

# 第八章 可逆电池电动势及其应用

## § 8.0 引言

- 热力学第二定律告诉我们：

$$-\Delta G_{T,P} \geq W_f$$

- 等温等压下体系吉布斯自由能的减少量不少于体系所作的非膨胀功。
- 对于可逆反应：

$$-\Delta G_{T,P} = W_{f,\max}$$

$$-\Delta G_{T,P} = W_{f,\max}$$

- 若非膨胀功  $W_f$  仅电功一种，即对于可逆电池反应：

$$-\Delta G_{T,P} = W_{\text{电},\max} = nFE$$

(F: 法拉第常数)

- 其中， $n$ : 电池反应电子转移 mol 数；  
 $nF$ : 电池反应的电量（单位 C）；  
 $E$ : 可逆电池的电动势。

$$-\Delta G_{T,P} = W_{\text{电,max}} = nFE$$

- 对于不可逆电池：

$$-\Delta G_{T,P} > W_{\text{电}} = nFE'$$

- 其中： $E'$ 为有电流时（不可逆）电池两端的电压。对于某一电池反应，显然：

$$E' < E$$

即电池的实际输出电压小于其可逆电动势。

# § 8.1 可逆电池概念及其研究意义

## 一、电池：

- 将化学能转变为电能（产生电流）的装置。

## 二、特点：

- 它在空间上把一个氧化-还原体系的氧化反应和还原反应隔离开，并分别在两个电极上完成。

### 三、“可逆”电池：

- 须从热力学意义上的可逆概念来理解，有两层含义：
  1. **化学（物质）可逆性**：电极反应物质在充、放电过程可逆；
  2. **能量可逆性**：即热力学可逆过程，为反应速度趋于零时的准静态过程（这一点初学者易忽视）。

## 四、可逆电池研究意义：

可逆电池中： $\Delta G_{T,P} = -nFE$

（“等号”有利于定量研究）

- 起到连接电化学和热力学的桥梁作用；
- 从测量可逆电池的电动势  $E$ 
  - ⇒ 解决热力学问题（得到用化学反应难测的热力学数据）

$$\Delta G_{T,P} = -nFE$$

- 揭示化学能转化为电能的转化极限，以改善电池的性能（只有在近乎可逆时的转化效率最高）。

例：燃料（可燃性反应物）电池，298K时反应



$$\Delta H_{\text{f}}^{\ominus} \quad 0 \quad 0 \quad -285.84 \quad \text{kJ/mol}$$

$$\Delta G_{\text{f}}^{\ominus} \quad 0 \quad 0 \quad -237.19 \quad \text{kJ/mol}$$

■ 电池反应可逆电功：

$$W_{\text{f,max}} = -\Delta G_{\text{T, P}} = 237.19 \text{ kJ/mol}$$

( $W > 0$ , 体系作功)

- 化学燃烧反应热效应：

$$Q_p = \Delta H_f^\ominus = -285.84 \text{ kJ/mol}$$

- 可逆电池热效率：  $(Q < 0, \text{放热})$

$$\eta = 237.19 / 285.84 \approx 83\%$$

- 该可逆电池电动势  $E = 1.23 \text{ V}$ （可理论计算，后讲）；

- 但实际工作状态（有电流工作时）：

$$E' = 0.7 \sim 0.9 \text{ V}$$

- 所以燃料电池的热效率：

$$\eta'_{\text{电}} = 50\% \sim 60\%$$

- 而可逆热机（550°C过热蒸气）：

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{298}{823} = 64\%$$

- 但实际热机（不可逆循环）的  $\eta'$  远低于可逆热机：

$$\eta' < 30\%$$

- 若用热机发电， $\eta'' < 20\%$
- 所以电池的热效率  $\eta'_{\text{电}} \gg$  热机效率

化学能  $\xrightarrow{\text{电池反应}}$  电能（高效）

化学能  $\rightarrow$  热能  $\xrightarrow{\text{功}}$  电能（低效）

# 缺点：

- 电池的热效率虽高，但电池的输出能量密度较小：
- 氢氧电池  $E' = 0.7 \sim 0.9 \text{ V}$
- 所以研制高输出能电池是一个很有意义的研究方向。

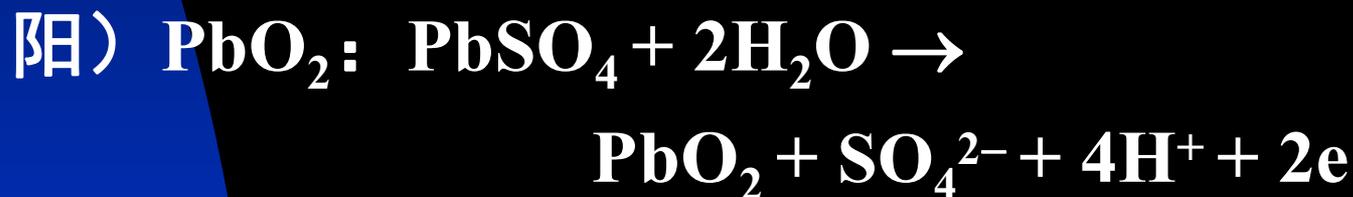
## § 8.2 构成可逆电池的条件

- 构成可逆电池必须具备的几个条件（前面已提及）

### 一、化学可逆性：

- 放电（原电池）和充电（电解池）过程中，在两极上的反应完全可逆，总的电池反应也可逆。

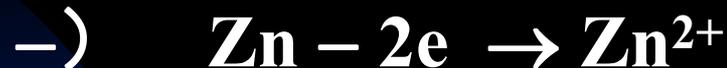
## 例 1) 铅蓄电池:



■ **电极反应、总反应完全化学可逆。**

## 例 2) 丹尼尔电池:

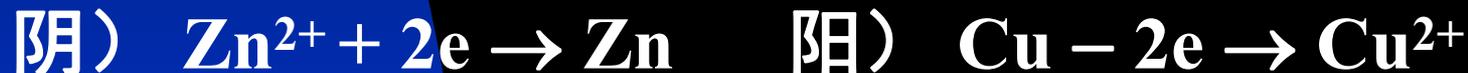
- $E > E_{\text{外}}$ , 放电:



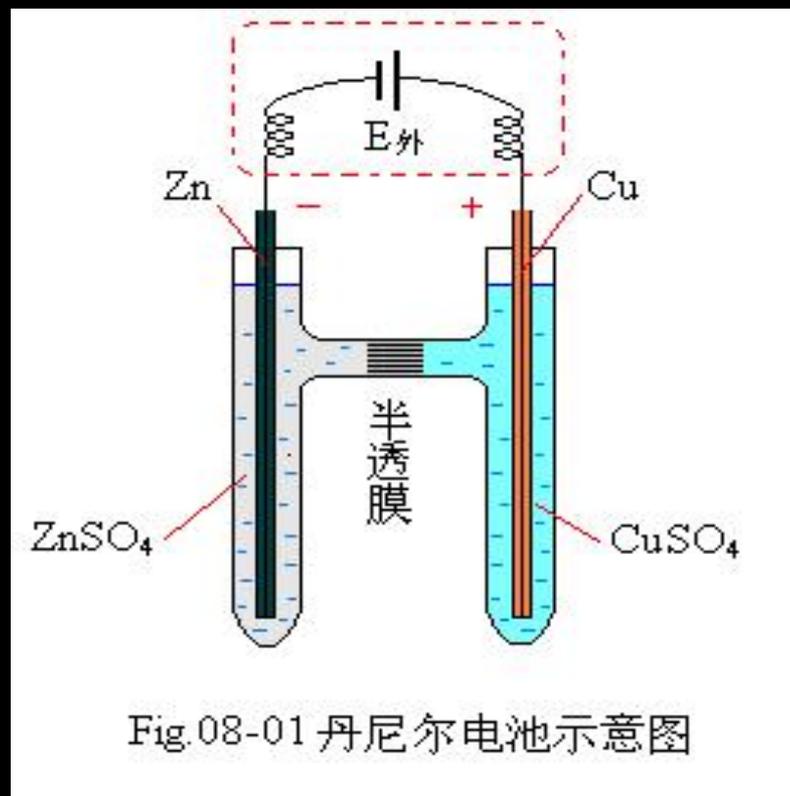
总反应:



- $E_{\text{外}} > E$ , 充电:



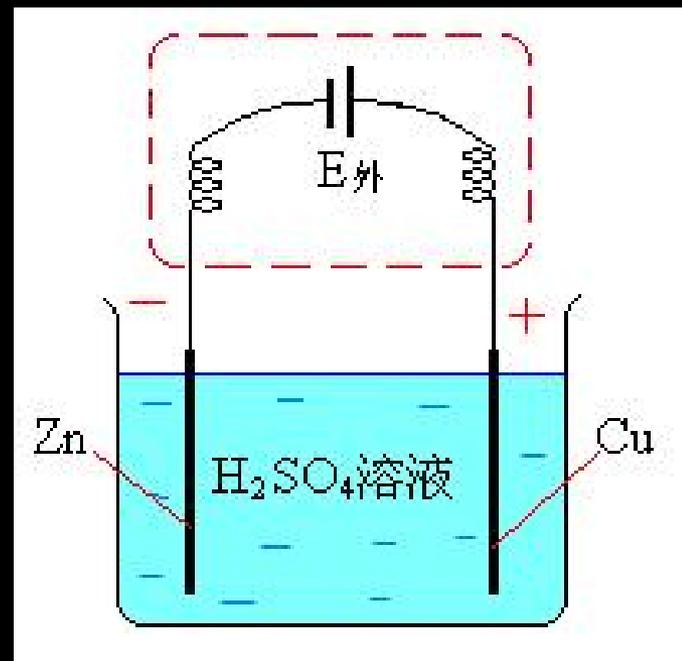
- 电极反应、总反应完全化学可逆。



### 例 3)



- 电极反应、总反应均不可逆——化学不可逆，此电池肯定为不可逆电池。



## 二、能量转化可逆

- 可逆电池反应不但要求化学反应可逆，而且要求电极反应热力学可逆——准静态过程：
- 即包括充电、放电过程都是在接近平衡的状态下进行的。
- 电池放电（或充电）电流密度：

$$i \rightarrow 0$$

$$i \rightarrow 0$$

- 此时，作为电池放电它能作出最大有用功（电功）：

$$W_f = -\Delta G_{T, P} \quad (\text{放电})$$

- 作为电解池充电：它所消耗的外界电能最小：

$$W_{\text{外}} = \Delta G_{T, P} \quad (\text{充电})$$

- 这样：将电池放电时所放出的能量全部储存起来，用这些能量给放电后的电池充电，就恰好可使体系（电池装置）和环境都回复到原来的状态。
- 若充、放电过程电流  $i$  较大，则为热力学不可逆（自发）过程，此时：
  - ◆ 放电过程： $W_f < -\Delta G_{T, P}$  (放电)
  - ◆ 充电过程： $W_{外} > \Delta G_{T, P}$  (充电)

