

用同时平衡原理

绘制

综合平衡电势—pH图


易清风 著



化学工业出版社

用同时平衡原理绘制综合 平衡电势-pH图

易清风 著

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

用同时平衡原理绘制综合平衡电势-pH图/易清风
著. —北京: 化学工业出版社, 2003. 4
ISBN 7-5025-3260-9

I. 用… II. 易… III. 电化学-化学平衡 IV. 0646.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 015601 号

用同时平衡原理绘制综合
平衡电势-pH图

易清风 著

责任编辑: 陈 丽

文字编辑: 林 媛

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 4 字数 100 千字

2003 年 4 月第 1 版 2003 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3260-9/TQ · 1692

定 价: 16.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

电势-pH图 (E -pH图) 首先由比利时学者 M. Pourbaix 等人于 20 世纪 30 年代提出。作为电化学热力学分析的结果, 电势-pH图在金属腐蚀、电化学、无机化学、分析化学、地质科学、湿法冶金等方面都得到了广泛的应用。现在已有九十余种元素与水构成的 E -pH 图已汇编成册, 故使用时更为方便。杨熙珍和杨武两位先生亦对 E -pH 图进行了系统的研究, 全面阐述了 E -pH 图在金属腐蚀领域内的应用。基于 E -pH 图在湿法冶金和环境电化学方面的广泛应用, 最近的二十多年来, 有许多作者相继对有关体系的 E -pH 图进行了研究, 取得了一系列的研究成果, 其中由我国已故的著名冶金物理化学家付崇说先生所提出的运用同时平衡原理计算并绘制 E -pH 图的方法受到许多学者的认可, 由此所绘制的 E -pH 图也称“综合平衡电势-pH图”。由于同时平衡原理对反应体系中有关的所有反应同时进行了考虑, 从而使得到的结果更加符合实际情况。另一方面, 由于同时平衡原理同时考虑了体系中的所有反应, 使热力学计算过程更为复杂, 从而提出了各种计算方法来解决 E -pH 图绘制过程中所遇到的各种问题。本书主要介绍了作者运用同时平衡原理计算并绘制 E -pH 图, 包括绘制体系中各溶液态物质的优势区域图的心得与体会, 同时也介绍了文献所报道的、有代表性的一种计算方法, 即利用活性元素的计算方法。

本书包括 7 章, 第 1 章介绍了与 E -pH 图建立有关的化学热力学基本概念、相律、电化学热力学概念以及 E -pH 图的主要应用等方面; 第 2 章介绍了同时平衡原理的主要内容以及运用同时平衡原理计算并绘制 E -pH 图的主要的文献工作; 第 3 章包括 S - H_2O 系、 Cu - H_2O 系与 Cr - H_2O 的综合平衡电势-pH 图与溶液态物质的优势区域图的绘制与讨论; 第 4 章是 Cu - NH_3 - H_2O 系的热力学分析;

第5章是 $\text{Cu-S-H}_2\text{O}$ 与 $\text{Zn-S-H}_2\text{O}$ 系的综合平衡电势-pH图绘制；第6章介绍了运用同时平衡原理对非氧化还原体系： $\text{Hg}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ 多相体系的分析；第7章介绍了文献报道的、利用活性元素的计算方法。

本书最初的素材来源于作者所参加的国家自然科学基金课题：水溶液电解法从硫化氢中提取硫磺和氢气的基础研究。作者从热力学分析与电化学实验两方面对该课题进行了研究，其中，热力学分析的一个重要内容便是运用同时平衡原理建立 $\text{S-H}_2\text{O}$ 系的综合平衡电势-pH图，并将这些理论分析结果用于指导硫化氢水溶液的实际电解过程，取得了较好的效果，有关的工作已经公开发表（参见本书的参考文献部分）。在此基础上，作者进一步运用同时平衡原理对其他一些体系也进行了热力学分析，主要从计算方法方面进行了一些探讨，提出了“浓度比较法”这样一个新的计算方法，运用于 $\text{S-H}_2\text{O}$ ， $\text{Cu-H}_2\text{O}$ ， $\text{Cr-H}_2\text{O}$ ， $\text{Cu-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ， $\text{Cu-S-H}_2\text{O}$ 等体系取得了良好效果，比较系统地绘制了这些体系中各溶液态物质的优势区域图。作者认为，首次运用同时平衡原理对这些体系进行热力学分析，所获得的基础性研究成果丰富了电势-pH图研究领域的科学内容，为有关体系的湿法冶金与环境科学研究提供了指导依据，其工作是有意义和有价值的。

