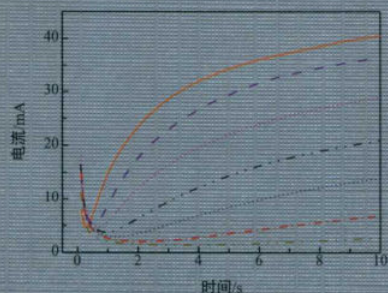
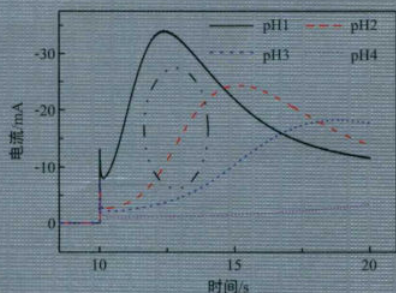
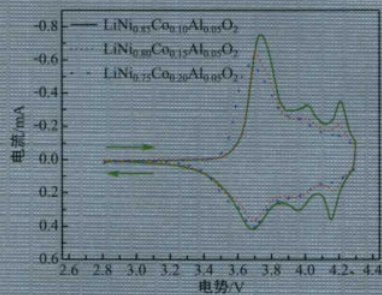
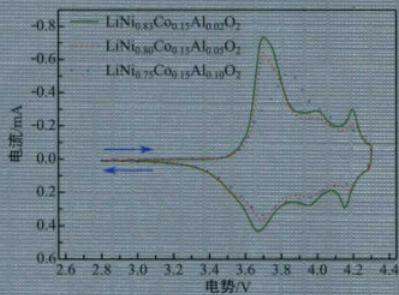


电化学 测量

Electrochemical
Measurements

胡会利 李宁 编著



化学工业出版社

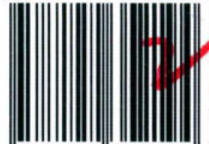
电化学 测量

Electrochemical
Measurements

0657.1

2411

ISBN 978-7-122-35219-4



9 787122 352194 >

销售分类建议:化学 / 电化学

定价: 58.00元



电化学 测量

Electrochemical
Measurements

胡会利 李 宁 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书较为系统而全面地介绍了电化学研究中涉及的各类研究方法的原理、测量技术和数据分析方法。每种测量方法均增设了实验内容，并以不同的研究对象为例说明了这些测量方法的综合运用。

全书分三个部分：第1章简要介绍了电化学基本原理及相关概念，简明扼要地阐述了电极过程的基本动力学；第2~6章详尽地介绍了电化学测量的入门知识，讲述了稳态极化法、电流阶跃法、电势阶跃法、线性电势扫描法、循环伏安法和电化学阻抗法等测试技术；第7章为电化学测量综合实验，针对不同的研究对象综合运用多种电化学测试手段进行深入研究。全书引用相关领域新近研究成果，以实例形式详细介绍了各种测量方法的实验设计和结果分析。

本书可作为电化学、分析化学、金属材料等相关专业的本科生或研究生教材，也可作为电分析化学、化学电源、电镀、金属腐蚀、电解、电催化、电合成及冶金等专业或相关领域技术人员的参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

电化学测量/胡会利, 李宁编著. —北京: 化学工业出版社, 2019. 11

ISBN 978-7-122-35219-4

I. ①电… II. ①胡… ②李… III. ①电化学-测量方法-高等学校-教材 IV. ①O657.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 209221 号

责任编辑: 成荣霞
责任校对: 杜杏然

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市双峰印刷装订有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 21 字数 454 千字 2020 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

尽管电化学的工程问题体现为各种应用场合，但其主要研究对象是由电子导体和离子导体构成的电极界面。电化学的任务是研究该界面的结构和性质，掌握电化学反应过程特征规律，进而依据试验和生产需要进行反应过程的动力学调控。电化学测量是在电化学理论的基础上采用黑箱理论进行研究的。对电化学体系开展研究时，从激发函数和响应函数的观察中获得化学信息，包括热力学和动力学方面的多种参数，还可以方便地实现定性定量分析。正是由于电化学测量方法的先进性和便捷性，近些年，电化学测量在诸多领域渗透颇深，得到了蓬勃发展。

笔者于2007年出版过一本《电化学测量》，时至今日，笔者又历经13轮的本科生教学，在课堂教学和课题研究过程中，积累了更为丰富的经验。为了能更好地服务于教学和科研，笔者特意对原有书稿进行了修订与更新。

