

绪 言

电化学是从研究电能与化学能的相互转换开始形成的。1799年伏特(Volta)发明了第一个原电池,即“伏特电堆”(把锌片和铜片叠起来,中间用浸有硫酸的毛呢隔开)。1807年戴维(Davy)用电解方法得到钠和钾。1837年雅可比(Якоби)发明了电铸技术,随后应用于精炼铜。1849年柯尔贝(Kolbe)电解戊酸水溶液得到辛酸。1859年普兰特(Planét)发明了铅酸电池。在1870年发明了发电机后,电解才获得实际的应用,从此相继出现电解制备铝,电解制造氯气和氢氧化钠,电解水制取氢气和氧气。

大量的生产实践和科学实验知识的积累,推动了电化学理论工作的开展,并进一步以理论指导新的实践。在伏特电堆出现后对电流通过导体时发生的现象进行了两方面的研究:从物理方面的研究得到欧姆定律(Ohm, 1826年);从化学方面的研究得到法拉第定律(Faraday, 1833年)。1887年阿累尼乌斯(Arrhenius)提出了电离学说。1889年能斯特(Nernst)提出了电极电位公式,对电化学热力学作出了重大的贡献。19世纪70年代赫姆荷兹(Helmholtz)首次提出了双电层的概念。1905年塔菲尔(Tafel)找到了过电位与电流密度的关系式。20世纪50年代前后弗鲁姆金(Фрумкин)、博克里斯(Bockris)等做了大量研究工作,发展了电极过程动力学,使之成为现代电化学的主体。60年代以后电化学的实验技术有了突破性的进展,同时将量子力学引进了电化学领域,电化学有了新的发展。现今电化学的研究已深入到探讨电化学界面的原子-分子世界。

电化学是一门重要的边沿科学,它与化学领域中其他学科、电子学、固体物理学、生物学等学科有密切的联系,出现了电分析化学、有机电化学、催化电化学、熔盐电化学、固体电解质、量子电化学、半导体电化学、腐蚀电化学、生物电化学等分支。这些学科涉及能源、交通、材料、生命以及环境等重大问题的研究,推动着国民经济和尖端科学技术的发展。

电化学应用范围很广,远远超出化学领域,在国民经济很多部门发挥了巨大的作用。电化学的实际应用大致分为:

- (1) 电合成无机物和有机物,例如氯气、氢氧化钠、高锰酸钾、己二腈、四烷基铅;
- (2) 金属的提取与精炼,例如熔盐电解制取铝、湿法电冶锌、电解精炼铜;
- (3) 电池,例如锌锰电池、铅酸电池、镉镍电池、锂电池、燃料电池、太阳能电池;
- (4) 金属腐蚀和防护的研究,采取有效的保护措施,例如电化学保护、缓蚀剂;
- (5) 表面精饰,包括电镀、阳极氧化、电泳涂漆等;
- (6) 电解加工,包括电成型(电铸)、电切削、电抛磨;
- (7) 电化学分离技术,例如电渗析、电凝聚、电浮离等应用于工业生产或废水处理;
- (8) 电分析方法在工农业、环境保护、医药卫生等方面的应用。

上述无机物、有机物和金属的电解制备统称为电解工业,电解和电池是两个规模庞大的电化学工业体系。

随着社会需求的不断增长，电化学工业在国民经济中的地位将日益提高。虽然目前世界能源较紧张，较难全面地、大规模地发展电化学工业生产，但是随着核能和太阳能的广泛开发和利用，许多传统的化工过程和冶金过程可望由电化学过程所替代。电化学应用前景将越来越宽广。

第一章 电解质溶液的物理化学性质

第一节 离子导体

一、电解质水溶液

根据电荷载体不同,可将导体分为第一类导体和第二类导体。由电子担负导电任务的导体叫第一类导体,例如金属、石墨、某些金属氧化物(如 PbO_2 、 Fe_3O_4) 和碳化物(如 WC) 等。第二类导体依靠离子移动来导电,又称之为离子导体,包括电解质水溶液、有机电解质溶液、熔融盐和固体电解质,其中最常见的是电解质水溶液。从电离程度来看,过去曾把电解质分为强电解质和弱电解质两类。这种分类不能解释同一物质在不同溶剂中表现为弱电解质或强电解质的行为,因而不能作为物质属性的一种分类。现代观点主张把电解质分为非缔合式和缔合式两种。前者在水中形成阳离子和阴离子,没有未离解的分子,也没有形成离子对,卤化碱、碱土卤化物、过氯酸盐和过渡金属卤化物等属于这一类。后者在溶液中存在共价键形成的未离解的分子。全部的酸,包括卤酸和过氯酸,它们通过静电吸引而使阳离子、阴离子形成离子对。

溶剂化作用对电解质的性质有很重要的作用。作为溶剂的水,其结构对电解质的性质影响很大,因此必须了解水的性质和作用。水是一种缔合式的液体。分析水蒸气中分子结构得知两个氢离子以 104.5° 夹角排在氧离子的两边如图 1.1 所示。液体水在短程范围内和短时间内具有和冰相似的结构,如图 1.2 所示。这个四面体是通过氢键形成的。液体状态的水一般是网状结构,水分子通过静电作用聚集在一起,而热运动不断将其破坏,因此处在动态平衡之中,但也有一些游离的水分子。

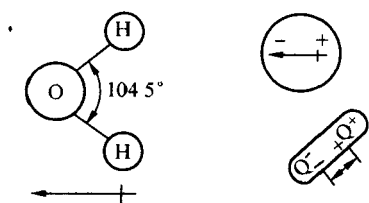


图 1.1 单独水分子的结构

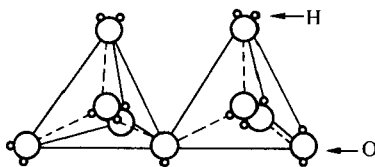
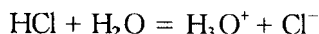


图 1.2 水的基本单元结构

水是偶极分子,其正负电荷中心不集中在一点上(见图 1.1)。因此,水分子受离子静电的作用而定向在离子周围形成水化壳,这是水的第一种溶剂化作用——离子水化。水分子还可使在纯态时由不导电的电解质变成可导电的,这是第二种溶剂化作用;在酸碱理论中叫质子转移或酸碱反应 例如



