专家讲座

电化学基础（II）——热力学平衡与能斯特方程及其应用

廖斯达，贾志军，马洪运，吴旭冉，王保国
（清华大学化学工程系，北京 100084）

摘 要：能斯特方程描述电极、原电池的可逆电势与标准电极电势及反应物活度的定量关系，是热力学平衡在电化学反应过程中的具体表现，是构成现代电化学工程的科学基础之一。能斯特方程对现代电化学工业技术领域的推动作用，主要体现在化学电源、金属防腐和电化学分析方法等领域。通过回顾能斯特方程提出和发展的科学背景，了解其解决问题的思路，对于推动现代电化学工程研究具有重要意义。

关键词：能斯特方程；电化学；热力学平衡
doi：10.3969/j.issn.2095-4239.2013.01.006
中图分类号：N 092 **文献标志码**：A **文章编号**：2095-4239（2013）01-063-06

Fundamentals of electrochemistry (Ⅱ)—Thermodynamic equilibrium and Nernst equation

LIAO Sida，*JIA Zhijun*，*MA Hongyun*，*WU Xuran*，*WANG Baoguo*
(Department of Chemical Engineering，Tsinghua University，Beijing 100084，China)

Abstract：Nernst Equation provides a quantitative relationship between the reversible potential of the electrode/cell, the standard electrode potential and the reactant activity. It is one of the most fundamental theories for the modern electrochemical engineering. Nernst Equation is an alternative formulation of thermodynamic equilibrium applicable to electrochemical reaction processes, and as a result, has been widely used in many industrial fields, including chemical power, anti-corrosion of metals, electrochemical analysis methods and so on. This paper reviews the background of Nernst's experiments, and Nernst's approaches to problems, which, in our view should benefit future research and development of electrochemical engineering.

Key words：Nernst equation；electrochemistry；thermodynamic equilibrium

1 能斯特方程提出的科学背景

1.1 对电动势成因的认识

1799 年伏打（Alessandro Volta）电堆的问世[1]，引起了人们的广泛关注，人们用伏打电堆产生电流进行了大量的研究工作，其中包括电解水、电解金属熔融盐等。当时人们已认识到电堆中存在着一种如今人们称之为电动势的驱动力，正是这种驱动力使电路中产生了电流。然而人们对于电堆中的电动势是如何产生的并不清楚。

有人认为“电动势的产生仅是由于两种不同的金属接触而引起的”[2]，该观点最早源于 1780 年伽伐尼（Luigi Galvani）发现“生物电”的实验。另一种观点认为电池中“电流的能量主要是由反应的化学能提供”[2]，如 1839 年格罗夫（William Robert Grove）提出的格罗夫电池[3]，即利用电池中的锌与硫酸、硝酸的化学反应来产生电流，该电池产生的电流不是由两种不同的金属接触引起的。该观点的提出得益于法拉第（Michael Faraday）定律的提出和化学热力学的发展，使当时的人们已能清楚地认

收稿日期：2012-11-09；**修改稿日期**：2012-12-05。
基金项目：化学工程联合国家重点实验室 2011 年自主课题立项和国家自然科学基金项目（21076112，21276134）。
第一作者：廖斯达（1988—），男，硕士研究生，主要研究方向为液流电池储能技术，E-mail：liaostar@163.com；**通讯联系人**：王保国，博士，教授，从事膜材料、储能科学与技术研究，E-mail：bgwang@tsinghua.edu.cn。

识到化学反应与能量之间的关系。但该观点只提到了电流，却仍未对电势差是如何产生的给出解释。

另有实验表明:“在没有金属接触或化学反应发生时，只要同种电解质溶液的浓度不同，就能产生电位差”[2]。该结果与上述两种认识又存在不一致。

电势差产生于电极/电解液的固/液界面，或是两种不同金属之间的固/固界面，或是两种电解液的液/液界面，这些假设均得到实验事实支持。为了解明电势差在哪里产生的问题，研究者抓住其共同点，把注意力集中在相界面展开研究。

1.2 对电解质导电性质的认识

对电解质电离的研究开始于法拉第，“法拉第在研究电解反应时，把通电之前未被分解的物质称做电解质，意谓该物质能被电流分解。他还认为，溶液中的电流是由带电荷的被分解的物质来传递的，这种物质叫做离子”[4]。后来的希托夫（Johann Wilhelm Hittorf）和柯尔劳希（Friedrich Kohlrausch）等科学家在离子电迁移的研究中，也认为离子是通电后产生的[4]。