本书分三个部分：第1章简要介绍了电化学基本原理及相关概念，简明扼要地阐述了电极过程的基本动力学；第2~6章详尽地介绍了电化学测量的入门知识，讲述了稳态极化法、电流阶跃法、电势阶跃法、线性扫描法、循环伏安法和电化学阻抗法等测试技术；第7章为电化学测量综合实验，针对不同的研究对象综合运用多种电化学测试手段进行深入研究。对电化学噪声、超微电极、局部电化学阻抗技术也进行了必要介绍。全书引用相关领域新近研究成果，以实例形式详细介绍了各种测量方法的实验设计和结果分析。本书第1章由李宁编写，第2~7章由胡会利编写，全书由胡会利统稿。

书稿编写过程中得到了许多前辈和好友的大力支持。屠振密老师和蒋雄老师给予了诸多帮助。高鹏老师审阅了部分书稿并提出了许多建设性意见，于元春老师在各章实验内容的编写中提供了帮助，曹立新老师、滕祥国老师、朱永明老师提供了综合实验的部分素材和数据，综合实验部分还参考了Liana Muresan、Yücel Sahin、Mohammed A. Amin和S. Gojković的研究工作。此外，不少使用该书的教师和读者对本书给予了极大的喜爱和支持。在此一并向大家致以诚挚的谢意！

胡会利

2019年5月

第 1 章 电化学基本原理 / 001

1.1 电化学热力学 / 001

1.1.1 电极与电极反应 / 002

1.1.2 界面电势差与液接电势 / 004

1.1.3 可逆电池与能斯特方程 / 007

1.1.4 法拉第定律与电化学工程 / 009

1.2 双电层 / 010

1.2.1 双电层的性质及其研究方法 / 012

1.2.2 双电层的结构 / 014

1.3 电极反应的基础动力学 / 016

1.3.1 动力学基本理论 / 016

1.3.2 电极过程的 Butler-Volmer 模型 / 018

1.3.3 标准速率常数、交换电流密度和传递系数 / 020

1.3.4 多电子步骤机理 / 022

1.3.5 相间电势分布对电荷转移速率的影响 / 023

1.4 电极体系中的传质过程 / 024

1.4.1 稳态扩散 / 026

1.4.2 非稳态扩散 / 029

1.5 电极过程动力学 / 030

1.5.1 极化条件对电极过程动力学的影响 / 030

1.5.2 复杂电极过程 / 034

参考文献 / 036

第 2 章 电化学测量基础知识 / 038

2.1 电极电势与测量体系 / 038

2.1.1 电极电势 / 038

2.1.2 三电极体系 / 040

2.1.3 两回路 / 041

2.2 电解质溶液 / 043

2.2.1 电解质体系用溶剂 / 043

2.2.2	支持电解质	/ 046
2.2.3	溶解氧	/ 047
2.3	研究电极	/ 048
2.3.1	固体金属电极	/ 048
2.3.2	碳电极	/ 054
2.3.3	汞电极	/ 058
2.3.4	微电极	/ 060
2.3.5	化学修饰电极	/ 063
2.4	参比电极	/ 064
2.4.1	水溶液中常用的参比电极	/ 065
2.4.2	有机体系用参比电极	/ 070
2.4.3	熔融盐体系用参比电极	/ 071
2.4.4	微参比电极	/ 072
2.4.5	简易参比电极和全固态参比电极	/ 072
2.5	电解池与实验体系	/ 073
2.5.1	电解池的材料	/ 073
2.5.2	电解池的设计与各电极的配置	/ 075
2.5.3	实验室常用的电解池	/ 076
2.6	电化学测量仪器	/ 078
2.6.1	恒电势仪和电化学工作站	/ 078
2.6.2	电化学实验操作	/ 079
	实验内容	/ 081
	一、盐桥的制作	/ 081
	二、铂黑电极的制备	/ 082
	三、参比电极的制备	/ 082
	参考文献	/ 084

第3章 稳态极化及研究方法 / 089

3.1	稳态与稳态极化	/ 089
3.1.1	稳态	/ 089
3.1.2	稳态极化及其影响因素	/ 090
3.1.3	多个电对共轭时的电极的极化行为	/ 092
3.2	稳态极化曲线的测量	/ 094
3.2.1	准备工作	/ 094
3.2.2	恒电势法和恒电流法	/ 094

- 3.2.3 阶梯伏安法与慢扫描法 / 095
- 3.3 稳态极化测量的数据处理 / 097
 - 3.3.1 电化学极化控制下的解析方法 / 098
 - 3.3.2 混合控制下的解析方法 / 100
- 3.4 强制对流技术 / 101
 - 3.4.1 旋转圆盘电极 / 101
 - 3.4.2 旋转环盘电极 / 107
- 3.5 稳态极化曲线的应用 / 113
 - 3.5.1 在电化学基础研究方面的应用 / 114
 - 3.5.2 在化学电源中的应用 / 116
 - 3.5.3 在电沉积中的应用 / 118
 - 3.5.4 在材料电化学及腐蚀机理研究中的应用 / 120

