积为$1m^3$的导体的电导，所以摩尔电导率 Λ_m为

对含有1mol电解质的溶液：



当c =1mol.m^{-3} 时，V=1m^3,电导率与摩尔电导率在数值上正好相等。$\Lambda_m = \kappa / 1\text{mol.m}^{-3}$；

当c = 2mol.m^{-3}时，V = 0.5m^3,电导率正好是摩尔电导率的两倍。$\Lambda_m = \kappa / 2\text{mol.m}^{-3}$；

当c = 3mol.m^{-3}时，V = ⅓ m^3,电导率正好是摩尔电导率的三倍。$\Lambda_m = \kappa / 3\text{mol.m}^{-3}$。所以

$$\Lambda_m = \kappa / c \qquad (6\text{-}1\text{-}3)$$

摩尔电导率的单位为S.m^2.mol^{-1}，使用上式时应注意浓度c的单位，c的单位应为mol.m^{-3}，并标明基本单元，如Λ_m（NaCl）、Λ_m（1/2$CuSO_4$）等。

（2）电导、电导率和摩尔电导率的测定

电导是电阻的倒数，所以测定电导就是测定电阻。因直流电通过电解质溶液时，在两极将发生电极反应，使溶液的浓度发生变化，并会在两极析出产物而改变两电极的性质，所以测定电导时必须使用交流电源。电导的测定是在电导池中进行，引入**电导池常数K_{cell}**，定义如下：

$$K_{cell} = l / A \qquad (6\text{-}1\text{-}4)$$

将上式代入到电导的计算式，得

$$\kappa = G \cdot K_{cell} = K_{cell} / R \qquad (6\text{-}1\text{-}5)$$

若K_{cell}已知，则测出溶液的电阻后，即可按上式计算溶液的电导率。

K_{cell}的测定可用一已知电导率的溶液，例如各种不同浓度的KCl溶液，装入电导池中，测定其电阻，按式（6 -1- 5）计算出电导池常数。

表6-1-1 25℃时KCl水溶液的电导率

c /（$mol.dm^{-3}$）	1	0.1	0.01	0.001	0.0001
κ/（$S.m^{-1}$）	11.19	1.289	0.1413	0.01416	0.001489

同一电导池测定待测溶液的电阻，因电导池常数已知，所以可按是（6-1 - 5）计算待测溶液的电导率。电导率求出后，根据式（6 - 1 - 3）可计算摩尔电导率。

例6 – 2 25℃时，在一电导池中装入0.01$mol.dm^{-3}$KCl溶液测得电阻为150Ω，若用同一电导池装入0.01$mol.dm^{-3}$HCl溶液测得电阻为51.4Ω。试计算：

1）电导池常数；

2）0.01$mol.dm^{-3}$HCl溶液的电导率；

3）0.01$mol.dm^{-3}$HCl溶液的摩尔电导率。

例6 – 2 25℃时，在一电导池中装入0.01mol.dm^{-3}KCl溶液测得电阻为150Ω，若用同一电导池装入0.01mol.dm^{-3}HCl溶液测得电阻为51.4Ω。试计算：

1）电导池常数；

2）0.01mol.dm^{-3}HCl溶液的电导率；

3）0.01mol.dm^{-3}HCl溶液的摩尔电导率。

解：查表得 0.01mol.dm^{-3} KCl溶液的电导率为0.1413S.m^{-1}。

$$\boldsymbol{K}_{\mathbf{cell}} = \kappa(\mathrm{KCl})/\boldsymbol{G}(\mathrm{KCl}) = \kappa(\mathrm{KCl})\times\boldsymbol{R}(\mathrm{KCl})$$

$$= 0.1413\times150\mathrm{m}^{-1} = 21.95\mathrm{m}^{-1}$$

$$\kappa(\mathrm{HCl}) = K_{\mathrm{cell}}\times G(\mathrm{HCl}) = K_{\mathrm{cell}}/R(\mathrm{HCl})$$

$$= 21.59\ \mathrm{m}^{-1}/51.4\ \Omega = 0.4124\ \mathrm{S.m}^{-1}$$

$$\Lambda_{\mathrm{m}} = \kappa/c = 0.4124\ \mathrm{S.m}^{-1}/0.01\mathrm{mol.dm}^{-3}\times1000$$

$$= 0.04124\mathrm{S.m}^{2}.\mathrm{mol}^{-1}$$

（3）电导率、摩尔电导率与浓度的关系

强电解质溶液的电导率随浓度的增加而增加，但增加到一定程度以后，随浓度的增加电导率反而下降。这是因为浓度增加，正、负离子之间的相互作用力增加，离子的运动速率降低，使电导率降低。

对于弱电解质溶液的电导率随浓度的变化不明显，这是因为浓度增加使电解质的离解度降低。

从图6－3可以看出。

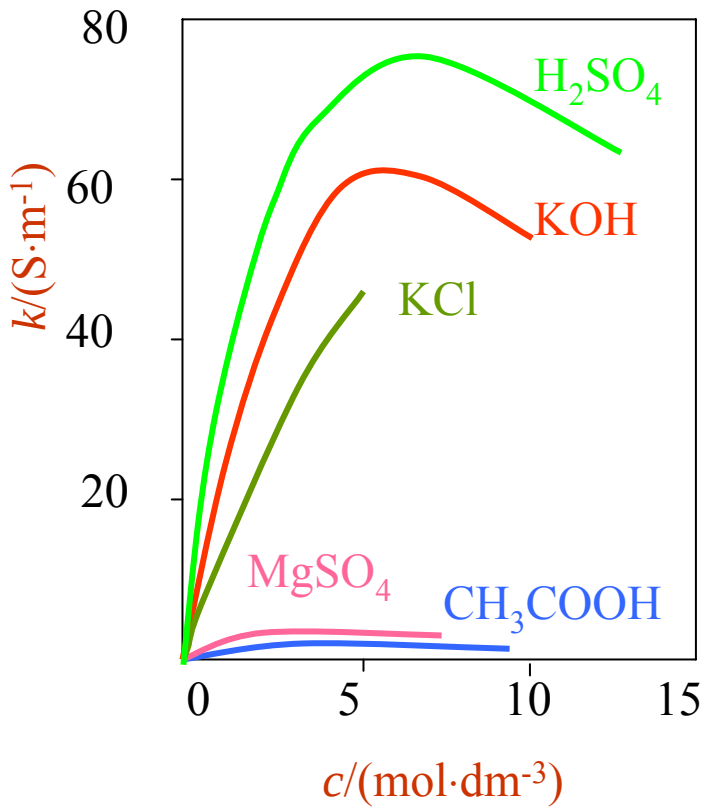


图6-3 电导率与浓度的关系

摩尔电导率与浓度的关系如图所示。 对于强电解质，摩尔电导率在浓度较小的范围内与浓度的平方根呈线性关系；而弱电解质则无此关系。

电解质的电导，不但与浓度有关(离子之间的相互作用)，对于弱电解质还要影响电解质的离解度(导电物质的量随电离度增大而增加)，从而影响摩尔电导率。

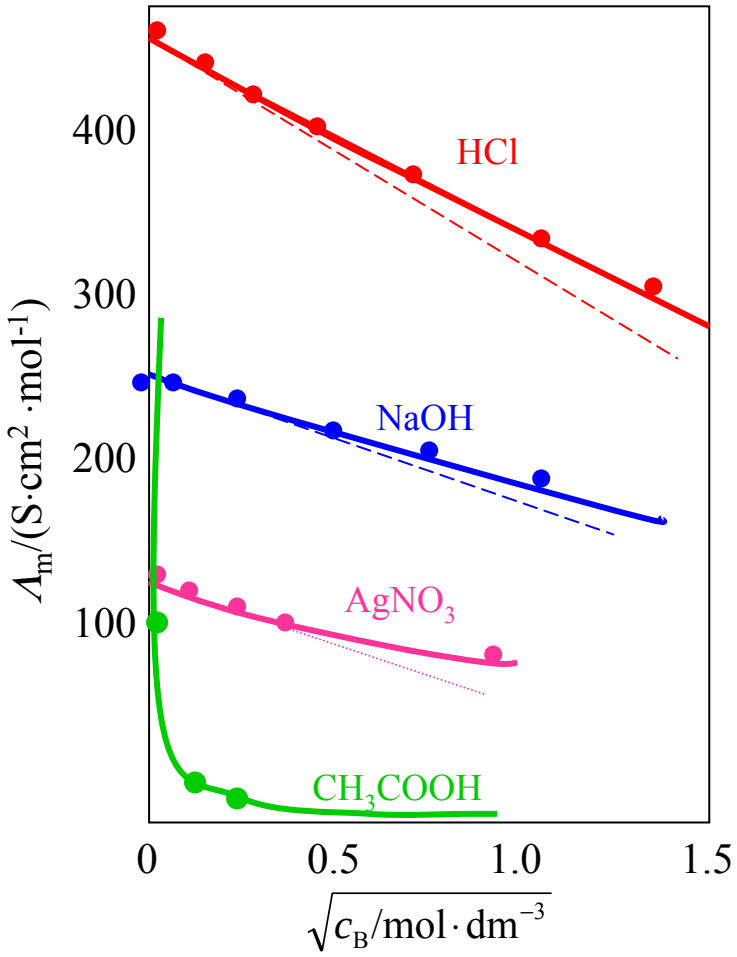


图6-4 某些电解质的水溶液的摩尔电导率与其浓度的平方根关系(298.15K)

由图可以看出，HCl、NaOH、$AgNO_3$等强电解质的摩尔电导率随的降低而增加，且当→0时，Λ_m趋于定值。科尔劳乌斯总结了大量实验事实得出：**在很稀的溶液中，强电解质的摩尔电导率与其浓度的平方根成直线关系**。用公式表示为

$$\Lambda_m = \Lambda_m^{\infty} - A\sqrt{c} \qquad (6\text{-}1\text{-}6)$$

式中：A 为常数，Λ_m^{∞} 是当 $c \to 0$ 时的摩尔电导率，称为**无限稀释摩尔电导率**，或称为极限摩尔电导率。

CH_3COOH等弱电解质当浓度很小时，其摩尔电导率随的降低增加很快。这是因为弱电解质的浓度降低离解度增加，导电的离子增加，使摩尔电导率迅速增加。Λ_m与不成直线关系。因此弱电解质的无限稀释摩尔电导率不能通过作图外推得到，而要由下面的离子独立运动定律得到。

（4）离子独立运动定律

表6－1－2 25℃时一些强电解质的无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞

电解质	Λ_m^∞/S.m^2.mol^{-1}	差数	电解质	Λ_m^∞/S.m^2.mol^{-1}	差数
KCl	0.014896		HCl	0.042616	
LiCl	0.011503	34.83×10^{-4}	HNO_3	0.04213	4.9×10^{-4}
$KClO_4$	0.014004		KCl	0.014896	
$LiClO_4$	0.010598	35.06×10^{-4}	KNO_3	0.014496	4.9×10^{-4}
KNO_3	0.01450		LiCl	0.014896	
$LiNO_3$	0.01101	34.9×10^{-4}	$LiNO_3$	0.01101	4.9×10^{-4}

从上表中数据可以看出，有相同负离子的锂盐和钾盐，其无限稀释摩尔电导率之差相同，而与共存的负离子无关；同样，

有相同正离子的盐酸盐和硝酸盐，其无限稀释摩尔电导率之差相同，而与共存的正离子无关。

离子独立移动定律：在无限稀释的溶液中，每一种离子的运动是独立的，不受共存离子的影响。由此可以得出，在无限稀释时，电解质的摩尔电导率为正、负离子的摩尔电导率之和，即

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty \qquad (6-1-7)$$

$\Lambda_{m,+}^\infty$ 和 $\Lambda_{m,-}^\infty$ 分别为正、负离子的无限稀释摩尔电导率。表6-1-3列出了25℃时水溶液中一些离子的无限稀释摩尔电导率。有了离子的无限稀释摩尔电导率，则可按上式计算弱电解质的无限稀释摩尔电导率，也可以直接用强电解质的无限稀释摩尔电导率来计算弱电解质的无限稀释摩尔电导率。例如：

$$\begin{aligned}\Lambda_m^\infty(\mathrm{HOAc}) &= \Lambda_m^\infty(\mathrm{H^+}) + \Lambda_m^\infty(\mathrm{OAc^-}) \\ &= \Lambda_m^\infty(\mathrm{H^+}) + \Lambda_m^\infty(\mathrm{OAc^-}) + \Lambda_m^\infty(\mathrm{Cl^-}) + \\ &\quad -\Lambda_m^\infty(\mathrm{Cl^-}) + \Lambda_m^\infty(\mathrm{Na^+}) - \Lambda_m^\infty(\mathrm{Na^+}) \\ &= \Lambda_m^\infty(\mathrm{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\mathrm{NaOAc}) - \Lambda_m^\infty(\mathrm{NaCl})\end{aligned}$$

2）离子迁移数

（1）离子迁移数

电解质溶液导电是由正、负离子共同完成的，不同的离子运动速度不同，传导的电量多少也不同，为此引入迁移数，离子B的迁移数用符号 t_B 表示，定义如下

$$t_B = Q_B / Q \qquad (6-1-8)$$

式中Q_B为离子B传导的电量，Q为通过溶液的总电量，即溶液中各离子传导的电量之和，显然有

$$\Sigma_B t_B = 1 \qquad (6-1-9)$$

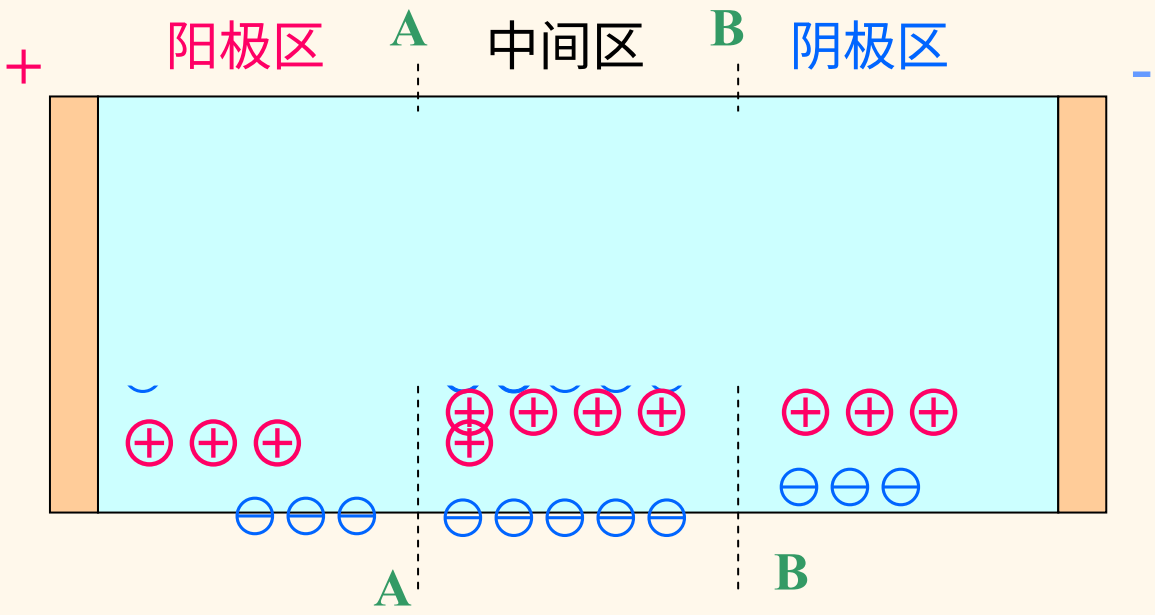
若溶液中只有一种正离子和一种负离子，则有

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} \qquad t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} \qquad (6-1-10)$$