水化离子对电解质溶液的性质产生两种重要的影响：① 减少溶液中自由分子的数量，增加离子的体积，起到均化作用，使离子的扩散系数接近相同。离子水化也改变了电解质的活度系数和电导等静态和动态性质。破坏了附近水层的四面体结构。由于水分子的偶极对离子的定向，而使离子邻近水分子的介电常数发生变化。这种情况严重影响双电层的结构，对电极过程、金属电沉积都有不可忽视的影响。

在水溶液中除了水化作用外，也存在缔合作用。缔合在电镀上可以起到良好的辅助作用，例如无氰镀银时，加入一些络合剂实际上是起缔合作用的。含咪唑银络离子的镀银液的稳定性和电镀性能欠佳，但加入磺基水杨酸能提高该络离子溶解的 pH 范围 增加镀液的稳定性，改进了镀层的性能。磺基水杨酸是咪唑银络离子的缔合剂，由于它的强亲水性，与咪唑银络离子缔合后，形成一个强亲水性的负离子，使本来在高 pH 下会水解的咪唑银络离子保持水溶状态。

二、熔融电解质

熔融电解质一般指熔融状态的盐类，即熔盐。常温下盐类是晶体，盐熔化后（离熔点不远时）其结构仍然和晶体有类似之处。大多数盐熔化后 体积相对增加不大 例如 KCl 为 17.3%，KNO₃ 为 3.3%，CaCl₂ 为 0.9%。盐类的热容只比固体的热容稍大一些，例如 KCl 两者只差 0.8 cal。这些数据表明熔盐中粒子间的平均距离与固态盐中粒子间的平均距离相近，盐熔化时各质点间的结合力只受到不大的削弱，熔盐中粒子的热运动性质仍然保持着固态粒子热运动的性质。根据 X 射线分析，在离结晶温度很近时的液态和其结晶态结构性质相近。

虽然现在对熔盐结构仍未弄清，但是一般认为熔盐是完全离解的离子液体。对于碱金属卤化物，这是切实的。其他如银离子的卤化物或多或少有共价键，给理论处理带来困难。由于熔盐的电离度大，而且温度高使离子运动速度增加，故其电导率一般比水溶液大得多。

熔盐发展至今已不限于无机盐熔体，还包括氧化物熔体及熔融有机物，例如等摩尔的 NaCl-KCl (mp=663 °C)、NaF(11.5 mol%) - KF(42.0 mol%) - LiF(46.5 mol%) (mp=454 °C)；La₂O₃(10 mol%) - CuO(90 mol%) (mp=1050 °C)；CO(NH₂)₂(59.1 mol%) - NH₄NO₃(40.9 mol%) (mp=45.5 °C)。前三者要在高于 500 °C 的温度下使用 称为高温熔盐 后者可在 100 °C 左右的温度下使用，称为低温熔盐。AlCl₃(33 mol%) - MEICl (即 MEI⁺ Cl⁻, MEI: 1-甲基-3-乙基咪唑) 体系的熔点为 -75 °C，可在常温下使用；AlCl₃ - BPC (即 BP⁺ Cl⁻, BP: 正四丁基吡啶) 也可在常温下使用，故这些体系被称为常温熔盐体系。熔盐应用范围很广，大致有如下几方面： 电解冶金及材料科学，包括金属及其合金的电解制取与精炼、合成新材料、表面处理； 能源技术 如核能、能源贮存、电池； 固态电化学技术 如单晶生长、熔盐半导体、固体电解质； 环境技术 如净化大气、处理废物、无硫金属提取； 化学工业，主要用作化学反应的介质。此外在冶金工业中用于热处理和焊接。

由于低温熔盐没有高温熔盐腐蚀设备、耗能及易发生歧化反应的弊端，也不像有机溶剂 第十章介绍 溶解盐类能力低和导电性差 因此 近年来开发研究了低温熔盐电沉积活

活泼金属及其合金。例如在 $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$ 熔盐中电沉积铝 在 $\text{GaCl}_3 - \text{MEIC}$ 熔盐中电沉积镓 在 $\text{SnCl}_2 - \text{NbCl}_3 - \text{BPC}$ 熔盐中电沉积锡铌合金, 在尿素-碱金属溴化物 - RECl_3 (RE : 稀土) - MCl_2 (M : 铁族金属) 熔盐中电沉积稀土-铁族合金。

常温熔盐是目前熔盐研究的热点课题。最近开发了一类对空气稳定的常温熔盐, 它是由二烷基咪唑阳离子 (例如 EMI^+) 与 PF_6^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 组成的盐, 在常温下是离子液体。这类溶剂在光伏电源、均相催化和电化学研究等方面, 应用前景宽广。

三、固体电解质

固体电解质是一种离子导体。人们早就发现某些离子晶体能导电, 但是电导率很小。20 世纪 60 年代中期发现了快离子导体 (例如 RbAg_4I_5), 固体电解质才得到较广泛的应用。可用固体电解质制作微型电池、燃料电池、定时器、记忆元件和测氧分压探头等等。

目前已知的固体电解质有数百种, 一般按照传导离子的类型来分类。传导离子大都是质量较轻 体积较小 带一个电荷的居多 例如 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Li^+ 、 O^{2-} 、 F^- 等。银离子导体如 AgX (X 为卤素)、 Ag_2S 、 RbAg_4I_5 、 $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{NI} - \text{AgI}$ 等。铜离子导体如 CuI 、 Cu_2HgI_4 、 Cu_2Se 碱金属离子导体主要是锂离子导体和钠离子导体, 其中 β -氧化铝 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, n 从 5 到 11) 具有特殊重要性, 应用于高能电池。大多数氧离子导体以第四族副族的金属或四价稀有金属的氧化物 (如 ZrO_2 、 ThO_2) 为主 掺杂一些价数较低的金属氧化物 (如 Y_2O_3 、 CaO) 才有实用价值, 如测定氧的分压。研究较多的氟离子导体有 β - PbF_2 、 CaF_2 、 CdF_2 , 添加一价及三价金属的氟化物, 如 NaF 、 AlF_3 与之形成固溶体, 产生 F^- 空位及晶格间 F^- 。

第二节 电解质的活度和活度系数

一、活度和活度系数

对于理想溶液某组分 i 的化学位 μ_i 与质量摩尔浓度 m_i 的关系为

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i \quad (1.1)$$

此式近似地可用于无限稀溶液。对于非理想溶液, 若用活度 a 代替 m 则有

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.2)$$

$$a_i = \gamma_i m$$

a/m 的比值表示真实溶液与理想溶液性质上的偏差, 称为活度系数 γ 。(1.2) 式可用于理想或非理想溶液。如采用体积摩尔浓度或摩尔分数, 则 $a = \gamma_c$ 或 $a = \gamma_x$ 。

