

写在前面的话：因为两个主人公的名字是自己随便取的，所以如有雷同，纯属巧合。请大家谅解，我的语文水平不好。。（高中时经常不及格。。唉。。）

尽管上一篇科普博文《电化学这门学科的形成过程》中语言尽量做到了轻松简洁，但是毕竟是说理文章，让读者从头读到尾的话还是有一定的困难（如果阅读持久力不是太好的话）。因此采用对话方式可能更加的灵活和活泼，而且可以将相关的问题讨论的更加清楚，因此在阐述电化学中所涉及的热力学的时候，就让清扬（男博士）和婉茹（女硕士）的对话来为我们展开电化学热力学神秘又可爱的一面吧！

做一个人物介绍：

- 吴清扬（简称清扬）：中国某著名大学电化学实验组中男博士一名，以理论见长，就电化学中理论问题进行了深入研究，取得了很好的成果。现被老师安排来教小学妹林婉茹
- 林婉茹（简称婉茹）：刚刚进入该电化学实验组的清纯小师妹，在吴清扬的带领下逐步学习电化学中的理论知识，对吴清扬有着小小的崇拜。每天早上起来非要化妆才能出门。

下面就进入我们清扬师兄和婉茹师妹的交流场景吧，大家慢慢欣赏！

（清扬拨打电话中。。。。。）

【清扬】：林婉茹，你怎么还没到实验室？

【婉茹】：哦。。师兄啊！（略带娇羞），我昨天晚上看小说看得太晚了，所以早上没起来。我过半小时后到实验室。

（半小时过去了。。。。。）

【婉茹】：哈。。累死我了，半个小时刷牙洗漱外加化妆。怎么样？我的速度快不快啊？（顺势向吴清扬抛了一个媚眼）

【清扬】：额。。。。。（我们的宅男师兄顿时语塞。）还挺快的。对了，今天我们要学习的是电化学中的热力学。

【婉茹】：哎呀，这有什么可学的。早在大三上物理化学的时候热力学不是就已经学完了么。什么熵啊焓啊的，还有 Gibbs 的那个鬼自由能，算来算去的。没啥意思。这电化学中的热力学能有啥新奇的地方？

【清扬】：你在物理化学课上学的热力学是一个宏观的理论。其实电化学热力学说白了就是你学的热力学的一个小小的推广。只不过我们现在考察的体系更加具体了。因此我们所用的理论就不能如此的宏观和框架性。我们得寻找符合电化学体系的表述方式和相关概念。

【婉茹】：就是一个推广么，我来想想哈。（看看我们这小师妹，多有灵气）电化学体系，不就是两个电极，一个电解质溶液，外加一根导线么。

【清扬】：你说的这个是原电池，还有电解池呢？

【婉茹】：你让我说完好不好~~每次都打断我，真是的，急个什么劲么~

【清扬】：。。。。。。

【婉茹】：电解池实际上结构和原电池相同，只不过电解池的能量转换是电能转变为化学能，而原电池中是化学能转换为电能。两者说的笼统一些就是化学能和电能的互相转化。如果让我看来的话，电化学热力学无非是研究这么两件事情：（1）半电池反应的热力学表述（2）整个电化学体系的平衡以及反应方向。

【清扬】：呵呵，你的理解很透彻么，你说的没错。电化学热力学就是要解决这两个问题。问你个问题哈，你说说什么是可逆性？

【婉茹】：可逆性？我记得原来上热力学的时候老师似乎对这个问题进行过相关的讨论。印象中他是分了三种情况来进行说明的。

【清扬】：（略有赞赏的目光）说说看啊。

【婉茹】：（沉思状）。。。。。。啊！我想起来了！第一种是化学可逆性。就是一个化学反应，如果改变了外界条件的话，那么整个反应可以完全倒过来。这里的倒过来指的是倒过来的时候没有新的产物或者反应物。具有这种性质的反应我们就叫它有化学可逆性。第二种是热力学可逆性，就是说的在热力学过程当中，如果给体系一个微小的作用，那么体系可以以相同的概率向两个方向进行移动。第三种是实际可逆过程，这个就是和做实验的时候的参考时间有关系，如果一个过程相对于参考时间来说足够的快，那么我们就可以将它理解成可逆过程。

