

P. 范利赛尔伯格

电 化 学 亲 合 势

电化热力学和电化动力学研究

27.04
530

电 化 学 亲 合 势

电化热力学和电化动力学研究

[美] P. 范利赛尔伯格 著

徐 学 楷 译

科 学 出 版 社
1965.7.5

PIERRE VAN RYSSELBERGHE

ELECTROCHEMICAL AFFINITY

Studies in Electrochemical Thermodynamics and Kinetics

Hermann, 1955

内 容 简 介

本书可认为是作者和德当代尔(Th. De Donder)合著的《亲合势》一书(1936)的增订本。在本书中作者把不可逆过程热力学的理论引用到电化学领域中来,以数学语言严谨地、集中地阐述了亲合势和电化学亲合势的概念。首先论述了自发电池和电解池理论,其次详尽地讨论了电极理论基础,特别是不可逆电极的理论基础。在电化动力学和热电化学方面,应用了不可逆过程热力学的理论,具有精辟的见解,启发了一些尚待发展和实验验证的理论问题。最后译者增添了“电化学基本术语及其定义”等附录,使本书较原著更富有参考价值。

电 化 学 亲 合 势

电化热力学和电化动力学研究

[美] P. 范利赛尔伯格 著

徐 学 楷 译

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 117 号

北京市书刊出版业营业许可证书第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1965 年 6 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1965 年 6 月第一次印刷 印张: 3 7/8

印数: 0001—4,500 字数: 100,000

统一书号: 13031·2137

本社书号: 3261·13—4

定价: [科七] 0.65 元

目 录

引言..... 1

第一部分 自发电池和电解池理论基础。可逆性。焦耳效应
引起的不可逆性..... 6

1.1 基本电化学体系。外电功..... 6

1.2 热力学第一定律.....12

1.3 热力学第二定律.....14

1.4 自发电池两端间电势差和亲合势.....18

1.5 电解池两端间电势差和亲合势.....18

1.6 电动势和电张力.....19

1.7 在平衡附近的熵产生.....20

1.8 由焦耳效应引起的熵产生.....21

1.9 对于热电化学的一些说明.....23

1.10 以化学势和活度表示的电动势.....25

1.11 一些实例.....28

第二部分 电极理论基础。可逆及不可逆电极。极化-超电
势.....34

2.1 自发电池或电解池拆开为两两接触的相偶。可逆电极的实
例.....34

2.2 电化学势和电化亲合势的引出.....35

2.3 除焦耳效应以外引起不可逆性的原因。极化.....37

2.4 超电势.....39

2.5 单电极。阳极和阴极电流.....41

2.6 参比电极的选择。有关标准氢电极通用符号的真正本质.....42

2.7 以相对金属-溶液电张力表出的超电势。普巴(Poubaix)公式.....47

2.8 活化超电势。氢超电势.....48

2.9 由浓差极化引起的超电势.....52

2.10 在两个溶液接界处的电势差.....53

2.11 浓差电池	55
2.12 电阻超电势	56
第三部分 在同一电极上的几个自发半反应	58
3.1 由几个自发半反应引起的极化率。混合电极张力	58
3.2 孤立混合电极。腐蚀	60
第四部分 电化动力学的某些方面	64
4.1 经验知识。塔费尔定律	64
4.2 小的超电势和电流。电流对超电势的比例关系	65
4.3 阳极和阴极过程的活化络合物	66
4.4 阳极和阴极迁移系数	69
4.5 阳极和阴极比反应速率	70
4.6 平衡附近同时发生的电化学反应的动力学	71
4.7 电化学半反应的偶合	73
4.8 有关同一电极上几个自发半反应的一个假说	74
4.9 最小熵产生状态	75
4.10 远离平衡的同时电化学反应的动力学	76
第五部分 热电化学	78
5.1 自发电池电动势随温度的变化	78
5.2 电解池不可逆电张力随温度的变化	79
5.3 电化学反应热	81
5.4 电化学佩耳提埃热	82
5.5 迁移热的详细表示式	83
5.6 热流动与电流的焓萨格关系式	84
5.7 双金属热电偶和汤姆逊第二关系式	86
5.8 热电池和汤姆逊第二关系式	88
5.9 电化学佩耳提埃热分解为化学项和迁移项	89
5.10 对于热电偶和热电池的汤姆逊第一关系式	90
5.11 关于电化学势。偏克分子焓和偏克分子熵的一些说明	91
附录	93
I. 电化学基本术语及其定义	93
II. 专门术语中英文对照表	115
III. 本书所用符号表	118