实验内容 / 121

一、稳态极化曲线的测定与分析 / 121

二、极化曲线法研究缓蚀剂对低碳钢及镀锌层析氢腐蚀的作用 / 123

参考文献 / 126

第4章 暂态基础和测量技术 / 128

- 4.1 暂态与暂态电流 / 128
- 4.2 非稳态扩散过程 / 129
 - 4.2.1 电势阶跃下的非稳态扩散 / 130
 - 4.2.2 电流阶跃下的非稳态扩散 / 132
- 4.3 电化学等效电路 / 133
 - 4.3.1 电路模型的建立 / 133
 - 4.3.2 电化学反应电阻 / 135
 - 4.3.3 溶液浓度阻抗 / 136
 - 4.3.4 电极等效电路的简化 / 137
- 4.4 暂态的研究方法 / 140
- 4.5 电流阶跃法 / 140
 - 4.5.1 电流阶跃下的电极响应特点 / 141
 - 4.5.2 小幅度电流阶跃测量法 / 142
 - 4.5.3 浓度极化存在时的电流阶跃法 / 145
 - 4.5.4 过渡时间 / 148
 - 4.5.5 双电流阶跃法 / 149
- 4.6 电势阶跃法 / 151

- 4.6.1 电势阶跃下的电流响应特点 / 151
- 4.6.2 小幅度电势阶跃测量法 / 151
- 4.6.3 浓度极化存在时的电势阶跃法 / 154
- 4.6.4 计时库仑法 / 157
- 4.6.5 双电势阶跃下的计时库仑法 / 158
- 4.7 电量阶跃法 / 160
- 实验内容 / 161
 - 一、暂态法研究酸性溶液中 KI / KIO₃ 的化学反应动力学 / 161
 - 二、暂态法研究 I₃⁻ / I⁻ 在 Pt 电极上的氧化还原过程 / 165
- 参考文献 / 167

第 5 章 伏安法测量与分析 / 169

- 5.1 线性电势扫描法 / 169
 - 5.1.1 电势扫描中的电流响应特点 / 169
 - 5.1.2 小幅度三角波扫描的极限简化处理 / 170
 - 5.1.3 大幅度线性电势扫描法 / 172
- 5.2 循环伏安法 / 177
 - 5.2.1 简单体系的循环伏安行为 / 177
 - 5.2.2 复杂电极过程的循环伏安法 / 181
 - 5.2.3 多步电荷转移体系的循环伏安行为 / 187
 - 5.2.4 循环伏安测定的影响因素 / 192
 - 5.2.5 循环伏安法的应用 / 201
- 5.3 溶出分析法 / 210
 - 5.3.1 阳极溶出伏安法 / 210
 - 5.3.2 电势溶出伏安法 / 212
 - 5.3.3 吸附溶出伏安法和吸附溶出电势法 / 213
 - 5.3.4 阴极溶出伏安法 / 214
- 5.4 脉冲伏安法 / 215
 - 5.4.1 断续极谱法 / 216
 - 5.4.2 常规脉冲伏安法 / 217
 - 5.4.3 差分脉冲伏安法 / 218
 - 5.4.4 方波伏安法 / 220
- 实验内容 / 221
 - 一、循环伏安法研究铁氰化钾和维生素 C 的电化学行为 / 221
 - 二、锌钴共沉积过程的 CV 特征及合金镀层成分的电化学分析 / 224

第6章 电化学阻抗谱 / 231

- 6.1 电化学阻抗的基本知识 / 232
 - 6.1.1 阻抗和电子元件的阻抗 / 232
 - 6.1.2 电化学阻抗的定义与基本条件 / 235
- 6.2 电极过程理论模型的EIS行为 / 236
 - 6.2.1 理想极化电极的EIS / 236
 - 6.2.2 电化学极化时的EIS / 238
 - 6.2.3 平面电极存在半无限扩散时的EIS / 241
 - 6.2.4 其他扩散模型引起的阻抗 / 246
 - 6.2.5 弥散效应与常相位角元件Q / 250
- 6.3 电化学阻抗谱的测量 / 254
 - 6.3.1 电化学阻抗谱测试的实现方法 / 254
 - 6.3.2 电化学阻抗谱测试的主要参数与操作细节 / 256
- 6.4 电化学阻抗谱的解析方法 / 258
 - 6.4.1 阻抗谱数据可靠性评估 / 258
 - 6.4.2 阻抗谱图直观解读 / 259
 - 6.4.3 图解分析与计算 / 261
 - 6.4.4 电化学阻抗谱的等效电路解析 / 261
 - 6.4.5 特定参数解析法 / 264
- 6.5 电化学阻抗谱应用实例 / 266
 - 6.5.1 在电化学反应机理和电化学参数测量中的应用 / 266
 - 6.5.2 阴极电沉积过程中的EIS / 268
 - 6.5.3 在腐蚀科学研究中应用 / 269
 - 6.5.4 在化学电源研究中的应用 / 274
- 实验内容 / 279
 - 一、嵌入反应的电化学阻抗谱行为 / 279
 - 二、有机涂层防护下的金属腐蚀过程的EIS行为 / 282
- 参考文献 / 284