写成本书的许多素材来自于作者的两位老师，中南大学的陈启元教授与张平民教授。作者对两位先生曾经给予的悉心指导与循循善诱，在此表示衷心的感谢。作者特别感谢湘潭工学院学术著作出版基金对本书所给予的资助。

由于作者水平有限，书中的不足甚至错误在所难免，敬请各位专家学者指正，作者将不胜感激。

易清风

2003年1月

目 录

第 1 章 电势 E -pH 图简介	1
1.1 化学热力学简介	1
1.1.1 化学平衡基本公式	1
1.1.2 相律	4
1.2 电化学热力学	8
1.2.1 电化学平衡基本公式	8
1.2.2 电极电位的定义与确定	9
1.2.3 发生氧化和还原反应可能性的判据	11
1.3 E -pH 图及其类型	12
1.3.1 E -pH 图	12
1.3.2 E -pH 图的类型	13
1.4 E -pH 图应用	16
1.4.1 铁的腐蚀过程	16
1.4.2 电化学法同时除去 SO_2/NO_x 的分析	17
参考文献	24
第 2 章 应用同时平衡原理绘制 E -pH 图	26
2.1 通常的 E -pH 图的主要特点	27
2.2 同时平衡原理 SEP 简介	28
2.3 综合平衡电位 E -pH 图的文献工作简介	30
参考文献	33
第 3 章 $\text{M-H}_2\text{O}$ 系综合平衡电势 E -pH 图	35
3.1 $\text{S-H}_2\text{O}$ 系综合电位 E -pH 图 (25°C)	35
3.1.1 S(s) -溶液平衡	35
3.1.2 $\text{H}_2\text{S(g)}$ -溶液平衡	37
3.1.3 S(s) - $\text{H}_2\text{S(g)}$ -溶液平衡	38
3.1.4 计算结果	39
3.2 $\text{S-H}_2\text{O}$ 系溶液态物质分布 (25°C)	45

3.2.1 热力学计算原理	45
3.2.2 计算结果	48
3.3 80℃时 S-H ₂ O 系热力学计算	50
3.3.1 基本原理	50
3.3.2 计算结果	52
3.4 简化的 S-H ₂ O 系热力学计算	54
3.4.1 简化 S-H ₂ O 系的综合电位-pH 图	55
3.4.2 溶液态物质分布	58
3.4.3 与固相硫平衡的溶液态物质的浓度分布	58
3.5 Cu-H ₂ O 与 Zn-H ₂ O 系的综合平衡电势 E-pH 图	62
3.5.1 热力学分析	62
3.5.2 计算结果	64
3.6 Cu-H ₂ O, Cr-H ₂ O 与 S-H ₂ O 系中溶液态物种的优势区域图	67
3.6.1 前言	67
3.6.2 热力学分析	68
3.6.3 计算结果	70
3.6.4 结论	74
附录: 计算浓度 CA 的二分法子程序(True Basic 语言)	74
参考文献	75
第 4 章 Cu-NH₃-H₂O 系综合平衡电势 E-pH 图	77
4.1 前言	77
4.2 计算方法	77
4.2.1 Cu-NH ₃ -H ₂ O 系在 25℃时的综合平衡电势 E-pH 图	77
4.2.2 Cu-NH ₃ -H ₂ O 系在 25℃时各溶液态物质的优势区域图	79
4.3 计算结果	81
4.3.1 综合平衡电势 E-pH 图	81
4.3.2 溶液态物质的优势区域图	83
4.3.3 实例分析	84
4.4 结论	86
参考文献	87
第 5 章 M-S-H₂O 系综合平衡电势 E-pH 图	88
5.1 相律分析	88
5.2 Cu-S-H ₂ O 系 E-pH 图	89