如图所示，在电解池中插入两个惰性电极，池中充入电解质溶液，假想的平面AA和BB把电解池分成三个部分，阴极区、中间区和阳极区。在每一个区都有5mol一价正离子和5mol一价负离子。现有4F的电量通过溶液。

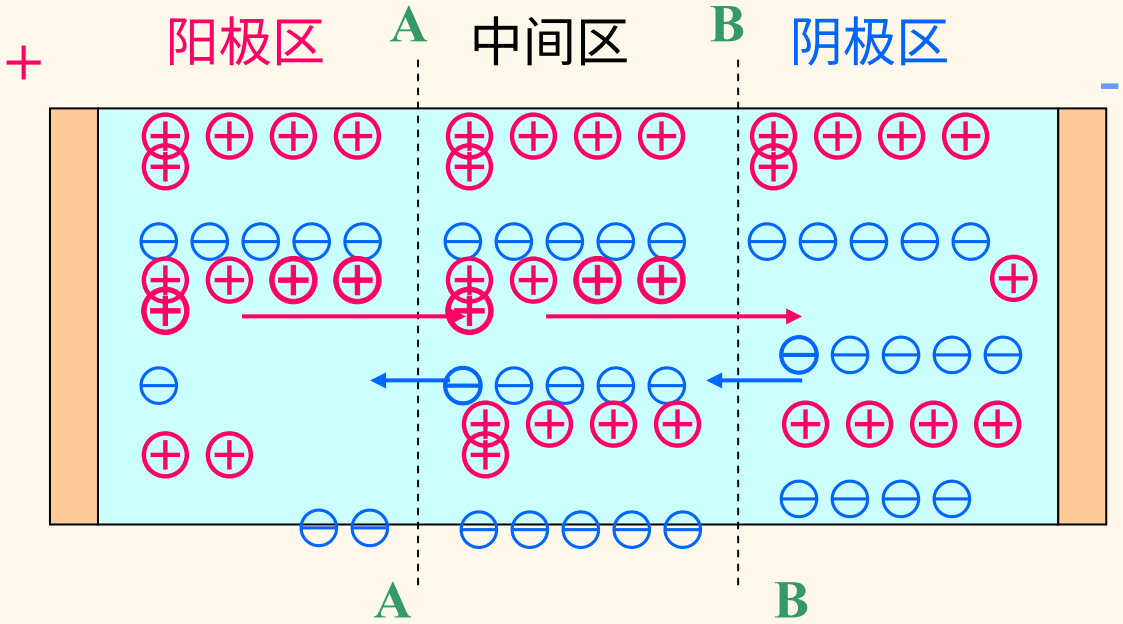
第一种情况：正、负离子的迁移速率相等；$v_+ = v_-$，则正、负离子各传导2F的电量，在AA、BB平面上各有2mol正、负离子逆向通过。

通电完成后，中间区的没有变化，而阴极区和阳极区各减少了2mol电解质。



第二种情况：正离子的速度是负离子的三倍， $v_+ = 3v_-$， 4F电量中正离子传导了3F，负离子传导了1F，因此在AA和BB平面上都有3mol正离子和1mol负离子逆向通过。

通电完成后，阴极区减少了1mol电解质，阳极区减少了3mol电解质。



以上的讨论可以看出，阳极区减少的电解质的物质的量与正离子迁移的电量数值上相等，即

$$\frac{\text{正离子运动速率 } v_+}{\text{负离子运动速率 } v_-} = \frac{\text{阳光极区减少的物质的 量}}{\text{阴极区减少的物质的量}} = \frac{\text{正离子传导的电量 } Q_+}{\text{负离子传导的电量 } Q_-}$$

由离子迁移数的定义可得

$$\left.\begin{aligned} t_+ &= \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{\upsilon_+}{\upsilon_+ + \upsilon_-} \\ t_- &= \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} = \frac{\upsilon_-}{\upsilon_+ + \upsilon_-} \end{aligned}\right\} \quad (6\text{-}1\text{-}11)$$

（2）离子的电迁移率

离子在电场的作用下定向移动，其运动速率除了与离子的本性、介质的性质、温度等因素有关外，还与电位梯度$\mathrm{d}E/\mathrm{d}l$有关，当其它因素一定时，离子的运动速率与电位梯度成正比，即

$$\upsilon_+ = U_+ \frac{dE}{dl} \quad 和 \quad \upsilon_- = U_- \frac{dE}{dl} \qquad (6-1-12)$$

式中U_+和U_-称为电迁移率，又称为离子的淌度。因此计算离子迁移数时可以用离子的电迁移率代替离子的运动速率，即

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-} \qquad t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-} \qquad (6-1-13)$$

书中表6-1-4列出了25℃时在无限稀释水溶液中一些离子的电迁移率U_+^∞和U_-^∞。从表中数据可知，H^+和OH^-的电迁移率最大，这与无限稀释摩尔电导率是一致的。

（3）离子迁移数的测定

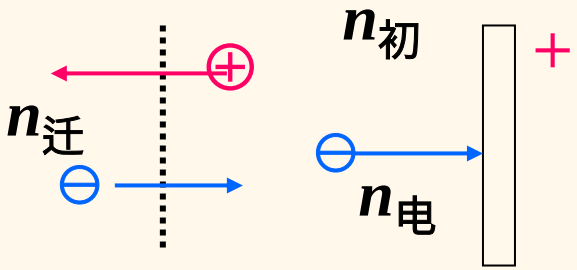
测定离子迁移数有三种方法，希托夫（Hittorf）法、界面移动法和电动势法。这里只介绍希托夫和解界面移动法。

a.希托夫法

希托夫法测定离子迁移数装置如图所示， 其原理是测定通电前后阳极区、阴极区电解质溶液浓度的变化，以确定正、负离子传导的电量，并计算其迁移数。

以阳极区为例说明：

①阳极惰性



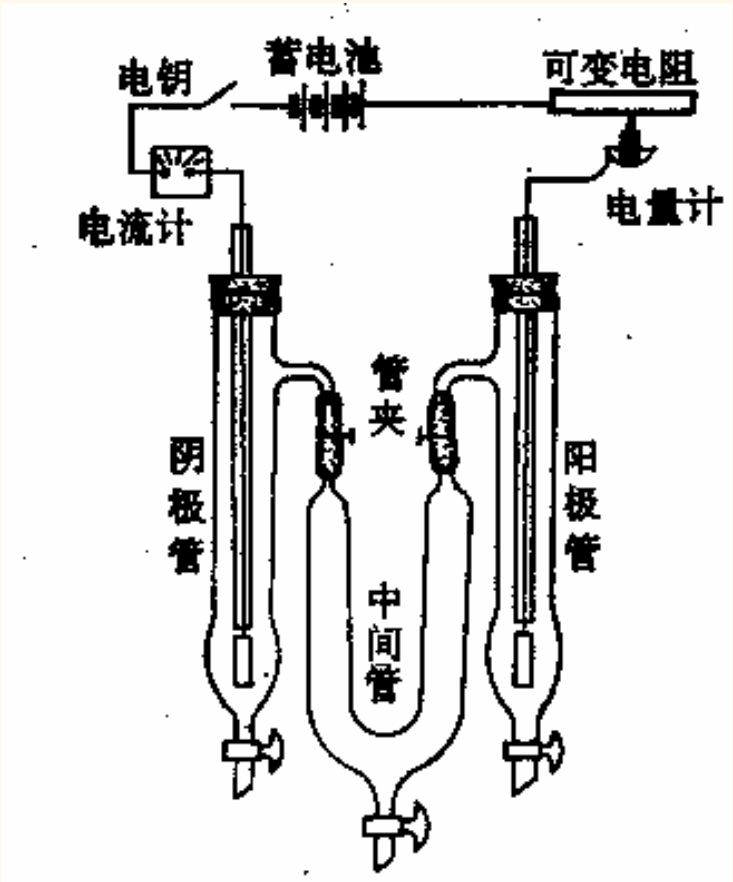


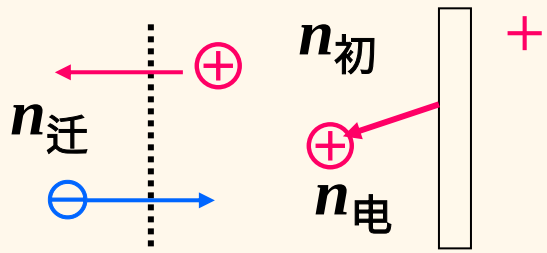
图6－6 希托夫法测定迁移数装置

对阳离子： $n_{迁} = n_{初} - n_{末}$ 即 $t_{+} = n_{迁} / n_{电}$

对阴离子： $n_{末} = n_{初} - n_{电} + n_{迁}$ 即 $n_{迁} = n_{电} + n_{末} - n_{初}$

$t_{-} = n_{迁} / n_{电}$

②阳极溶解



对阳离子： $n_{末} = n_{初} - n_{迁} + n_{电}$ 即 $n_{迁} = n_{电} + n_{初} - n_{末}$

$t_{+} = n_{迁} / n_{电}$

对阴离子： $n_{迁} = n_{末} - n_{初}$ 即 $t_{-} = n_{迁} / n_{电}$

希托夫法测定离子迁移时，溶剂不迁移。

例6-3 用两个银电极电解$AgNO_3$溶液，电解前$AgNO_3$溶液的浓度为43.5mmol.kg^{-1},电解后银电量计中有0.723mmol银沉积，由分析得知电解后阳极区有23.14g水和1.390 mmol$AgNO_3$。试计算t（Ag^+）和t（NO_3^-）。

解：用银电极电解$AgNO_3$溶液，两极上发生的反应如下：

阳极： $Ag - e^- \rightarrow Ag^+$

阴极： $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$

银电量计中沉积了 0.723mmol银，则通过溶液的总电量Q = 0.723×10^{-3}F，在电解池的阳极有0.723mmol银溶解。设水不迁移，

则电解前阳极区$AgNO_3$的物质的量 n(前)为

$$n(\text{前}) = \frac{43\cdot5\times10^{-3}}{1000}\times23\cdot14\text{mol} = 1.007\text{mol}$$

阳极区由于电解产生的 Ag^+ n (电) = 0.723mmol，而电解后阳极区Ag^+的物质的量 n (后) = 1.390mmol，所迁出阳极区的Ag^+的物质的量 n（迁）为

$$n（迁）= n（前）+ n（电）- n（后）$$

$$= （1.007 + 0.723 - 1.390）\times 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$= 0.340 \times 10^{-3}\text{mol}$$

银离子迁移的电量为 0.340×10^{-3}F，所以 Ag^+的迁移数为

$$t(Ag^+) = \frac{0\cdot340\times10^{-3}}{0\cdot723\times10^{-3}} = 0.47$$

$$t（NO_3^-）= 1 - t（Ag^+）= 1 - 0.47 = 0.53$$

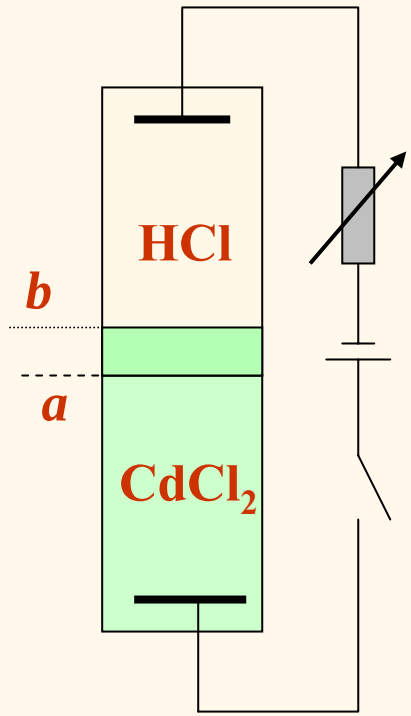
b.界面移动法

界面移动法测定离子迁移数的装置如图所示。若要测定电解质HCl中H^+的迁移数，选择有相同的负离子的参考电解质$CdCl_2$，且参考电解质的正离子的运动速度比H^+略小，两种溶液之间因颜色或密度不同，可以形成清晰的界面。

b.界面移动法

界面移动法测定离子迁移数的装置如图所示。若要测定电解质HCl中H^+的迁移数，选择有相同的负离子的参考电解质$CdCl_2$，且参考电解质的正离子的运动速度比H^+略小，两种溶液之间因颜色或密度不同，可以形成清晰的界面。

先在管中倒入参考电解质$CdCl_2$溶液，然后小心倒如入待测电解质HCl溶液，以保持两溶 液之间形成界面清晰的界面。在在电场的作用下，正离子依次向负极移动，测定界面移动的距离，即可计算离子的迁移数。



例 6-4 有一根均匀的玻璃管，其截面积为3.25 cm^2，25℃时小心地将浓度为0.0100 $mol.dm^{-3}$,HC1溶液放在$CdC1_2$溶液上面，以形成清晰的界面。当通入3mA电流45min时,观察到液面移动了2.13cm。试计算H^+的迁移数。

解：H^+传导的电量就是通电前后两界面内H^+所带的电量，即

$$Q_+ = 3.25\times2.13\times10^{-3}\times0.0100F$$

$$Q_{总}=（3\times10^{-3}\times45.0\times60/96500）F$$

$$t_+= Q_+ / Q_{总}$$

$$= 3.25\times2.13 \times 10^{-3} \times 0.0100 \times 96500 / 3 \times 10^{-3} \times 45.0 \times 60$$

$$= 0.825$$

3）电导测定的应用

① 计算弱电解质的离解度和离解平衡常数。

弱电解质的电离度非常小，其离子浓度非常低，对离子而言可以近似认为是无限稀的溶液，离子之间的相互作用力可以略去不计。在无限稀的溶液中弱电解质可以认为是完全离解的，因此弱电解质在某一浓度的摩尔电导率与无限稀的摩尔电导率相比，只是由于离解度不同而导致摩尔电导率不同，因此对弱电解质有

$$\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^{\infty} \qquad (6-1-14)$$

测定弱电解质溶液的电导率可以计算其摩尔电导率，从而计算离解度和离解平衡常数。

例6-5 25℃时，H^+和HCO_3^-的无限稀释摩尔电导率分别为349.82×10^{-4}和44.5×10^{-4}S.m^2.mol^{-1}，同温度下测得浓度0.0275mol.dm^{-3}的H_2CO_3溶液的电导率 κ= 3.86×10^{-3}S.m^{-1}，试计算H_2CO_3离解为H^+和HCO_3^-的离解度和离解平衡常数。