第7章 电化学测量综合实验 / 288

- 7.1 锌铝铬涂层和锌铝涂层的耐蚀性研究 / 288
 - 一、实验原理 / 288
 - 二、实验内容与数据整理 / 293

- 三、数据示例 / 295
- 四、思考与总结 / 296
- 7.2 甲醇在 Pt 电极上的电化学氧化研究 / 296
 - 一、实验原理 / 296
 - 二、实验内容与数据整理 / 297
 - 三、数据示例 / 298
 - 四、思考与总结 / 299
- 7.3 铝合金在高氯酸钠溶液中的点蚀行为研究 / 299
 - 一、实验原理 / 299
 - 二、实验内容与数据整理 / 301
 - 三、数据示例 / 303
 - 四、思考与总结 / 304
- 7.4 添加剂在铜电沉积过程的作用研究 / 304
 - 一、实验原理 / 304
 - 二、实验内容与数据整理 / 305
 - 三、数据示例 / 307
 - 四、思考与总结 / 307
- 7.5 三元正极材料的嵌锂脱锂行为研究 / 307
 - 一、实验原理 / 307
 - 二、实验内容与数据整理 / 309
 - 三、数据示例 / 311
 - 四、思考与总结 / 312
- 7.6 石墨烯涂层铅笔石墨电极的电化学制备及其在全钒液流电池中的应用 / 312
 - 一、实验原理 / 312
 - 二、实验内容与数据整理 / 313
 - 三、数据示例 / 316
 - 四、思考与总结 / 316
- 7.7 自组装膜修饰金三维纳米阵列电极在黄曲霉毒素检测中的应用 / 316
 - 一、实验原理 / 316
 - 二、实验内容与数据整理 / 317
 - 三、数据示例 / 320
 - 四、思考与总结 / 320
- 参考文献 / 320

一般性参考文献 / 322

附录 标准电极电势 / 323

第 1 章

电化学基本原理

任何一种方法都必须以理论为基础，电化学测量技术是建立在电化学基本原理上的系统研究方法。为了能很好地阐明各种测量技术的原理，本章仅将电化学的基础理论作简单介绍，欲了解详细的论述，可参考本章所列参考文献 [1-8]。

1.1 电化学热力学

电极过程是一个异相催化的氧化还原过程。然而，由于这种反应是在电极表面上进行的，它与一般的氧化还原反应又有许多不同。其主要特征是，伴随电荷在两相之间转移，同时会在两相界面上发生化学变化。

电极反应是发生在电极/溶液界面上的异相氧化还原反应。该界面区域内的电荷与粒子分布不同于本体相，而且该界面的结构和性质对电极过程有很大的影响，这是电极反应不同于一般化学反应的根源。

电极反应的特殊性主要表现在电极表面上存在着双电层，界面区的电场分布直接影响电极反应速率，而且可以在一定范围内任意地、连续地改变界面区内电场的强度和方向，因而可以在一定范围内任意地、连续地改变电极反应的活化能和反应速率。在电极表面的双电层内存在着高达 10^8 V/cm 的强电场，在如此高的电场作用下，即使是结构非常稳定的分子如 CO_2 和 N_2 也可以在电极上发生反应。如 CO_2 可通过阴极还原^[1] 生成烃、醇等燃料， N_2 阴极还原^[2] 可以生成氨，这些反应的研究对于环境保护和人类社会的可持续发展具有重大意义。

由于电极反应具有上述基本特征，这类反应的动力学规律也比较特殊。大致说来，有关电极反应的基本动力学可分为两大类：

(1) 影响异相催化反应速率的一般规律。这是经典化学动力学的研究内容，包括传质过程动力学（反应粒子移向反应界面及反应产物移离界面的规律）、反应表面的性质对反应速率的影响（如有效表面积，活化中心的形成及毒化，物种表面吸附态及表面化合物的形成）、生成新相的动力学（析出气体，出现沉淀相或沉积层）等。

(2) 表面电场对电极反应速率的影响。这是电极反应的特殊规律。电极界面区电场发生变化将引起电子能量变化，如电极电势正向移动会引起电极中电子的能量下降，继而影响电子在异相间转移的方向和速率。表面电场的强弱还会直接影响电荷在界面区内的排布