5.2.1	Cu(s) , $\text{Cu}_2\text{O(s)}$, CuO(s) 和 $\text{Cu}_2\text{O}_3\text{(s)}$ 稳定区的确定	89
5.2.2	固相硫稳定区的确定	91
5.2.3	CuS(s) 和 $\text{Cu}_2\text{S(s)}$ 稳定区的确定	91
5.3	$\text{Zn-S-H}_2\text{O}$ 系电势 E -pH 图	92
5.4	对 $\text{M-S-H}_2\text{O}$ 系电势 E -pH 图的讨论	92
5.4.1	$\text{Cu-S-H}_2\text{O}$ 系 E -pH 图	92
5.4.2	$\text{Zn-S-H}_2\text{O}$ 系 E -pH 图	94
5.5	结论	96
	参考文献	96
第 6 章	多相体系的综合平衡优势区域图	97
6.1	热力学分析	97
6.1.1	$\text{HgCl}_2\text{(s)}$ 和溶液的平衡	97
6.1.2	HgO(s) 和溶液的平衡	98
6.1.3	$\text{HgCl}_2\text{(s)}$ - HgO(s) 和溶液的平衡	99
6.1.4	溶液态各物种的分布	100
6.2	讨论	102
	参考文献	103
第 7 章	用虚拟物质绘制综合平衡电势 E-pH 图	104
7.1	热力学分析	104
7.1.1	虚拟物质概念与应用	104
7.1.2	稳定性判据	106
7.1.3	优势区域图	107
7.2	热力学原理应用	107
7.2.1	基本关系式	107
7.2.2	通用计算方程	108
7.2.3	二相线	109
7.2.4	三相线	109
7.3	计算过程与结果	110
7.3.1	综合平衡电势 E -pH 图	110
7.3.2	优势区域图	113
	参考文献	115

第1章

电势 E -pH 图简介

电势 E -pH 图是一种电化学的平衡图，它一般分为简单体系与复杂体系，前者只涉及某一元素（及其含氧与含氢化合物）与水构成的体系，而后者是在前者的基础上加入了一个或几个配位体的体系，如 $\text{Cu-S-H}_2\text{O}$ 系， $\text{Cu-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系， $\text{Cu-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ 系等。 E -pH 图首先由比利时学者 Pourbaix 等人于 20 世纪 30 年代提出，这类图在金属腐蚀、电化学、无机化学、分析化学、地质科学等方面都得到了广泛的应用。现在有 90 种元素与水构成的 E -pH 图已汇编成册，故使用时更为方便^[1]。此后，有许多作者相继对有关体系的 E -pH 图进行了研究^[2~11]。例如，通过对 $\text{S-H}_2\text{O}$ 系的热力学研究，为硫化氢水溶液电解产生单质硫和氢气的研究提供了极为有价值的理论指导，为硫化氢废气的治理提出了一条新颖的途径^[12~18]；通过对 $\text{N-H}_2\text{O}$ 系的热力学分析，从理论上提出了除去各类氮氧化物的途径，从而为电化学法除去氮氧化物气体奠定了理论基础^[19]。为了进一步阐述 E -pH 图的绘制过程，本节简要介绍化学热力学的一些基本概念。

1.1 化学热力学简介

1.1.1 化学平衡基本公式

化学热力学的内容非常丰富，本文只介绍与电势 E -pH 图的绘制和讨论过程有关的一些热力学基本概念。对某一系统而言，通常选择绝对温度 T 、对系统施加的压力 p ，以及不同组分的摩尔数 n 等作为独立变量。与这些变量有关的热力学函数 G ，即恒温恒压下

的热力学势，通常定义为 Gibbs 自由能或自由焓。

Gibbs 自由能与恒压下反应的热或焓函数之间的关系用下列方程式表示：

$$G = H - TS \quad (1-1)$$

式中， S 是体系的熵。

在确定的条件下，对任何物质而言，方程 (1-1) 表示了该物质可以最大程度转化为机械功的那部分能量。在恒温恒压的自发进行过程中， G 的值不断下降。换句话说，只有当体系的 Gibbs 自由能下降时，即只有当

$$\Delta G < 0 \quad (1-2)$$

时，恒温恒压反应才可能是自发的。

相反地，如果某一恒温恒压过程已经自发进行，则条件 (1-2) 一定满足。

上述判据是根据经典的热力学第一定律与第二定律得出的，由此可以确定某一反应是否可以自发进行。或者说，可以预先确定反应的平衡条件和反应进行的方向。

如果某一体系中，组分 M_r 的摩尔数为 n_r ，该组分的摩尔化学势 μ_r 和体系的 Gibbs 自由能之间的关系由下列偏导数确定：

$$\mu_r = \left(\frac{\partial G}{\partial n_r} \right)_{p, T, n_s} \quad (\delta \neq r) \quad (1-3)$$