◆ 放电过程:  $W_f < -\Delta G_{T, P}$  (放电)

◆ 充电过程:  $W_{外} > \Delta G_{T, P}$  (充电)

- 要使体系（即电池）回复到原来状态，即使充电过程自由能增量  $\Delta G_{T, P}$  (充电) 等于放电过程自由能的下降量  $-\Delta G_{T, P}$  (放电):

$$\Delta G_{T, P}(\text{充电}) = -\Delta G_{T, P}(\text{放电})$$

■ 显然:  $W_{外} > W_f$

$$W_{\text{外}} > W_{\text{f}}$$

- 进行这样一个（体系回复原状的）循环后，环境所作的功大于体系（电池）对环境所作的功；
- 即环境不能回复到原来状态。
- 所以此时过程能量不可逆。

## 结论：

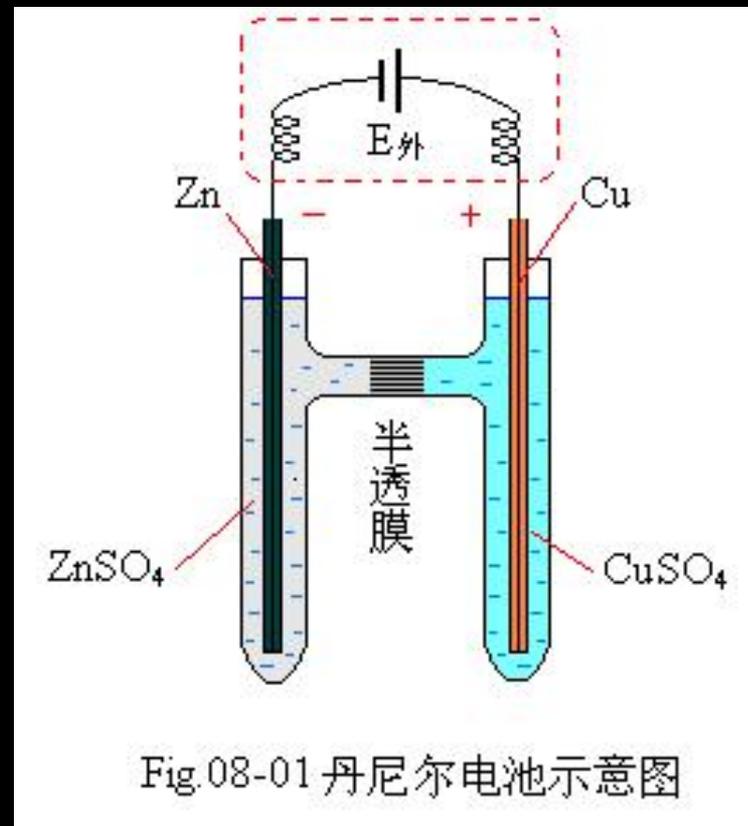
- 当电池电流密度： $i \rightarrow 0$  时，电池反应能量转化不可逆，电池为非可逆电池。

## 例如：

- 前面讲的铅蓄电池，放电、充电过程中若  $i$  较大，则为非可逆电池反应，尽管其满足化学可逆性。

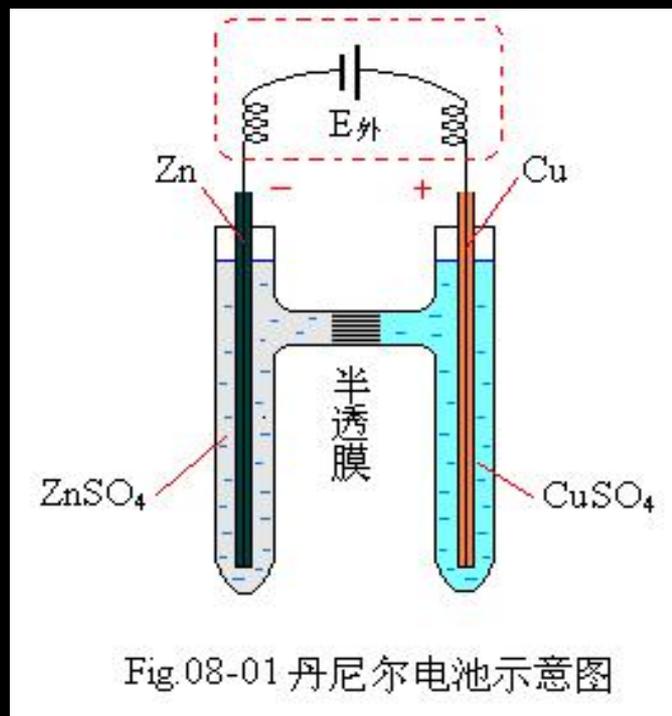
# 三、单液电池（不存在液接电势）

- 液-液接触电势
- 例如丹尼尔电池：
- 半透膜左右两边两种不同溶液间、不同离子之间存在电势差——液接电势。



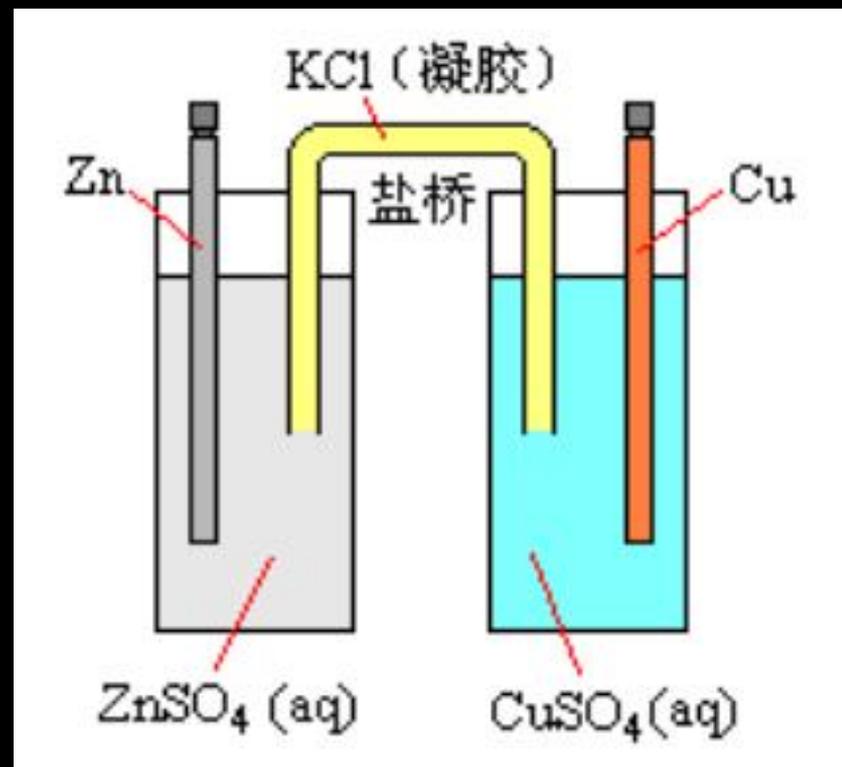
- 分析充、放电过程半透膜附近的离子迁移：

- 放电时： $\text{Zn}^{2+} \rightarrow$  向右迁移；
- 充电时： $\leftarrow \text{Cu}^{2+}$  向左迁移。



- 虽然电极反应可逆，但电解液内部离子运动不可逆，所以，仍为不可逆电池。

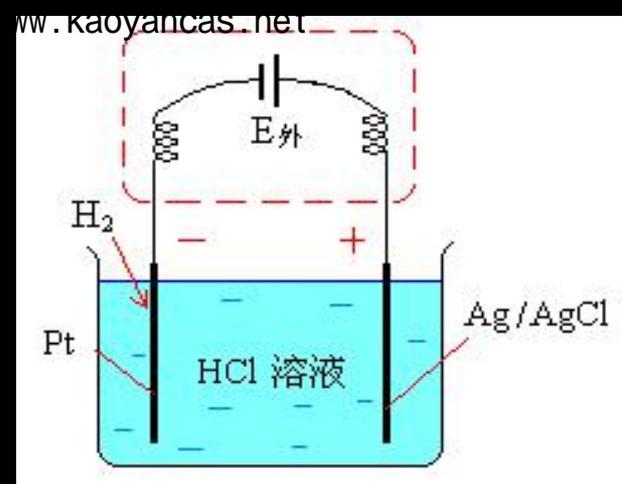
- 若采用盐桥法可消除液接电势，近似地当作可逆电池。
- 但严格地说：**双液电池肯定有液接电势，热力学不可逆。**
- 所以说丹尼尔电池不是可逆电池。
- 前面介绍的几个电池中，只有铅蓄电池在  $i \rightarrow 0$  时为可逆电池。



# 例：单液的可逆电池



- 所以当电流  $i \rightarrow 0$  时，该电池为可逆电池。



# 说明:

- 1) 本章只讨论可逆电池, 对于不可逆电池, 由于  $nFE' < -\Delta G_{T,P}$  测量得的  $E'$  (输出电压) 没有热力学价值 (不能求  $-\Delta G_{T,P}$ ) ;
- 2) 除非特别说明, 我们所指的电池电动势即指可逆电池的电动势。

## § 8.3 可逆电极的类型

- 构成可逆电池的必要条件：电极必须是可逆电极，即在电极上发生可逆反应。可逆电极构成可分三类：

### 一、第一类电极（单质-离子电极）：

#### 1) 金属-金属离子电极： $M / M^{Z+}$

- 电极反应：
$$M^{Z+} + Z e \xrightleftharpoons{\text{Re/Ox}} M$$



- 如：丹尼尔电池中  $Zn / Zn^{2+}$ 、 $Cu / Cu^{2+}$  电极
- **条件：** 要求金属与含该金属离子的溶液在未构成电池回路时不发生化学反应，即单独地将金属浸入离子溶液不发生化学反应。