引 言

电化热力学無論从它的可逆或不可逆方面来看,都还远远未能达到严谨和形式优美的程度,不过可用来塑造这个理論物理化学的极重要領域的多种工具,已經給予我們一切理由,可以期望不久就能达到这样的程度。在大部分物理化学和电化学的教本和論著中所提供的电化学体系的热力学处理都是不完全和过于簡略的,而且对于这门科学中一些最基本的問題往往絕口不提。我們相信这种情况是由于下列事实:即电化学的理論处理要应用不可逆过程热力学,而这門学科(虽然絕不是新的)对于大多数物理化学家和电化学家仍然是不很熟悉的。从这种观点看来,这门学科的少数論述¹⁻⁷⁾仍然是片断的,其中有一些¹⁻³⁾可能存在着过于形式化的缺点,以及使应用电化学家无法把他們所观察与测量的东西和那些論述足够清晰地联系起来的缺点。

我們在写作本书时試图实现下列目标:

1. 为一般热力学方面的学生提供关于通常的电化学体系即自

-
- 1) Th. De Donder, "L'Affinité", 经 P. Van Rysselberghe 修订的新版, Paris, Gauthier-Villars, 1936. 并参阅 Th. De Donder & P. Van Rysselberghe, "Thermodynamic Theory of Affinity", Stanford University Press, 1936, 第十六章, 123—137 页。
 - 2) I. Prigogine, "Etude Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles", Paris, Dunod and Liège, Desoer, 1947. 参看第三章 29—47 页。
 - 3) S. R. de Groot, "Thermodynamics of Irreversible Processes", Amsterdam, North Holland and New York, Interscience, 1951. 参看第九章 181—184 页。
 - 4) R. Piontelli 在 "Proceedings of the Second Meeting of the International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics (CITCE)", Milan, Tamburini, 1951 中的论文及其他参考文献; "Proceedings of the Third Meeting of CITCE", Milan, Manfredi, 1952 以及在 "Proceedings of Fourth and Fifth Meetings of CITCE" 中的论文。

(接下页脚注)

发电池 (galvanic cell)、电解池 (electrolyzer) 和单电极的足够完整的論述。

2. 为应用电化学家提供一个严谨的基础,但在数学推导方面保持完全可以理解的水平,同时略去那些随处可得的叙述性的和实验的材料。

3. 尽可能提出对某些重要应用如腐蚀的电化学理论、极化曲线理论等方面的分歧论点。

4. 除了现行文献中的初步电化动力学以外,还提出了某些发展的可能性,尤其是关于在非远离平衡的状态中反应速度与亲合势之间使用线性关系方面。联系电流密度与超电势的塔费耳定律 (Tafel's law) 用作研究远离平衡状态的引导。

5. 采用一种比习惯上更详细的方式来论述我们建议称为热化学 (thermo-electrochemistry) 的领域。我们把热电学 (thermoelectricity) 中对佩耳提埃效应 (Peltier effect)、汤姆逊关系 (Thomson's relations) 等等的处理(这种处理通常限于完全由金属相组成的体系)推广到电化学体系中。除了在汤姆逊关系的例子中我们简单地考察了非均匀温度的体系以外,在本书中所研究的体系总是均匀温度和均匀压力下的体系。

我们从热力学和动力学两方面的观点提供的处理,集中在化学亲合势和电化学亲合势这些概念上。这就说明了这本书所采用的“电化学亲合势”这个标题。另外加上副题“电化热力学和电化动力学研究”是为了能够更好地确定这本书的范围,同时指出它在

-
- 5) M. Pourbaix, "Thermodynamique des Solutions Aqueuses Diluées, Rôle du pH et du Potentiel". Delft, Meinema and Paris, Béranger, 1946. 以及 "Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions—With Applications to Electrochemistry and Corrosion", London, Arnold and New York, Longmans-Green, 1949. 在 "Proceedings of Fourth and Fifth Meetings of CITCE" 中的论文及参考文献。
 - 6) R. Defay, "Eléments de Chimie Physique", 布鲁塞尔大学的教程, 1952 年印刷。参看 66—106 页。
 - 7) P. Van Rysselberghe, *Journal of Physical Chemistry*, **57**, 275 (1953). 以及 "Proceedings of Fourth Meeting, of CITCE".