下标表示温度、压力以及除组分 r 以外的所有其他组分均保持不变。

在一定的温度 T 和压力 p 值下，上式可以写为：

$$\mu_r = \frac{\partial G}{\partial n_r} = \bar{G}_r = \bar{H}_r - T \bar{S}_r \quad (1-4)$$

式中， $\bar{G}_r$ 、 $\bar{H}_r$ 、 $\bar{S}_r$ 分别叫偏摩尔 Gibbs 自由能、偏摩尔焓和偏摩尔熵。

化学反应过程的一般表达式为：

$$\sum_r \nu_r \mu_r = 0 \quad (1-5)$$

上式中，反应物的系数 ν_r 为负值，生成物的系数 ν_r 正值。

当给定反应的 Gibbs 自由能的变化值为零时，反应达到热力学

平衡态，即

$$\Delta G = \sum_r \nu_r \mu_r = 0 \quad (1-6)$$

如果用符号 M_r 表示气态物质的逸度 φ_r 或修正后的分压值，即：

$$M_r = \varphi_r = p_r f_r$$

或者 M_r 表示溶液态物质的活度 a_r 或修正后的浓度值，即：

$$M_r = a_r = c_r f_r$$

则反应系统中物质的化学势可以用下列方程表示：

$$\mu_r = \mu_r^\ominus + RT \ln M_r \quad (1-7)$$

式中， $\mu_r^\ominus$ 是化合物在标准状态时的化学势；在标准状态时，对溶液态物质而言， $M_r = 1 \text{ mol/L}$ ，对气态物质而言， $M_r = 1 \text{ atm}$ (101.325 kPa)。

因此，任意化学反应的平衡条件可以表示为：

$$\sum_r \nu_r \mu_r + RT \sum_r \nu_r \ln M_r = 0 \quad (1-8)$$

或

$$\sum_r \nu_r \mu_r + 19.1471 T \sum_r \nu_r \lg M_r = 0 \quad (1-9)$$

即

$$\sum_r \nu_r \lg M_r = \frac{\sum_r \nu_r \mu_r}{-19.1471 T} \quad (1-10)$$

或

$$\sum_r \nu_r \lg M_r = \lg K \quad (1-11)$$

$$\lg K_T = - \frac{\sum_r \nu_r \mu_r}{19.1471 T} \quad (1-12)$$

K_T 即反应的平衡常数，根据不同的化学变化或物理变化过程， K_T 可以有不同名称，如蒸气压、溶解度、溶度积等。

当温度在通常的 25°C (298.15 K) 时，方程 (1-11) 和方程 (1-12) 分别变为

$$\sum_r \nu_r \lg M_r = \lg K_{298} \quad (1-13)$$

$$\lg K_T = - \frac{\sum_r v_r \mu_r^\ominus}{5708.7079} \quad (1-14)$$

标准化学势是一类很重要的热力学数据，许多物质的标准化学势都有表可查。通过各物质的标准化学势值，可以分别计算出化学平衡或电化学平衡方程的平衡常数与标准电极电位，这是电势-pH图绘制过程中的一个必不可少的步骤。本书所有计算采用的标准化学势数据都来自文献[20, 21]。

1.1.2 相律

某一体系的电势 E -pH 图实际上指的是该体系在一定条件下各物质的稳定相图，例如对 $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 而言，可能有固相 Fe 的稳定区，也有固相 Fe_2O_3 的稳定区，同时也存在有关溶液态物质的稳定区等，这些稳定区汇集到一张图上就构成了所谓的电势 E -pH 图。电势 E -pH 图从热力学上说也是一种化学平衡关系的集合，因此，从化学势的概念讨论各类相图的规律性对于指导我们构建不同体系的电势 E -pH 图是十分必要的。