**例如：**若将 K, Na 等活泼金属放入 KOH, NaOH 水溶液, 则 K, Na 易与水溶液中的水发生剧烈反应:



- 所以不能单独构成  $\text{K}/\text{K}^+$ 、 $\text{Na}/\text{Na}^+$  电极;
- 但可使金属汞齐化 (溶于汞中), 降低其活度, 构成电极:



## 2) 气体-离子电极:

- 如: Pt, Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>, Pt, O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>
- 电极反应:

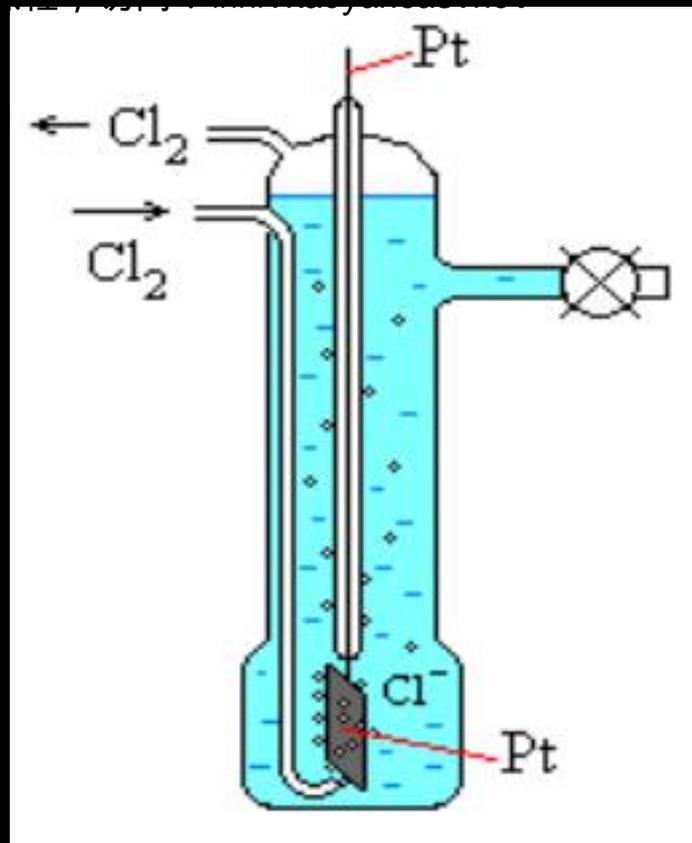


# 气体-离子电极条件：

- 由于气体无定型且非导体，需借助于金属材料（通常用Pt）或其他导电材料（如C棒），使气流冲击金属片；
- 而金属片则浸入含该气体所对应的离子溶液中。如图：

## 对金属材料的要求：

- 1) 电化学上惰性（本身不参与反应）；
- 2) 对气体/离子反应有化学催化活性。



- 所以通常以 Pt 作金属惰性电极材料，并将小颗粒的 Pt 涂于 Pt 表面上构成“Pt 黑”电极，增加电极的表面积即活性。

# 氢电极 ( $\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+$ ) :

- 一种特殊的气体电极， 相当重要！
- 在电化学中用氢电极作为标准电极，即设定其电极电势为零；
- 其他电极与之相比较来确定其相对于标准氢电极的电极电势（后面详述）。

## 二、第二类电极（金属-难溶物-离子电极）

### 1) 金属-难溶盐-负离子电极：

- 如：Ag|AgCl|Cl<sup>-</sup>；Hg|Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>|Cl<sup>-</sup>  
(甘汞电极)

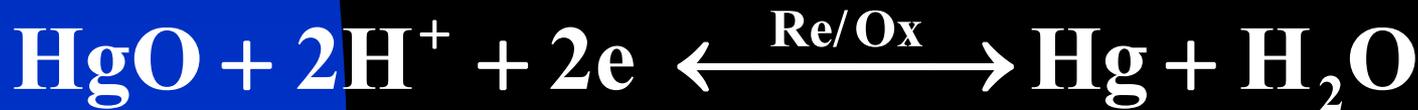
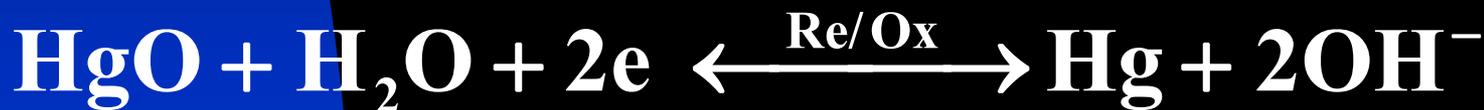
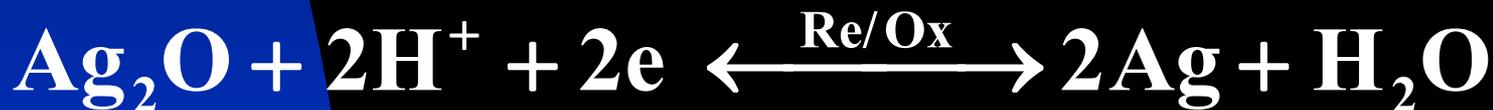
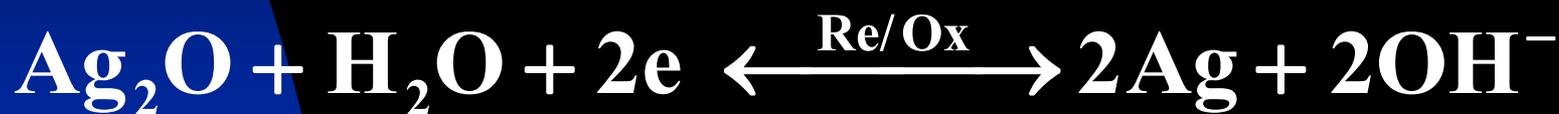
电极反应：



## 2) 金属-难溶氧化物- $\text{H}^+$ ( $\text{OH}^-$ ) 电极

- 如： $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{O}|\text{OH}^-$ ； $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{O}|\text{H}^+$   
 $\text{Hg}|\text{HgO}|\text{OH}^-$ ； $\text{Hg}|\text{HgO}|\text{H}^+$   
(碱性溶液)                      (酸性溶液)