电解质溶液比非电解质溶液复杂一些, 因电解质会电离为阴阳离子。对于 1:1 价电解质, 它们的化学位表示为:

$$\text{阳离子:} \quad \mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln \gamma_+ m_+ \quad (1.3)$$

$$\text{阴离子:} \quad \mu_- = \mu_-^0 + RT \ln \gamma_- m_- \quad (1.4)$$

任何溶液都是电中性的, 如果改变其中一种离子的浓度, 则电荷符号相反的另一种离子的浓度也必然跟着变化。因此不可能测定单种离子的活度系数。但是采用平均活度和平均

活度系数的概念，这就变为可测量的量。对于任何价型的强电解质

$$M_{\nu} A_{\nu} = \nu M'^{+} + \nu A'^{-} \quad (1.5)$$

$$\mu = \nu_{+} \mu_{+} + \nu_{-} \mu_{-} \quad (1.6)$$

按离子数目平均得到

$$\mu_{\pm} = \frac{\nu_{+} \mu_{+} + \nu_{-} \mu_{-}}{\nu_{+} + \nu_{-}} \quad (1.7)$$

把 (1.3) 和 (1.4) 式代入上式得

$$\begin{aligned} \mu &= \nu_{+} \frac{\mu_{+}^0 + \nu_{+} \mu_{+}^0}{\nu_{+} + \nu_{-}} + R T \ln(a_{+}^{\nu_{+}} + a_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} \\ &= \mu_{\pm}^0 + R T \ln a_{\pm} \end{aligned} \quad (1.8)$$

式中 $\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$, (1.8) 式引出了强电解质平均活度 $a_{\pm}$, 从而有平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 和平均质量摩尔浓度 $m_{\pm}$, 见 (1.9) 式。

$$\begin{aligned} &= (a_{+}^{\nu_{+}} \times a_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} \\ &= (m_{+}^{\nu_{+}} \times m_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} \\ \gamma_{\pm} &= (\gamma_{+}^{\nu_{+}} \times \gamma_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} \end{aligned} \quad (1.9)$$

表 1.1 列出一些离子的平均活度系数 可利用 $\gamma_{\pm}$ 按 $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$ 和 $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$ 近似计算阳离子和阴离子的活度系数。

表 1.1 298K 时某些电解质的离子平均活度系数

m	HCl	NaCl	KCl	CaCl ₂	LaCl ₃	HNO ₃	NaNO ₃	H ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	ZnSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃
0.001	0.965	0.965	0.965	0.889	0.790	0.965	0.966	0.830	0.885	0.700	
0.005	0.928	0.928	0.927	0.789	0.636	0.927	0.929	0.639	0.777	0.477	
0.01	0.904	0.903	0.902	0.731	0.560	0.902	0.905	0.544	0.711	0.387	
0.02	0.875	0.872	0.869	0.668	0.483	0.871	0.873	0.453	0.638	0.298	
0.05	0.830	0.822	0.816	0.583	0.388	0.823	0.821	0.340	0.525	0.202	
0.10	0.796	0.778	0.770	0.518	0.314	0.791	0.762	0.265	0.441	0.150	0.035
0.20	0.767	0.735	0.718	0.472	0.274	0.754	0.501	0.209	0.360	0.104	0.023
0.50	0.757	0.681	0.649	0.448	0.266	0.720	0.617	0.156	0.264	0.063	0.014
1.00	0.809	0.657	0.604	0.500	0.342	0.724	0.548	0.132		0.043	0.018
1.60	0.916	0.657	0.580	0.644	0.567	0.758	0.501	0.126		0.036	
2.00	1.009	0.668	0.573	0.792	0.825	0.793	0.478	0.128		0.035	
3.00	1.316	0.714	0.569	1.483		0.909	0.437	0.142		0.041	

二、德拜-休克尔方程

活度系数可以通过离子强度 I 进行计算, I 定义为

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 \quad (1.10)$$

计算时把一切离子都算进去。例如含有 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 和 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CdCl₂ 溶液 内含 Na^{+} 、 Cd^{2+} 及 Cl^{-} 其离子强度为

$$I = \frac{1}{2} [0.01 \times 1^2 + 0.02 \times 2^2 + 0.05 \times (-1)^2] = 0.07$$

实验表明, 电解质的平均活度系数在稀溶液范围内符合如下经验式

$$\lg \gamma_{\pm} = - \text{常数} \sqrt{I}$$

此式与德拜-休克尔 (Debye-Huckel) 理论推导的结果相一致。

德拜-休克尔认为在溶液中, 每一个离子周围都有异号离子和同号离子, 由于静电作用力和热运动, 使异号离子多于同号离子, 且有一定规律分布, 形成了离子氛。他们在此基础上运用统计方法推出

$$\lg \gamma_i = - AZ_i^2 \sqrt{I} \quad (1.11)$$

$$\lg \gamma_{\pm} = - A |Z_+ Z_-| \sqrt{I} \quad (1.12)$$

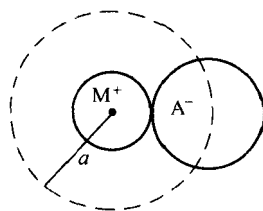
此即为德拜-休克尔极限方程式, 只适用于浓度低于 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液。引入离子半径进行修正 得到德拜-休克尔方程 (1.13 式) 可用到 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{- A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} \quad (1.13)$$

上式中的 a 为离子的平均有效直径 (见图 1.3), 大多数电解质的离子平均直径为 $(3 \sim 4) \times 10^{-8} \text{ cm}$ 。 A 和 B 为与溶剂介电常数、温度有关的常数。

$$A = \frac{1.8246 \times 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad (1.14)$$

$$B = \frac{50.29 \times 10^8}{(\epsilon T)^{1/2}} \quad (1.15)$$



25 水溶液的 A 和 B 的值为 0.5115 和 0.329×10^8 。 图 1.3 离子的平均有效直径

当 $I < 0.1$ 时 1.12 式可得较准确的结果。若溶液更浓 进一步修正为

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{- A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} + bI \quad (1.16)$$

式中 b 为调节参数 例如 NaCl 水溶液的 b 由实验测得为 0.05 。(1.16) 式用在非缔合式 1:1 价电解质上, 理论计算值与实验值符合到 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