【清扬】：哈哈，看来你学的很扎实么。不错，说的都很好，不过我向深里面问一句：在热力学可逆性当中，你为什么说“两个方向”呢？

【婉茹】：举个例子，看 $P-V$ 图，不就是一条曲线么？对不对？你说一条曲线不就有向左、向右两个方向么？

【清扬】：哈哈，那是因为当时给你们简化了。其实真正的热力学是一个多维曲面，而由微积分我们知道，多维曲面是有无穷多个方向的，因此准确的说热力学可逆性指的是不论任何一个方向，在体系经过微小扰动之后，都是有可能达到的。这样的过程才称为热力学平衡态。

【婉茹】：（不服气的撅嘴状）哼哼，不就是显得你厉害么。还多维曲面，我就不觉得多维曲面有什么物理意义。

【清扬】：我这不是想把定义弄得准确一点么，以上只是个人见解。呵呵，对于可逆性的讨论到目前为止似乎也没有一个具体的定义出来。所以大家只不过是这么用罢了。

【婉茹】：你问了我这么多，到底这个可逆过程有啥好处？

【清扬】：热力学在什么情况下才可以使用？

【婉茹】：嗯。。。 （思考ing）感觉啥情况都可以啊~~

【清扬】：（顿时黑线。。。）啥？。。。。。热力学只有在可逆体系中才可以使用。因为只有可逆体系才能定义平衡态，而热力学就是研究平衡态的理论。如果不是平衡态的话，在近平衡态体系中我们用近平衡态统计物理可以进行研究。而在远离平衡时，就只能用非平衡态统计物理了。

【婉茹】：那这么说可逆性在电化学热力学中的地位还是很重要的。

【清扬】：当然啊，这也是为什么我花了大力气来进行描述。后面要给你讲到的 **Nerst** 方程就是基于可逆性而得到的。在电化学实验测量当中，可逆过程的测量曲线和不可逆过程有着很不一样的图形。这个在今后给你讲循环伏安法，也简称 **CV** 法的时候，会详细的说明。

【婉茹】：哇。。。还有这么多好玩的东东呀！（我们的小师妹对科学还是很有兴趣滴~~）

【清扬】：那么下面我们就开始进行电化学体系热力学的建立。先回顾一下，热力学当中最重要的量是什么？

【婉茹】：最重要的？好像都很重要吧。。做题的时候没感觉出来哪个具有着统领地位的。

【清扬】：其实是 **Gibbs** 自由能，对于我们化学体系来说，等温等压情况下体系可对外做的最大的功，就是过程的 **Gibbs** 自由能。我们都知道，可逆过程对外做功最大。因此可以说，对外做功的最大值，就是 **Gibbs** 自由能变。

【婉茹】：哦，我明白了，那么对于电化学体系来说，也就是做电功喽？毕竟对于原电池或者电解池来说，都是有电流产生的么。

【清扬】：嗯，你说的很对。对于一个电化学体系来说，当处于等温等压状态时，它所能对外做的最大电功就等于体系发生反应时的 **Gibbs** 自由能变。如果我们假设反应进度足够的小，也就是说反应的电动势基本保持不变的时候，我们对外所做的电功就可以写成 $-nFE^{\ominus}$ 。而这个就是我们反应的 **Gibbs** 自由能。

【婉茹】：如果定义了电化学体系的 **Gibbs** 自由能变，那么吉布斯-亥姆霍兹方程是不是就可

以应用了呢？

【清扬】：你可以推推看呀。呵呵，自己动手才是最好的学习方法。

【婉茹】：嗯，我试试看。如果针对一个反应： $A + B \rightarrow C + D$ 。吉布斯-亥姆霍兹方程为：

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}, \text{ 那么根据你说的, 我可以将 } \Delta G \text{ 写成 } -nFE, \text{ 所以整个的表}$$

达式就为： $-nFE = -nFE^\ominus + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$ ，整理一下后可以得到：