- 电极反应：



## 第二类电极特点

- 制作方便、电位稳、可逆性强。
- 它比单质-离子电极稳定性好，因为纯单质气体或金属难制备，易污染。

### 三、第三类电极：(离子间) 氧化-还原电极

- 惰性金属 (Pt) 插入含有某种离子的不同氧化态的溶液中构成电极；
- 其中惰性金属(Pt)只起导电作用，氧化-还原反应在同一液相中进行。
- 例如：



# ■ 电极的分类也可按电极所涉及的相的数目来分：

1) 只有一个相界面：



2) 有两个相界面：



## 四、构成可逆电极的条件

- 1) 反应（物质）可逆；
- 2) 电极上正、逆反应速度相当（正、逆反应难易程度相当），从实用角度看，充、放电过程难易相当。

## 例如电池：

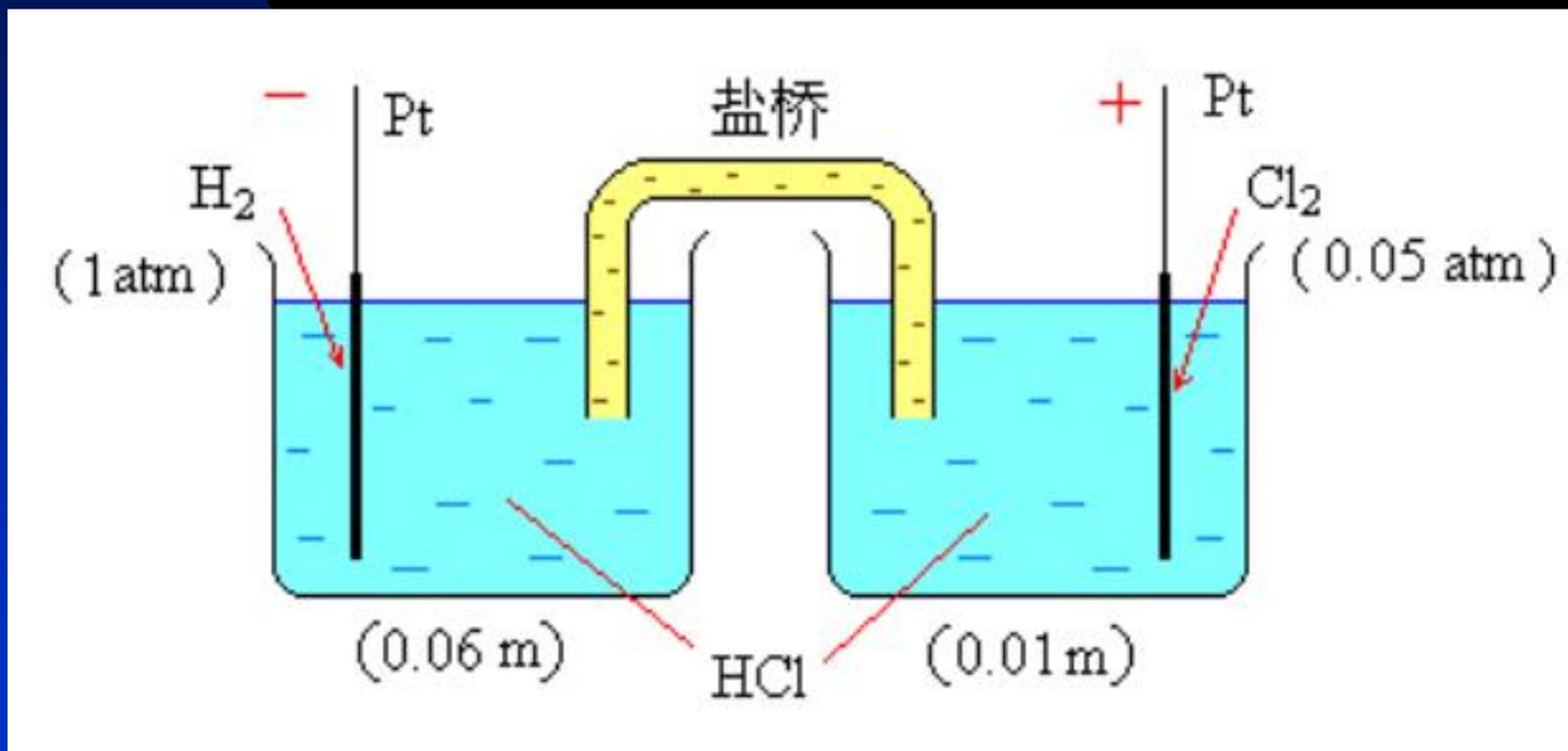


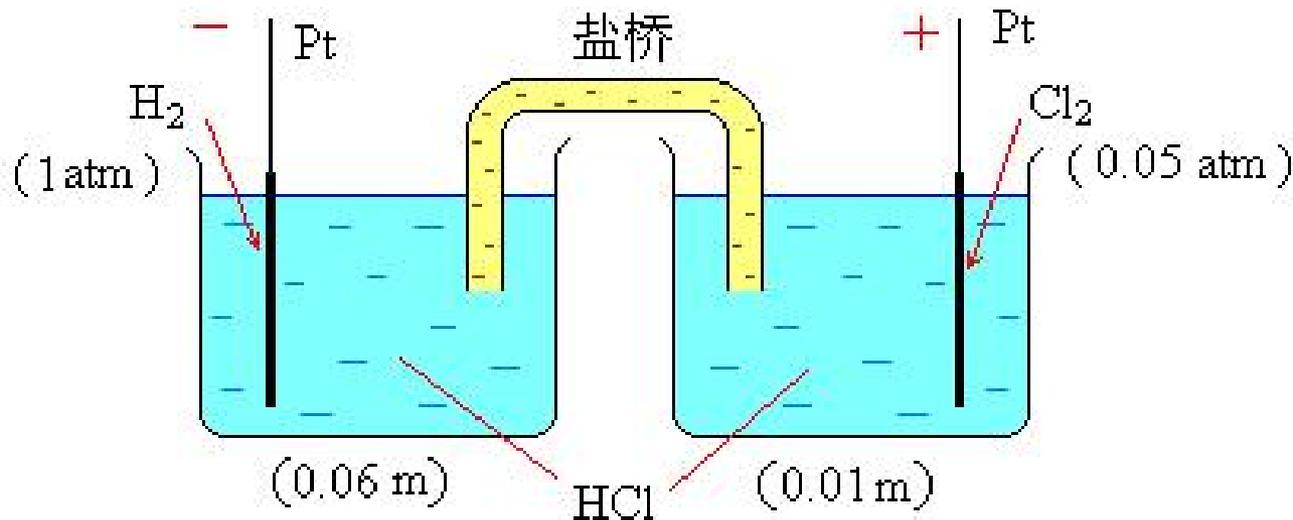
为热力学上严格的可逆电池：

- 1)  $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_2$  在 Pt 上的氧化、还原反应的难易程度相当；
- 2)  $\text{Ag}$ 、 $\text{AgCl}$  在  $\text{Cl}^-$  溶液中的氧化、还原反应速度相当。

## § 8.4 电池的习惯表示法

- 可不必画实图表示，而用下述“电池表达式”表示，例如，对于电池（如图）：





- 左, -) 氧化:  $\text{H}_2 (\text{P}^\ominus) - 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}^+ (0.06\text{m})$
- 右, +) 还原:  $\text{Cl}_2 (0.05 \text{P}^\ominus) + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Cl}^- (0.001\text{m})$
- 电池表达式:





## 书写规则:

- 1) 左边: 负极, 氧化反应;  
右边: 正极, 还原反应;

### 2) 注明物相:

- ◆ 气相:  $g$ , 注明气体压力;
- ◆ 液相:  $l$ ;
- ◆ (水) 溶液:  $aq$ , 注明浓度、活度;
- ◆ 固相:  $s$ , 有时很明显就不注明。

–)  $\text{Pt}, \text{H}_2 (\text{P}^\ominus) \mid \text{HCl} (0.06\text{m}) \parallel$

$\text{HCl} (0.001\text{m}) \mid \text{Cl}_2 (0.05\text{P}^\ominus), \text{Pt} (+$

- 3) 温度  $T$  若不注明, 均指  $298.15 \text{ K}$ ;
- 4) 不同的物相间用竖线 “ $\mid$ ” 或 “ $,$ ” 隔开 (不同溶液或不同浓度的溶液也属不同物相);
- 5) 气体不能直接作电极, 要附着于不活泼金属 (Pt) 或 C 棒等;
- 6) 用 “ $\parallel$ ” 表示盐桥 (以消除液接电势)。

# § 8.5 电池表示式与电池反应

## 一、电池表示式 → 电池反应

### 1) 韦斯顿 (Weston) 电池





总反应:



## 二、电池反应 → 电池表示式

(电化学反应 → 设计电池)

1) 置换反应:  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$

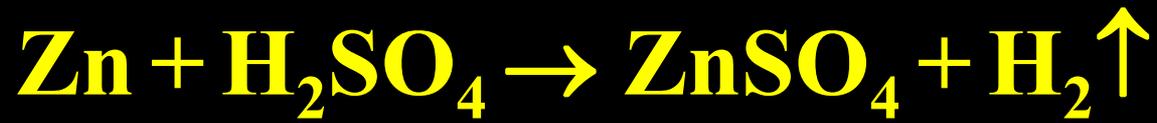
■ 应包括“气体电极”和“金属-离子”电极。

■ 氧化:  $\text{Zn} - 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$

电极:  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4$

■ 还原:  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 (\text{P}^\ominus)$

电极:  $\text{Pt}, \text{H}_2 (\text{P}^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4$



- 氧化电极:  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4$
- 还原电极:  $\text{Pt}, \text{H}_2 (\text{P}^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4$
- 电池表达式:



- 双液电池通常需用盐桥, 隔离溶液并消除液接电势。

## 2) 氧化物的氧化还原反应



### ■ 应含有“金属-氧化物”电极



### ■ 电池表达式:



(单液电池)

### 3) 沉淀反应: $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} \downarrow$

- 应含有: “金属-难溶盐” 电极; 可设计电极上的氧化、还原反应:



则电极 -) 为:  $\text{Ag} | \text{AgI} | \text{I}^-$

而还原极反应式 = 总反应 - 氧化极反应



则电极 +) 为:  $\text{Ag} | \text{Ag}^+$



■ 电池表达式:



电池表达式:



## 4) 中和反应: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

■ 应含有“气体电极”

I) 设还原反应:  $\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{P}_1)$

电极:  $+) \text{Pt}, \text{H}_2 (\text{P}_1) | \text{H}^+$

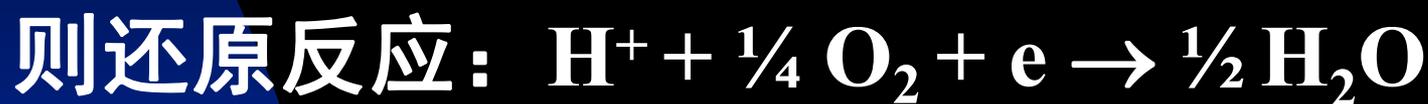
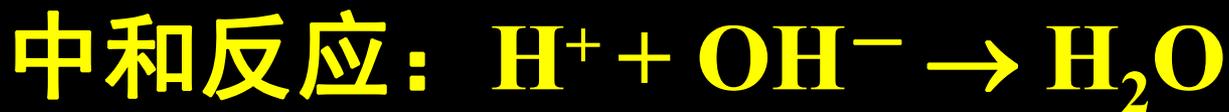
则氧化反应:

$\text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{P}_1) - \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O} (l)$

电极:  $-) \text{Pt}, \text{H}_2 (\text{P}_1) | \text{OH}^-$

电池表达式:

$\text{Pt}, \text{H}_2 (\text{P}_1) | \text{OH}^- (\text{m}_1) || \text{H}^+ (\text{m}_2) | \text{H}_2 (\text{P}_1), \text{Pt}$



电池表达式:



# 中和反应： $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

$\text{Pt}, \text{H}_2 (\text{P}_1) \mid \text{OH}^- (\text{m}_1) \parallel \text{H}^+ (\text{m}_2) \mid \text{H}_2 (\text{P}_1), \text{Pt}$

$\text{Pt}, \text{O}_2 (\text{P}_1) \mid \text{OH}^- (\text{m}_1) \parallel \text{H}^+ (\text{m}_2) \mid \text{O}_2 (\text{P}_1), \text{Pt}$

## 结论：

- 同一反应可以设计不同的电池来完成。

## 5) 浓差 (扩散) 反应



- 设氧化反应:  $\text{H}_2(\text{P}_1) - 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}^+(\text{m})$   
-) Pt,  $\text{H}_2(\text{P}_1) \mid \text{H}^+$
- 则还原反应:  $2\text{H}^+(\text{m}) + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2(\text{P}_2)$   
+) Pt,  $\text{H}_2(\text{P}_2) \mid \text{H}^+$
- 电池: Pt,  $\text{H}_2(\text{P}_1) \mid \text{H}^+(\text{m}) \mid \text{H}_2(\text{P}_2), \text{Pt}$

# 基本要求：

- 已知电池表达式  $\rightarrow$  电池反应（较易）
- 已知电池反应  $\rightarrow$  设计电池（较难）
  - 电极和电解质溶液的选择。

## § 8.6 可逆电池电动势的测量

若用伏特计测量电动势：

- 1) 需有电流  $i$  通过，此时的电池已非“可逆”（ $i$  较大），而且电解液浓度亦随时间改变；
- 2) 电池有内阻  $r$ ，所以量得的仅为两电极间的输出电压，而非可逆电池的电动势。

## 测量要求： $i \rightarrow 0$

- 即要求在几乎没有电流情况下的测量；
- 因此，需在外电路上加一反向的等电动势的电池。

# 一、对消法测量

I) 先将选择开关打至  $E_x$ ，滑动 C，当达  $C_x$  时，检流计  $i = 0$ ，此时

$$E_x = k \cdot AC_x$$

(k: 比例常数)