第三节 电导和迁移数

一、迁移数和离子淌度

离子的动态性质包括电导、迁移、扩散、粘度等。它们之间有内在的联系 可由一种性质推知另一种性质。

在电场作用下, 溶液中的阴离子向阳极迁移, 而阳离子向阴极迁移。电解质溶液传导电流靠离子迁移, 每种离子传导电流的能力是不一样的, 我们把某种离子的传电量在通过溶液的总电量中所占的分数称为迁移数。若以 t_i 、 Q_i 、 I_i 和 Q 、 I 分别表示溶液中第 i 种离子的迁移数、传电量、电流和总电量、总电流 则

$$t_i = Q_i/Q = I_i/I \quad (1.17)$$

某种离子迁移的电量与其迁移速度、价数及体积摩尔浓度成正比，因此

$$t_i = \frac{v_i z_i c_i}{\sum_i v_i z_i c_i} \quad (1.18)$$

若溶液只有一种阳离子与一种阴离子，则

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-} \quad (1.19)$$

$$t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-}$$

这时迁移数完全取决于迁移速度。25℃时 0.1 mol·L⁻¹ NaCl 溶液中 $t_+ = 0.3854$, $t_- = 0.6146$ 表明 Cl⁻ 的迁移速度比 Na⁺ 的大。

离子迁移是在电场作用下发生的，电场强度越大，即电位梯度越大，迁移速度越大。

$$v_+ = U_+ E_x = U_+ \frac{dE}{dx} \quad (1.20)$$

$$v_- = U_- E_x = U_- \frac{dE}{dx}$$

式中 E_x 为 x 方向的电位梯度 比例系数 U_+ 和 U_- 称为离子淌度 又称离子迁移率 它是 $E_x = 1\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ 时的迁移速度。各种离子中 H⁺ 的淌度最大 在 25℃ 时无限稀溶液中为 $36.30 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 其次是 OH⁻ 为 $20.52 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 一般在 $10 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 以下。

由于阴阳离子处在同样的 E_x 下 故 (1.19) 式可写成

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-} \quad (1.21)$$

$$t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-}$$

二、电导率和摩尔电导率

物质导电能力常用电阻 R 或电导 ($1/R$) 来表示。根据欧姆定律

$$\frac{1}{R} = \frac{I}{U} \quad (1.22)$$

式中 I 为电流强度, U 为外加电压。电导与物体的横截面 A 成正比 与长度 l 成反比，

$$\frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l} \quad (1.23)$$

比例系数 κ 称为电导率，在国际单位制 (SI) 中是指长为 1 m、截面积为 1 m² 的导体的电导，单位为 S·m (也有用 S·cm⁻¹)。1/ κ 为电阻率 ρ ，单位为 $\Omega \cdot \text{m}$ 或 $\Omega \cdot \text{cm}$

表 1.2 列出某些物质的电导率，可以比较它们导电能力的大小。

电导率可衡量电解质溶液的导电能力，但它和电解质的含量有关，因此引入摩尔电导率的概念 摩尔电导率 Λ_m 是把含有 1 摩尔电解质的溶液置于相距 1 m 的两个平行电极之间的电导，单位为 S·m²·mol⁻¹。 Λ_m 和 κ 的关系为

$$\Lambda_m = \kappa V_m = \frac{\kappa}{c} \quad (1.24)$$

表 1 2 某些物质的电导率 /S·m⁻¹

类 别	物 质	电 导 率	电导率范围
金 属	银	$6.2 \times 10^7 (18\text{ }^\circ\text{C})$	一般为 $10^5 \sim 10^8$
	汞	1.0×10^6	
半导体	锗	1.7×10^4	一般为 $10^{-7} \sim 10^4$
	铜酞花青	5×10^3	
电解质	30 wt % H ₂ SO ₄	73.88 (18 °C)	一般为 $10^{-6} \sim 10^1$
水溶液	0.1 mol·L ⁻¹ KCl	1.288 (25 °C)	
	0.1 mol·L ⁻¹ NH ₄ OH	$3.1 \times 10^{-2} (18\text{ }^\circ\text{C})$	
熔融盐	KCl	224 (800 °C)	
	NaF	495 (1000 °C)	
固体电解质	K ₄ AgI ₅	24 (25 °C)	
	AgBr	$4 \times 10^{-7} (25\text{ }^\circ\text{C})$	
绝缘体	石蜡	10^{-14}	一般为 $10^{-8} \sim 10^{-20}$
	云母	10^{-13}	
导电高聚物	cis-[CH] _x	1.7×10^{-7}	
	cis-[CH _{0.3}] _x	5.5×10^4	

式中 V_m 为含 1 摩尔电解质溶液的体积, c 为体积摩尔浓度。对于 1:1 价型的电解质 Λ_m 与离子迁移率有如下关系,

$$\Lambda_m = \alpha (U_+ + U_-) F \quad (1.25)$$

对无限稀溶液 电离度 $\alpha = 1$ 故

$$\Lambda_m^\infty = (U_+^\infty + U_-^\infty) F \quad (1.26)$$

又因在无限稀溶液中离子是独立移动的, 因此有如下关系:

$$\Lambda_m^\infty = \lambda_{m+}^\infty + \lambda_{m-}^\infty \quad (1.27)$$

$$\lambda_{m+}^\infty = U_+^\infty F$$

$$\lambda_{m-}^\infty = U_-^\infty F$$

(1.27)式称为离子独立移动定律, 式中 Λ_m^∞ 称为无限稀时的摩尔电导率, λ_{m+}^∞ 、 λ_{m-}^∞ 称为正、负离子在无限稀时摩尔电导率, 常见的离子电导值列在表 1.3。

由 (1.21)式与 (1.27)式 可把迁移数表示为

$$t_+ = \frac{\lambda_{m+}^\infty}{\Lambda_m^\infty}, \quad t_- = \frac{\lambda_{m-}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \quad (1.28)$$

对浓度不太大的强电解质溶液, 可近似认为

$$\Lambda_m = \lambda_{m+} + \lambda_{m-}$$

$$t_+ = \frac{\lambda_{m+}}{\Lambda_m}, \quad t_- = \frac{\lambda_{m-}}{\Lambda_m} \quad (1.29)$$