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A][B]}{[C][D]}$$

是不是这样的？师兄~

【清扬】：看来你的推导能力在大学已经得到了很好地锻炼。是的，你推出来的这个式子就是电化学当中很重要的公式，我们称它为能斯特方程。

【婉茹】：哦~原来这就是大名鼎鼎的能斯特方程呀！

【清扬】：那我问问你，能斯特方程在什么情况下可以使用呢？

【婉茹】：（调皮的一笑）切，我就知道你会这么问我。早就想通了，是在体系处于可逆过程的时候，才可以使用。

【清扬】：哈哈，你个机灵鬼。真是聪明呀。

【婉茹】：（脸微微一红）

【清扬】：你再看看这个公式，看看能发现什么有趣的东西？

【婉茹】：你等一会啊。我再想想，给我 10 分钟。

（tick tok。。。。。。，10 分钟后）

【婉茹】：哈哈，我想出来了。由 Nerst 方程我就可以定义半反应的电极电势。

【清扬】：（略带惊讶）你说说看，怎么个定义法？（心想：这师妹，不光长得漂亮，脑袋瓜还真灵光，的确得好好“培养培养”）

【婉茹】：其实很简单么，电化学反应不就是两个“半反应”所构成的么。所以根据常规，我可以将整个电化学体系的电势能写成两个电势之差，而这个电势不就是我们“半反应”的电极电势么。从能斯特方程也可以看出来，如果我们假设半反应 A/C 的电极电势为 $\phi_{A/C}$ 而半反应 D/B 的电极电势为 $\phi_{D/B}$ ，在这里我们认为 D 是氧化产物，而 B 是还原剂。我们就可

以将能斯特方程重新写成： $\phi_{A/C} - \phi_{D/B} = \phi_{A/C}^{\ominus} - \phi_{D/B}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A][B]}{[C][D]}$ 。所以在这里我们得

到两个半反应的电极电势随着他们各自物种浓度的变化： $\phi_{A/C} = \phi_{A/C}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]}{[C]}$ 。而两个

半反应的电极电势决定着反应的方向。你说我说的对不对啊？

【清扬】：非常棒！但是你这么定义出来的 ϕ ，究竟如何得到它的具体数值呢？

【婉茹】：啊？我还真没想过这个问题啊。

【清扬】：你所定义的电极电势，其实只能看成是和 $\phi = 0$ 的过程组成电化学体系后体系的电势能。电极电势是一个相对的概念，当然也存在着“绝对电极电势”这个概念。不过在这里先不讨论。

【婉茹】：是不是和定义重力势能一样，需要有一个势能零点呢？

【清扬】：你说对了，在电化学体系当中我们定义这个“势能零点”就叫做“参比电极”。参比电极的性质是：1. 组成在反应时基本不发生改变 2. 电极电势稳定。常见的参比电极有 Ag 参比电极和 Hg 参比电极。还有很常见的 SHE（标准氢电极）和 RHE（对 pH 进行了处理）。

【婉茹】：对标准态的定义是否和热力学中一样？

【清扬】：是的，对于固体来说，最稳定的固态就是标准态。对于离子来说，浓度为 1mol/L，而对于气体来说，是气体压力等于一个大气压的时候。

【婉茹】：师兄，我想问个问题啊。你说这个电势差在电极/溶液界面是如何分配的呢？我记得原来学电磁学的时候学过，在同一个相，例如导体相的话，在稳定后导体就相当于是一个等势体。既然两个电极可以看做等势体的话，而中间的电解质溶液也是一个等势体。因此我们就有了三个等势体。这三个等势体的电势差应该是整个电化学体系的电势差。但是究竟如何分配的？体系是如何达到平衡的呢？

【清扬】：你问的问题都很有深度。而且恰好也是我下面所想要给你讲的一个问题：就是电势平衡如何建立。我们都知道任何的不均匀性都可以导致物质或者量的净流动。用彭笑刚老师的《物理化学讲义》中的线性非平衡态理论，我们可以知道：一个广度性质的通量等于一个强度性质的梯度。那么应用到这个体系当中，也就是说电势的梯度（强度性质的梯度）就可以造成电荷流动（广度性质的通量）。所以，我们要对电解质溶液进行建模。由于电解质溶液中的阴阳离子的流动，才可能使得体系达到电势平衡状态。

【婉茹】：嗯，我知道这个意思。这个就和物体会从势能高的地方向势能低的地方运动的道

理一样，是不是？

【清扬】：是的，只不过在这里的话势能 $E = q\phi$ 。而对于电池来说 q 可正可负，而电势也可正可负，因此这是的电势能就不能由简单的电势来判断。

【婉茹】：师兄，你能不能用一个具体的例子给我讲讲呢？~~

【清扬】：好啊，那就给你举一个小例子。比如一个原电池，我们有电解质溶液，当将两个电极插入到电解质溶液当中，并用导线相连的时候。由于两个电极的电极电势并不一样，因此在导线内部电子可以从电极电势低的地方向高的地方运动，而由于电流有闭合性。因此在电解质溶液当中，阴离子的运动和导线中电子运动构成闭合回路。而阳离子的运动和阴离子恰好相反。这个时候离子在溶液中就开始运动。运动的结果是导致电极电势低的电极电势逐渐升高，而电极电势高的电势逐渐降低。当两个电极的电极电势到达相同值得时候，这时整个体系处于了一个平衡的状态。