状态, 进而影响电极反应速率。

这两类规律并不是截然无关的。例如, 若电极电势不同 (表面电场不同), 则同一电极的表面状态也往往不同。反过来, 改变了电极的表面状态, 也会影响电极-溶液界面上电场的分布情况, 进而影响电极反应速率。

电极过程是一种复杂的过程, 包含着许多分步骤。研究电极过程, 必须认清各分步骤的特征, 进而根据电极过程体现出来的特征寻求决定电极过程的主要矛盾, 对症下药, 通过各条件及参数的选定以控制电极反应速率, 使其朝我们所期望的方向发展。

1.1.1 电极与电极反应

在电化学体系中, 主要研究电荷在相界面之间转移的过程及其影响因素, 例如电子导体 (电极, electrode) 和离子导体 (电解质, electrolyte) 之间的电子转移。人们希望了解电极/电解质界面的性质以及施加电势和电流通过时该界面上所发生的情况。

1.1.1.1 电极

在电极反应历程中, 电极的作用表现在两个方面: 一方面, 电极是电子的传递介质, 由于反应中涉及电子能通过电极和外电路传递, 因此氧化反应和还原反应可以分别在阳极和阴极上进行; 另一方面, 电极表面又是“反应地点”, 起着相当于异相催化反应中催化剂表面的作用。

电极上的电荷迁移是通过电子 (或空穴) 运动而实现的。典型的电极材料包括固体金属 (例如铂、镍、铁等)、液体金属 (汞、镓等)、合金或金属间化合物、碳 (石墨、碳纳米管、石墨烯等) 和半导体 (硅、砷化镓等)。常用电极的电导率在 $10^2 \sim 10^4$ S/cm 数量级, 且一般随温度的升高而下降。

1.1.1.2 电解质

在电解质相中, 电荷迁移是通过离子运动来进行的。最常用的电解质溶液是含有 H^+ 、 OH^- 、 Cl^- 和 K^+ 等离子的水溶剂或非水溶剂的液态溶液。电解质还包括熔融盐 (如 NaCl-KCl 的低共熔混合物) 和离子型导电聚合物 (如质子交换膜, 聚环氧乙烷-LiClO₄), 还有固体电解质 (如 RbCu₃Cl₄, RbAg₄I₅, β -氧化铝钠)。在离子导电的溶液中, 物质经常被离解或部分离解成离子, 在下面的叙述中, 采用“物种 (species)”这个词来通指某一物质的离子和未离解的该物质的分子。

事实上, 除了电子导体和离子导体以外, 还有一类称为混合导体 (mixed conductors) 的材料, 在这类材料中, 既有电子导电也有可以自由移动的离子导电。有些场合也用混合导体作为电极, 如用作固体氧化物燃料电池的阴极^[3]和阳极^[4]。

目前已经广泛使用的锂离子电池, 其阴阳极过程与常规的氧化还原反应不一样, 锂离子电池的氧化还原过程发生嵌入反应, 嵌入反应 (intercalation reaction) 就是客体粒子 (也称嵌质, 主要是阴、阳离子) 嵌入主体晶格 (也称嵌基) 生成非化学计量化合物的反应, 我国学者吴浩青先生较早地进行该领域的研究, 并取得了一系列的成果^[5-7]。

由于电极反应是在电极/溶液界面上进行的, 一般情况下, 在概念上很难对“电极”“电极体系”“电极表面”“电极表面附近”和“电极表面区域”等名词给出严密的定义, 本书中没有将它们严格地分开, 它们所表示的具体意义在上下文中很容易分辨。

1.1.1.3 电极反应

电解池中所发生的总化学反应，是由两个独立的半反应（half reaction）构成的，它们描述两个电极上真实的化学变化。电极发生的反应是一种异相的氧化还原反应，即在相界面上发生了电荷的转移。图 1-1 简单地表示了电子在电极/溶液界面上发生转移的趋向性。

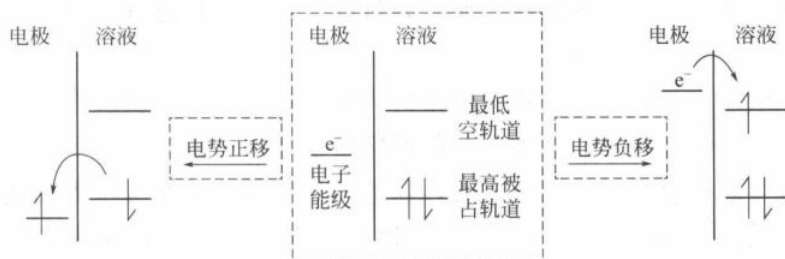


图 1-1 异相氧化还原反应中电子相对能量的图示

当电极达到更负的电势时（例如，将工作电极与一个电源的负端接在一起），电子的能量升高。当此能量升高到一定程度时，电子就从电极迁移到电解液中物种 A 的最低空轨道上（图 1-1 右方）。在这种情况下，电极失去电子发生氧化，而溶液中的物种 A 得到电子而发生还原。同理，通过外加正电势使电子的能量降低，当达到一定程度时，电解液中物种 A 的电子将会发现有一个更合适的即能量更低的能级存在，就会转移到那里，如图 1-1（左方）所示。