但是，这种离子是通电后产生的认识无法解释一些现象:“人们在研究稀溶液的依数性时，注意到表示依数性的公式只能适用于溶质为有机物的溶液，而对于酸、碱、盐的水溶液等电解质溶液，根据拉乌尔（François-Marie Raoult）的实验，其结果差不多是预计值的 2 倍，有时甚至是 3 倍”[2]，即电解质溶液与有机物溶液在依数性上显示出了巨大的差别。

2 能斯特方程的提出过程

2.1 热力学的发展

1882 年，亥姆霍兹（Hermann von Helmholtz）推导出一个电动势为 E 的原电池可逆放电所做的电功 nFE，即原电池可做的最大电功，与原电池反应的吉布斯自由能变 $-\Delta G$ 是等价的，即

$$nFE = -\Delta G \tag{1}$$

式中，F 为法拉第常数，n 为电池反应的电荷数[5, 8]。

当时，吉布斯（Josiah Willard Gibbs）的热力学方程虽沉寂多年，却也渐为欧洲科学界认同和接纳。1892 年，吉布斯的论文被物理化学之父——奥斯特瓦尔德（Friedrich Wilhelm Ostwald）翻译成德文，奥斯特瓦尔德曾指出，每一种化学现象都可以用热力学来解释:“毫无疑问，我们能够用热力学和吉布斯方程来解决问题”[4]。与此同时，玻尔兹曼（Ludwig Eduard Boltzmann）在奥地利格拉兹讲授统计力学，其“原子论”的观点影响了许多科学家。

2.2 电解质溶液理论的发展

1850—1880 年的 30 年间，以希托夫和柯尔劳希为代表的研究者在对电解质溶液中离子电迁移的研究中得到如下结论：离子迁移速度可以测量，有些离子的迁移速度比另一些快；弱电解质溶液的摩尔电导率随浓度降低而增大。离子电迁移的研究方法和结论影响了许多科学家，为后来电解质解离理论的发展做了重要的铺垫。

1882 年，奥斯特瓦尔德开始研究化学反应动力学，研究用酸作催化剂的反应速率。通过研究不同种类和浓度的酸作催化剂的醋酸甲酯水解反应，用电导法测出了各种酸的电导和水解反应速率，发现酸的电导与反应速率基本成正比[4]。水解反应时并没有通电，而酸的催化性能却与当时认为只有在通电的情况下才表现出的电导性质有关，该现象促使奥斯特瓦尔德寻求新的理论解释。

1885 年，范特霍夫（Jacobus Henricus van’t Hoff）提出了渗透压公式[9]，即溶有一定量溶质的溶液满足

$$\Pi V = iRT \tag{2}$$

式中，Π 为溶液的渗透压，V 为含有一定量溶质的溶液体积，R 是气体常数，i 是一个系数，“其值有时等于 1，但有时比 1 大。如 HCl 为 1.98，$NaNO_3$ 为 1.82，KCl 为 1.78，但他没有再进一步去设法解释这些数据”[2]。

阿累尼乌斯（Svante August Arrhenius）于 1883 年提出“电解质在水溶液中自动解离成游离的带电粒子的概念”[4]，即解离不需要通电。1887 年阿累尼乌斯在看到范特霍夫的实验结果时，意识到这样的结果同样支持自己关于电解质解离的想法，于是给出了范特霍夫常数 i 和解离度 α 之间的关系

$$i = 1 + (k-1)\alpha \tag{3}$$

式中，k 是电解质分子解离成离子的数目，“如 KCl 为 2，K_2SO_4 为 3 等。他列举了 80 种电解质，结果都令人满意”[2]。虽然该理论遭受众多反对，但因其能很好地解释前人在研究稀溶液的依数性时遇到的“反常情况”，最终被科学界接受。

2.3 能斯特方程的提出

当时电池已问世近百年，而人们对于电池中何处产生了电势差仍不清楚。电势差产生于电极/电解

液的固/液界面，或是两种不同金属之间的固/固界面，或是两种电解液的液/液界面，均有实验证据。由于缺乏统一的理论解释，该问题吸引能斯特（Walther Hermann Nernst）注意并开展系统研究[5]。