【婉茹】：那么这个平衡状态的电势分布是怎样的呢？我还是没想明白。。。。。

【清扬】：（偷笑：看看，你也有不明白的时候呀！）那我问问你，电势发生变化的地方在哪里？

【婉茹】：由于平衡状态下一个导电相是一个等势体，所以电势的变化只有可能处在两相之间的位置。也就是在相界面的时候。在电化学体系中，也就是电解质溶液和电极界面区？

【清扬】：说得好！对于这个区域是现在的电化学家，不管是做理论的还是做实验的最感兴趣的一个区域。因为这个区域是电化学反应发生的区域，而且最重要的，由于它非常的薄，而且在这层当中，电势的变化非常剧烈，因此由 $E = \Delta\phi / d$ 我们知道电场强度极大。这么强的电场强度可以有效的改变反应中电子的能量，因此电化学反应和普通化学反应的区别也就在这里。我们称这个界面为“电极/溶液界面”

【婉茹】：那人们是如何来描述这个界面的呢？从直观上来看的话，它应该是阴阳离子堆积而成的吧？

【清扬】：（故作沉思状）问你一个问题，电极电势低的电极在达到稳定状态的时候电极溶液界面上是阴离子多还是阳离子多？

【婉茹】：这个问题看起来挺难的。但是我想想看哈，看看能不能推理出来。电极电势低的话说明电子的能量高，因此在外电路中电子是从低电势到高电势。而在溶液当中由于负离子的运动要和电子运动和闭环。因此溶液中阴离子就需要向低电势区跑。因此在低电势附近负离子应该比较多。

【清扬】：推理完全正确！看来你已经掌握了电极/溶液界面的相关性质。科学家们对于这个区域的兴趣非常的大，他们研究出来一个模型来描述这个区域。称为“双电层”。这个部分我们等到再晚一些的时候会讲到。现在先来讨论另一个问题：什么是驱动电解质溶液中阴阳离子转移的“罪魁祸首”？

【婉茹】：在上物理化学课的时候，老师讲过：化学势是驱动溶液中离子流动的原动力。那么在电化学体系当中如果我们再加上电势的作用，是否就能将化学势重新修改为电化学势？

【清扬】：你能列出它的公式么？

【婉茹】：可以啊。 $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \gamma_i + z_i F \phi$ 。这就是物种的电化学势。

【清扬】：嗯，很对，下面可以由这个得到很多的应用。比如液接界电势差的推导以及 Donnan 平衡都可以由电化学势推出来。这方面的内容等到下次再说吧。

【婉茹】：好的，师兄，那我把你今天讲的内容总结一下，你看对不对。首先考察了可逆性的概念，接着对三种可逆性进行了解读。然后利用吉布斯自由能推出了能斯特方程。由能斯特方程得到电极电势的概念，而由电化学体系达到平衡态过程知道了电极/溶液界面的形成过程以及界面结构。最后讨论了电化学势的定义。

【清扬】：总结的很好。下一次我会给你讲电极/界面的双电层结构的相关知识，所运用的数学可能比较复杂。再利用电化学势推导一下液接界电势差以及 Donnan 平衡的公式。今天主要讲了一些基本的概念以及电化学热力学处理问题的方法。下一次我们就要深入到具体的模型体系当中了。所以回去之后今天讲的内容一定要好好的复习，下次再讲的时候才不会有障碍。

【婉茹】：嗯，学长。现在正好中午了，我们一起吃饭去吧。

【清扬】：好啊，我也正好饿了。一起走吧

（吴清扬和林婉茹俩人一起走去了食堂）

写到这，仅仅是电化学热力学的第一部分。第二部分正在整理，由于理论和公式偏多，因此可能会稍微慢一些。大家先品味一下这种对话式的题材和原来论述式的题材，哪种更有助于基本概念的阐述？我个人觉得对话式可能更活泼一些，不知道你们是怎么看的呢？