解：略去水的电导率，则H_2CO_3的电导率为 3.86×10^{-3}S.m^{-1}

$$\Lambda_m(H_2CO_3)=\frac{\kappa}{c}=\frac{3\cdot 86\times 10^{-3}}{27\cdot 5}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$=1.404\times 10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty(H_2CO_3)=\Lambda_m^\infty(H^+)+\Lambda_m^\infty(HCO_3^-)$$

$$=(349.82+44.5)\times 10^{-4}\ S.m^2.mol^{-1}$$

$$=394.32\times 10^{-4}\ S.m^2.mol^{-1}$$

$$\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^{\infty} = 1.404 / 394.32 = 3.56 \times 10^{-3}$$

$$c\ (H^+) = c\ (HCO_3^-) = c\,\alpha$$

$$= 0.0275 mol.dm^{-3} \times 3.56 \times 10^{-3}$$

$$= 9.8 \times 10^{-5} mol.dm^{-3}$$

$$K_c = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$= \frac{0.0275 \times (3.56 \times 10^{-3})^2}{1 - 3.56 \times 10^{-3}} = 3.49 \times 10^{-7}$$

② 计算难溶电解质的溶解度

水是一种弱电解质，所以电解质的水溶液至少包含两种电解质。实验测定电解质溶液的电导是溶液中所有电解质的电导之和，同样电解质溶液的电导率也是溶液中所有电解质的电导率之和，即

$$\kappa = \sum_{B} \kappa_{B} \qquad (6\text{-}1\text{-}15)$$

对于NaCl等强电解质，NaCl的电导率比水的电导率大得多，

水的电导率可以略去不计，因此溶液的电导率就是NaCl的电导率，但是HOAc、H_2CO_3等弱电解质溶液，水的电导率就不能略去，这类弱电解质的电导率等于溶液的电导率减去水的电导率。

AgCl、AgBr等难溶盐在溶液中的浓度非常低，即使是饱和溶液的浓度也非常低，可以近似认为是无限稀的溶液，因此有下

面的等式成立：

$$\Lambda_m \cong \Lambda_m^\infty = \kappa/c \qquad (6\text{-}1\text{-}16)$$

上式表明，测定难溶盐溶液的电导率可以计算其溶解度。

例6-6 18℃时饱和$BaSO_4$溶液的电导率为$3.468\times10^{-4}S.m^{-1}$，水的电导率为$1.5\times10^{-4}S.m^{-1}$，求$BaSO_4$在18℃时的溶解度。已知18℃时$\Lambda_m^\infty(Ba^{2+}) = 110\times10^{-4}S.m^2.mol^{-1}$，

$\Lambda_m^\infty(SO_4^{2-}) = 137\times10^{-4}S.m^2.mol^{-1}$。

解：$\Lambda_m \approx \Lambda_m^\infty = \Lambda_m^\infty(Ba^{2+}) + \Lambda_m^\infty(SO_4^{2-})$

$= (110+137)\times10^{-4}S.m^2.mol^{-1}$

$= 247\times10^{-4}S.m^2.mol^{-1}$

$\kappa(BaSO_4) = \kappa(溶液) - \kappa(水)$

$= (3.468-1.5)\times10^{-4}S.m^{-1} = 2.148\times10^{-4}S.m^{-1}$

$c = \kappa/\Lambda_m = (2.148/247)mol.m^{-3} = 8.7mol.dm^{-3}$

§6-2 电解质溶液的热力学性质

1.电解质溶液的活度和活度系数

电解质分子在溶液中离解成正、负离子，即使溶液很稀，离子间的静电作用力也不能忽略，因此必须引入活度来处理电解质溶液。

强电解质在稀溶液中可以认为是完全电离的。设有电解质 $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$，在溶液中完全离解，即

$$M_{\nu_+}A_{\nu_-} == \nu_+ M^{z+} + \nu_- A^{z-}$$

式中 ν_+、ν_- 为 一个电解质分子中包含的正、负离子的个数，

z_+、z_-为正、负离子的电荷数。电解质在溶液的化学势如同非电解质一样（即不考虑电解质分子的离解），将电解质分子作为一个整体来表示其化学势，也可以用正、负离子的化学势来表示，且这两种表示是等价的，即

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \qquad (6\text{-}2\text{-}1)$$

式中 μ 是把电解质分子作为一个整体来考虑时的化学势，μ_+ 为正离子的化学势，μ_- 为负离子的化学势。根据化学势与活度的关系有

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln \alpha \qquad (6\text{-}2\text{-}2a)$$

$$\mu_+ = \mu_+^{\ominus} + RT \ln \alpha_+ \qquad (6\text{-}2\text{-}2b)$$

$$\mu_- == \mu_-^{\ominus} + RT \ln \alpha_- \qquad (6\text{-}2\text{-}2c)$$

式中 α 为电解质分子作为一个整体的活度，α_+ 为正离子的活度，

α_- 为负离子的活度。将式(6-2-2a)、(6-2-2b)和(6-2-2c）代入到式（ 6-2-1）中，得

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln \alpha = (\nu_+ \mu^{\ominus}_+ + \nu_- \mu^{\ominus}_-) + RT \ln(\alpha_+^{\nu+} \alpha_-^{\nu-}) \qquad (6-2-3)$$

比较式（ 6-2-1）两边可得

$$\mu^{\ominus} = \nu_{+}\mu^{\ominus}_{+} + \nu_{-}\mu^{\ominus}_{-} \qquad (6\text{-}2\text{-}4)$$

$$a = a_{+}^{\nu+} . a_{-}^{\nu-} \qquad (6\text{-}2\text{-}5)$$

引入正、负离子的活度系数 γ_{+}、 γ_{-}以及电解质分子作为一个整体的活度系数 γ，在电解质溶液中常用质量摩尔浓度，b、

b_{+}、b_{-}分别为电解质、正离子、负离子的浓度，因此有

$$a = \gamma\ (b / b^{\ominus}) \qquad (6\text{-}2\text{-}6a)$$

$$a_{+} = \gamma_{+}\ (b_{+} / b^{\ominus}) \qquad (6\text{-}2\text{-}6b)$$

$$a_{-} = \gamma_{-}\ (b_{-} / b^{\ominus}) \qquad (6\text{-}2\text{-}6c)$$

因电解质溶液中正、负离子总是同时存在的，目前尚不能测定单个离子的活度和活度系数，故引入平均活度和平均活度系数以及平均质量摩尔浓度，定义如下：

$$a_{\pm}^{\nu} == a_{+}^{\nu+} . a_{-}^{\nu-} \qquad (6\text{-}2\text{-}7a)$$

$$\gamma_{\pm}^{\nu} == \gamma_{+}^{\nu+} . \gamma_{-}^{\nu-} \qquad (6\text{-}2\text{-}7b)$$

$$b_{\pm}^{\nu} == b_{+}^{\nu+} . b_{-}^{\nu-} \qquad (6\text{-}2\text{-}7c)$$

式中 $\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$， $a_{\pm}$称为正、负离自子的**平均活度**， $\gamma_{\pm}$ 称为正、负离自子的**平均活度系数**。由以上各式可得

$$a == a_{\pm}^{\nu} \qquad (6\text{-}2\text{-}8)$$

$$a_{\pm} == \gamma_{\pm} (b_{\pm} / b^{\ominus}) \qquad (6\text{-}2\text{-}9)$$

将式（6-2-8）、（6-2-9）代入到式（6-2-3）中，得

$$\mu = \mu^{O} + RT\ln a_{\pm}^{\nu} = \mu^{O} + RT\ln(\gamma_{\pm}\frac{b_{\pm}}{b^{O}})^{\nu} \qquad (6\text{-}2\text{-}10)$$

3.电解质离子的平均活度系数与浓度的关系

书中表6－2－1列出了298K时水溶液中一些电解质离子的平均活度系数 $\gamma_{\pm}$，由表列的数据可以看出：

① 在稀溶液的范围内， $\gamma_{\pm}$随浓度的增加而降低，但是当浓度达到一定值后，随浓度的增加反而增加。例如HC1溶液，当 b_{HC1}>0.5mol.kg^{-1}时， $\gamma_{\pm}$随浓度的增加而增加，甚至 $\gamma_{\pm}$>1。这是由于离子水化使较多的溶剂在离子周围的水化层中，相当于溶剂水的相对量降低造成的。

②在稀溶液的范围内，对于价型相同的电解质浓度相同时， $\gamma_{\pm}$的值几乎相等。但对于不同价型的电解质，浓度相等 $\gamma_{\pm}$也不等，且正负离子价数的乘积越大，所产生的偏差也越大。可见影响 $\gamma_{\pm}$的不仅是浓度，离子的价型影响也很大。

路易斯根据实验结果，提出了离子强度的概念，并给出了$\gamma_{\pm}$与离子强度 I 的关系式：

$$\lg \gamma_{\pm} = -A\sqrt{I} \qquad (6\text{-}2\text{-}11)$$

式中：A为常数，离子强度 I 是溶液中所有离子的贡献。

$$I = \frac{1}{2}\sum_{B} b_B z_B^2 \qquad (6\text{-}2\text{-}12)$$

例6-6 试分别计算下列个溶液的离子强度。

（1）0.1 mol.kg^{-1}KCl溶液；

（2）KCl和$BaCl_2$混合溶液,KCl的浓度为0.1 mol.kg^{-1}，$BaCl_2$的浓度为0.2 mol.kg^{-1}。

解： $I_1 = 1/2\,\Sigma_B b_B Z_B^2$

$= 1/2\,(0.1\times1^2+0.1\times1^2)$ mol.kg^{-1}= 0.1 mol.kg^{-1}

$I_2 = 1/2\,(0.1\times1^2+0.5\times1^2+0.2\times2^2)$ mol.kg^{-1}

$=$ 0.7 mol.kg^{-1}

4.德拜－休克尔理论

电解质的离子平均活度系数不仅可以由实验测定获得，也可以由理论计算或半经验方法获得。德拜(Debye)和休克尔(Hückel)于1923年提出了强电解质互吸理论。

该理论认为在稀溶液中，强电解质是完全离解的，电解质溶液与理想溶液的偏差主要来源于离子之间的静电相互作用。

德拜－休克尔提出了离子氛的概念。

1）离子氛

在电解质溶液中正、负离子共同存在，相互作用。

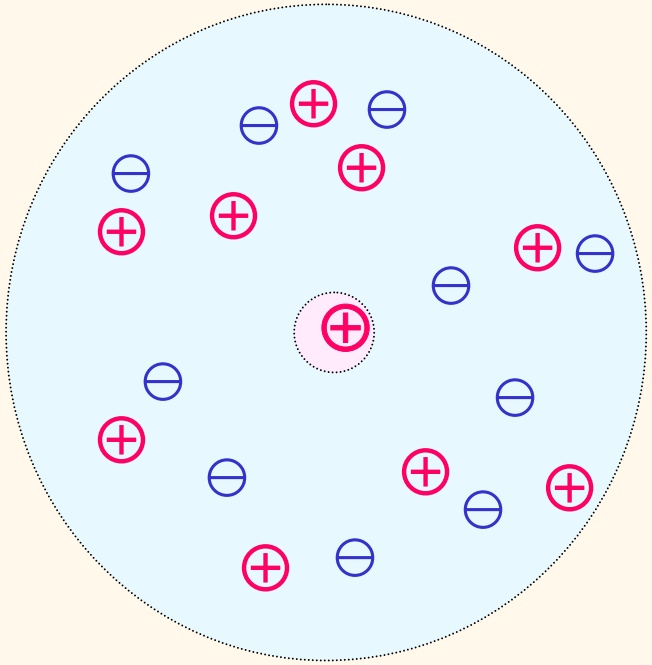
- 溶剂分子与溶剂分子之间
- 溶剂分子与离子之间（溶剂化）
- 离子与离子之间的静电作用

为了研究电解质溶液中离子间的相互作用，并将十分复杂的离子间静电作用简化成**离子氛模型**，该模型要点如下

(1) 中心离子—选任意离子（正或负）；

(2) 离子氛— 中心离子周围其它正、负离子球形分布的集合体，与中心离子电性相反，电量相等；

(3). 溶液中众多正、负离子间的静电相互作用，可以归结为每个中心离子所带的电荷与包围它的离子氛的净电荷之间的静电作用。



2）德拜－休克尔极限公式

由离子氛模型出发，加上一些近似处理，推导出一个适用于电解质稀溶液正、负离子活度系数计算的理论公式，再转化为计算离子平均活度因子的公式，即

$$\lg \gamma_B = -Az_B^2\sqrt{I} \qquad (6\text{-}2\text{-}13)$$

式中A是与温度、溶剂有关的常数，在25°C的水溶液中$A = 0.509$（$mol^{-1}.kg$）$^{1/2}$，由于单个离子的活度系数无法直接从实验测定，由式（6-2- 7b）得

$$\nu \lg \gamma_{\pm} == \nu_{+} \lg \gamma_{+} + \nu_{-} \lg \gamma_{-}$$

将式（6-2- 13）代入得

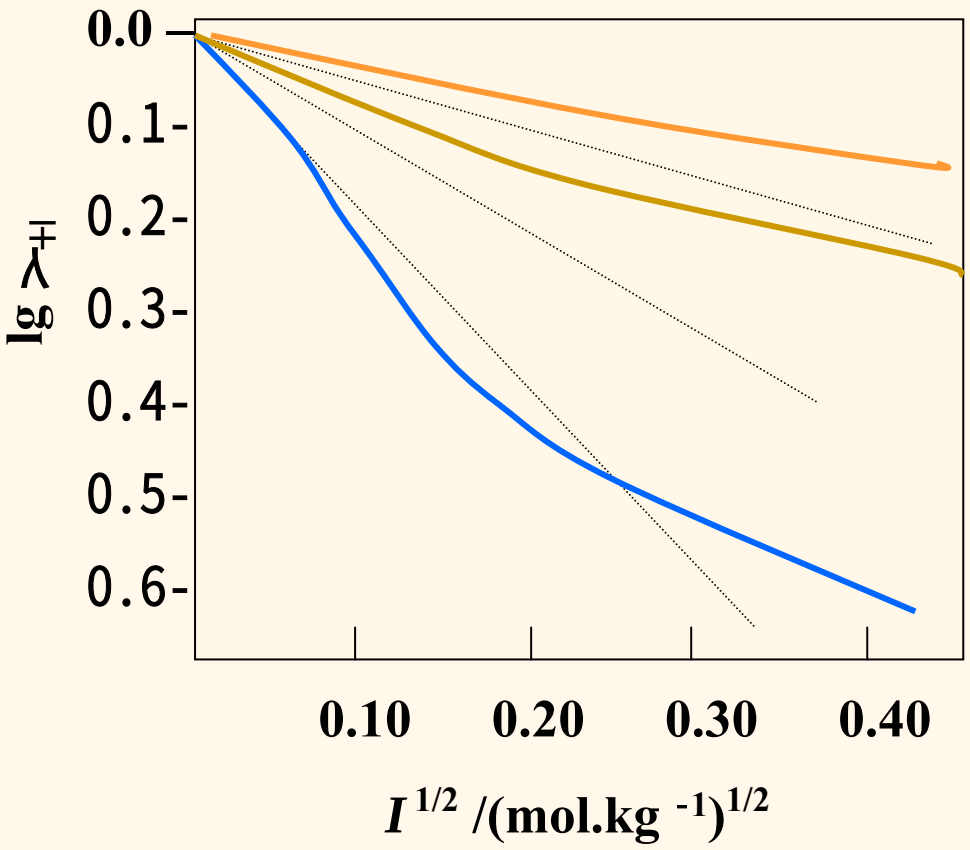
$$\nu \lg \gamma_{\pm} == -A\left(\nu_{+} z_{+}^{2} + \nu_{-} z_{-}^{2}\right) I^{1/2}$$