若干方面所提出的处理必然带有几分假定的性质。事实上，我們宁愿把本书看作是一系列的研究，它和其他电化学家（在这里順請他們提意見和批評）的研究工作一起，对于建立一个更确定的理論体系会有所貢獻。

如上所指出的，我們在表述时遵循亲合势理論¹⁾的方法，但我們也考虑到自我們在 1936 年的論述发表以后取得的进展，尤其是有关近来所着重熵产生概念这一方面²⁾。

我們要考虑的体系是能够和环境交换热能、机械功和电功的，但是这个电功只限于相当于电流从体系的一端经过外电路通到他端的电功，因此我們將不考虑那些能够通过电磁場对其他电化学体系产生相互作用的更一般化的体系。在我們的研究中也不談一切非稳态現象。

我們將以簡單而直接的方法确定电化学体系的基本热力学性质，首先考虑具有两个电极而且在其中电子系从一极經過导綫或任何其他类型的外电路通到另一极的体系。因此从热力学观点看来，这个体系仍然是一个閉合体系，因为从一极离开体系的电子以同样数目在他一极再度进入这个体系，也因为可以一般地假定当电流通过时沒有其他成分离开或进入这个体系。但在某种情况下，作质量和能量衡算时必须引入一些相当于一种气体进入或放出（氢电极，电解时气体的放出）的校正。但在我們的处理中大部分重要方程式所牵涉的只是一些不受那些校正影响的强度因素。我們所采用的方法比起那些以对只有一个电极的体系所作的初始考虑为依据的方法来，显有很大优点。从那些体系的本质來說它們是不能和环境交换电功的。我們的方法比之用一个完全閉路作基本热力学体系的方法也更直接些。

我們试图避免任何对于了解本題并非必要的形式上的复杂化。例如所有电化学反应都簡化为只消耗或产生一个电子。由于使用分数計量系数（fractional stoichiometric coefficient），这种做法

1), 2) 同第 1 页脚注 1), 2)。

总是可能的。

我們將考虑熟知的兰格 (E. Lange)¹⁾ 关于在电化学中必需考虑的各种不同类型的电势的著作。

这里我們將专门探討内电势 (internal 或 inner potential)。电池两极間的电势差是内电势差或自发电池电势差 (Galvani potential differences)。电极势 (electrode potentials) 或电极张力 (electrode tensions) 是电极与溶液間的内电势差。作为大家所渴望的符号标准化的一个贡献, 我們采用兰格的記号 φ 代替我們以前采用的 ψ (兰格用它代表外电势) 为内电势的記号, 用 χ 代表表面电张力, 讓我們想起, 对于同一相这三个量之間有下列关系:

$$\varphi = \psi + \chi$$

对于两相間的任何电化学迁移过程 (例如两个金属相間电子的轉移), 已經达到电化学平衡的两个相間外电势差是伏打电势差 (Volta electric potential differences) 或伏打电张力 (Volta electric tensions)。

当我们开始作电化热力学的任何表述时, 必需提出的一个极重要的概括性陈述, 就是在任何有电流通过的电化学体系中, 电流强度和电极上发生的各个反应的速度总是与法拉第电解定律严格地联系着, 而不管这些反应的不可逆程度有多大。在一个特定电极上一个单独电化学反应的情况下, 反应速度与电流强度之間总是存在正比关系。对于在同一电极上同时发生几个反应的情况下, 这些反应速度的总和 (用产生或消耗电子的速度的形式表示) 正比于电流强度。在平衡附近一个单独电极反应的速度和电流强度两者均和相当的电化学亲合势成正比。对于距离平衡不太远时同时发生几个反应的情况下, 这些反应的速度是电化学亲合势的綫性函数, 而与速度总和成正比的电流强度也是电化学亲合势的

1) E. Lange, 特別參閱在 “Handbuch der Experimentalphysik”, Vol. XII, Part 2 中的 “Elektrochemie der Phasengrenzen”, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1933. 以及 E. Lange, “Proceedings of the Second Meeting of CITCE” Milan, Tamburini, 1951, 第 317—343 页。(以下从略, 参閱书末附录 I——译者注)