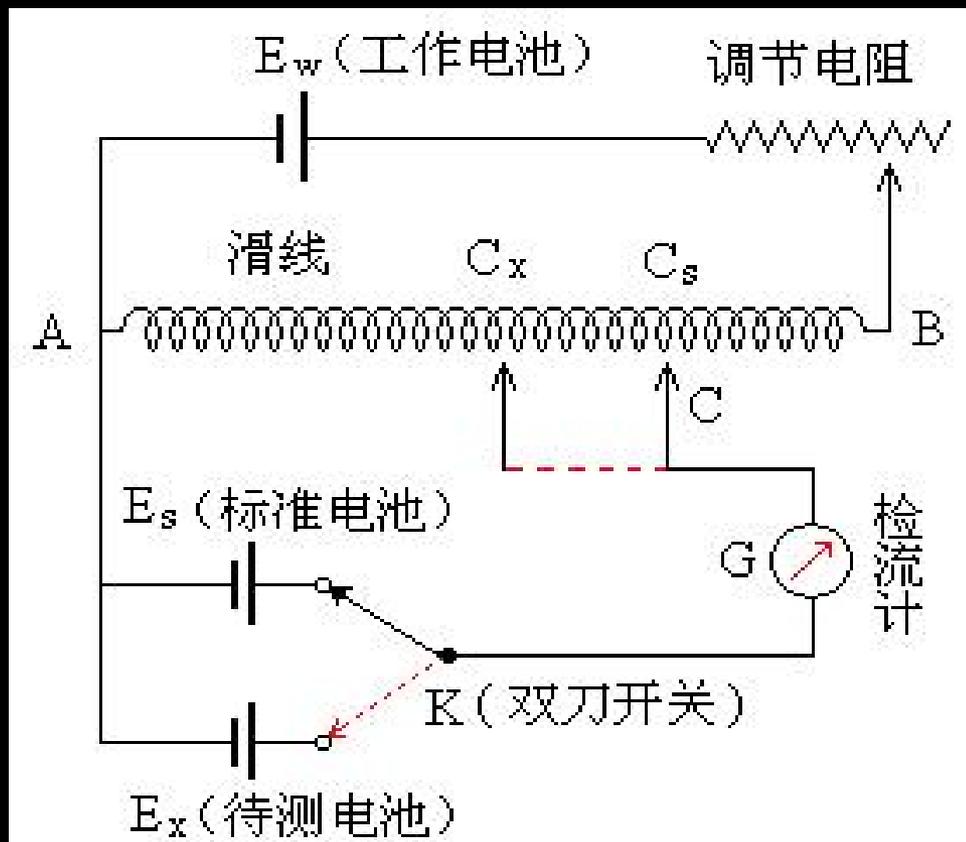


Fig.08-07 对消法测电动势的示意图

$$E_x = k \cdot \overline{AC}_x$$

II) 再先选择开关打至  $E_s$ ，当达  $C_s$  时，检流计： $i = 0$

$$E_s = k \cdot \overline{AC}_s$$

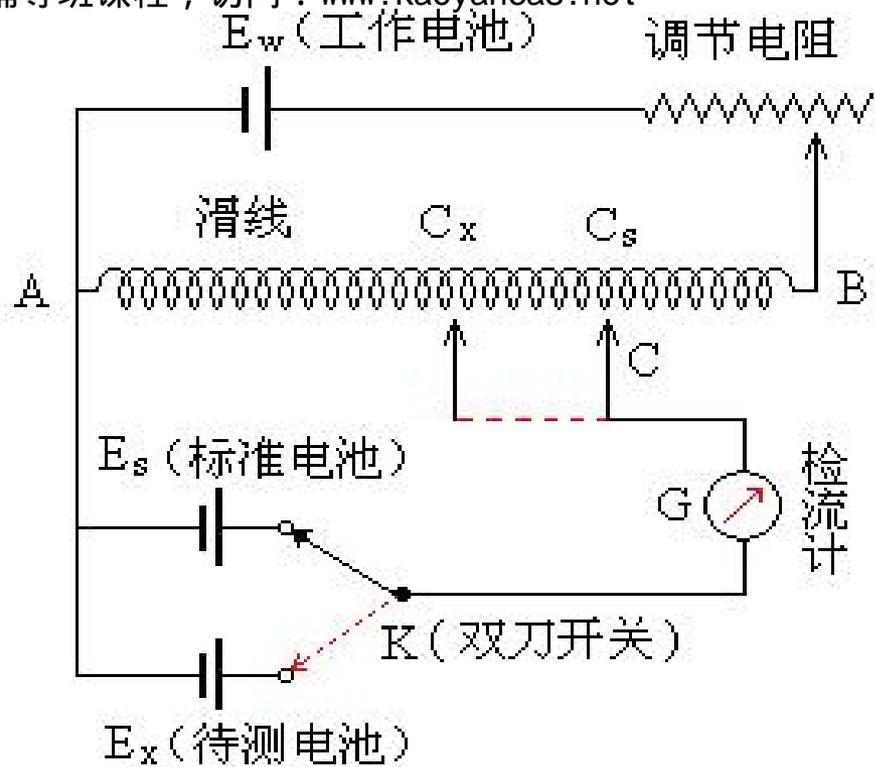
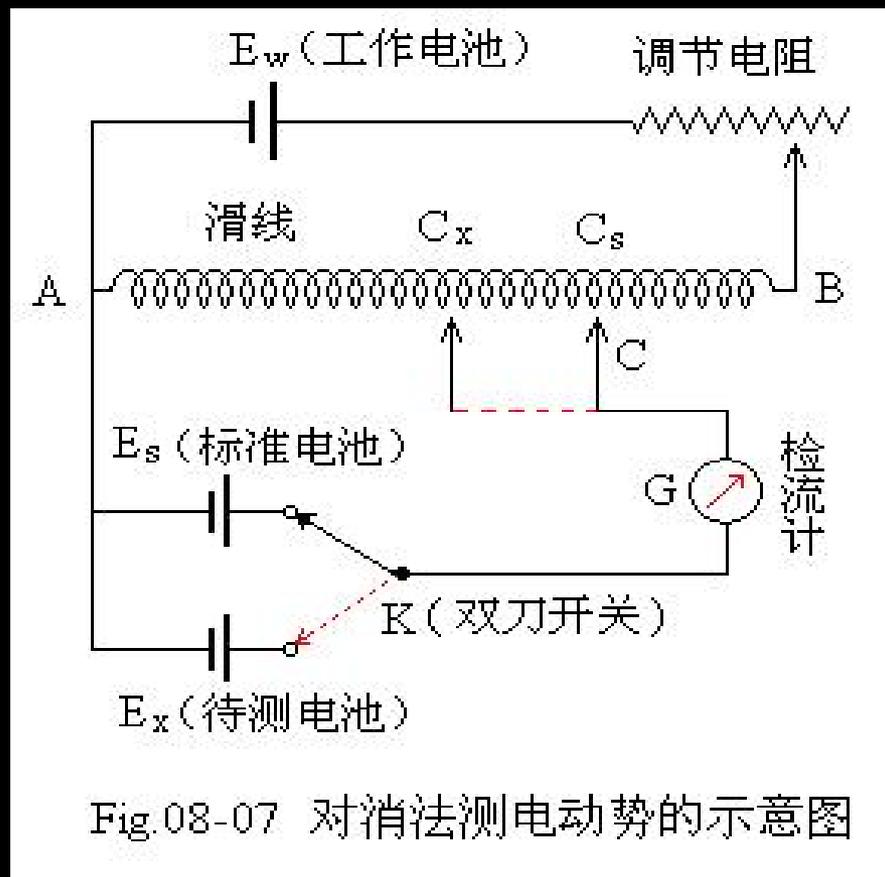


Fig.08-07 对消法测电动势的示意图

$$\therefore E_x = \frac{\overline{AC}_x}{\overline{AC}_s} \cdot E_s$$

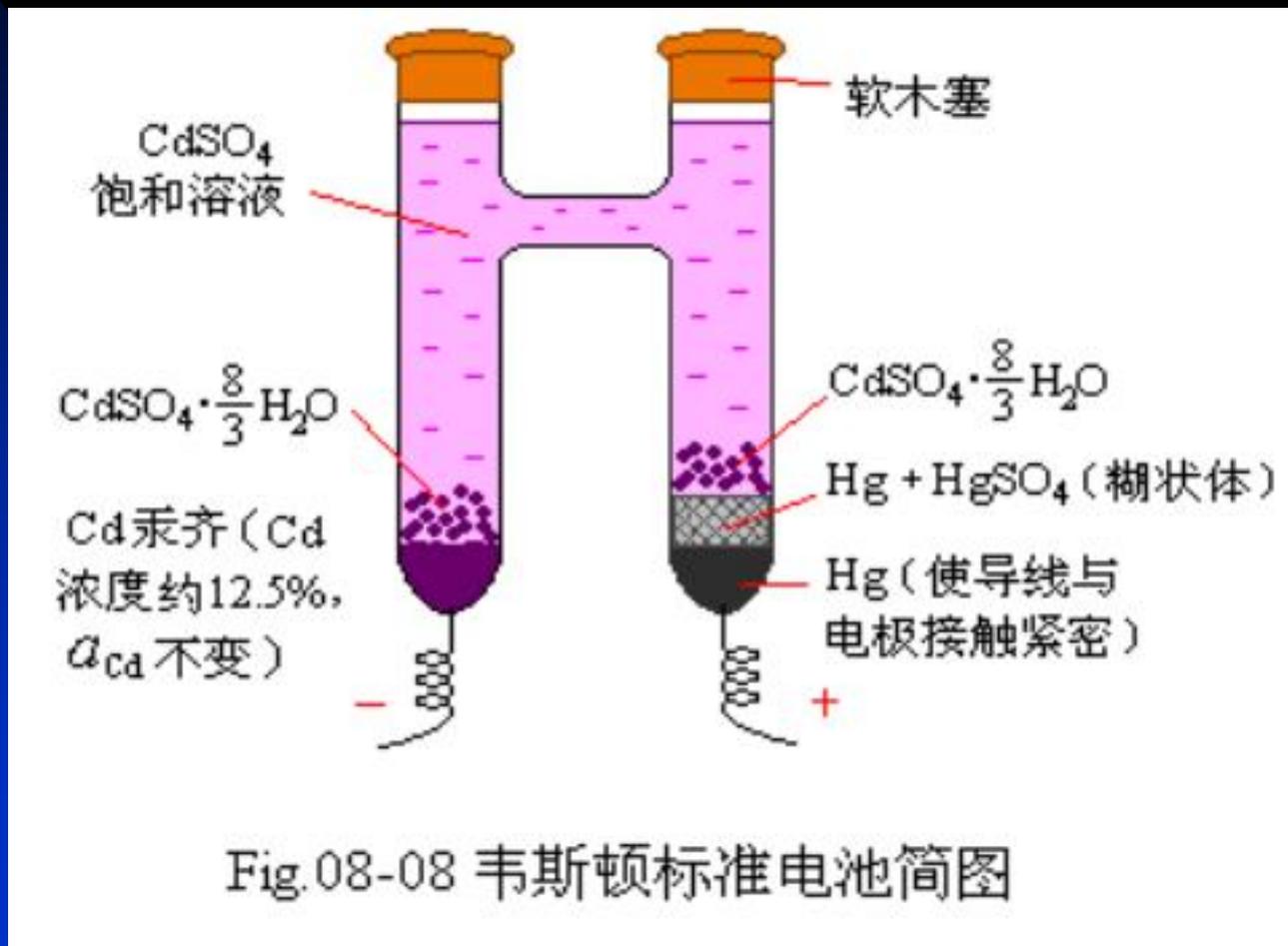
$$\therefore E_x = \frac{AC_x}{AC_s} \cdot E_s$$