因 $\nu_{+} z_{+} == |\nu_{-} z_{-}|$ 和 $\nu == \nu_{+} + \nu_{-}$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|z_{+} z_{-}|\sqrt{I} \qquad (6\text{-}2\text{-}14)$$

只适用于很稀(一般b< 0.01～0.001mol·kg^{-1}）的强电解质溶液。所以上式称为德拜—许克尔极限公式。

由式 (6-2-14) 可以看出，若以 $\lg \gamma_{\pm}$ 对 作图应为一直线，而且对于 $|z_{+}z_{-}|$ 相同的电解质应为同一直线。右图中实线为实验值，虚线为按德拜一休克尔极限公式的计算值。在稀溶液的范围内实验值与计算值能比较好地符合。



例6-7 试用德拜一休克尔极限公式计算25℃时0.005 mol.kg^{1} $ZnCl_2$溶液中$ZnCl_2$的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$和$ZnCl_2$的活度 α。

解： $I = 1/2 \sum_B b_B z_B^2$

$= 1/2\ (0.005 \times 2^2 + 0.005 \times 2 \times 1^2)\quad (\mathrm{mol.kg^{-1}})$

$= 0.015\ \mathrm{mol.kg^{-1}}$

$\lg \gamma_{\pm} = -A|Z_+Z_-|\,I^{1/2}$

$= -0.509 \times 2 \times 1 \times 0.015^{1/2} = -0.1246$

$\gamma_{\pm} = 0.750$

$\alpha\ (ZnCl_2) = \alpha_{\pm}^3 = (\gamma_{\pm} b_{\pm}/b^{\ominus})^3$

$= 0.750^3 \times 0.005 \times 0.010^2 = 2.10 \times 10^{-7}$

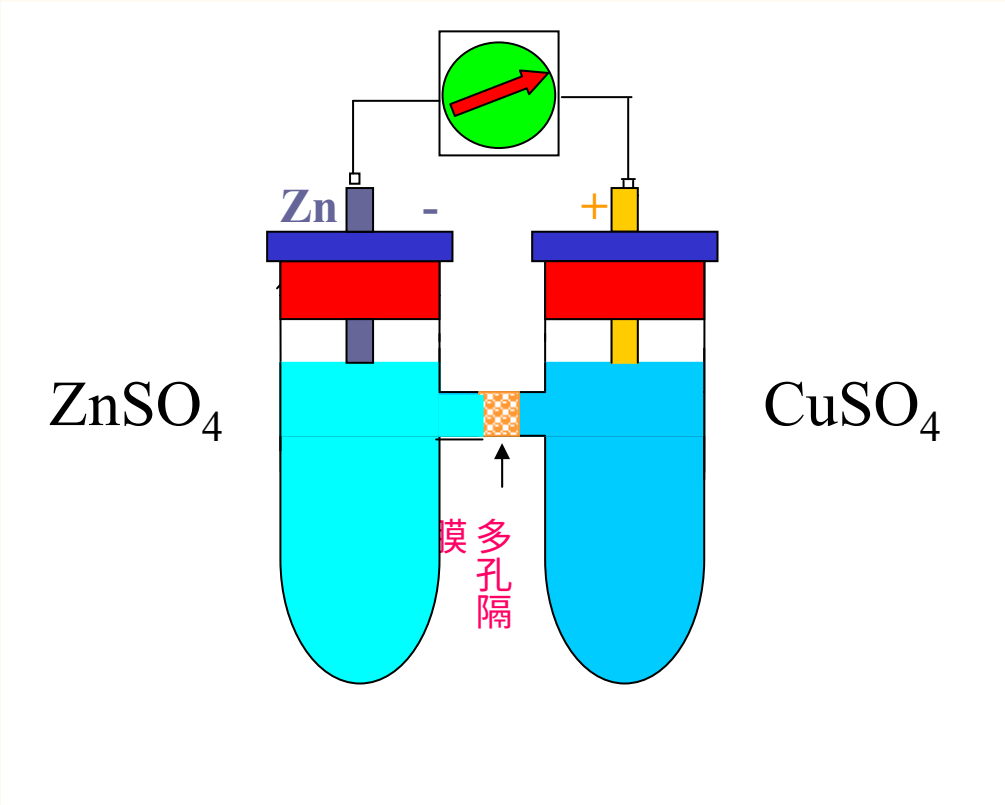
若不把离子看成点电荷，考虑到离子的直径，可以把极限公式修正为

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_+ z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \qquad (6\text{-}2\text{-}15)$$

§6－3电化学系统

1.电化学系统

在两相或数相间存在电势差的系统称为电化学系统，电解池和原电池都是电化学系统。以铜锌电池为例，铜插入$CuSO_4$溶液中，锌插入$ZnSO_4$溶中，两溶液之间用多孔隔板隔开，这就构成了铜锌电池。由于锌容易失去电子而进入溶液，把电子留在金属锌上，使金属锌和$ZnSO_4$溶液的界面上形成了双电层，产生电势差。铜电极类似。



电化学系统的特点是：自发电荷分离形成电势差、超薄双电层、超强电场强度的特殊多相系统。

2.可逆电池与可逆电极

可逆电池是一个十分重要的概念，因为只有可逆电池才能进行严格的热力学处理。可逆电池必须满足三个条件：

第一，电极反应必须是可逆的，即当电流方向改变时，电极反应随之逆向进行。如铜锌电池，将一外加电动势$E_{外}$与之相联，

使外加电动势的正极与电池的正极，负极与负极相联。

若电池电动势$E > E_{外}$，则电池对外放电，其反应为：

正极反应： $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

负极反应： $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$

电池反应： $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

若$E < E_{外}$则外加电动势对铜锌电池充电，其反应为：

正极反应： $Cu - 2e \rightarrow Cu^{2+}$

负极反应： $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$

电池反应： $Zn^{2+} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{2+}$

以上的讨论可以看出铜锌电池的电极反应是可逆的。

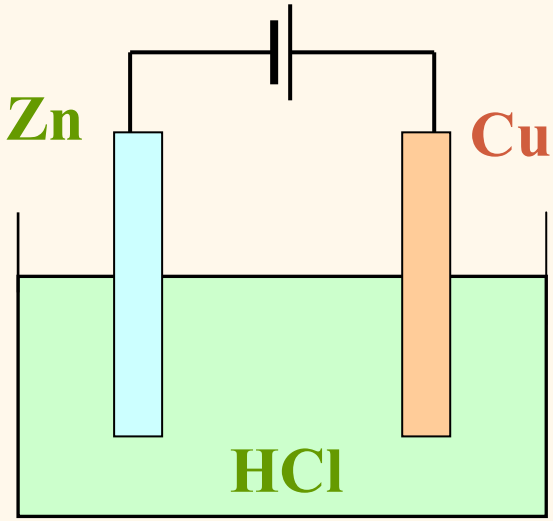
第二，电池工作时通过的电流应无限小，也就是说必须在无限接近于平衡的条件下工作。

第三，其它过程可逆

满足以上条件的电池即是可逆电池，构成可逆电池的电极都是可逆电极。

实际上并不是所有的电池都是可逆的，例如将金属铜和锌插入HC1溶液中构成的电池就不是可逆电池，该电池在放电和充电时的电池反应分别为：

当电池电动势$E > E_{外}$，则电池对外放电，其反应为：



正极反应： $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

负极反应： $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$

电池反应：

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$$

若$E < E_{外}$，则外加电动势对电池充电，其反应为：

正极反应： $Cu - 2e \rightarrow Cu^{2+}$

负极反应： $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

电池反应： $Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2$

这个电池的电极不可逆，电池不是可逆电池。

铜锌电池，除了电极反应外，在$CuSO_4$溶液和$ZnSO_4$溶液接界处，要发生离子的扩散，当电池放电时，Zn^{2+}向$CuSO_4$溶液扩散，而电池充电时，Cu^{2+}向$ZnSO_4$溶液扩散，可见电池放电和充电时离子的扩散是不可逆的，因此整个电池反应都是不可逆的。

若用盐桥联接$CuSO_4$溶液和$ZnSO_4$溶液，才可近似将铜锌电池看成是可逆电池。严格说来，所有的双液电池都是不可逆电池。

一个实际的电池装置可用一简单的符号来表示，称为电池图式。规定如下：

1）正极（发生还原反应）写在右边，负极（发生氧化反应）写在左边，依次用化学符号表示组成电池的各物质。

2）用“｜”表示不通的相间的界面，这类界面包括电极与溶液的界面，一种溶液与另一种溶液的界面，或同一种溶液但两种不同浓度之间的界面等。

3）用“‖”表示盐桥，表示溶液与溶液之间的接界电势通过盐桥已降低到可以略去不计。

4）应标明构成电池各物质的相态、温度、压力，溶液应注明浓度，aq表示水溶液。若不注明温度、压力，则一般指出25℃、100kPa。

按以上规定，铜锌电池可表示为

$$Zn \mid ZnSO_4(aq) \parallel CuSO_4(aq) \mid Cu$$

3.可逆电池热力学

在恒温、恒压下吉布斯函数的增量等于可逆的非体积功，电功就是非体积功，因此对于可逆电池有

$$\Delta G = W_r'$$

电池电动势为E，则有

$$\Delta_r G_m = -zFE \qquad (6\text{-}3\text{-}1)$$

由热力学基本方程可以得到

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

将（6-3-1）代入得到

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

$$\Delta_r S_m = zF(\frac{\partial E}{\partial T})_p \qquad (6\text{-}3\text{-}2)$$

$(\partial E / \partial T)_p$称为电池电动势的温度系数。当测定电池电动势的温度系数后即可按式（6-3-2）计算电池反应的$\Delta_r S_m$。等温时

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\,\Delta_r S_m$$

$$\Delta_r H_m = -zFE + zFT(\frac{\partial E}{\partial T})_p \qquad (6\text{-}3\text{-}3)$$

$\Delta_r H_m$ 为电池反应的焓变。当测定电池反应的电池电动势及其温度系数后，即可按上式计算该电池反应的焓变。它与电池反应过程的热不相等。电池可逆工作时与环境交换的热 Q_r 则为

$$Q_r = T\Delta_r S_m = zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \qquad (6\text{-}3\text{-}4)$$

由式（6-3-4）可以看出

$(\partial E/\partial T)_p > 0$，则 $Q_r > 0$，即电池工作时从环境吸热；

$(\partial E/\partial T)_p < 0$，则 $Q_r < 0$，即电池工作时向环境放热；

$(\partial E/\partial T)_p = 0$，则 $Q_r = 0$，即电池工作时不与环境换热。

将 $\Delta_r G_m = -zFE$ 代入等温方程 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln J_a$ 得

$$-zFE = -zFE^{\ominus} + RT\ln J_a$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF}\ln J_a \qquad (6\text{-}3\text{-}5)$$

式（6－3－5）称为**能斯特（Nernst）方程**，它是计算电池电动势的基本方程，式中 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -zFE^{\ominus}$，$J_a$是给定状态下的活度商。当参加电池反应的各物质都处于标准态，即各物质 $\alpha_B = 1$ 时，$J_a = 1$，$E = E^{\ominus}$，$E^{\ominus}$ 称为标准电池电动势。由热力学知

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}$$

式（6－3－5）称为**能斯特（Nernst）方程**，它是计算电池电动势的基本方程，式中 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -zFE^{\ominus}$，$J_a$是给定状态下的活度商。当参加电池反应的各物质都处于标准态，即各物质 $\alpha_B = 1$ 时，$J_a = 1$，$E = E^{\ominus}$，$E^{\ominus}$ 称为标准电池电动势。由热力学知

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}$$

$$E^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K^{\circ} \qquad (6\text{-}3\text{-}6)$$

25°C时

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = \frac{8 \cdot 3145\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \cdot 15\text{K}}{96485 \cdot 309\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2 \cdot 30585 = 0 \cdot 05916\text{V}$$

能斯特方程可写为

$$E = E^{\circ} - \frac{0.05916\text{V}}{z} \lg J_a \qquad (6\text{-}3\text{-}7)$$

4.电池电动势产生的机理

电池电动势是当通过电池的电流为零时两极间的电势差，它是电池内各界面电势差的代数和。以铜锌电池为例

(-) Cu | Zn | $ZnSO_4$（aq）|$CuSO_4$（aq）|Cu（+)

ϕ(接触) ϕ_- ϕ(液接) ϕ_+

$$E = \phi(\text{接触}) + \phi_- + \phi(\text{液接}) + \phi_+$$

①电极与溶液界面电势差 ϕ(接触)

将金属插入水中，由于金属离子在金属中和在水中的化学势不等，金属离子将在金属和水两相间转移，若离子在金属相的化学势大于在水相，则金属离子向水中转移，而将电子留在金属上，使金属表面带负电，这将吸引负离子在金属表面聚集，并形成双电层。

4.电池电动势产生的机理

电池电动势是当通过电池的电流为零时两极间的电势差，它是电池内各界面电势差的代数和。以铜锌电池为例

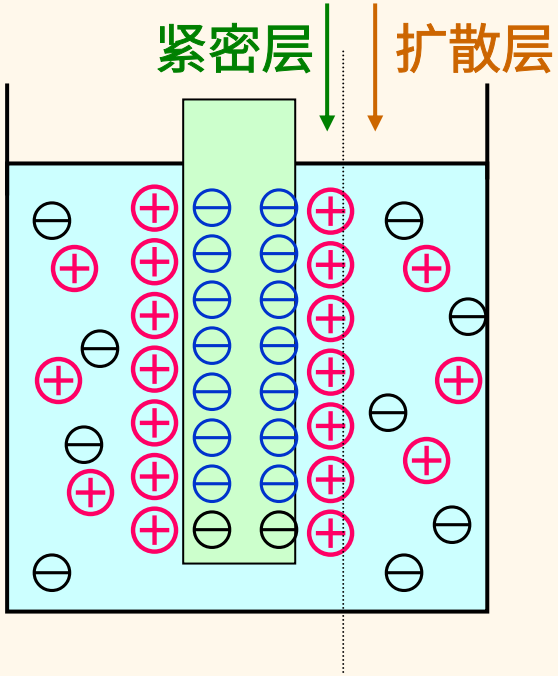
(-) Cu | Zn | $ZnSO_4$（aq）|$CuSO_4$（aq）|Cu（+）

ϕ(接触) ϕ_- ϕ(液接) ϕ_+

$$E = \phi(\text{接触}) + \phi_- + \phi(\text{液接}) + \phi_+$$

①电极与溶液界面电势差 ϕ(接触)

将金属插入水中，由于金属离子在金属中和在水中的化学势不等，金属离子将在金属和水两相间转移，若离子在金属相的化学势大于在水相，则金属离子向水中转移，而将电子留在金属上，使金属表面带负电，这将吸引负离子在金属表面聚集，并形成双电层。