电子的定向移动形成了电流。电流的大小反映了电子转移的快慢。但电化学体系中我们更常用的是电流密度，而不是电流。这是因为只有“电流密度”才能与多相化学反应速率相联系，才能确切反映电化学反应速率的大小。

考察一个总反应，为了使电极表面发生的溶液中溶解的氧化态 O 转化为还原态 R 的过程能持续进行，在发生电子转移的同时，还经常伴随有其他基本过程（又称子过程、子步骤），如图 1-2 所示。电极总过程一般包括下列几种基本过程：

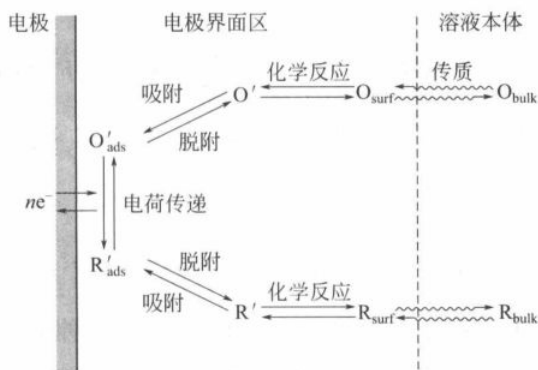


图 1-2 一般电极反应的途径

(1) 电化学反应（电荷传递反应）过程。

(2) 反应物和产物的传质过程，包括反应物从溶液本体迁移到反应区和反应产物从反应区移离。当电化学反应产物是可溶性且与溶液中的成分不相互起化学反应则能以扩散、对流和迁移达到移去电化学反应产物的目的。

(3) 电子转移步骤的前置或后续化学反应, 这些可以是均相过程 (例如质子化或二聚作用) 或电极表面的异相过程 (如催化分解)。前置反应一般是产生电活性物质的化学反应; 而当反应产物是不溶性或与溶液中的成分相互起二次反应, 我们必须考虑电极反应产物转移到溶液本体或这些产物在电极-溶液界面上的二次反应过程, 这类继续于电荷传递反应之后的反应称为随后反应或随后过程。

(4) 可能有发生在电极表面的吸(脱)附过程、晶体生长过程(电沉积)以及伴随电化学反应而发生的一般化学反应等。

最简单的电极反应仅包括反应物向电极的物质传递、非吸附物质参与的异相电子转移和产物向溶液本体的物质传递。更加复杂的反应常常涉及一系列的电子转移和质子化、副反应和并行过程等。当有恒定电流流过时, 在此系列中所有的反应步骤的速率相同。这个电流的大小通常受一个或多个慢的子步骤的速率所限制, 它们称为速率决定步骤(rate-determining steps, RDS)。

1.1.2 界面电势差与液接电势

电极过程与普通的化学过程不同的是, 在电极反应中, 除了物质变化以外, 还有电荷在两种不同的导体相之间的转移。在电极反应中, 电极电势对反应过程有很大的影响, 电极电势是电化学科学中最基础的概念之一。为了阐明电极电势这一概念, 有必要先从电势谈起。

1.1.2.1 电势

同一相中, 一个离子如 Zn^{2+} 处在有电场和无电场两种不同的状态时, 其内能、焓、Gibbs 自由能等热力学状态函数是不同的, 因此发生相变、化学变化时其后果也不相同。在无电场作用下, 不产生有序的电子流动即不做电功, 但有热效应。在有电场作用下, 产生有序的电子流动, 做电功, 同时也有热效应。因此, 电化学体系中荷电组分的热力学状态既与化学状态有关, 又与电状态有关。

根据电学原理, 处于电势 φ^α 的 1 mol 荷电粒子 i , 其电势能为 $z_i F \varphi^\alpha$, 其热力学基本方程为

$$d\bar{G}^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha + V^\alpha dp^\alpha + \sum (\bar{\mu}_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha) dn_i^\alpha \quad (1-1)$$