表 1 3 25℃时常见离子在无限稀时摩尔电导率/ $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

阳离子	H^+	Li^+	K^+	NH_4^+	$(1/3)\text{La}^{3+}$	$(1/2)\text{Ba}^{2+}$	Ag^+	$(1/2)\text{Ca}^{2+}$
$\lambda_{m+}^\infty \times 10^4$	349.82	74.7	73.52	73.4	69.6	63.64	61.92	59.50
阳离子	$(1/2)\text{Sr}^{2+}$	$(1/2)\text{Cu}^{2+}$	$(1/2)\text{Zn}^{2+}$	$(1/2)\text{Cd}^{2+}$	$(1/2)\text{Mg}^{2+}$	Na^+	Li^+	
$\lambda_{m+}^\infty \times 10^4$	59.46	56.6	53.5	54	53.06	50.11	38.69	
阴离子	OH^-	$(1/4)\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$(1/3)\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$(1/2)\text{CO}_3^{2-}$	$(1/2)\text{SO}_4^{2-}$	Br^-	I^-	Cl^-
$\lambda_{m-}^\infty \times 10^4$	198	110.5	101.1	83	79.8	78.4	76.8	76.3
阴离子	NO_3^-	ClO_4^-	ClO_3^-	MnO_4^-	HCO_3^-	Ac^-	$(1/2)\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	
$\lambda_{m-}^\infty \times 10^4$	71.44	67.2	64.6	62.8	44.48	40.9	24.0	

电导率、摩尔电导率皆随温度上升而增加，但随电解质浓度的变化却比较复杂。图 1.4 是几种电解质的 κ 随 c 变化的曲线。强电解质的电导率随导电粒子数增多而增加；当浓度增加到一定程度后，正、负离子的相互作用力增大到妨碍离子的运动，电导率便降低，故出现最高点。由于摩尔电导率规定了物质的量都为 1 摩尔，故浓度降低时，由于粒子间相互作用力减弱而使电导能力提高。摩尔浓度与浓度的关系见图 1.5 随着浓度降低 摩尔电导率趋向一极值 Λ_m^∞ 图中虚线代表用 (1.30) 式外推到无限稀时的线性关系。

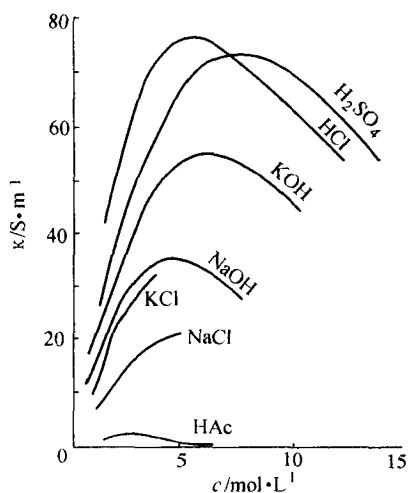


图 1.4 电导率随浓度变化的曲线

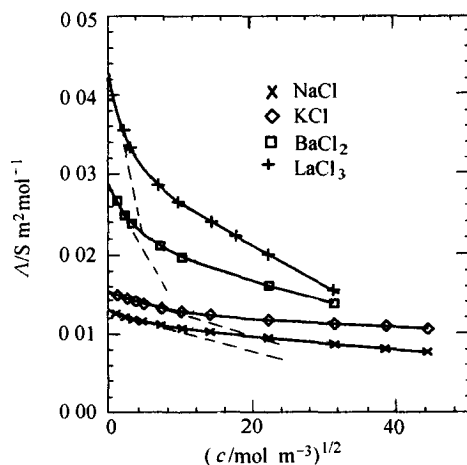


图 1.5 摩尔电导与浓度的关系

科尔劳乌施 (Kohlrausch) 从实验得到摩尔电导率与浓度的经验公式

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta \sqrt{c}) \quad (1.30)$$

式中 β 为与温度、溶剂、电解质有关的常数。此式适用于 $c < 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液。

在电解过程中还要考虑气泡或悬浮物对电导的影响。例如电解食盐水，阴阳极分别析出氢气、氯气，气泡分散在溶液中使表观电导率减少。

第四节 扩散系数及其与淌度、粘度的关系

当体系中不同部分含有不同物质，或同一物质在不同部位的浓度不同时就会引起扩

散。扩散过程的推动力是化学位梯度 $-d\mu/dx$ 相应的扩散速度 v 为 dx/dt (只考虑 x 方向的扩散) 对每个离子或分子 其推动力为

$$f_1 = - \frac{d\mu}{dx} \frac{1}{N_0} \quad (1.31)$$

式中 N_0 为阿佛加得罗常数。

体系中还存在与扩散推动力方向相反的粘滞力。每个离子或分子受到的粘滞力与粘度 $\eta_{\text{粘}}$ 、离子或分子的半径 r 有关 服从斯托克斯 (Stokes) 定律

$$f_2 = 6\pi r \eta_{\text{粘}} \frac{dx}{dt} \quad (1.32)$$

当上述两种力相等时, 扩散便达到稳态。由 (1.31) 与 (1.32) 式得

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= - \frac{d\mu}{dx} \frac{1}{6\pi r \eta_{\text{粘}} N_0} \\ &= - \frac{d(\mu^0 + RT \ln \gamma c)}{dx} \frac{1}{6\pi r \eta_{\text{粘}} N_0} \\ &= - \frac{RT}{6\pi r \eta_{\text{粘}} N_0 c} \frac{dc}{dx} \left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln c} \right) \end{aligned} \quad (1.33)$$

在 dt 时间内 扩散距离为 dx 通过 A 面积的扩散流量 $cA dx$ 。根据菲克第一定律

$$cA \frac{dx}{dt} = - DA \frac{dc}{dx} \quad (1.34)$$

由 (1.33)、(1.34) 式得

$$D = \frac{RT}{6\pi r \eta_{\text{粘}} N_0} \left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln c} \right) \quad (1.35)$$

对于无限稀溶液, $\gamma = 1$ 。若认为浓度对扩散系数影响不大, 则上式变为

$$D = \frac{RT}{6\pi r \eta_{\text{粘}} N_0} \quad (1.36)$$

这就是斯托克斯-爱因斯坦 Stokes-Einstein 方程。

离子受到的粘滞力和离子的迁移速度有关。在单位电场强度作用下, (1.32 式中的 dx/dt 即是离子淌度 无限稀时为 U^∞ , 另一方面离子所受到的电力, 在单位场强度下数值上等于离子的电荷, 为 $(1/N_0)|z|F$, z 为离子价数。在离子作等速运动时, 其受到的电力和阻力是平衡的。故

$$\frac{|z|F}{N_0} = 6\pi r \eta_{\text{粘度}} U^\infty \quad (1.37)$$

由 (1.36)、(1.37) 式得

$$D = \frac{RTU^\infty}{|z|F} = \frac{RT\lambda_m^0}{z^2 F^2} \quad (1.38)$$

用无限稀时离子淌度或摩尔电导率, 可以计算扩散系数。例如查出 25℃ 时 $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ 的摩尔电导率为 $79.8 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 即 SO_4^{2-} 的摩尔电导率为 $2 \times 79.8 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 由 (1.38) 式算出 SO_4^{2-} 的扩散系数为 $1.06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。在水溶液中大多数离子的扩散系数在 $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 左右, 这主要是因为水化过程对离子半径起了平均化作用。H⁺ 和 OH⁻ 的扩散系数分别为 $9.34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $5.23 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 比其他离子大得多,