双电层分为两层，一层是紧密层，一层是扩散层，紧密层的厚度约为10^{-10}m,扩散层的厚度与溶液的浓度、温度以及金属表面的电荷有关，约为10^{-10}∽ 约为10^{-6}m。若将金属插入含有该金属离子的溶液中，也将在金属和溶液的界面上形成双电层，产生电势差，若金属离子在溶液中的化学势大于它在金属上的化学势，则金属离子将从溶液转移至金属电极上，而使金属表面带正电，并吸引负离子在其表面聚集，形成双电层，平衡时金属电极与溶液本体的电势差一定。

②金属与金属界面电势差

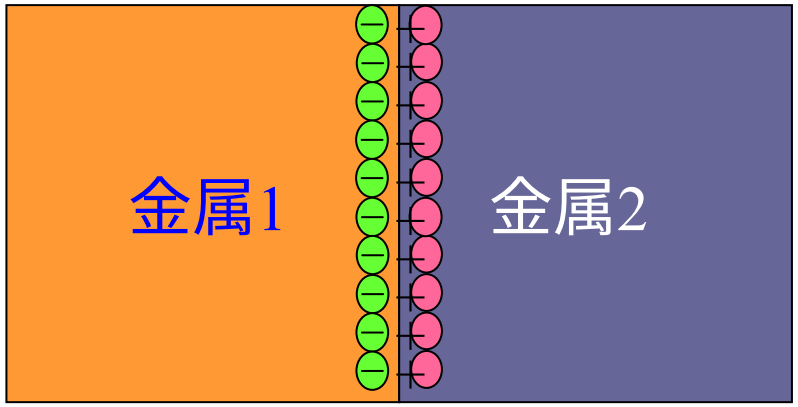
一种金属与另一种金属接触时，由于电子的逸出功不同，相互逸出的电子数不等，在界面上形成双电层，由此产生的电势差称为**接触电势**。

双电层分为两层，一层是紧密层，一层是扩散层，紧密层的厚度约为10^{-10}m,扩散层的厚度与溶液的浓度、温度以及金属表面的电荷有关，约为10^{-10}～约为10^{-6}m。若将金属插入含有该金属离子的溶液中，也将在金属和溶液的界面上形成双电层，产生电势差，若金属离子在溶液中的化学势大于它在金属上的化学势，则金属离子将从溶液转移至金属电极上，而使金属表面带正电，并吸引负离子在其表面聚集，形成双电层，平衡时金属电极与溶液本体的电势差一定。

②金属与金属界面电势差

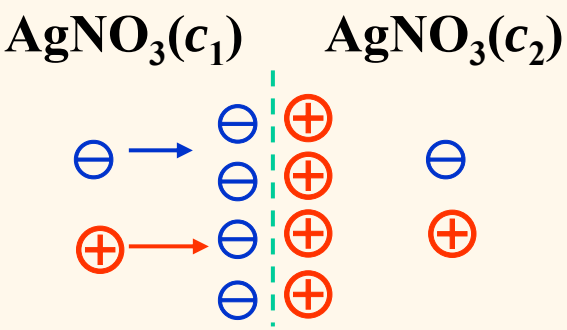
一种金属与另一种金属接触时，

由于电子的逸出功不同，相互逸出的电子数不等，在界面上形成双电层，由此产生的电势差称为**接触电势**。



③ 溶液与溶液界面电势差

两种不同溶液的界面上，或同一种溶液，但浓度不同，在其界面上都会产生电势差，称为**液体接界电势**。液体接界电势是由于离子的扩展速率不同形成的，它的大小不超过0.03V。



若$c_1 > c_2$，离子向右扩散，若$v_+ > v_-$，正离子在右边将多一些，从而在界面产生电势差。

对单液电池，无液体接界电势，双液电池可用盐桥将液体接界电势消除到可略去不计的程度，因此电池电动势实际上是两极电极电势的代数和，即

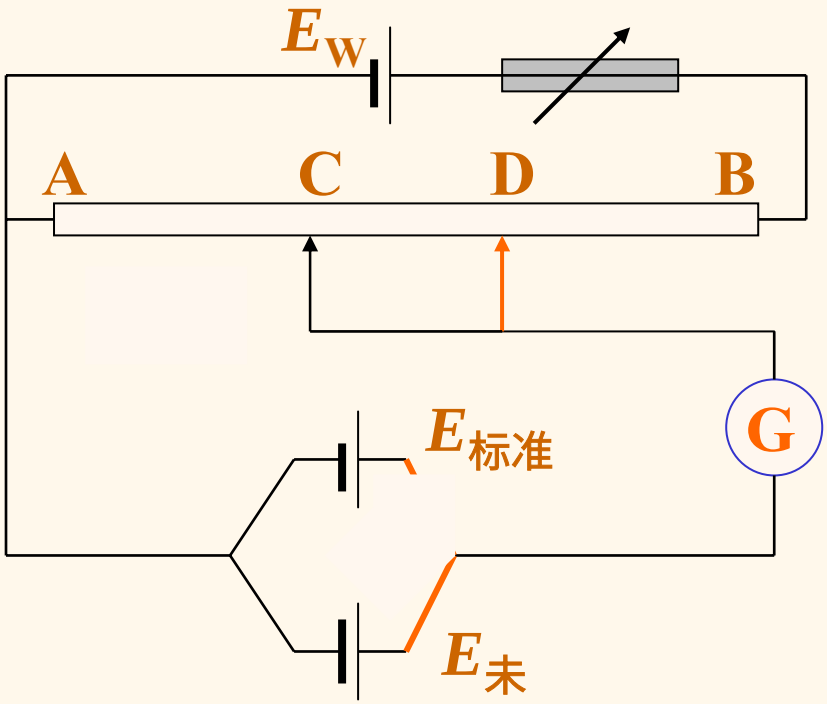
$$E = \phi_+ + \phi_- + \phi(\text{接触}) \qquad (6\text{-}3\text{-}10)$$

5.电池电动势的测定

电池电动势是当通过电池的电流为零时两极间的电势差，因此测定时采用对消法。其线路如图所示：

5.电池电动势的测定

电池电动势是当通过电池的电流为零时两极间的电势差，因此测定时采用对消法。其线路如图所示：



用下面的关系式可得电池的电动势。

$$\frac{AC}{AD}=\frac{E_{标准}}{E_{未知}}$$

6.韦斯顿标准电池

在实验室测定电动势时，常用韦斯顿标准电池。它的正极是 Hg +$HgSO_4$，负极是含Cd12.5%的Cd-Hg齐。并浸于$HgSO_4$晶体的饱和溶液中。如图所示。

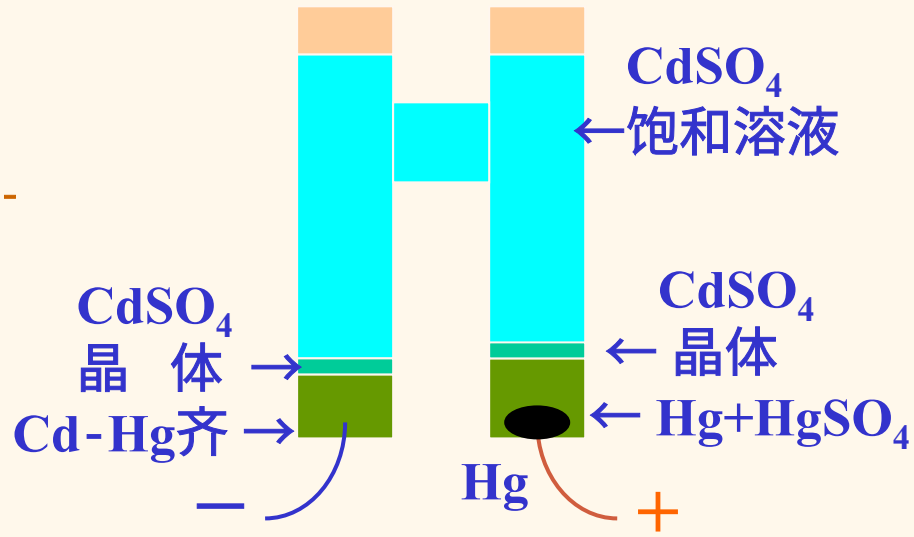
电极反应和电池反应如下：

正极：

$$HgSO_4(s) + 2e \rightarrow 2Hg(l) + SO_4^{2-}$$

负极：

$$Cd(Hg齐) + SO_4^{2-} - 2e \rightarrow CdSO_4(s)$$



韦斯顿标准电池示意图

电池反应：

$$Cd(Hg齐) + HgSO_4(s) \rightarrow 2Hg(l) + CdSO_4(s)$$

$$E = E^{O} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{Cd}}$$

韦斯顿标准电池是一可逆的电池，其电动势稳定，且温度系数很小。电动势与温度的关系为：

$$E\,/\mathrm{V} = 1.01845 - 4.05\times\mathbf{10}^{-5}(t\,/\,°\mathrm{C}-20) - 9.5\times\mathbf{10}^{-7}(t\,/\,°\mathrm{C}-20)^2$$

利用相图可说明这一问题。

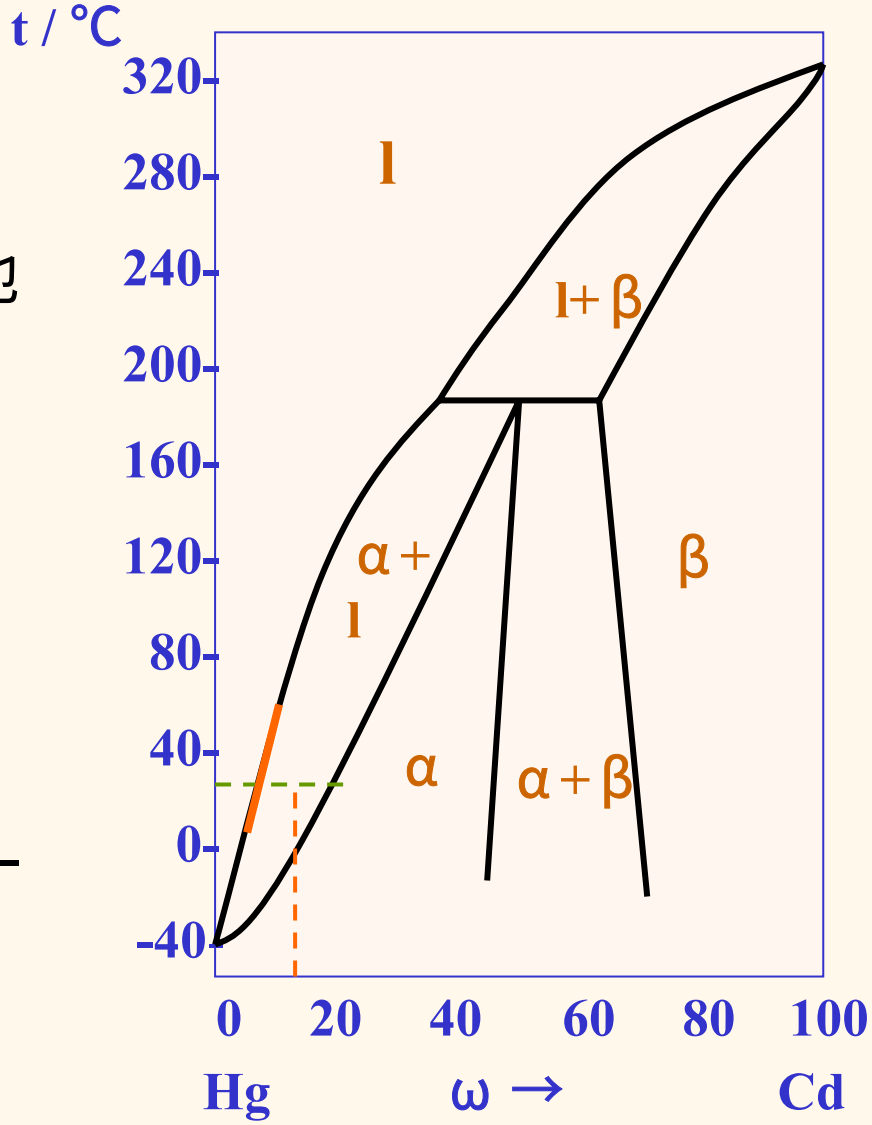
$$E/\mathrm{V} = 1.01845 - 4.05\times10^{-5}(t/°\mathrm{C}-20) - 9.5\times10^{-7}(t/°\mathrm{C}-20)^2$$

利用相图可说明这一问题。

在韦斯顿电池中，Cd的浓度为Cd 12.5%的Cd-Hg齐。而电池电动势只与Cd在Cd-Hg齐中的活度有关：

$$E = E^{\mathrm{O}} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{\mathrm{Cd}}}$$

当温度一定时，Cd的活度一定。 且随温度变化很小。



§6—4 电极电势

1.电极电势的定义

电池电动势可以由实验测定，但单个电极电势尚不能直接由实验测定。为了确定单个电极的电极电势可选定某个电极作为标准，国际上通常以标准氢电极作为标准，并规定在任何温度下，**标准氢电极的电极电势为零**。将待测电极作为正极，标准氢电极作为负极，组成电池

标准氢电极 ‖ 待测电极

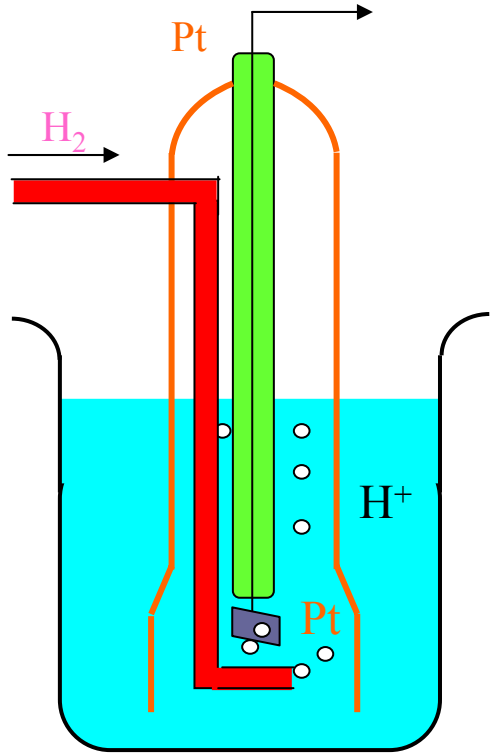
该电池的电池电动势即为待测电极的电极电势。标准氢电极如图所示，将镀铂黑的铂片插入含H^+，且活度的溶液中，用压力为100kPa的氢气不断冲击铂片，同时溶液也被氢气饱和。铂片镀铂黑的目的是增加铂片的表面积，有利于吸附氢气。氢电极可表示为 $Pt\,|\,H_2(g, p^{\ominus})\,|\,H^+(a=1)$。

电极反应为：

$$2H^+(a=1) + 2e \rightarrow H_2(g, p^{\ominus})$$

将铜电极与标准氢电极组成电池

$$Pt\,|H^+(g, p^{\ominus})\,|\,H^+(\alpha(H^+)=1)\,\|\,Cu^{2+}|Cu$$



该电池电动势即为铜电极的电极电势。

上述电池的电极反应和电池反应为

负极反应： $H_2 - 2e \rightarrow 2H^+$

正极反应： $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

电池反应： $H_2 + Cu^{2+} \rightarrow 2H^+ + Cu$

根据能斯特方程，该电池的电池电动势为

$$E = E^{O} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{H^+}^{2}\,a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}}\,(p_{H_2}/p^{O})}$$