设想某一复杂体系，其组分数为 c ，分布于相数为 ϕ 的不同相态中。假定所有的相之间都存在直接或间接的联系，以保证该体系中任一组分都有可能在任意一相中出现；同时假定该体系是封闭体系，以保证每一组分的总量不变。上述假定不仅符合一般的相图在构建时的条件，也适用于电势 E -pH 图绘制过程的一般情况。

对任意一相 α 而言，热力学基本方程为

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_{i=1}^c \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (1-15)$$

因为我们想要证明，在每一相中，组分 i 的温度、压力和化学势都是相同的，所以必须假定每一相都有惟一的温度、压力，各组分的化学势也是惟一的。因此，用表示相的符号 $\alpha, \beta, \dots, \phi$ 的上标形式表示这些变量。每一相的熵、体积和组成也需要用到这些符号，因为它们都是独立变量。

体系总的内能是各相的内能的总和：

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta + \dots + dU^\delta + \dots + dU^\phi$$

$$\begin{aligned}
&= T^{\alpha} dS^{\alpha} - p^{\alpha} dV^{\alpha} + \mu_1^{\alpha} dn_1^{\alpha} + \cdots + \mu_c^{\alpha} dn_c^{\alpha} + \\
&\quad T^{\beta} dS^{\beta} - p^{\beta} dV^{\beta} + \mu_1^{\beta} dn_1^{\beta} + \cdots + \mu_c^{\beta} dn_c^{\beta} + \cdots \\
&\quad + T^{\delta} dS^{\delta} - p^{\delta} dV^{\delta} + \mu_1^{\delta} dn_1^{\delta} + \cdots + \\
&\quad \mu_c^{\delta} dn_c^{\delta} + \cdots + T^{\phi} dS^{\phi} - p^{\phi} dV^{\phi} + \mu_1^{\phi} dn_1^{\phi} + \cdots \\
&\quad + \mu_c^{\phi} dn_c^{\phi}
\end{aligned} \tag{1-16}$$

在平衡态以及在恒定熵、恒定体积和恒定组成的条件下，体系的 U 值达到最小，即：

如果

$$\begin{aligned}
dS &= dS^{\alpha} + dS^{\beta} + \cdots + dS^{\delta} + \cdots + dS^{\phi} = 0, \\
dV &= dV^{\alpha} + dV^{\beta} + \cdots + dV^{\delta} + \cdots + dV^{\phi} = 0, \\
dn_i &= dn_i^{\alpha} + dn_i^{\beta} + \cdots + dn_i^{\delta} + \cdots + dn_i^{\phi} = 0, \\
&\quad (i=1, 2, \cdots, c)
\end{aligned}$$

则

$$dU_{S,V,n_1,n_2,\dots,n_c} = 0$$

dU 的完整表达式 (1-16) 中，每一行含有 $c+2$ 个独立变量，即 $n_1, n_2, \cdots, n_c$ 加上 S 与 V 。由于式 (1-16) 中的每一行只有一个相，这样体系的总的独立变量为 ϕ ($c+2$)。但平衡限制方程的存在将使真正独立的变量数减少，因为上述表达式中有 $c+2$ 个限制方程，从而可以重新对 dU 的完整表达式进行表述，其变量数少于 $c+2$ 。

例如，假设我们选择总熵限制条件，即 dS^{α} 的表达式为：

$$dS^{\alpha} = -dS^{\beta} - dS^{\gamma} - \cdots - dS^{\phi}$$

同样也可得到 $dV^{\alpha}, dn_1^{\alpha}, dn_2^{\alpha}$ 等的表达式。当把这些表达式代入到 dU 的完整表达式中，则得到：

$$\begin{aligned}
dU_{S,V,n_1,n_2,\dots,n_c} &= 0 \\
&= (T^{\beta} - T^{\alpha}) dS^{\beta} - (p^{\beta} - p^{\alpha}) dV^{\beta} + (\mu_1^{\beta} - \mu_1^{\alpha}) dn_1^{\beta} + \cdots + \\
&\quad (\mu_c^{\beta} - \mu_c^{\alpha}) dn_c^{\beta} + \cdots + (T^{\phi} - T^{\alpha}) dS^{\phi} - (p^{\phi} - p^{\alpha}) dV^{\phi} + \\
&\quad (\mu_1^{\phi} - \mu_1^{\alpha}) dn_1^{\phi} + \cdots + (\mu_c^{\phi} - \mu_c^{\alpha}) dn_c^{\phi}
\end{aligned} \tag{1-17}$$