这是由于它们在水溶液中移动时涉及特殊的迁移历程。

从(1.33)式可知,扩散系数是与离子浓度有关的。但在一般发生扩散的浓度范围内,活度系数变化不大, $(d\ln\gamma/d\ln c) \ll 1$ 将 D 近似看作常数也不会带来太大的误差。例如,在 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内活度系数的校正项只有百分之几。

温度对扩散系数的影响相当大,它们之间的关系式为

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_{\text{‡}}}{RT}\right) \quad (1.39)$$

式中 $E_{\text{‡}}$ 为粒子的扩散活化能。近代液体理论认为,液相扩散机理是粒子向空洞扩散。为了形成空洞,粒子的液相扩散需要一些活化能。

把(1.39)式取对数 并对绝对温度微商 整理得

$$E_{\text{‡}} = RT^2 \left(\frac{d\ln D}{dT} \right) \quad (1.40)$$

常温下温度每升高 1 度, D 约增大 2.3%。对于 25 按上式算出 $E_{\text{‡}}$ 为 $17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 因此常温下扩散活化能多在此值左右,例如 $\text{Na}^+, \text{Cs}^+, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ 的 $E_{\text{‡}}$ 依次为 18.4, 16.2, 17.4, 17.0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

扩散系数与摩尔电导、粘度之间皆有联系,从(1.36)和(1.38)式得到摩尔电导和粘度之间的关系式为

$$\lambda_m^\infty = \frac{z^2 F^2}{6\pi r \eta_{\text{粘}} N_0} = \frac{\text{常数}}{r} \quad (1.41)$$

如果溶剂化离子在不同粘度的溶剂中其半径是相同的,则上式变为

$$\lambda_m^0 \eta_{\text{粘}} = \text{常数} \quad (1.42)$$

由此可见,粘度增大,电导便降低。要提高溶液的导电能力,必须设法减少其粘度。

第五节 电导测定及其应用

电导的倒数是电阻,测定电阻常用电桥法。图 1.6 是测量电导的交流电桥的示意图,调节 R_3 和 C 至检测器显示电压为零,此时电桥平衡, $R_1/R_2 = R_3/R$ 由此可求 R 。电解液 R 与电导率 κ 的关系为

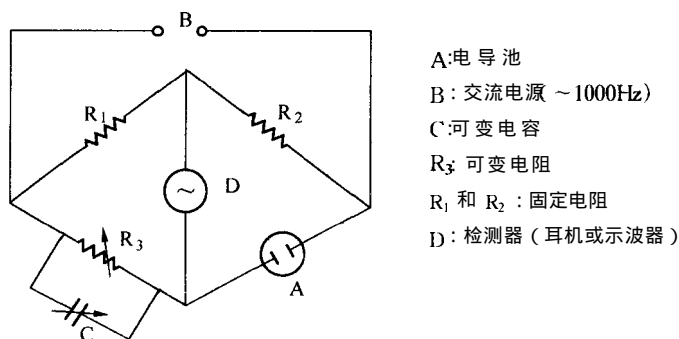


图 1.6 测量电导的交流电桥

$$R = \left(\frac{1}{\kappa} \right) \left(\frac{l}{A} \right) \quad (1.43)$$

式中： l 为电导池中两电极的距离， A 为电极面积， l/A 称电导池常数。测量电导率高的电解液用电极距离大的电导池（图 1.7），而电导率低的电解液则用电极距离小的电导池（图 1.8）。用已知电导率的电解液（常用 KCl 溶液）测定电导，可算出电导池常数。表 1.4 列出不同浓度 KCl 溶液的电导率。

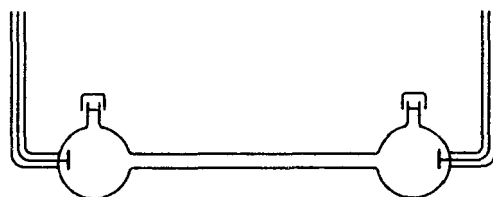


图 1.7 具有高电导池常数的电导池

表 1.4 KCl 溶液的电导率 $/S \cdot cm^{-1}$

浓度 $/g \cdot (100g \text{ 水})^{-1}$	76.627	7.4789	0.74625
18 °C	0.097838	0.0111667	0.00122052
25 °C	0.111342	0.0128560	0.00140877

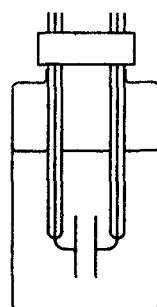


图 1.8 具有低电导池常数的电导池

电导测定在理论上和实际上都有不少用途，简要介绍如下。

1. 电离常数的测定

对于弱电解质， $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ 其平衡常数 K_a 图 1.8 具有低电导池常数的电导池
 $= K_c \gamma_{\pm}^2 / \gamma_{AB}$ 近似表示为 $K_a = K_c \gamma_{\pm}^2$ 把此式取对数 代入 Debye-Huckel 方程式得

$$\begin{aligned} \log K_c &= \log K_a + 2A\sqrt{I} \\ &= \log K_a + 2A\sqrt{ac} \end{aligned} \quad (1.44)$$

用 $\log K_c$ 对 $\sqrt{I}$ 或 $\sqrt{ac}$ 作图 直线的截距便是 $\log K_a$ 例如，测定醋酸的 K_a 为 1.735×10^{-5} (25 °C)

2. 难溶盐溶解度的测定

$BaSO_4$ 、 $AgCl$ 等在水中的溶解度很小，用电导方法可测定其溶解度。根据 (1.24) 式

$$\text{溶解度} = c \approx \kappa / \Lambda_m^\infty = \kappa / (\lambda_{m+}^\infty + \lambda_{m-}^\infty) \quad (1.45)$$