因 $p(H_2) = 100kPa$，所以 $$E = E^{O} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}}}$$

根据规定，$E = E$（$Cu^{2+}|Cu$），即

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^{O}{}_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}}}$$

$E^{\ominus}(Cu^{2+}|Cu)$ 称为标准电极电势。按电极电势的规定，待测电极位于电池的右边，进行还原反应，其电极反应

氧化态＋Ze → 还原态

其电极电势为

$$E = E^{O} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\text{还原态}}}{a_{\text{氧化态}}} \qquad (6\text{-}4\text{-}1)$$

上式称为**电极能斯特方程**。由式（6-4-1）计算的电极电势是发生还原反应的电极电势，故称为还原电极电势。当参加电极反应的各组分都处于标准态时，其电极电势称为**标准电极电势**。

表6-4-1列出了25℃时水溶液中一些电极的标准电极电势，并列出了相应的电极反应。

2.电池电动势的计算

计算电池电动势有两种方法，即从电极电势来计算或按电池反应直接用能斯特方程来计算。

1）从电极电势来计算

首先按式（6-4-1）分别计算两极的电极电势，而电池的负极是发生氧化反应，故电池电动势为

$$E = E_{+} - E_{-} \qquad (6\text{-}4\text{-}2)$$

2）用能斯特方程计算

按能斯特方程计算时，首先写出电极反应和电池反应，从表6-4-1查出标准电极电势，并按下式计算标准电池电动势：

$$E^{\ominus} = E_{+}^{\ominus} - E_{-}^{\ominus} \qquad (6-4-3)$$

根据电池反应，求出指定状态下的活度商J_a，即可按能斯特方程式计算电池电动势E。

例6-8 计算25℃时下列电池的电池电动势。

$$Zn \mid ZnSO_4\left(\begin{matrix} b = 0.001\ mol.kg^{-1} \\ \gamma_{\pm} = 0.734 \end{matrix}\right) \parallel CuSO_4\left(\begin{matrix} b = 1.0\ mol.kg^{-1} \\ \gamma_{\pm} = 0.047 \end{matrix}\right) \mid Cu$$

解：先计算电极电势，电极反应为

正极反应： $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

负极反应： $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$

根据式（6—4—1）正、负极的电极电势为

$$E_+ = E_{Cu^{2+}/Cu} = E^{O}{}_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$E_- = E_{Zn^{2+}/Zn} = E^{O}{}_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zu}}{a_{Zn^{2+}}}$$

查表得$E^{\ominus}$（Cu^{2+}/Cu）$= 0.340V$， $E^{\ominus}$ (Zn^{2+}/Zn）$= -0.763V$，

作近似 $\gamma \approx \gamma_{\pm}$，于是有

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34\text{V} - \frac{0.05916\text{V}}{2}\lg\frac{1}{0.0471\times 1} = 0.307\text{V}$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763\text{V} - \frac{0.05916\text{V}}{2}\lg\frac{1}{0.734\times 0.001} = -0.8557\text{V}$$

$$E = E_{+} - E_{-} = (0.307 + 0.8557)\ \text{V} = 1.1564\ \text{V}$$

计算负极的电极电势时要注意，负极实际发生的氧化反应，但在计算时用的是还原电极电势。

例6－9 计算25℃时下列电池的电池电动势：

$$Pt \mid H_2(g,100kPa) \mid HCl\left(\begin{matrix} b = 0.1\ mol.kg^{-1} \\ \gamma_{\pm} = 0.796 \end{matrix}\right) \mid Cl_2(g,100kPa) \mid Pt$$

解：用能斯特方程计算时，先写出电极反应和电池反应。该电池的电极反应和电池反应如下：

正极反应： $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$

负极反应： $H_2 - 2e^- \rightarrow 2H^+$

电池反应： $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

查表6－4－1得$E^{\ominus}$（Cl^-/Cl_2）= 1.3580V，

$E^{\ominus} = E^{\ominus}(Cl^-/Cl_2) - E^{\ominus}(H^+/H_2) = 1.3580V$，因$H_2$和$Cl_2$都处于标准态，所以

$$E = E^{O} - \frac{RT}{2F}\ln a_{HCl}^2 = E^{O} - 0.05916\lg a_{\pm}^2$$

$$= (1.3580 - 2 \times 0.05916\lg 0.1 \times 0.796)\ V = 1.480V$$

3.电极的分类

1）第一类电极

将金属插入含有该金属离子的溶液中，或吸附了某气体的惰性金属插入含有该元素离子的溶液中构成的电极是第一类电极，

如：铜电极　$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

银电极　$Ag^+ + e = Ag$

氢电极　$2H_2O + 2e^- = H_2(g) + 2OH^-$（碱性溶液）

氧电极　$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

卤素电极　$Br_2(l) + 2e^- = 2Br^-$

等都是第一类电极。在气体电极中，因气体不导电，故要用惰性金属（如铂）作为传递电荷的物质。

2）第二类电极

第二类电极包括金属－难溶盐电极和金属－难溶氧化物电极。

将金属的表面覆盖一层该金属的难溶盐，插入含有该难溶盐负离子的溶液中就构成了金属－难溶盐电极。

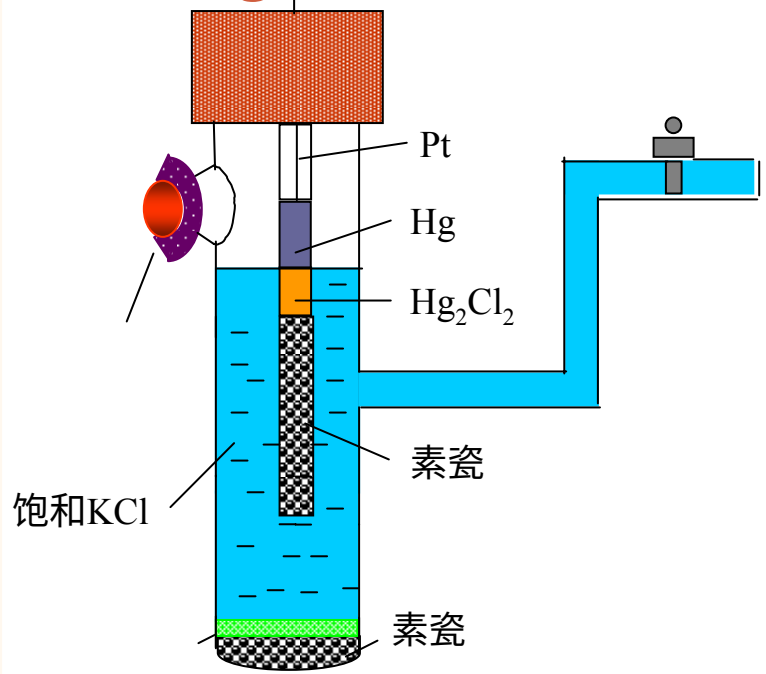
如：银－氯化银电极　　$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$

甘汞电极　　$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$

甘汞电极的构造如图6－12所示。

底部装入少量汞，上面加入用Hg_2Cl_2和KCl溶液制成的糊状物，再倒入KCl溶液，用铂丝作导线，装入玻璃导管中即成。甘汞电极制作比较简单，

且电极电势稳定，使用方便，故常用作参比电极。



甘汞电极反应

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$$

电极电势为：

$$E_{Cl^-/Hg_2Cl_2/Hg} = E^{O}_{Cl^-/Hg_2Cl_2/Hg} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{Hg}a^2_{Cl^-}}{a_{Hg_2Cl_2}}$$

因 $\alpha(Hg) = 1$，$\alpha(Hg_2Cl_2) = 1$，所以

$$E_{Cl^-/Hg_2Cl_2/Hg} = E^{O}_{Cl^-/Hg_2Cl_2/Hg} - 0.05916\lg a_{Cl^-}$$

表6-4-2 不同浓度KCl溶液的甘汞电极的电极电势

KCl溶液浓度	E_t / V	$E_{25°C}$ / V
0.1 mol.dm^{-3}	0.3335－7×10^{-5}（t/°C－25°C）	0.3335
1.0mol.dm^{-3}	0.2799－2.4×10^{-4}（t/°C－25°C）	0.2799
饱和	0.3335－0.2410×10^{-4}（t/°C－25°C）	0.2410

将金属的表面覆盖一层该金属的难溶氧化物，并插入含有H^+或OH^-的溶液中，就构成了金属－难溶氧化物电极。

例如锑－三氧化二锑电极

在酸性环境中 $H^+ \mid Sb_2O_3$（S） $\mid Sb$

$$Sb_2O_3 + 6e^- + 6H^+ \rightarrow 2Sb + 3H_2O$$

$$E_{H^+/Sb_2O_3/Sb} = E^{O}_{H^+/Sb_2O_3/Sb} - 0.05916 \lg a^{-1}_{H^+}$$

在碱性环境中 $OH^- \mid Sb_2O_3$（S） $\mid Sb$

$$Sb_2O_3 + 6e^- + 3H_2O \rightarrow 2Sb + 6OH^-$$

$$E_{OH^-/Sb_2O_3/Sb} = E^{O}_{OH^-/Sb_2O_3/Sb} - 0.05916 \lg a_{OH^-}$$

两标准电极电势之差与水的离子积有关。由锑－三氧化二锑电极的电极电势表达式可以看出，其电极电势与H^+或OH^-的浓度有关，故可用于测定溶液的pH。

3）第三类电极

第三类电极是氧化－还原电极，在这类电极的溶液中，某些物质的氧化态被还原或还原态被氧化共存于同一溶液，而电极物质只起传递电荷的作用。例如：

含有Fe^{3+}和 Fe^{2+}的溶液中：电极 Fe^{3+}，Fe^{2+} | Pt

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

含有Sn^{4+}和Sn^{2+}的溶液中： 电极 Sn^{4+}，Sn^{2+} | Pt

$$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$$

它们是氧化－还原电极。此外常用于测定pH的醌－氢醌电极也是氧化还原电极，它是醌 $C_6H_4O_2$ 和氢醌 $C_6H_4(OH)_2$ 的等分子混合物构成，其电极反应为

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow C_6H_4(OH)_2$$

因醌和氢醌在水中的溶解度很小，可以近似认为二者浓度相等。

因此醌一氢醌电极的电极电势为

$$E_{Q/H_2Q} = E^{O}_{Q/H_2Q} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a^2(H^+)}$$

25℃时：

$$E_{Q/H_2Q} = E^{O}_{Q/H_2Q} - 0.05916\lg\frac{1}{a(H^+)}$$

$$E_{Q/H_2Q} = E^{O}_{Q/H_2Q} - 0.05916\,\mathrm{pH}$$

醌一氢醌电极不能用于碱性溶液，当pH > 8.5时，由于氢醌大量离解，浓度相等的假定不能成立。

4）应用

（1）求化学反应的标准平衡常数和难溶盐的溶度积

计算化学反应标准平衡常数的关键是布置电池，且所布置电池的电池反应就是所求标准平衡常数的反应，只要把电池布置好后，即可计算其标准平衡常数。

例6-10 利用表6-4-1的数据计算下列反应在25℃的标准平衡常数。

$$2Hg + 2Fe^{3+} \rightarrow Hg_2^{2+} + Fe^{2+}$$

解：设计电池 $Hg \mid Hg_2^{2+} \parallel Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt$

正极反应： $2Fe^{3+} + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+}$

负极反应： $2Hg - 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$

电池反应： $2Hg + 2Fe^{3+} \rightarrow Hg_2^{2+} + 2Fe^{2+}$

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - E^{\ominus}(Hg_2^{2+}/Hg) = \frac{RT}{2F}\ln K^{\ominus}$$

查表得 $E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.770V$， $E^{\ominus}(Hg_2^{2+}/Hg) = 0.7959V$

$$\frac{0 \cdot 05916}{2}\lg K^{\circ} = 0.770 - 0.7959$$

$$K^{\ominus} = 0.133$$

例6-11 利用表6-4-1的数据计算25℃时 AgCl的溶度积K_{SP}。

解：反应： $Ag + AgCl \rightarrow Ag^{+} + Cl^{-} + Ag$

还原反应： $AgCl + e^{-} \rightarrow Ag + Cl^{-}$ 正极

氧化反应： $Ag - e^{-} \rightarrow Ag^{+}$ 负极

设计电池 $Ag \mid Ag^{+} \parallel Cl^{-} \mid AgCl(s) \mid Ag$

该电池的电池反应： $AgCl \rightarrow Ag^{+} + Cl^{-}$

$$\frac{RT}{F}\ln K_{SP} = E^{O} = E^{O}(Cl^{-}/AgCl/Ag) - E^{O}(Ag^{+}/Ag)$$

由表6－4－1查得 $E^{\ominus}(Cl^{-}/AgCl/Ag) = 0.2221V$,

$$E^{\ominus}(Ag^{+}/Ag) = 0.7994V.$$

$$0.05916\lg K_{sp} = 0.2221 - 0.7994$$

$$K_{sp} = 1.75 \times 10^{-10}$$

（2）求电解质的平均活度系数

根据能斯特方程，电池电动势与参加反应的各物质的活度有关，因此测定电池电动势可计算活度和活度系数。

例6－12 测得下列电池在25℃时的电池电动势$E = 0.4119$V，求该溶液中HCl的平均活度系数。

已知25℃时，$E^{\ominus}(Cl^{-}/Hg_2Cl_2/Hg) = 0.2683$V。

Pt | H_2 (g,100kPa)| HCl(b = 0.07503mol.kg^{-1})|Hg_2Cl_2|Hg

解：题给电池的电极反应和电池反应为

负极反应： $1/2H_2$（g,100kPa）$-e^- \rightarrow H^+$

正极反应： $1/2Hg_2Cl_2 + e^- \rightarrow Hg + Cl^-$

电池反应： $1/2Hg_2Cl_2 + 1/2H_2(100kPa) \rightarrow Hg + H^+ + Cl^-$

$$E = E^{O} - \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} a_{Cl^-}$$

$$E = E^{\mathrm{O}} - \frac{RT}{F}\ln a_{\mathrm{H}^+} a_{\mathrm{Cl}^-}$$

因 $a_{\pm}^2 = a_+ a_-$

$$E = E^{\ominus} - 0.05916\lg(\gamma_{\pm} b_{\pm}/b^{\ominus})^2$$

$E^{\ominus} = E^{\ominus}(\mathrm{Cl}^-/\mathrm{Hg_2Cl_2}/\mathrm{Hg}) - 0 = 0.2683\mathrm{V}$，所以有

$$0.4119 = 0.2683 - 0.05916\lg(\gamma_{\pm} \times 0.07503)^2$$

解得 $\gamma_{\pm} = 0.82$

（3）求溶液的pH

若电池电动势与H^+或OH^-的活度有关，则可由测定电池电动势来计算溶液的pH。

例6-13 电池Pt丨H_2(g，$p^{\ominus}$)丨某溶液‖饱和KCl丨Hg_2Cl_2丨Hg，

当溶液为pH= 6.86 的缓冲溶液时，25℃时测得E_1 =0.7409V，

某溶液为待测pH溶液，测得E_2 = 0.6097V。求待测溶液的pH。

解：$E = E_+ - E^{\ominus}_{H^+/H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} = -0.05916\,\mathrm{pH}$