綫性函数。只要温度和压力均匀(通常我們論述的就是这种情况)以及浓差梯度和相应的扩散現象可以忽略,就不会有其他的亲合势或者什么力。但是对于液体接界即使沒有任何有限电流通过时仍应給予特別注意。当在电极附近的浓差梯度不可忽略时必需考虑扩散亲合势对于电化反应速度的影响,但是电子的产生或消耗以及相应的电化反应只受到电极上局部浓差梯度的影响。因此我們就必需利用例如极譜理論中所用的方法类似的方法。总的說来,在恆温和恆压下,电化体系的熵产生主要包括各个反应速度与各个电化亲合势的乘积除以温度的各項之和,以及有时由于扩散作用而引起的附加項。

在我們論述的开端还想适当地提出:不可逆电化学的热力学的范围正如一般的不可逆化学一样,并不限于反应速度和亲合势綫性关系的有效范围。远离平衡的电化反应速度遵循某些把它們与超电势联系起来的經驗定律,而且有可能远在靠近平衡的范围[在这个范围内綫性关系和盎薩格倒易原理(Onsager's reciprocity theorem)是有效的]以外发展一些有用的理論。(以下从略)

著 者

1953年12月

第一部分

自发电池和电解池理論基础。可逆性。

焦耳效应引起的不可逆性

1.1 基本电化学体系。外电功

我們来考察如图 1, 2 或 3 所代表的体系: 一个金属 α 电极和一个金属 α' 电极浸在同一溶液 β - β' (图 1) 或以充滿氯化鉀浓溶液的虹吸管連接的分开的溶液 β 和 β' 中 (图 2), 更精确地我們把 β 和 β' 分別代表与电极 α 和 α' 直接接触的溶液层。我們把一块和金属 α' 相同的金属 α'' 連結到图 1 和图 2 中的电极 α 上, 和 α 密切接触但在溶液以外。这个預防手段將使我們可以避免以后将要提到的种种困难。我們也可以把一块共同的第三种金属如銅連結到 α 和 α' 上如图 3 所示。在任何情况下, 电池的两个金属端在化学上必須是相同的, 并且体系是处于均匀温度 T 和均匀外压 P 之下的。一个外电路連結着金属 α 和 α'' , 这个电路可以是一条简单的金属絲, 也可以包括其他电阻以及一个或几个发电机、电池、蓄电池等等, 如图 4 所示。这个外电路是这个热力学体系 ($\alpha''\alpha\beta\beta'\alpha'$) 的环境的一部分。現在我們处理的是一个閉合体系, 因为在任何无限小的時間間隔 dt 內离开 α'' 或 α' 的电子以相同数目再度进入 α' 或 α'' , 又因为在电极上所有反应产物可視作留在体系內部。在沒有任何外部发电机存在时这个体系 ($\alpha''\alpha\beta\beta'\alpha'$) 能够把电流送到外电路中的話, 我們称为自发电池 (galvanic cell)。当需要 (起碼在实验的开始阶段) 一个外部发电机来产生电流时, 我們称这个体系为电解池 (electrolytic cell 或 electrolyzer)。

我們假定在无限小時間間隔 dt 內,有无限小克分子数的电子 dn_{e-} 由 α'' 經外电路轉移到 α' ; 电流 I 是外电路中正电荷由 α' 到 α'' 的流动速率; 以 F 即法拉第代表一克当量正离子的电荷, 我們得到:

$$I = F \frac{dn_{e-}}{dt} \quad (1.1.1)$$

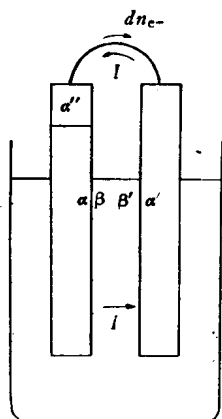


图 1

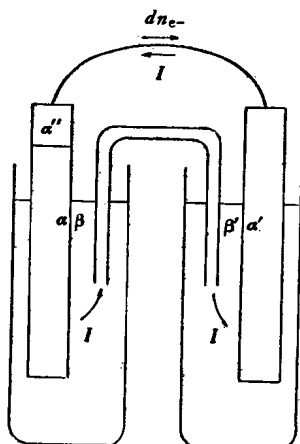


图 2

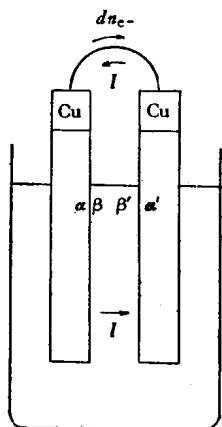


图 3

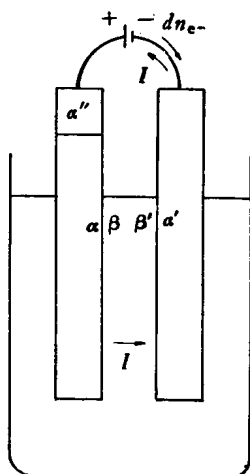


图 4

式中 F 以庫伦 ($F = 96,493.1 \pm 1.0$ 庫伦¹⁾) 表示, t 以秒表示, I 以安培表示。

在 α 和 β 或 α' 和 β' 的那些接界 (contact) 上, 我們用精簡的形式代表下列情况: 在金属 α (或 α') 和完全均匀的溶液之間存在一个称为双电层 (electric double layer) (或称为双电化层更好) 的过渡区, 在这个区内物理化学性质 (压力和温度除外) 和电性质随着到电极表面的距离而变化。 α 和 β 的接触表面 实际上是这个过渡区的界面。 它們也可以視作一个假想电容器的板, 这个电容器的性质, 在各种电化双电层理論中研究时, 从某些观点看来, 可以代替真实的过渡区的性质。 沒有电流时这个区的有效厚度的数量級是几个分子直径, 虽然理論上这个区的扩散部分延展到无限远。 当有电流通过这个体系时, 电解、离子迁移以及所引起的扩散现象可能改变溶液的組成直至离电极頗远的地方。 因此表面 β 或 β' 可以这样地移动, 即把与原来溶液相同的部分和受到电流通过影响的另一部分溶液隔开。 在有些情况 (例如在极譜法中) 下, 电极和跟它直接接触的液层間的电势差的研究是很重要的。 这一层以及邻近連續几层的組成牽涉所謂浓差极化 (concentration polarization) 现象。

我們假定当电流通过时, α 相和接界 α - β 涉及下列电化学半反应²⁾:

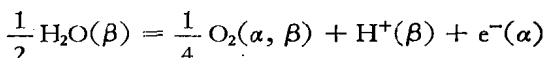
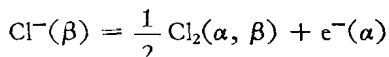
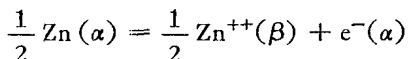


式中 X^- 代表构成电偶 (X^- , X) 的还原型的一个或数个反应物, X 代表构成电偶 (X^- , X) 的氧化型的一个或数个产物, e^- 代表只在 α 相中存在的电子。 反应物 X^- 是金属原子、負离子、中性分子、溶剂分子等等, 它們属于 α 相或 β 相或二者; 产物 X 是金属离子、氫离子、中性分子等等, 它們也是属于 α 相或 β 相或二者。 我們把

1) "Status of the Values of the Fundamental Constants of Physical Chemistry as of July 1, 1951", F. D. Rossini, F. T. Gucker, Jr., H. L. Johnston, L. Pauling and G. W. Vinal 所作的一个报告, 刊载于 *Journal of the American Chemical Society*, **74**, 2699 (1952)。

2) 我們用“电化学半反应”一词来指那些电子是反应物或产物的反应。

所有的电化半反应用产生或消耗一个单独电子的形式表示。有些如(1.1.2)类型的简单半反应的例子如下:



反应物和产物所在的相写在括号内。象 Cl_2 和 O_2 那样的气体存在溶液和金属表面吸附层两者之中。这些(1.1.2)类型的反应是按氧化反应方向写的, 当在 α - β 接界上的反应实际上是按这个方向进行的话, 那么电极 α 是一个阳极¹⁾。

当电流通过时, α' 相和接界 α' - β' 涉及下列电化半反应:



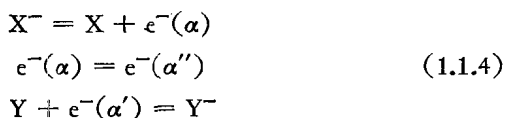
式中 Y 代表构成电偶 (Y^{-} , Y) 的氧化型的一个或数个反应物, Y^{-}