例如测得 25 °C 饱和 $AgCl$ 水溶液的 κ 为 $3.42 \times 10^{-4} S \cdot m^{-1}$ 采用水的 κ 为 $1.60 \times 10^{-4} S \cdot m^{-1}$ 因此 $AgCl$ 的 $\kappa = (3.42 - 1.60) \times 10^{-4} = 1.82 \times 10^{-4} S \cdot m^{-1}$ 。从表 1.3 查出 Ag^+ 的 $\lambda_{m+}^\infty = 61.92 \times 10^{-4} S \cdot m^{-2} \cdot mol^{-1}$ ， Cl^- 的 $\lambda_{m-}^\infty = 76.3 S \cdot m^{-2} \cdot mol^{-1}$ 按上式算出 $AgCl$ 在水中的溶解度为 $1.32 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ 。而 $AgCl$ 的溶度积 $K_s \approx [Ag^+][Cl^-] = 1.74 \times 10^{-10}$ 。

3. 电导滴定

在中和、络合、氧化、还原和沉淀等各类离子反应过程中 可利用电导变化来确定其终点。例如，用 $NaOH$ 滴入 HCl 溶液中 发生 $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$ 的反应 原有 H^+ 和 Cl^- 变为 Na^+ 和 Cl^- 即 Na^+ 代替了 H^+ 。由于 Na^+ 的电导比 H^+ 的小得多 故电导迅速下降。过了终点后，增加了 Na^+ 和 OH^- ，因而电导又迅速上升。以电导为纵坐标，加入的

NaOH 体积为横坐标 作图得到 V 字型曲线 (图 1.9), 曲线的折点就是终点。不同类型的离子反应 曲线的形状是不同的 在图 1.9 中也画出用 HAc 滴定 NaOH 的滴定曲线和用 HCl 滴定 NaAc 的滴定曲线。

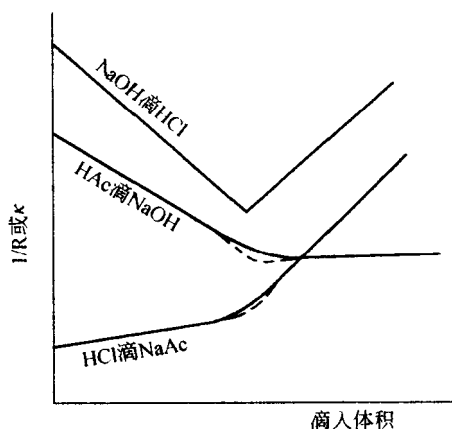


图 1.9 电导滴定曲线

4. 检查水质

工业上常用电导法来检验水质, 水质的监控之一就是测量水的电导率。一般蒸馏水的 κ 为 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 用离子交换树脂处理过的水 (即离子水) 的 κ 为 $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在石英容器中反复蒸馏 28 次得到的水的 κ 为 $6.3 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 已很接近纯水的 κ (理论计算值为 $5.5 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

5. 测定反应速度

有离子参加的有机反应, 可用电导法测定其反应速度。典型的反应如乙酸乙酯皂化: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$ 。反应过程中 OH^- 不断为 CH_3COO^- 所取代, 由于 OH^- 的电导比 CH_3COO^- 大得多, 故随着反应进行, 电导不断减少。由电导法测得此皂化反应在 25°C 时的反应速度常数为 $0.107 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

6. 其他应用

利用电导法还可求盐类的水解程度, 例如盐酸苯胺水解为弱碱和 HCl。设水解前后的电导率分别为 κ' 、 κ 水解度为 h 则 $\kappa = (1-h)\kappa' + h\kappa_{\text{HCl}}$ 即 $h = (\kappa - \kappa')/(\kappa_{\text{HCl}} - \kappa')$ 。因此测定 κ 、 κ' 便可求出水解程度。

用电导法测定海水的总盐度, 对于海洋资源调查、海底电缆的敷设都是重要的数据。

气体样品中的 CO_2 和 SO_2 以及钢铁中的碳和硫也可用电导法来确定其含量。

第二章 电化学反应热力学

第一节 电化学体系

一、两类电化学装置

镀镍是我们熟悉的重要电化学工业之一，其装置示意图如图 2.1 所示。为了使电流能够通过镀镍溶液（主要成分为 NiSO_4 还有缓冲剂、添加剂等）必须在溶液中插入两个电极，并接上直流电源。这种把两个电极与直流电源连结，使电流通过体系的装置，称为电解槽或电解池。另一类电化学装置则是在两电极与外电路中的负载接通后自发地将电能送到外电路，此种装置称为原电池或化学电源，例如锌锰干电池。上述两类电化学装置亦称为电化学体系。

原电池与电解池的两个电极之间存在着电位差，电位较高的电极称为正极，电位较低的电极称为负极。在自发电池中 电流（习惯上指正电荷）自正极经外电路流向负极。电解池的正、负极分别与外电源的正、负极相连，外电源使电流流入电解池的正极。事实上在外电路传送的电荷都是电子，电子流动方向与习惯上认为的电流方向相反。在镀镍的例子中，电流流入镍片，即电子从镍片流到外电路，而电子又流进镀件，但是这些电子不能进入溶液。因此电子将在镀件和溶液的界面上消失，即在界面上发生 Ni^{2+} 与电子结合的还原反应， $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ 。这样就把负电荷转移到溶液中去，由溶液中的阴离子移动来传递电流。阴离子 SO_4^{2-} 向镍片迁移 把负电荷转给电极也要进行丢电子的氧化反应。由于 SO_4^{2-} 难以被氧化，故进行镍的溶解反应 $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ 。换言之，电流乃由镍片电极进入溶液，而由溶液进入镀件。人为规定使正电荷由电极进入溶液的电极称为阳极，使正电荷由溶液进入电极的电极称为阴极，在阳极上进行氧化反应，在阴极上进行还原反应。因此镍片为阳极，镀件为阴极。显见，在电解时，正极是阳极，负极是阴极。在原电池中负极是阳极，正极是阴极。用正、负极名称是按电位高低来区分，用阴、阳极名称是按电极进行还原或氧化反应来区分。也有用氧化极、还原极来称呼电极的，前者即阳极、后者为阴极。

由上可知 要实现电流通过电化学体系 必须有两类导体 电子导体和离子导体 以及在这两类导体的界面上进行电化学反应。因此电化学的研究对象应当包括三部分：电子导体、离子导体、两类导体的界面及其上发生的一切变化。电子导体属于物理研究的范围，在电化学中一般只引用它们所得的结论。离子导体包括电解质溶液、熔融盐和固体电

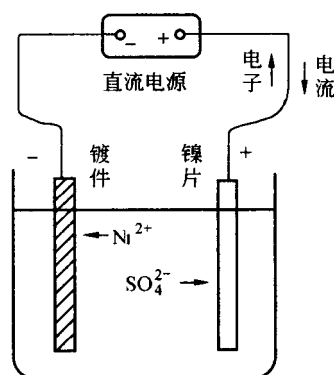
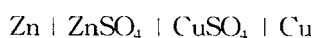