$E = E_+ + 0.05916\mathrm{pH}$

$E_1 = E_+ + 0.05916 \times 6.86$ （1）

$E_2 = E_+ + 0.05916\mathrm{pH}$ （2）

二式相减得 pH = 4.64

§6—5浓差电池和液体接界电势

1.浓差电池

浓差电池的电极反应是某种物质的浓度变化，可以是电极物质的浓度变化，也可以是电解质溶液浓度的变化。例如

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{H_2}(p_1) \mid \mathrm{HCl(aq)} \mid \mathrm{H_2}(p_2) \mid \mathrm{Pt}$$

该电池的电极反应和电池反应为

正极反应： $2\mathrm{H^+} + 2\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{H_2}\ (p_2)$

负极反应： $\mathrm{H_2}\ (p_1) - 2\mathrm{e^-} \rightarrow 2\mathrm{H^+}$

电池反应： $\mathrm{H_2}\ (p_1) \rightarrow \mathrm{H_2}\ (p_2)$

是一非体积功不为零的p，V，T 单纯变化。 因正负极相同，故 $E^{\ominus} = 0$，所以

$$E = -\frac{RT}{2F}\ln\frac{p_2}{p_1}$$

若 $p_1 > p_2$，则$E > 0$。

上述电池的电池反应是电极物质的浓度发生了变化属于电极浓差电池。又如电池：

$$Ag\,|AgNO_3\ (b_1)\ \|\ AgNO_3\ (b_2)\ |\ Ag$$

该电池的电极反应和电池反应为

正极反应： $Ag^+\ (\alpha_{+,2}) + e^- \rightarrow Ag$

负极反应： $Ag - e^- \rightarrow Ag^+\ (\alpha_{+,1})$

电池反应： $Ag^+\ (\alpha_{+,2}) \rightarrow Ag\ (\alpha_{+,1})$

电池电动势为

$$E = -\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{+,1}}{a_{+,2}}$$

若 $\alpha_{+,2} > \alpha_{+,1}$，则$E > 0$。上述电池的电池反应是电解质溶液的浓度发生了变化，属于电解质浓差电池。

2.液体接界电势

两液体相接，在交界处由于正、负离子扩散速率不同形成电势差，称为**液体接界电势**。例如下面的电池：

$$\mathbf{Pt\,|\,H_2\,(\mathit{p})\,|\,HCl\,(\mathit{b_1})\,|HCl\,(\mathit{b_2})\,|\,H_2\,(\mathit{p})\,|\,Pt}$$

电池中的电解质由两种浓度不同的HCl溶液相接，若$b_1 > b_2$，H^+和Cl^-都由高浓度向低浓度扩散，因H^+扩散速率比Cl^-扩散速率大，在两溶液界面的右边有过剩的正电荷，左边则有过剩的负电荷，从而在界面处形成电势差，此电势差将阻止H^+从左边进入右边，当达平衡时，电势差不再改变，这种两液体界面处的电势差称为液体接界电势。

设正、负离子的迁移数分别为t_+和t_-，当$1F$的电量通过电池时，将有t_+mol H^+从左边溶液进入右边溶液，同时有t_- mol Cl^-从右边溶液进入左边溶液，即

$$-\ Pt|H_2\ (p)\ |HCl\ (b_1)\ \vdots\ HCl\ (b_2)\ |H_2\ (p)\ |Pt\ +$$

$$H^+ \rightleftarrows Cl^-$$

$$t_+\text{mol } H^+\ (\alpha_{+,1}) \rightarrow t_+\text{mol } H^+\ (\alpha_{+,2})$$

$$t_-\text{mol } Cl^-\ (\alpha_{-,2}) \rightarrow t_-\text{mol } Cl^-\ (\alpha_{-,1})$$

离子迁移的吉布斯函数变化为

$$\Delta G = t_+ RT \ln \frac{a_{+,2}}{a_{+,1}} + t_- RT \ln \frac{a_{-,1}}{a_{-,2}}$$

若 $\alpha_{+,1} \approx \alpha_{-,1} \approx \alpha_{\pm,1}$，$\alpha_{+,2} \approx \alpha_{-,2} \approx \alpha_{\pm,2}$，则有

$$\Delta G = (t_+ - t_-) RT \ln \frac{a_{\pm,2}}{a_{\pm,1}}$$

由 $\Delta_r G_m = -\ zFE$，可得液体接界电势

$$E_l = -(t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm,2}}{a_{\pm,1}}$$

由上式可以看出，当$t_+ = t_-$时，$E_l = 0$。通常在两液体之间用“盐桥”联接。一般用饱和KCl 溶液或NH_4NO_3溶液 。降低液体接界电势

例6－14 计算下列浓差电池的电动势

$$Ag\,|AgNO_3(\begin{matrix} b_1=0.01mol.kg^{-1} \\ \gamma_\pm = 0.902 \end{matrix})\,|\,AgNO_3(\begin{matrix} b_2=0.50mol.kg^{-1} \\ \gamma_\pm = 0.526 \end{matrix})|Ag$$

解：该电池的电极反应和电池反应为

正极反应： $Ag^+(b_2) + e^- \rightarrow Ag$

负极反应： $Ag - e^- \rightarrow Ag^+(b_1)$

电池反应： $Ag^+(b_2) \rightarrow Ag^+(b_1)$

设 $\gamma_\pm \approx \gamma_+$，则电池电动势为

$$E = -\frac{RT}{F}\ln\frac{\alpha_{+,1}}{\alpha_{+,2}} = -0\cdot05916\lg\frac{0\cdot01\times0\cdot902}{0\cdot50\times0\cdot526} = 0.027V$$

§6－6 不可逆电极过程

1.分解电压

以水的分解为例来说明分解电压的概念。如图所示，在H_2SO_4溶液中（加入H_2SO_4的目的是增加溶液的导电能力）插入两个铂电极，一极与外电源的负极相联，另一极通过电流计与外电源的正极相联，V为伏特计，用以测定电解过程中电流与电压的关系，

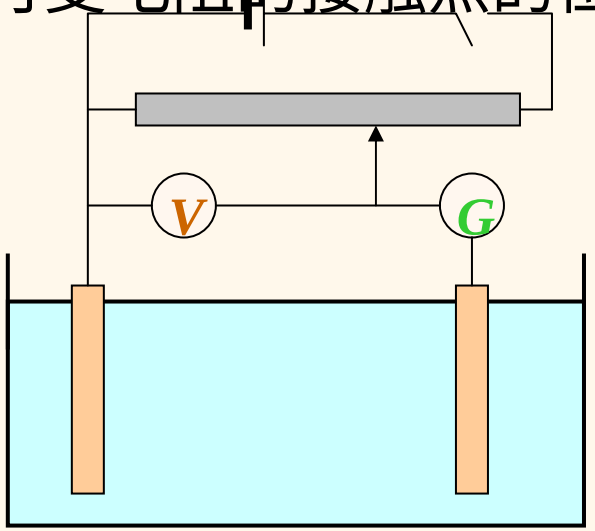
移动可变电阻的接触点的位置可以改变两极间的电压

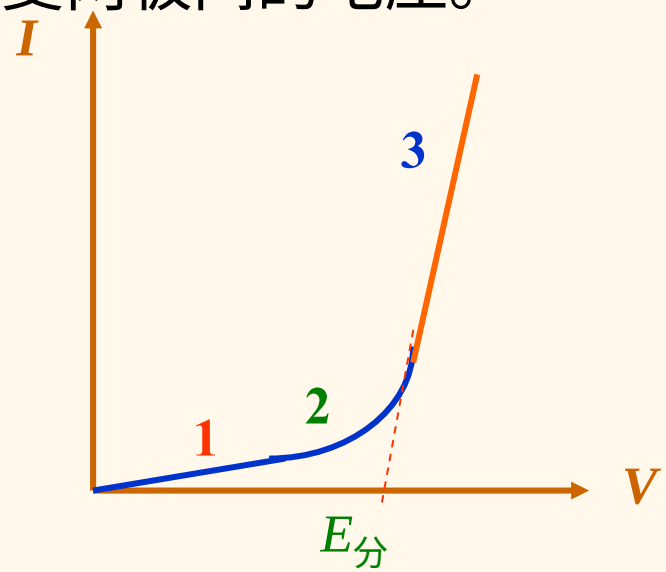
§6－6 不可逆电极过程

1.分解电压

以水的分解为例来说明分解电压的概念。如图所示，在H_2SO_4溶液中（加入H_2SO_4的目的是增加溶液的导电能力）插入两个铂电极，一极与外电源的负极相联，另一极通过电流计与外电源的正极相联，V为伏特计，用以测定电解过程中电流与电压的关系，

移动可变电阻的接触点的位置可以改变两极间的电压。





当电解池两极加上一定电压后，H^+就要到阴极去放电，变成氢原子，然后两个氢原子再结合成氢分子，并吸附在电极上；与此同时OH^-也要到阳极上去放电，生成氧原子和水，两个氧原子再结合成氧分子，并吸附在电极上，从而构成了下面的电池

Pt | H_2（g）| H_2SO_4（aq）|O_2（g）| Pt:

此电池的电极反应和电池反应为

负极反应： H_2（g）$-2e^- \rightarrow 2H^+$

正极反应： $1/2O_2$（g）$+2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

电池反应： H_2（g）$+1/2O_2$（g）$\rightarrow H_2O$

此电池的电动势为

$$E = E^{\mathrm{O}} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{\mathrm{H_2O}}}{(p_{\mathrm{H_2}}/p^{\mathrm{O}})(p_{\mathrm{O_2}}/p^{\mathrm{O}})^{1/2}}$$

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(H^+, H_2O/O_2) - E^{\ominus}(H^+/H_2)$$

若 $p(H_2) = p^{\ominus}$， $p(O_2) = p^{\ominus}$ ， $E^{\ominus}(H^+, H_2O|O_2) = 1.229V$

$$E = E^{\ominus} = 1.229V$$

当外加电压等于该电池电动势时电解才能进行，因此在可逆的条件下，只要外加电压比1.229V大一个无限小量，水的分解即可进行，这个电压称为水的理论分解电压。实际上要使水分解反应持续不断进行，外加电压必需在1.7V左右。

表6－6－1酸和碱水溶液中水分解电压

酸	*E*/V	碱	*E*/V
H_2SO_4	1.67	NaOH	1.69
HNO_3	1.69	NH_4OH	1.74
H_3PO_4	1.71	KOH	1.67

由表列数据可以看出，在实际电解过程中，无论在酸或碱的水溶液中水的分解电压都在1.7V左右。

2.极化作用与超电势

1）极化作用

实际分解电压高于理论分解电压，产生这一现象的原因是：

- 导线、接触点以及电解质溶液都有一定的电阻；
- 实际电解时，电极过程是不可逆的，使电极电势偏离平衡电极电势。

由于电极过程不可逆而使电极电势偏离平衡电极电势的现象称为**极化**。实际电极电势与平衡电极电势之差称为**超电势**。极化的结果使阳极电势更正，阴极电势更负。为了使超电势为正值，

规定阳极超电势 $\eta_{阳}$和阴极超电势 $\eta_{阴}$分别为

$$\eta_{阳}=E_{实}-E_{平} \qquad \eta_{阴}=E_{平}-E_{实} \qquad (6\text{-}6\text{-}1)$$

因此实际分解电压为

$$E_{实}=E_{理论}+\eta_{阳}+\eta_{阴}+IR \qquad (6\text{-}6\text{-}2)$$

2）极化产生的原因

极化产生的原因主要有两个。

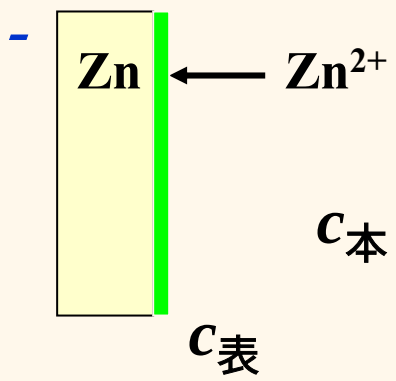
（1）浓差极化

由于电极附近浓度与溶液内部体相浓度不一致而产生的极化称为浓差极化，由此产生的超电势称为浓差超电势。

溶液中电极附近的离子首先到电极上去放电，若溶液内部的离子来不及扩散到电极附近，将造成电极附近浓度底于溶液内部体相浓度，使电极电势偏离平衡电极电势。以锌电极为例：

阴极反应： $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.05916}{2}\lg\frac{1}{a(Zn^{2+})}$$



由于$c_{表} < c_{本}$，所以实际的电极电势会降低。

$$\eta_{阴} = E_{平} - E_{实} > 0$$

（2）电化学极化

电极过程常分为若干步进行，若其中某一步速率很慢，则将阻碍整个电极反应的进行，并导致正电荷在阳极的积聚和负电荷在阴极的积聚，从而使阳极点势更正，阴极电势更负。这种由于电化学反应本身迟缓引起的极化称为电化学极化，由此产生的超电似称为活化超电势。