方程 (1-17) 中的每个变量 ($S^{\beta}, V^{\beta}, \cdots, n_c^{\phi}$) 是真正相互独立的。要使上述表达式的值等于零并保持这些变量相互独立的惟一方法就是每一个独立变量的微分的系数均等于零，即

$$T^{\beta} - T^{\alpha} = 0$$

$$p^{\beta} - p^{\alpha} = 0$$

.....

$$\mu_c^{\beta} - \mu_c^{\alpha} = 0$$

从而得到在所有相态的各组分之间的普遍性平衡准则。

(1) 相同的温度: $T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots = T^{\phi} = T$ 。

(2) 相同的压力: $p^{\alpha} = p^{\beta} = \dots = p^{\phi} = p$ 。

(3) 每一组分在整个体系中惟一的化学势值:

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} = \dots = \mu_1^{\phi} = \mu_1$$

$$\mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta} = \dots = \mu_2^{\phi} = \mu_2$$

$$\mu_c^{\alpha} = \mu_c^{\beta} = \dots = \mu_c^{\phi} = \mu_c$$

由此可以讨论多组分共存的情况下系统的相数等基本性质。

设 I 表示除组成变量之外的外部强度变量,一般地, $I=2$, 因为 T 和 p 是最常见的强度变量,但在某些情况下 I 也可能大于 2; 此外,如果存在恒定的 T 或恒定的 p 这样的限制条件,则 I 的值也可能比 2 要小。

假设某一系统的总的相数为 ϕ , 每一相都有 c 个独立的组分,且都受到 I 个外部的强度变量的影响。考虑到各组分的摩尔分数浓度的总和为 1 这样一个限制条件,因此对每一相而言, c 个组分就意味着可以用 $c-1$ 个摩尔分数作为额外的强度组成变量,因此可以用

$$c-1+I \tag{1-18}$$

个强度变量来定义每一相,或用

$$\phi(c-1)+I \tag{1-19}$$

个强度变量来定义整个体系。

上述两个表达式 (1-18) 与式 (1-19) 中的 I 相同,这是因为每相都有相同的 T 、 p 或其他外部强度变量,但每一相的组成一般不相同。

根据任一组分在所有的相态中的化学势均相等这一平衡关系,得到总数为

$$c(\phi-1)$$

个相平衡限制条件（方程），这是因为存在化学势表达式

$$\mu_i^a = \mu_i^b = \cdots = \mu_i^c = \cdots = \mu_i^{\phi}$$

$$(i=1, 2, \cdots, c)$$

之故，从而每个限制条件就使独立的强度变量数降低一个。

根据上述讨论，可以得出相律表达式为

$$F = \phi(c-1) + I - c(\phi-1)$$

$$= c - \phi + I \quad (1-20)$$

式中， F 表示某一系统中真正独立的强度变量数，一般称 F 为系统的自由度数； c 为系统的独立组分数， ϕ 为系统相数， I 表示系统所受到的外部强度变量。

以单元系与二元系为例来说明相律中各项的物理意义。

对纯物质来说， $c=1$ ，将 T 与 p 作为相关的外部强度变量，即 $I=2$ ，从而得到

$$F = c - \phi + I$$

$$= 3 - \phi$$

如果系统为单相， $\phi=1$ ，自由度数为 2；即可以在系统内独立地改变 T 与 p 。在相图上，单相区是一块一块的曲面；如果系统是两相平衡， $\phi=2$ ，则自由度数 $F=3-2=1$ ，因此 T 与 p 两个变量只能是其中一个能独立变化，但两者不能同时变化。在相图上，两相平衡是一条线。三相平衡的自由度数为 0，它对应于相图上的三相点，此点的 T 与 p 的值不能改变。