图 2.1 镀镍装置示意图

解质，其中被研究最多的是电解质溶液，有关电解质溶液理论是经典电化学的主要内容。至于两类导体的界面性质及界面上所发生的变化，则是近代电化学的主要内容，涉及化学热力学和化学动力学的许多问题。总的来说，电化学包括的基本内容为电解质溶液理论、电化学平衡和电极过程动力学。本章讨论的是电化学反应的热力学。

无论上述哪一类电化学装置，当它们发生作用时，都涉及能量的转换。对于电解池来说，就是把电能转变为化学能；而化学电源则使化学能转变为电能。因此，可以认为电化学主要是研究化学能和电能之间相互转化以及和这过程有关的定律和规则的科学

为了简单地表示一个电池的电化学体系，通常要用电池符号，例如铜锌原电池可表示为



左边的锌电极进行 $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$ 是阳极(负极),右边的铜电极进行 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$ 是阴极(正极)。 ZnSO_4 溶液与 CuSO_4 溶液之间存在液体接界电位，以其间的竖线隔开；若采用盐桥能消除液体接界电位，则用双竖线，即



从上可见，在电化学体系中存在金属与溶液的界面，两种不同溶液的界面；若考虑到电极引线，还有不同金属之间的界面。

二、电化学体系的界面电位差

在各种物质相界面上都存在着大小不等的电位差，两种不同金属的界面有接触电位差，金属与电解质溶液界面的电位差是化学电池中最重要的电位差，两种不同溶液界面上的电位差称为液体接界电位，亦称为扩散电位。这些电位差统称为界面电位差，其大小主要决定于各个相的性质、温度和压力等。

产生界面电位差的原因很多，最普遍的是由于两相间电荷的穿越。在两相接触的瞬间，某种电荷向界面的某一方的穿越占优势，就会使带这种符号的电荷在界面的一方过量，而在另一方则不足，因为原来的两个相都是电中性的。正、负电荷在界面两侧的分布，因而产生了电位差。电位差的产生将使穿越方向相反的带电粒子穿越速度的差别减小，最后在电位差增大到某一数值时，带电粒子相对方向的穿越速度达到相等，电位差也就稳定不变。

在界面上穿越的带电粒子可以是阳离子、阴离子或电子。对金属在真空中的界面，或两种不同金属间的界面来说，常常是电子的穿越。对金属和它的盐溶液所成的界面来说，是金属阳离子的穿越。也可以同时进行着几种离子的穿越，例如在两种不同溶液的界面上阳、阴离子以不同速度穿越过界面时就产生液体接界电位。

产生界面电位差的另一个原因是界面的一侧选择性地吸附某种离子。若界面另一侧的物相对这离子没有穿透性，则电位差只局限在界面的一侧，典型例子是液-气界面上电位差，常是阴离子被选择性地吸附。

第三种原因是极性分子（溶质分子或溶剂分子）倾向于在界面上定向排列。这些分子倾向于把极性相同的一端指向界面的同一侧，从而形成电位差。电位差的大小与界面上极性分子的数目、极性的大小和定向的程度有关。定向排列若发生在界面的一侧，则电位差也局限在这一侧。

实际的界面电位差往往是上述三种情况同时存在共同作用的结果，是难以把它们区分开的。但是本章考虑的是电化学反应热力学，故主要讨论金属与电解质溶液界面的电位差(下一节)也要讨论扩散电位，为的是要消除它。

扩散电位与金属-溶液间的平衡电位不同，它是非平衡的扩散过程在界面电位差的作用下达到稳定状态的结果。例如图2.2a中，HCl由浓度大的右方向浓度小的左方扩散，由于H⁺的淌度大于Cl⁻的淌度，所以在稀溶液一方会出现过量的正电荷，浓度大的一方出现过量的负电荷，从而产生电位差。此电位差会加速Cl⁻向左方扩散而减慢H⁺向左方扩散，最后电位差增大到某一定值时，两种离子以相等速度扩散而达到稳定状态。图2.2a是同种电解质但浓度不同的情况。不同电解质但浓度相同，且有一种离子是共有的如图2.2b所示；电解质种类和浓度都不同的如图2.2c所示。扩散电位一般不超过0.03 V。

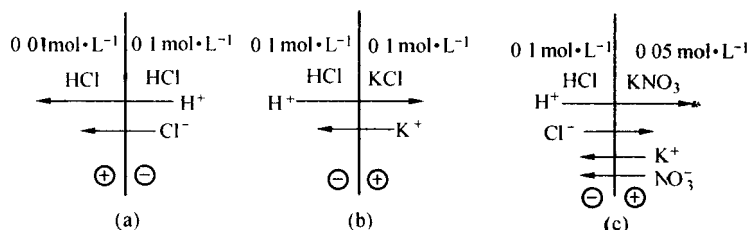


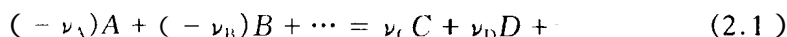
图 2.2 三种类型扩散电位

由于扩散过程不可逆，若电池中包含扩散电位时，实验难以测出稳定的电位数。电动势测定常用于计算各种热力学变量，因此在实际工作中总是避免使用有液体接界的电池。常用 KCl 或 KNO₃ 溶液制成盐桥避免两种溶液的直接接触，它可构成盐桥溶液与两种溶液形成的两个串联起来的界面。这里的扩散都由 KCl 控制，而 K⁺ 和 Cl⁻ 的迁移数都接近 0.5，因而两个界面上的电位差可以相互抵消。当 KCl 浓度为 1 mol·L⁻¹ 时，扩散电位为 0.0084 V；而饱和时 (4.2 mol·L⁻¹) 扩散电位已小至低于 0.001 V。

第二节 电化学位和电极电位

一、内电位、外电位和电化学位

对于化学反应



当反应的自由能 ΔG 小于零时，反应自发地从左向右进行。当 ΔG 为零时，反应达到平衡。反应的自由能与反应中的原料、产物的化学位 μ ，化学计量数 ν 有如下关系：

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (2.2)$$

因而反应的平衡条件为

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (2.3)$$

电极反应既是一个化学反应，但又有别于普通的化学反应。在电极反应中除了物质变化外，还有电荷在两相之间转移。因此，在电极反应平衡的能量条件中，除了考虑化学