- 滑线变阻器刻度精确到 0.01mm；
- 实际测定中，常用“电位差计”（其原理也是对消法）；
- $E_s$  为**标准电池**：已知电动势且电动势稳定不变的标准电池。



## 二、标准电池

### ■ 韦斯顿 (Weston) 标准电池



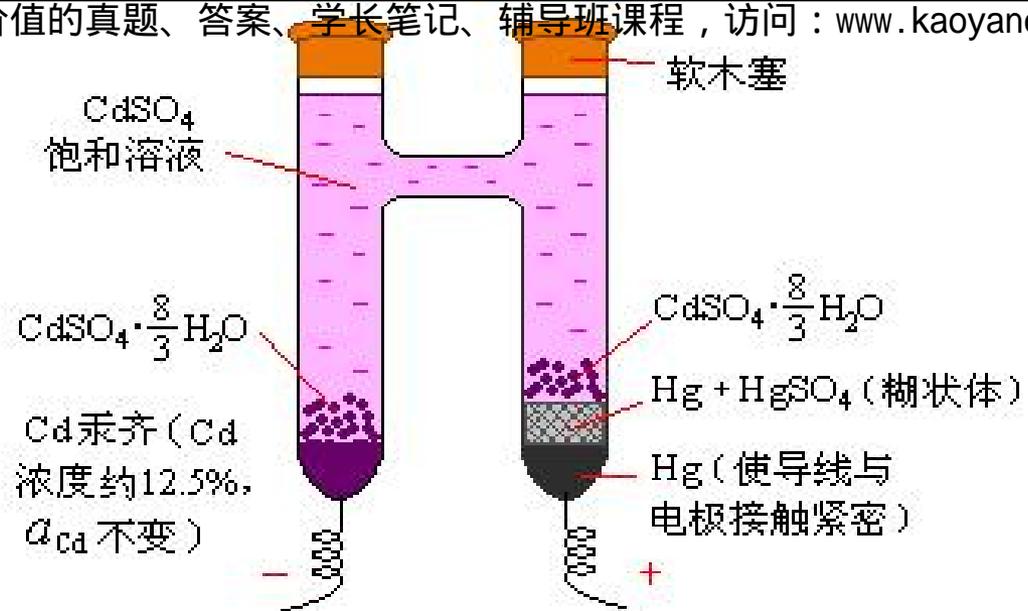


Fig.08-08 韦斯顿标准电池简图

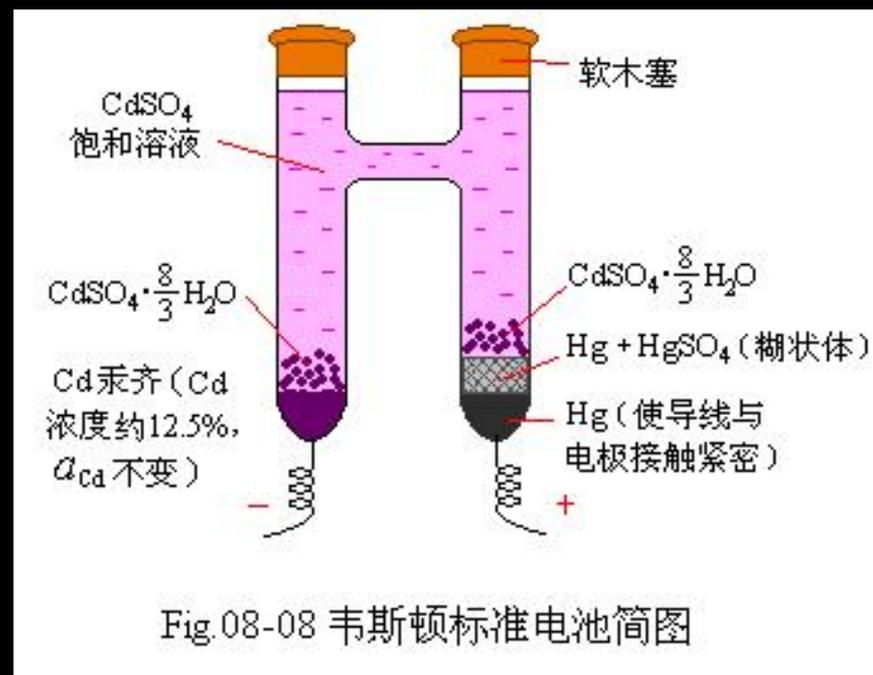
负极反应： $\text{Cd (Hg齐)} - 2e \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} (\text{饱})$

正极反应： $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{饱})$

总反应：

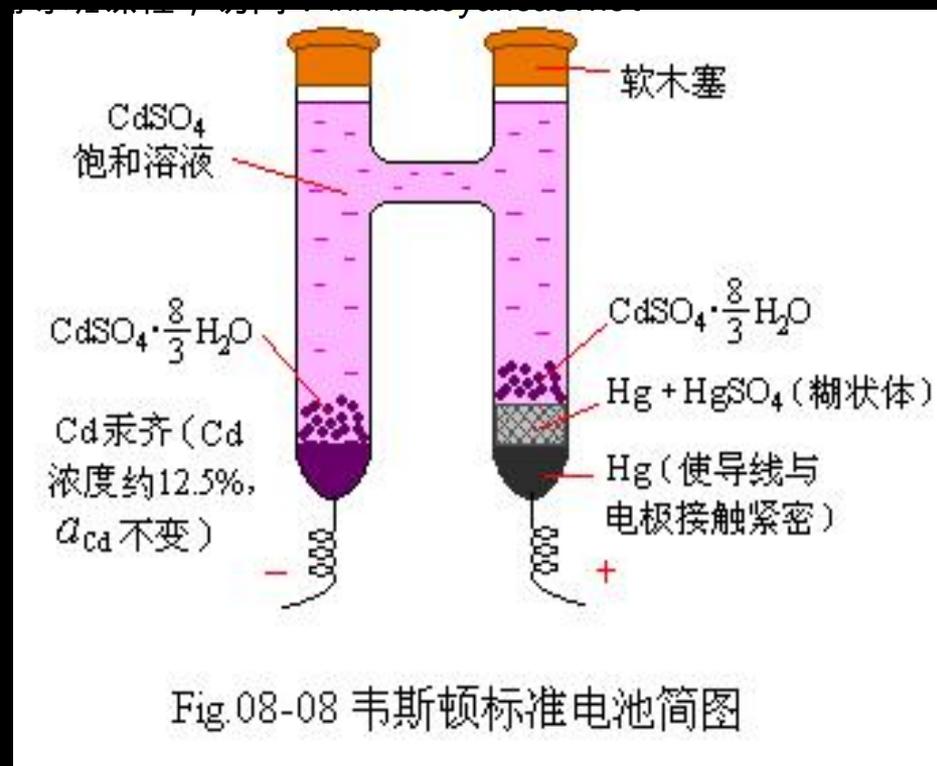
$\text{Cd (Hg齐)} + \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{CdSO}_4 (\text{饱})$

- 反应可逆，电动势很稳定。
- 结晶态  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  的存在使电池在充、放电过程中  $\text{CdSO}_4$  溶液保持在两极区饱和。
- 不同温度下 ( Weston ) 标准电池电动势：



T/K	E/V
293.15	1.01845
298.15	1.01832

- 可见温度系数很小，电势稳定。
- 多项式拟合得饱和 Weston 标准电池电动势：



$$E(t)/V = 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5}(t-20) - 9.5 \times 10^{-7}(t-20)^2 + 1 \times 10^{-8}(t-20)^3$$

其中：t (°C)

### 三、电动势的正、负号

- 实验测量某原电池的电动势，得到：

$$E_{\text{测}} > 0, \text{ 正值}$$

- 但在电化学中，习惯上把电动势  $E$  与电池表示式所对应的电池反应的自由能变化  $\Delta G_{T,P}$  联系起来：

$$\text{由： } -\Delta G_{T,P} = nFE$$

$$\Rightarrow E = -\frac{1}{nF} \Delta G_{T,P}$$

$$E = -\frac{1}{nF} \Delta G_{T,P}$$

■ E 为热力学意义上的 E:

1) 若按电池表达式写得的电池反应:

$\Delta G < 0$ , 电池反应式正向自发,  $E > 0$ ,  
电池可对外作有用功 (电功);

2) 若按电池表达式写得的电池反应:

$$\Delta G > 0$$

电池反应式正向非自发, 而逆向反应自发, 则写成

$$E < 0$$

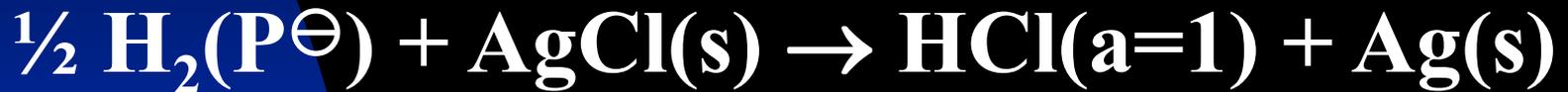
- 事实上, 此时电池仍可对外做功;  $E_{\text{测}} > 0$ , 只不过实际电池反应方向与电池表示式表示的反应方向刚好相反。