对二元系来说， $c=2$ ，将 T 与 p 作为相关的外部强度变量，但指定 p 为恒定值，则 $I=1$ ， $c-\phi+I=3-\phi$ 。如果系统是均匀的固体溶液或液态溶液， $\phi=1$ ，自由度数为 2，表明温度 T 和组成变量 x_i 可以独立改变。如果系统是一个均匀的固态溶液与均匀的液态溶液平衡共存，则 $\phi=2$ ，自由度数只有 1，表明温度 T 和组成 x_i 两者中只有一个能独立变化。例如，如果改变 T ，则两相的组成随之而改变。

1.2 电化学热力学

1.2.1 电化学平衡基本公式

电化学反应（或电极反应）可以定义为：有化学物质 M_r （中性分子、阳离子或阴离子）和以电子形式 e 存在的自由电荷参加的反应。电化学反应可以用下列反应表示：

$$\sum_r v_r \mu_r + ne = 0 \quad (1-21)$$

式 (1-21) 类似于普通化学反应的表达式，式中， v_r 是物质 M_r 的计量系数。

反应 (1-21) 的平衡条件可以写为

$$\sum_r v_r \mu_r - FnE_0 = 0 \quad (1-22)$$

式中， μ_r 是反应物质的摩尔化学势； E_0 表示电极电位，它说明了电荷对反应的影响， F 是法拉第常数。

式 (1-22) 可以转化为

$$\sum_r v_r \mu_r + RT \sum_r v_r \ln M_r - FnE_0 = 0 \quad (1-23)$$

将自然对数换为常用对数，同时将 R 值代入，则式 (1-23) 变为

$$\sum_r v_r \mu_r + 19.147 T \sum_r v_r \lg M_r - FnE_0 = 0 \quad (1-24)$$

式 (1-24) 即为电化学反应的平衡条件。

式 (1-24) 也可写作

$$E_0 = \frac{\sum_r v_r \mu_r}{Fn} + \frac{19.147 T}{Fn} \sum_r v_r \lg M_r \quad (1-25)$$

或

$$E_0 = E_0^\ominus + \frac{19.147 T}{Fn} \sum_r v_r \lg M_r \quad (1-26)$$

其中

$$E_0^\ominus = \frac{\sum_r v_r \mu_r}{Fn} \quad (1-27)$$

E_0 是电化学反应的平衡电位， $E_0^\ominus$ 是标准平衡电位。所谓标准指的

是这样一种参考状态：所有溶解态物质的浓度（活度）为1mol/L，气态物质分压为101.325kPa（虽然目前国家标准认定100kPa为气态物质标准压力，但考虑到习惯用法，本文仍把101.325kPa看作是标准压力）。

与化学反应相类似，电化学反应的标准平衡电位 $E_0^\ominus$ 仍是以摩尔化学势为基础的。

在298.15K时，反应式（1-24）和式（1-26）分别转化为式（1-28）与式（1-29）：

$$\sum_r v_r \mu_r^\ominus + 5708.678 \sum_r v_r \lg M_r - F n E_0^\ominus = 0 \quad (1-28)$$

$$E_0 = E_0^\ominus + \frac{0.05915}{F n} \sum_r v_r \lg M_r \quad (1-29)$$

式中

$$E_0^\ominus = \frac{\sum_r v_r \mu_r^\ominus}{F n} \quad (1-30)$$

式中， $\mu_r^\ominus$ 是反应物质在298.15K时的标准化学势。

电化学平衡电位通常包括以下三个类型。

- ① 氧化-还原反应 反应物质都是可溶的，体系是均相。
- ② 固体电极反应 电化学平衡反应的物质之一是固体，体系是多相的固-溶体系。
- ③ 气体电极反应 电化学平衡反应的物质之一是气态，体系是多相的气-溶体系。

1.2.2 电极电位的定义与确定

与化学反应相比，确定电化学反应的平衡要困难一些，这是因为无法确定电极电位的绝对值。通常见到的电极电位是人为规定的零电极电位为标准而得到的相对电极电位。通常选取25℃时的标准氢电极（SHE）作为测量电极电位的参考标准，并规定标准氢电极的电极电位为零，相应的可逆电化学反应的平衡态为



有关标准氢电极的构造与平衡条件在许多专著中都有介绍，此处不再复述。

以SHE为标准，可以求出其他电极的电极电位。图1-1是求