式中, \bar{G}^α 为电化学体系 α 相的 Gibbs 自由能; φ 为广义的力; $G = z_i F dn_i$ 为广义位移。

$$\left(\frac{\partial \bar{G}^\alpha}{\partial n_i^\alpha}\right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \bar{\mu}_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha = \bar{\mu}_i^{\alpha\varphi} \quad (1-2)$$

式中, $\bar{\mu}_i^{\alpha\varphi}$ 称为荷电粒子 i 的电化学势, 上下标表明是物种 i 在 α 相中的电化学势, 电化学势具有能量的量纲。在 α 相中, 荷电粒子 i 的电化学势 $\bar{\mu}_i^{\alpha\varphi}$ 是把 1 mol 荷电 Z_i 的粒子 i 在恒温恒压并保持 α 相中各组分浓度不变的情况下, 从无穷远处移入 α 相时所引起的 Gibbs 自由能的变化值, 也就是在等温等压条件下以可逆方式完成这一过程所做的非膨胀功。这一转移过程既有静电作用又有化学作用, 所以 $\bar{\mu}_i^{\alpha\varphi}$ 可分为电功 $z_i F \varphi^\alpha$ 和化学功 $\bar{\mu}_i^\alpha$ 两部分。 $\bar{\mu}_i^\alpha$ 就是 i 在 α 相中的化学势, 是单纯由化学作用引起的能量改变。

正如可以用化学势来判断不带电的物质自动迁移的方向一样, 在带电系统中, 可用电

化学势来判断粒子自动迁移的方向。粒子 i 总是从电化学势高的地方移向电化学势低的地方，当达到平衡时二者的电化学势相等。

在化学体系中相平衡条件为

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (1-3)$$

化学平衡条件

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (1-4)$$

在电化学体系中相平衡条件为

$$\mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha = \mu_i^\beta + z_i F \varphi^\beta \quad (1-5)$$

$$\Delta_a^\beta G_m = \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = z_i F \Delta_a^\beta \varphi \quad (1-6)$$

式中， $\Delta_a^\beta \varphi$ 为平衡电极电势时界面两侧的电势差，即界面右侧电势 φ^β 与界面左侧电势 φ^α 之差， $\Delta_a^\beta \varphi = \varphi^\beta - \varphi^\alpha$ ，记作 φ 。

以电池 $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ 为例，当电池达到电化学平衡时，

$$\mu(\text{Zn}^{2+} + 2e^-)_\alpha + \mu(\text{Cu}^{2+})_\beta = \mu(\text{Zn}^{2+})_\beta + \mu(\text{Cu}^{2+} + 2e^-)_\gamma \quad (1-7)$$

由式 (1-5) 有

$$(\mu_{\text{Zn}^{2+}}^\alpha + 2F\varphi^\alpha) + \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\beta = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^\beta + (\mu_{\text{Cu}^{2+}}^\gamma + 2F\varphi^\gamma) \quad (1-8)$$

即

$$2F(\varphi^\gamma - \varphi^\alpha) = (\mu_{\text{Zn}^{2+}}^\alpha - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^\beta) + (\mu_{\text{Cu}^{2+}}^\beta - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\gamma) \quad (1-9)$$

由式 (1-2) 得

$$-(\Delta_r G_m)_{T, p} = 2F(\varphi^\gamma - \varphi^\alpha) = 2F\varphi \quad (1-10)$$

记作普遍的公式，即为

$$-(\Delta_r G_m)_{T, p} = nF\varphi \quad (1-11)$$

式中， n 为电化学反应中的电子转移数； $\varphi = \varphi^\gamma - \varphi^\alpha$ 为可逆电池的电动势。

1.1.2.2 费米能级

若 α 、 β 两相之间可以发生粒子的转移，当达到相间平衡后，对于所有能在两相间转移并达到平衡的粒子 i 均有： $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ ，对于能在 α 、 β 两相之间转移的电子则有 $\mu_e^\alpha = \mu_e^\beta$ 。

在 α 相中电子的电化学势 μ_e^α 称为费米 (Fermi) 能级，费米能级是指在 α 相中有效电子 (即可转移的) 的平均能量，与电子在此相中的化学势 μ^α 以及 α 相的内电势有关。一种金属或半导体的费米能级取决于该物质的功函。对于一个溶液相，它是溶液中溶解的氧化还原物种电化学势的函数。例如，对于一个含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的溶液

$$\mu_e^\alpha = \mu_{\text{Fe}^{3+}}^\alpha - \mu_{\text{Fe}^{2+}}^\alpha \quad (1-12)$$

对于一个与溶液 (S) 相接触的惰性金属 (M)，电 (或电子) 平衡的条件是两相的 Fermi 能级相等，即 $E_F^S = E_F^M$ ，这个条件就等价于在两相中的自由电子的电化学势相等，或者说有效电子的平均能量在两相中是一样的。