# 举例说明

- 电池：



- 电池反应：



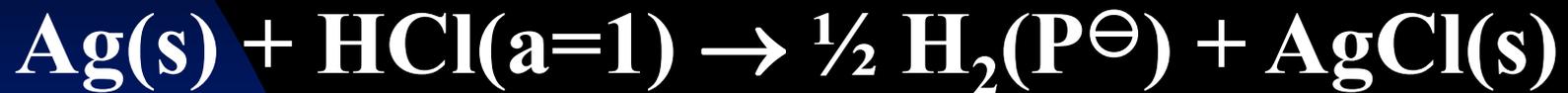
- $\Delta G < 0$ ,  $E > 0$  ( 0.2224V )

- 反之，对电池：





■ 电池反应：



■  $\Delta G > 0$ ,  $E < 0$  ( $-0.2224\text{V}$ )

■ 表示指定的电池反应不能自发进行；但逆反应自发： $E_{\text{测}} > 0$ 。

- 电池习惯表示式所设定的电池正、负极并非一定符合实际，需看相应电池反应的  $\Delta G$  是否小于 0；
- 若  $\Delta G > 0$ ，则相应电池反应的  $E < 0$ ，但逆反应自发， $E_{\text{逆}} > 0$ ，所以  $E_{\text{测}} > 0$ 。

# § 8.7 可逆电池的热力学关系

## 一、基本联系

恒温、恒压下：

$$-\Delta G_{T,P} = W_f (\text{可逆}) = nFE$$

——电化学-热力学的基本联系

## 二、可逆电动势与反应物、产物活度的关系

- 设可逆电池反应：



- 由化学反应等温式：

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (\text{上册})$$

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus (\text{标准态电动势})$$

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (\text{上册})$$

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G^{\ominus} = -nFE^{\ominus} (\text{标准态电动势})$$

$$\Rightarrow E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

■ 其中

$n$  : 电池反应电子转移 mol 数;

$E^{\ominus}$ : 各组分均处于标准状态时的电动势。

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

## ■ 各物相的标准状态：

◆ 纯液体： $a(l) = 1$

◆ 固态纯物质： $a(s) = 1$

◆ 溶液中  $i$  标准态： $a_i = 1$

◆ 气体  $i$  标准态： $P_i = P^{\ominus}$  (理气)

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

**注意：**

- 此处与电池反应联系在一起的电动势  $E$  为一代数值，即有正、负号。

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

- 上式也可写作：

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

其中：产物  $v_i > 0$ ；反应物  $v_i < 0$

# 三、 $E^\ominus$ 与平衡常数的关系

- 已知化学平衡常数：

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_a^\ominus$$

又：
$$\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus$$

$$\therefore E^\ominus = \frac{RT}{nF} \ln K_a^\ominus$$

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{nF} \ln K_a^{\ominus}$$

其中：

- 标准电动势  $E^{\ominus}$  可从标准电极电势表求算（P603表）；
- 平衡常数  $K_a^{\ominus}$  值与反应式的写法（计量系数）有关，但上式中  $n$  值也随之改变，所以  $E^{\ominus}$  不变。

## 四、E与热力学函数关系

- 由热力学基本关系式：

$$dG = -S dT + V dP$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S$$

- 可逆电化学反应：

$$\Delta G = -nFE, \quad E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

- 所以可逆电动势的温度系数：

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{nF} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{nF}$$

- 可逆电池反应的熵变：

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad (1)$$

- (恒温) 可逆电池热效应:

$$Q_R = T \cdot \Delta S = nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (2)$$

- 焓变量:  $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$

$$\Delta H = -nFE + nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (3)$$

$$Q_R = T \cdot \Delta S = nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P (2)$$

$$\Delta H = -nFE + nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P (3)$$

## 讨论:

- 1) 以前在涉及等压化学反应热效应时, 常用到等压热效应:

$$Q_P = \Delta H \quad (4)$$

- 比较 (2), (3), 为何  $Q_R \neq \Delta H$  呢?

$$Q_p = \Delta H \quad (4)$$

- **注意：**（4）式适用范围：
  - ◆ 封闭体系；
  - ◆ 等压反应过程；
  - ◆ **无非体积功： $W_f = 0$**
- 对于可逆电池反应： $W_f > 0$ ，所以不能用  $\Delta H$  表示电池反应的热效应（尽管电池反应是在等温、等压下进行的）。

- 无论通过电池反应或热化学反应，两者的始、终态相同，所以其  $\Delta H$  相同，但热效应不同。
- 若电池反应自发， $E > 0$ ,

$$Q_{R(\text{电})} = \Delta H + nFE > Q_{P(\text{热})}$$

- 即电池反应与热反应相比，更易从环境吸热（或更少向环境放热），其差额即为电功（ $nFE$ ）。

2)  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$  为E的温度系数:

当电池反应吸热,  $Q_R > 0$ , 则

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P > 0$$

当电池反应放热,  $Q_R < 0$ , 则

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P < 0$$

# § 8.8 电池电动势的产生机理

- 构成电池的各个界面的电位差的代数和，为电池的电动势。

## 一、界面电位差

### 1. 几种相界面电位差

# 1. 几种相界面电位差

- 1) 金属-电解质溶液界面电位差：化学电池中最重要电位差，着重讨论；
- 2) 金属-金属界面电位差：接触电位差（热电偶机理）；
- 3) 液体-液体界面电位差：液体接界电位（液接电位、扩散电位）。

## 2. 产生界面电位差的原因

- 由于界面两边不同物质的相互作用，造成界面层中带电粒子或偶极子的不均匀分布。

### 1) “双电层”的形成：

- 带电的离子或电子在两相间转移，使两相中都出现了剩余电荷。
- 而且这些“剩余电荷”或多或少集中在界面的两侧，形成了所谓的“双电层”。

- ◆ 金属-真空（电子蒸发）；
- ◆ 金属-金属（电子转移）；
- ◆ 金属-金属盐溶液（金属阳离子转移）。

## 例如：Zn / Zn<sup>2+</sup> 的双电层结构

- 金属中的 Zn<sup>2+</sup> 部分地向溶液溶解，使金属带负电。
- 表面吸附溶液中有 Zn<sup>2+</sup>，使界面处形成“双电层”。

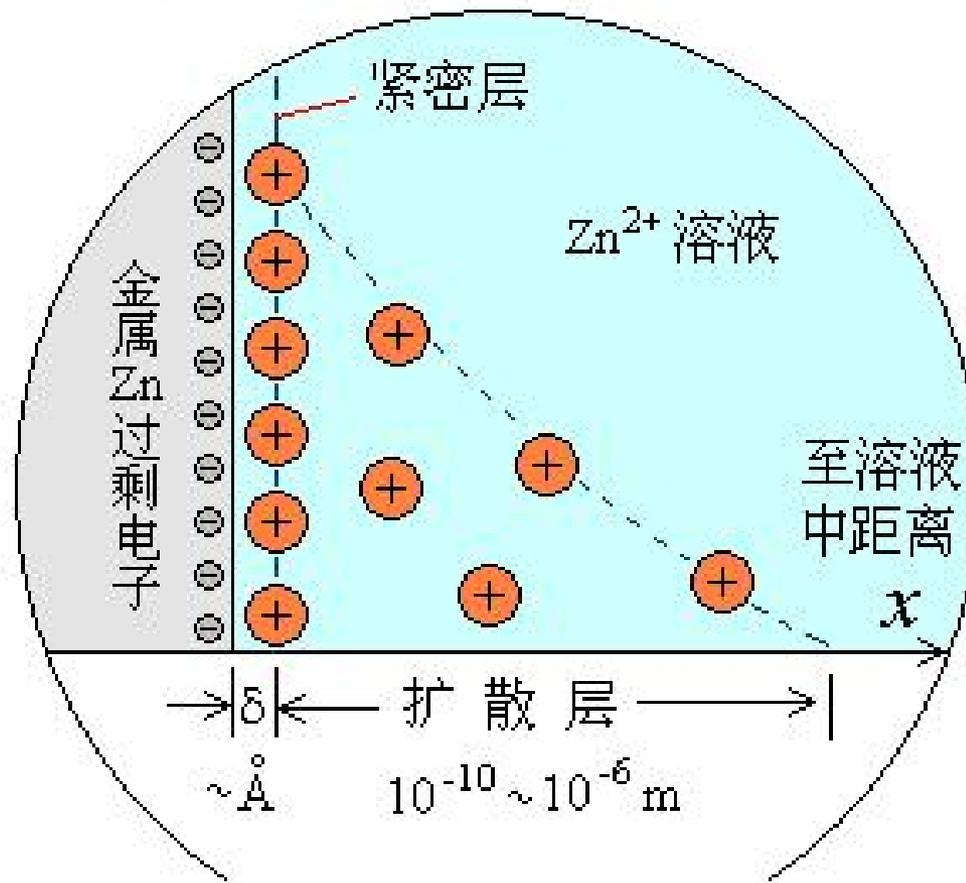
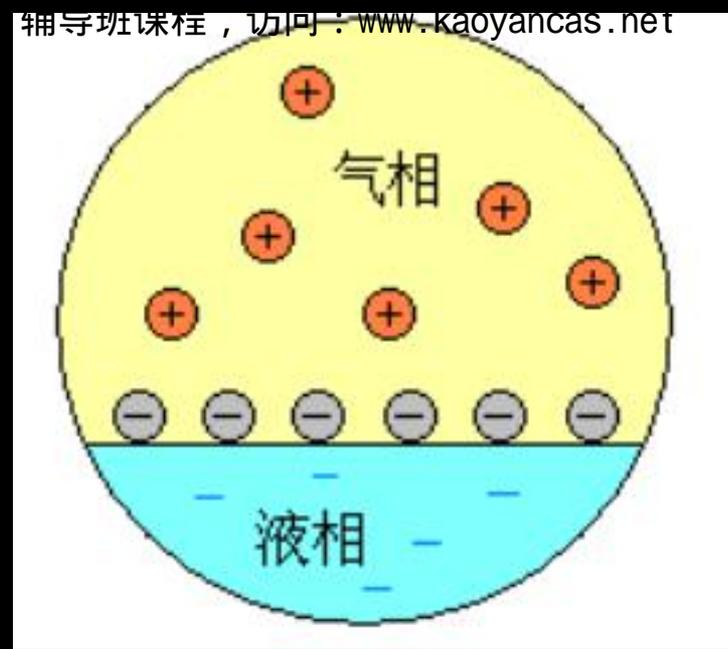