- 1) 在许多情况下, 几个自发半反应能够在同一个电极上发生, 而在有些例外的情况下, 一个或几个还原反应能够和一个或几个氧化反应同时发生。如果这些同时发生反应的净结果是放出电子的话, 这个电极就看作阳极。相反地如果净结果是消耗电子的话, 电极就看作阴极。这些名词是独立应用的, 不管整个电化体系是一个自发电池还是一个电解池。有些物理化学家和电化学家对于自发电池宁愿避免用“阳极”和“阴极”这些名词, 这是为了避免由下列事实引起的可能的混淆, 即电解池的阳极连接着外电源的正极, 而在自发电池中阳极是负极而阴极是正极。但是在两种类型的体系中, 正电流总是由阳极进入这个电池而由阴极离开, 在两种情况下阳离子或正离子总是移向阴极而阴离子或负离子总是移向阳极, 最重要的是电流的流动方向和电极反应的性质而不是电极符号。

从系统命名的观点, 基本定义是阴离子和阳离子的定义, 由它可以引伸出阳极和阴极的定义。下面是 CITCE 的电化命名和定义委员会最近的报告中提出的定义(斯德哥尔摩, 1953 年 8 月): “阳离子是一个带正电荷的原子或原子团, 阴离子是一个带负电荷的原子或原子团, 按惯例的电流方向(这和电子在电路的金属部分的运动方向相反), 这个链或电池中的每一个相都有一个进入面(face of entry)和逸出面(face of exit)。一个与溶液接触的金属导体, 如果它与溶液接触的面是进入金属面的话, 它对溶液来说是阴极。反之与溶液接触的一个金属相, 如果它与溶液接触的面是逸出金属面的话, 它对溶液来说是阳极。”

代表构成电偶 (Y^- , Y) 的还原型的一个或数个产物。电子只存在于 α' 相中。任何 (1.1.2) 类型反应当方向倒轉时就变成 (1.1.3) 类型反应。当在接界 $\alpha'-\beta'$ 上的反应实际上按还原反应方向进行时, 电极 α' 是一个阴极。在 ($\alpha''\alpha\beta\beta'\alpha''$) 体系中反应 (1.1.2) 和 (1.1.3) 以相同速度同时进行, 在外电路实现电子从金属 α'' 到金属 α' 的轉移。

当电流通过时, 体系 ($\alpha''\alpha\beta\beta'\alpha'$) 是下列三个过程的場地:

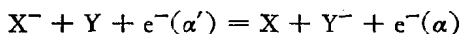


如果我們把这三个反应相加, 并考虑到 α' 和 α'' 在化学上是相同的, 我們得到这个体系的总反应:



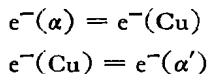
式中并不出現电子。

如果我們沒有把一块和 α' 相同的金属 α'' 连接到 α 上的話, 这个体系的总反应将是:



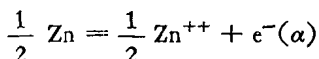
以后我們將要看到, 相当于电子从电极 α 流到电极 α' 的功, 除了包括一个电項之外, 还应该包括一个由于两个金属端的化学性質不同而引起的化学項。

象图 3 所示体系的情况, 其总反应和图 1、图 2 的情况相同, 因为这时候在金属相之間有两个电子轉移过程:

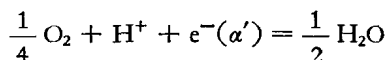


把这两个式加到反应 (1.1.2) 和 (1.1.3) 上同样得出总反应 (1.1.5)。

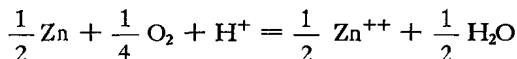
我們注意到, 如果在反应 (1.1.5) 的两边加上不参加电极上的电化过程的离子, 則它就可以写成好象在中性物質之間进行。例如, 假定在电极 α 上的反应是:



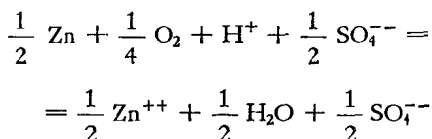
和在电极 α' 上的反应是:



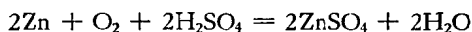
总反应是:



如果这个反应在硫酸盐溶液中进行,我们在两边加上 $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{--}$:



或者写成更常见的形式:



体系 ($\alpha''\alpha\beta\beta'\alpha'$) 是一个闭合的热力学体系, 对于这个体系很容易写出热力学的两个定律. 离开 α'' 的电子再度进入 α' , 这个电化学体系的总质量保持不变. 环境 (即外电路) 对这个体系 ($\alpha''\alpha\beta\beta'\alpha'$) 把 dn_{e-} 克分子的电子从 α'' 转移到 α' 所作的电功 dW_e 可用所转移的电荷和 α' 及 α'' 两相间电势差的乘积表出. 以 $\varphi^{\alpha'}$ 和 $\varphi^{\alpha''}$ 代表 α' 相和 α'' 相的内电势并考虑到一克分子电子的电荷是 1 法拉第, 则得

$$dW_e = -F(\varphi^{\alpha'} - \varphi^{\alpha''}) dn_{e-} \quad (1.1.6)$$

这个体系对它的环境所作的电功 dw_e 为:

$$dw_e = -dW_e = F(\varphi^{\alpha'} - \varphi^{\alpha''}) dn_{e-} \quad (1.1.7)$$

因为两端 α'' 和 α' 在化学上是相同的, 故不必考虑抽出电子的化学功. 如果我们没有把 α'' 加到 α 上, 则化学功

$$dW_c = (\mu_{e-}^{\alpha'} - \mu_{e-}^{\alpha}) dn_{e-} \quad (1.1.8)$$

(式中 $\mu_{e-}^{\alpha'}$ 和 μ_{e-}^{α} 代表 α' 和 α 相中电子的克分子化学势) 应当加到电功上:

$$dW = dW_c + dw_e = [\mu_{e-}^{\alpha'} - \mu_{e-}^{\alpha} - F(\varphi^{\alpha'} - \varphi^{\alpha})] dn_{e-} \quad (1.1.9)$$

下面这些量:

$$\tilde{\mu}_{e^-}^{\alpha} = \mu_{e^-}^{\alpha} - F\varphi^{\alpha}, \quad \tilde{\mu}_{e^-}^{\alpha'} = \mu_{e^-}^{\alpha'} - F\varphi^{\alpha'} \quad (1.1.10)$$

分別称为在 α 相和 α' 相中电子的电化学势 (electrochemical potential). $\tilde{\mu}_{e^-}^{\alpha} - \tilde{\mu}_{e^-}^{\alpha'}$ 这个差是下列轉移过程

$$e^-(\alpha) = e^-(\alpha') \quad (1.1.11)$$

的电化学亲合势 $\tilde{A}^*$. 因此(1.1.9)可以写成:

$$dW = -\tilde{A} dn_{e^-} \quad (1.1.12)$$

差 $\mu_{e^-}^{\alpha} - \mu_{e^-}^{\alpha'}$ 是这个轉移过程的化学亲合势 (chemical affinity) A . 因此(1.1.7)可以写成:

$$dW_c = -A dn_{e^-} \quad (1.1.13)$$

当电子的轉移在相同的两块金属 α'' 和 α' 之間发生时, 化学亲合势和相应的化学功簡化为零而电化学亲合势簡化为 $-F(\varphi^{\alpha''} - \varphi^{\alpha'})$.

1.2 热力学第一定律

在時間間隔 dt 內, 閉合体系 ($\alpha''\alpha\beta\beta'\alpha'$) 的能量增加 dE , 体系接受的热为 dQ , 体积变化为 dV . 由热力学第一定律得出:

$$dE = dQ + dW \text{ 或 } dE = dQ - dw \quad (1.2.1)$$

式中 dW 为环境对体系所作功各量的和, 而 dw 为体系对环境所作功各量的和. 除电功 $d\omega_e$ 外体系对外压作功 $p dV$, 因此得到:

$$d\omega = p dV + F(\varphi^{\alpha'} - \varphi^{\alpha''}) dn_{e^-} \quad (1.2.2)$$

式(1.2.1)变为

$$dE = dQ - p dV - F(\varphi^{\alpha'} - \varphi^{\alpha''}) dn_{e^-} \quad (1.2.3)$$

我們注意到, 如果 dn_{e^-} 是正值并且实现电子轉移的外电路不包括任何电位突跃, 即这个外电路只包括一个电阻 R_{κ} 的話, 电势差 $\varphi^{\alpha'} - \varphi^{\alpha''}$ 是正值. 反之, 对于一个負的 dn_{e^-} 相应地有一个負的电势差 $\varphi^{\alpha'} - \varphi^{\alpha''}$. 在两种情况中体系所作的电功均为正的, 因此我們所处理的是自发電池. 相反地, 如果即使有一个負的

* 原文为 A , 可能系排印錯誤——译者注.