此外，由于电极表面常会形成氧化膜或其它膜层，电阻增大，
必须有一部分电压用以克服由此产生的电位降IR，也会使外加电压增大。

从上面的讨论可以看出，无论电解池还是原电池，极化的结果都是阳极电势更正，阴极电势更负。如图6－15所示。

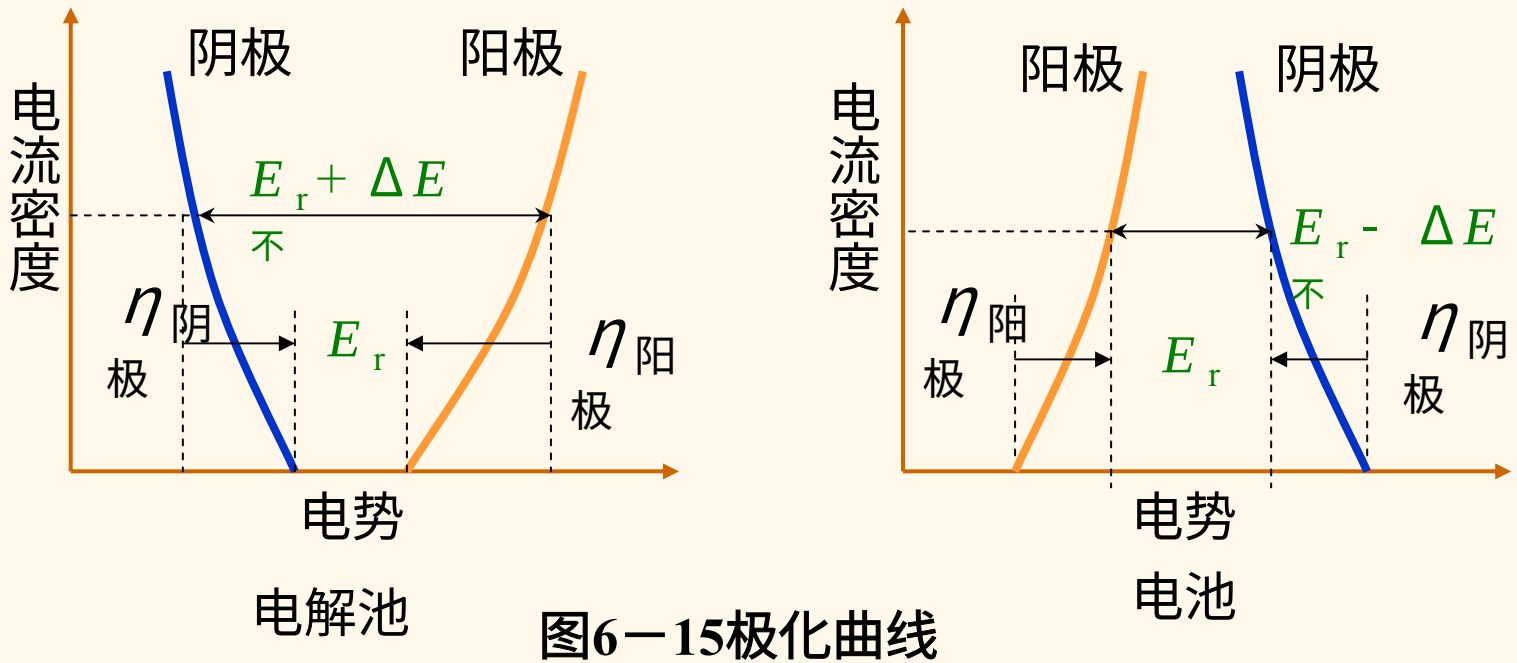


图6－15极化曲线

3） Tafel公式

1905年Tafel提出了一个经验公式，表示氢的超电势与电流密度的关系，称为Tafel公式，

$$\eta = a + b \lg i$$

a、b为经验常数，与电极的性质，溶液等因素有关，I为电流密度。

2.电极过程动力学

1）电极反应的机理

电极反应发生在电极与溶液的界面处，所以电极反应与多相反应一样，是一个连续过程，通常包括以下步骤：

（1）离子或其它物质从溶液体相向电极表面迁移（液相传质）；

（2）离子吸附在电极表面；

（3）离子放电（得到或失去电子）生成产物；

（4）产物自电极表面解吸；

（5）产物自电极表面液层向溶液体相迁移。

（6）反应物或产物在电极表面附近发生化学反应；

（7）产物形成新相（气泡、沉淀等）以及金属离子放电后迁移到晶格点阵上成为稳定态等。

上述各步中最慢的一步决定整个反应的速度。了解电极反应的机理，有利于电极反应的控制。

2）电极反应的速率

电极反应涉及到电子的转移，因此电极反应速率可以用电流密度来表示（$A.m^{-2}$或$A.cm^{-2}$）来表示。一般电极反应可表示为

氧化态＋Ze^- == 还原态

c_O　　c_R

c_O和c_R分别为 氧化态和还原态的浓度。根据法拉第定律，电极上发生电极反应的物质的量为

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{It}{zF} \qquad (6\text{-}6\text{-}3)$$

若用 dn/dt 来表示反应速率，则

$$\frac{dn}{dt} = \frac{I}{zF}$$

即

$$I = zF\frac{dn}{dt} \qquad (6\text{-}6\text{-}4)$$

电流密度为

$$i = \frac{I}{A} = \frac{zF}{A}\frac{dn}{dt} \qquad (6\text{-}6\text{-}5)$$

若按一级反应处理，对于正反应（还原反应）有

$$i_{\mathrm{c}} = \frac{zF}{A}k_1 c_0 = \frac{zF}{A}k_{1,0}c_0 \exp(-\frac{E_1}{RT}) \qquad (6\text{-}6\text{-}6)$$

$\boldsymbol{i_{\mathrm{c}}}$ 称阴极电流密度，k_1，$k_{1,0}$，E_1分别为正反应的速率常数、指前因子和活化能。同理可得阳极电流密度为

$$i_{\mathrm{a}} = \frac{zF}{A}k_2 c_0 = \frac{zF}{A}k_{2,0}c_{\mathrm{R}} \exp(-\frac{E_2}{RT}) \qquad (6\text{-}6\text{-}7)$$

$\boldsymbol{i_{\mathrm{a}}}$ 称阳极电流密度，k_2，$k_{2,0}$，E_2分别为逆反应的速率常数、指前因子和活化能。

3）电极电势与电极反应速率

电极反应速率除了与温度、压力、介质等条件有关外，更与电极电势有关。计算表明，电极电势改变0.6V，电极反应速率改变10^5倍，对于一个活化能为40kJ.mol^{-1}的反应来说，温度升高800K才能达到相同的效果。 由此可见电极电势对电极反应速率的影响。由于电极反应中有带电粒子参加，其能量与电极电势有关。若电极电势为ϕ，且ϕ为正值，则将使得到电子的反应难于进行，而使失去电子的反应易于进行，即增加了还原反应的活化能，降低了氧化反应的活化能。

当电极电势为ϕ时，电极反应的吉布斯函数变化为$-\Delta G = ZF\phi$，这个能量的一部分将起到增加还原反应活化能的作用，设这部分能量占总能量的分数为α，而另一部分则将起到降低氧化反应活化能的作用，设这部分能量占总能量的分数为β。因此还原反应和氧化反应的活化能分别为

$$E_1' = E_1 + \alpha ZF\phi \qquad E_2' = E_2 - \beta ZF\phi \qquad (6\text{-}6\text{-}8)$$

式中 α和 β称为迁越系数，其值大都接近 0.5，且 $\alpha+\beta=1$。

表6－6－1 迁越系数的实验值

电极	电极反应	α	电极	电极反应	α
Pt	$Fe^{3+}+e^{-}\rightarrow Fe^{2+}$	0.58	Hg	$2H^{+}+2e^{-}\rightarrow H_2$	0.50
Pt	$Ce^{4+}+e^{-}\rightarrow Ce^{3+}$	0.75	Ni	$2H^{+}+2e^{-}\rightarrow H_2$	0.58
Hg	$Ti^{4+}+e^{-}\rightarrow Ti^{3+}$	0.42	Ag	$Ag^{+}+e^{-}\rightarrow Ag$	0.55

因此当电极电势为 ϕ时阴极电流密度和阳极电流密度分别为

$$i_c = \frac{zF}{A}k_1 c_O = \frac{zF}{A}k_{1,0}c_0 \exp\left(-\frac{E_1+\alpha zF\phi}{RT}\right) \qquad (6\text{-}6\text{-}9)$$

$$i_a = \frac{zF}{A}k_2 c_O = \frac{zF}{A}k_{2,0}c_R \exp\left(-\frac{E_2-\beta zF\phi}{RT}\right) \qquad (6\text{-}6\text{-}10)$$

当电极达平衡时，$\boldsymbol{i_c = i_a = i_0}$，$\boldsymbol{i_0}$称为交换电流密度。平衡时的电极电势用 ϕ_e表示，则有

$$i_0 = \frac{zF}{A} k_{1,0} c_0 \exp[-\frac{E_1 + \alpha zF\phi_e}{RT}]$$

$$= \frac{zF}{A} k_{2,0} c_R \exp[-\frac{E_2 - \beta zF\phi_e}{RT}]$$

$$i_0 = k_1' c_o \exp[-\frac{\alpha zF\phi_e}{RT}] = k_2' c_R \exp[\frac{\beta zF\phi_e}{RT}] \qquad (6\text{-}6\text{-}11)$$

式中： $k_1' = \frac{zF}{A}\exp[-E_1/RT]$ $\quad k_2' = \frac{zF}{A}\exp[-E_2/RT]$

$$\phi_e = \frac{RT}{zF}\ln\frac{k_1'}{k_2'} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{c_o}{c_R} \qquad (6\text{-}6\text{-}12)$$

式（6 -6- 12）就是能斯特方程（严格地说应用活度代替浓度），当电极发生极化时，其极化电极电势为 ϕ，对阴极来说，

$\phi_C = \phi_e - \eta$,代入式（6 -6- 9）得

$$i_c = \frac{zF}{A} k_{1,0} c_0 \exp[-\frac{E_1 + \alpha zF(\phi_e - \eta)}{RT}] = i_0 \exp[\frac{\alpha zF\eta}{RT}]$$

对于阳极有 $\phi_a = \phi_e + \eta$，代入式（6 -6- 9）得

$$i_a = \frac{zF}{A} k_{2,0} c_R \exp[-\frac{E_2 - \beta zF(\phi_e + \cdot\eta)}{RT}] = i_0 \exp[\frac{-\beta zF\eta}{RT}]$$

所以电极上的净电流密度为

$$i = i_c - i_a = i_0\{\exp[\alpha zF\eta / RT] - \exp[-\beta zF\eta / RT]\}$$

上式称为Butler－Volmer方程，是电极过程动力学的基本方程。

当阴极极化很大时，

$$i \approx i_c = i_0 \exp[\alpha zF\eta / RT]$$

取对数得

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha zF}\ln i_0 + \frac{RT}{\alpha zF}\ln i \qquad (6\text{-}6\text{-}16)$$

3.电极反应的竞争

在电解质的水溶液中，正、负离子都不止一种，若为混合电解质溶液，则正、负离子就更多了，原则上正离子都可以到阴极去放电，负离子都可以到阳极去放电。但各离子的电极电势不同，它们到电极上去放电有先有后，这种先后顺序要根据实际电解中电极电势（即极化后的电极电势）来判断。实际电极电势最大的先到阴极去放电，实际电极电势最小的先到阳极去放电。在水溶液中有H^+和OH^-，需考虑H^+和OH^-的放电。在中性水溶液中，

$a_{H^+} = 10^{-7}$，取$p(H_2) = 100kPa$,25℃时有

$$E_{H^+/H_2} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{10^{-7}} = -0.414V$$

若不考虑氢的超电势，则凡是电极电势大于-0.41V的离子都可以先于H^+到阴极放电并沉积出来。若考虑到氢的超电势，许多电极电势比H^+小得多的离子，如Zn^{2+}、Cd^{2+}，甚至Na^+都可以先于H^+到阴极放电沉积出来。以Zn^{2+}为例，若Zn^{2+}的浓度为$1mol.dm^{-3}$，并用浓度代替活度，则$E(Zn^{2+}/Zn) = E^{\ominus}(Zn^+/Zn) = -0.763V$，其值小于$H^+$的电极电势。但考虑到电极的极化，一般金属的超电势很小，可以不考虑，而氢在锌上的超电势最小为0.48V，故要在锌上析出氢实际电极电势应为－0.894V，此值低于Zn^+的电极电势，所以Zn^+先到阴极去放电并沉积出金属锌，而不会析出氢气来。

但随着锌的析出，溶液中Zn^{2+}浓度降低，电极电势越来越小，当Zn^{2+}的浓度降到$3.7\times10^{-5}mol.dm^{-3}$时，$E(Zn^{2+}/Zn) = -0.894V$，此时$H^+$也开始到阴极去放电并析出氢气来。要使氢气不析出来，则阴极电极电势不能低于 -0.894V。由于氢在汞上的超电势很大，可以汞作为阴极，Na^+到阴极放电并在汞中形成汞齐，则可使氢气不析出。由此可见，正是由于氢在许多金属上有超电势，才能使许多金属离子先于H^+到阴极放电而沉积出来，且不会析出氢气。在阳极OH^-可以去放电，也可以发生金属的溶解。在中性水溶液中，$a(OH^-) = 10^{-7}$，故有

$$E_{OH^-,H_2O/O_2} = E^{O}_{OH^-,H_2O/O_2} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{OH^-}}{(p_{O_2}/p^{O})^{1/2}a_{H_2O}}$$

若$p(O_2)$ =100kPa，25℃时$E^{\ominus}(OH^-,H_2O/O_2)$ = 0.401V，所以有

$$E(OH^-,H_2O/O_2) = (0.401-0.05916\lg 10^{-7})\ V = 0.815V$$

若不考虑氧的超电势，凡是极化后的电极电势小于0.815V的离子或金属都可以先于OH^-到阳极去放电。例如用铜电极电解$CuSO_4$溶液，若$a(Cu^{2+})$ =1，则

$$E(Cu^{2+}/Cu) = E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) = 0.340V\ ,$$

Cu^{2+}的电极电势小于OH^-的电极电势，所以在阳极是铜溶解，而不是OH^-放电析出氧气来。总之电解时无论在阳极还是在阴极，各种离子的放电次序都应根据极化后的电极电势来判断，而不是由可逆电极电势来判断。

例6-16 某溶液中含有Ag^+（α= 0.05）、Fe^{2+}（α=0.01）、Cd^{2+}（α= 0.001）、Ni^{2+}（α=0.1）、H^+（α=0.001）,已知H_2在Ag、Ni、Fe、Cd上的超电势分别为0.20、0.24、0.18、0.30V，25℃时当外加电压从零开始增加时，在阴极上发生什么变化？

解：该溶液中Ag、Ni、Fe、Cd的平衡电极电势分别为

$$E_{Ag^+/Ag} = E^{O}_{Ag^+/Ag} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Ag^+}}$$

$$= (0.7994 + 0.05916\lg 0.05)\text{V} = 0.7224\,\text{V}$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E^{O}_{Fe^{2+}/Fe} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Fe^{2+}}}$$

$$= (-0.440 - \frac{0.05916}{2}\lg\frac{1}{0.01})\text{V} = -0.499\,\text{V}$$

$$E_{Cd^{2+}/Cd} = E^{O}_{Cd^{2+}/Cd} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cd^{2+}}}$$

$$= (-0.403 - \frac{0.05916}{2}\lg\frac{1}{0.001})\text{V} = -0.492\,\text{V}$$

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = E^{O}_{Ni^{2+}/Ni} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Ni^{2+}}}$$

$$= (-0.250 - \frac{0.05916}{2}\lg\frac{1}{0.1})\text{V} = -0.28\,\text{V}$$

$$E_{H^{+}/H_2} = E^{O}_{H^{+}/H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^{+}}}$$

$$= (-0.05916\lg\frac{1}{0.001})\text{V} = -0.178\,\text{V}$$

当$a(H^+) = 0.001$时，在Ag、Ni、Fe、Cd上H^+的析出电势为

E（$H^+|H_2,Ag$）＝（-0.178 - 0.20）V = -0.38V (0.7224)①

E（$H^+|H_2,Fe$）＝（ -0.178 - 0.18）V = - 0.36V (-0.499) ⑤

E（$H^+|H_2,Cd$）＝（ -0.178 - 0.30）V = -0.48V (-0.492) ④

E_e（$H^+|H_2,Ni$）＝（-0.178 - 0.24）V = -0.42V (-0.28) ②

当外加电压从零开始逐渐增加时，在阴极上的变化为：Ag析出→Ni析出→Ni上析出H_2→Cd析出同时析出H_2→Fe析出同时析出H_2。Fe^{2+}与OH^-结合成$Fe(OH)_2$，可进一步在空气中氧化成$Fe(OH)_3$。

③ H_2在Ni上析出

§6－7电化学的应用

1.腐蚀与防护

1）防护层　2）金属镀层　3）阳极保护

4）阴极保护　　5）缓蚀剂

2.膜电势与离子选择电极

1）膜电势　　2）玻璃电极　　3）离子选择性电极

3.化学电源

1）锌锰干电池　　2）蓄电池　　3)燃料电池