当金属与溶液相接触时，Fermi 能级通常是不相同的。等势点是通过两相之间的电子转移来达到的，电子从 Fermi 能级较高的相流向 Fermi 能级较低的相。这种电子流动引起相间电势差的变化。

1.1.2.3 电池电动势与电极电势

电化学电池由两个电子导电相 (又称“电极”) I 相、II 相和电解质相 S 组成。从形

式上看, 电化学电池是由两个反向串联的“电极/电解质”系统(又称半电池)所组成。因此, 整个电池的性质应为两个反向串联的半电池性质的加和。用两个半电池的“绝对电极电势”, 即相对于真空中自由电子的电势, 可以计算出电池的电动势。但是测量或计算“电极/电解质”之间的相间电势差存在很多困难, 同时在处理各种电化学问题时也没有必要这样做。与物体的重力势能选取的参考点相类似, 采用一个平衡态半电池反应的电极作为电势基准, 测算得到的电极电势称为“相对电极电势”。

按照 IUPAC (国际纯粹与应用化学联合会) 的规定: 若任意电极 M 与标准氢电极组成无液接电势的电池, 则 M 电极的相对电极电势即为该电池的电动势, 其正负号与 M 电极在该电池中的极性相同。通常相对电极电势简称为电极电势, 在一般的电化学领域, 除了特别说明, “电极电势”均通指电极的“相对电极电势”。

1.1.2.4 液接电势

当两种不同的电解质溶液, 或相同的电解质但组分浓度不同的两种溶液相接触时, 离子从浓度高的一边向浓度低的一边扩散, 阴阳离子由于淌度不同, 即运动速率不同, 在界面两边就会有过剩电荷积累, 产生电势差。这种电势差称为液接电势 (liquid junction potential), 用 φ_j 来表示。

如图 1-3 所示, 在液体交界处, H^+ 和 Cl^- 有很大的浓度梯度, 因此, 两种离子势必从右向左扩散。由于氢离子较氯离子的淌度大得多, 所以它最初以较高的速度进入浓度较稀的相。这个过程使得浓度较稀的相得到正电荷而浓度较大的相得到负电荷, 其结果就产生了界面电势差。而后, 相间剩余电荷形成的电场阻碍 H^+ 的运动并加快 Cl^- 的通过, 直到两者穿过此界面的速率相等, 形成一个可以检测的稳定电势, 由于此界面电势是由于粒子的扩散而形成的, 故也被称为扩散电势 (diffusion potential)。

两种不同的电解质溶液相接触, 形成的液接电势有以下三种类型: ① 组成相同但浓度不同的两种溶液; ② 相同浓度的两种不同电解质溶液, 有一种共同离子; ③ 组成和浓度均不相同。

液接电势至今尚无法精确测量和计算, 但在稀溶液中, 使用 Henderson 公式可符合一般要求, Henderson 公式为

$$\varphi_j = \frac{RT(u_1 - V_1) - (u_2 - V_2)}{F(u'_1 + V'_1) - (u'_2 + V'_2)} \ln \frac{u'_1 + V'_1}{u'_2 + V'_2} \quad (1-13)$$

式中, $u = \sum c_+ \lambda_+$, $V = \sum c_- \lambda_-$, $u' = \sum c_+ \lambda_+ z_+$, $V' = \sum c_- \lambda_- z_-$; c_+ 和 c_- 分别为阳、阴离子的浓度, λ_+ 、 λ_- 分别为阳、阴离子的电导率, z_+ 、 z_- 分别为阳、阴离子的价数; 下标“1”和“2”分别表示相互接触的溶液 1 和 2。例如在 25℃, K^+ 的 λ_+ 为 73.50, NO_3^- 的 λ_- 为 71.42, Cl^- 的 λ_- 为 76.3, 它们的 λ 相近。因此, 如将 KNO_3 溶液与 KCl 溶液相接触, 可推测 φ_j 是较小的。若为浓度相同的这两种溶液可由上式计算得 φ_j 为 $8.5 \times 10^{-4} \text{V}$ 。

因 H^+ 和 OH^- 的扩散系数和电导率均要比其他的离子大得多 (表 1-1), 所以酸 (或碱) 与盐溶液间的 φ_j 往往要比盐与盐溶液间的大。

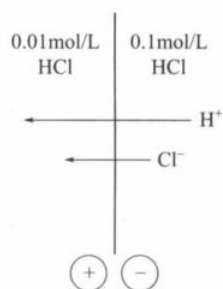


图 1-3 液接电势的形成示意图
箭头所指方向是每种离子的净传递方向, 箭头的长度表示离子的相对淌度, 圆圈内的符号表示液接电势的极性