Fig.08-09 Zn/Zn<sup>2+</sup> “双电层”示意图

■ Zn/Zn<sup>2+</sup> 的“双电层”如示意图：

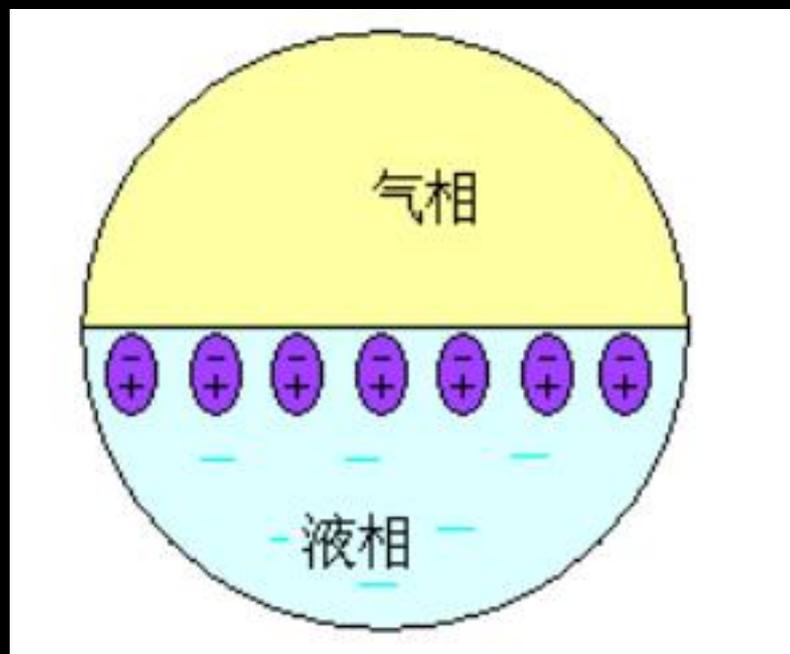
## 2) 界面上发生 特性吸附



- 界面上发生（阳离子、阴离子的）特性吸附，使界面层与本体相中出现符号相反的电荷。
- 例如在液-气界面，阴离子常被选择性吸附在液体表面，如上图所示。

### 3) 偶极分子在界面层中的定向排列

- 极性分子可以是溶剂分子，也可以是溶质分子。如图：



- 实际的界面电位差往往是上述几种情况共同作用的结果，难以区分开来。

### 3. 几种“电位”的定义

- 界面电位差的大小涉及下面几种电位：

#### 1) 外电位（外部电位） $\psi$ ：

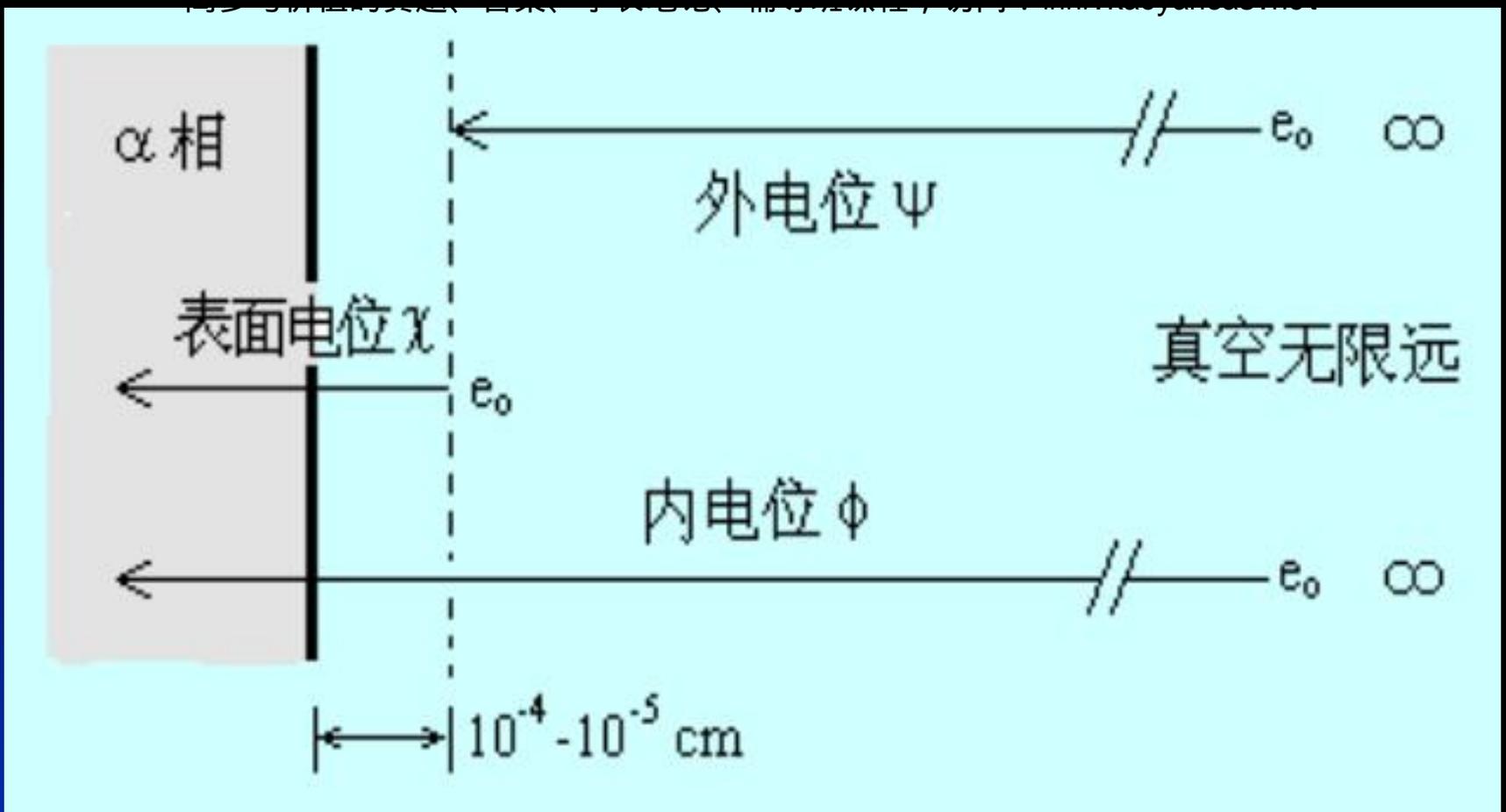
- 单位电荷  $e_0$  从真空  $\infty$  远处转移到贴近带电物体表面处 ( $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{cm}$ ) 所需的功（可测量）。

## 2) 表面电位 $\chi$ (kai):

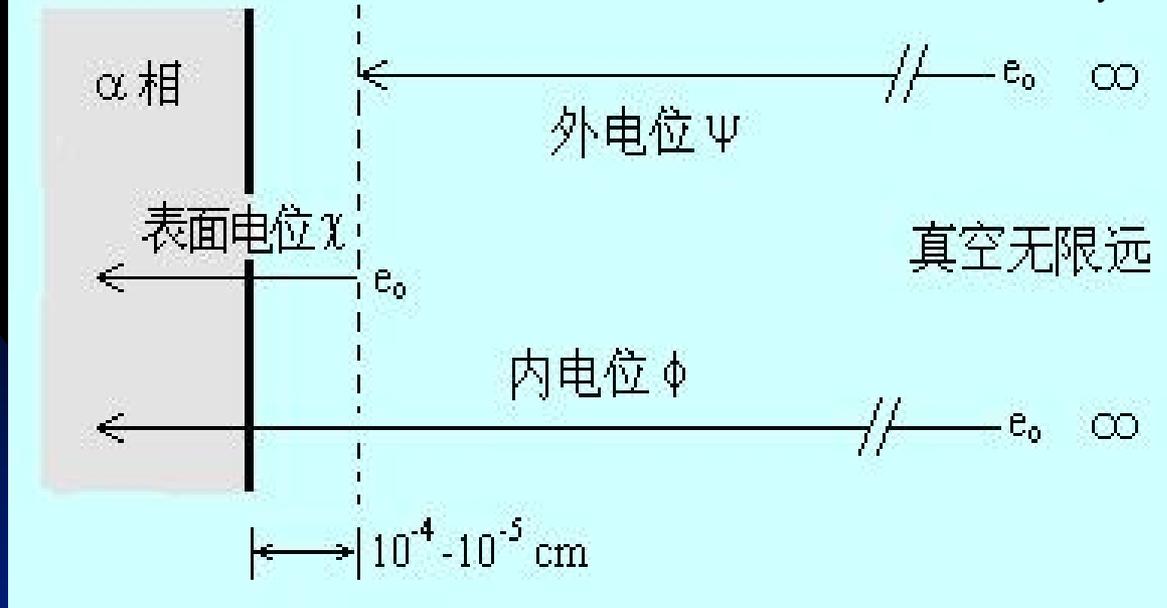
- 贴近表面处 ( $10^{-4}\sim 10^{-5}\text{cm}$ ) 的单位电荷  $e_0$  移入带电物体内部所需的功 (不可测量)。

## 3) 内电位 $\phi$ :

- 单位电荷从  $\infty$  远处真空转移到带电物体内部所需的功。
- 如下图所示:



■ 显然；内电位： $\phi = \psi + \chi$



- 在电化学中，所谓“**电极与溶液之间的电势差**”是指它们各自的内电位之差值——即将单位电荷从**溶液相内部**转移到**电极相内部**所需作的功。

## 4. 电化学位（电势）： $\tilde{\mu}$

### 1) 物质 $i$ 在 $\alpha$ 相中的化学位 $\mu_i^\alpha$

- 把 1mol 物质  $i$  从  $\infty$  远处转移到不带电荷、无表面偶极子层的  $\alpha$  相内部所需作的功。

$$\mu_i^\alpha = \left( \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T, P, n_{j \neq i}^\alpha}$$

## 2) 物质i 在 $\alpha$ 相中的电化学位 $\tilde{\mu}_i^\alpha$

- 把 1mol 带电粒子 i 从  $\infty$  远处转移到  $\alpha$  相（ $\alpha$ 相带电，内电位为 $\phi^\alpha$ ）内部所作的功。

显然，电化学位  $\tilde{\mu}_i^\alpha$  比化学位多了电功部分

$$W_{\text{电}} = Z_i e_0 \cdot \phi^\alpha \cdot L = Z_i F \phi^\alpha$$

即：
$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + Z_i F \phi^\alpha$$