1888 年，能斯特从研究非电解质、电解质的扩散理论出发，对同种电解质的不同浓度的溶液界面产生液接电势的原因给出了清晰的微观描述[5]。例如，考虑两种不同浓度的 HCl 溶液的液-液界面，溶液中的 H^+和 Cl^-是解离的，因而两者的扩散速率不同。当 HCl 在渗透压 p 作用下从高浓度区域向低浓度区域扩散时，因为 H^+比 Cl^-扩散得快，使得在界面处低浓度一侧出现过剩的 H^+而带正电，而高浓度一侧由于过剩的 Cl^-而带负电。由此形成双电层，该双电层中的电场 E 阻碍 H^+进一步向低浓度侧扩散，同时加速 Cl^-向低浓度侧扩散，直到 H^+、Cl^-的运动速率相等，此时达到稳态[6]，可用式（4）来描述[5]

$$u_+\left(\frac{1}{c}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}-\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)=u_-\left(\frac{1}{c}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}+\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right) \tag{4}$$

式中，u_+为阳离子的电迁移率，u_-为阴离子的电迁移率，c 为溶液浓度，p 为渗透压（由依数性知 p 与浓度 c 成正比），E 为电势。

对式（4）从低浓度到高浓度积分，得到液接电势的表达式

$$\begin{aligned}E&=0.0235\frac{u_+-u_-}{u_++u_-}\ln\frac{p_1}{p_2}\\&=\frac{RT}{F}\left(t_+-t_-\right)\ln\frac{c_1}{c_2}\end{aligned} \tag{5}$$

式中，第一个等号后面是最早的写法，第二个等号后面是现代的写法，t_+、t_-分别为阳离子、阴离子的迁移数，$t_+=u_+/(u_++u_-)$，$t_-=u_-/(u_++u_-)$，R 为气体常数，T 为绝对温度，F 为法拉第常数。

式（5）表明液接电势只与界面两侧溶液的浓度之比有关，与浓度的绝对值无关。该预测被实验所证实，也为解离理论提供了强有力的证据。

值得注意的是，上述离子电迁移的研究只是关于离子在电场作用下的定向移动。正是因为能斯特接受了阿累尼乌斯的电解质解离理论，才能认识到未加电场的电解质溶液中也存在着离子，进而研究离子的扩散现象。

由于液接电势无法被直接测量，能斯特设计电池 1：

$$\mathrm{Ag\,|\,AgNO_3}(c_1)\,|\,\mathrm{AgNO_3}(c_2)\,|\,\mathrm{Ag}$$

为了将研究液/液界面的方法类似地应用于电极与电解液间的固/液界面，“能斯特认为在原电池中，金属进入溶液的倾向可以用一种金属的溶解压力 P 来描绘，而溶液中的金属离子沉积到电极上的倾向可以用金属离子的渗透压 p 来描绘，这两种力的性质相反，它们之间的关系与电极和溶液间的电势差是一致的”[2]。如果 $P>p$，则在开路状态下，金属离子仍会溶于溶液中，使电极上带负电荷。与液/液界面的分析类似，电极/电解液界面产生了双电层，也存在稳态。故将描述液/液界面的式（4）用于固/液界面，因为电极-电解液界面上只有金属阳离子的溶解迁移，故阴离子的电迁移率 u_-为 0，即

$$u_+\left(\frac{1}{c}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}-\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)=0 \tag{6}$$

对式（6）从电解液到电极积分，得电极电势

$$E=E_\mathrm{m}-E_\mathrm{e}=p_0\ln\frac{P}{p}=RT\ln\frac{C}{c} \tag{7}$$

式中，第 2 个等号后面是最早的写法，第 3 个等号后面是现代的写法，E_m 是金属的电势，E_e 是电解液的电势，P 和 C 描述金属的溶解压力，p 和 c 描述金属离子的渗透压。

则电池 1 的端电势差

$$E=E_{\mathrm{m}2}-E_{\mathrm{m}1}=-\frac{RT}{F}2t_-\ln\frac{c_2}{c_1} \tag{8}$$

式中，E 是电池 1 电势的测量值，为电池电势理论值 $-\frac{RT}{F}\ln\frac{c_2}{c_1}$ 与液接电势 $\frac{RT}{F}(t_+-t_-)\ln\frac{c_2}{c_1}$ 之和。

对于不同种金属组成电池 2：

$$\mathrm{Zn\,|\,ZnCl}(c)\,|\,\mathrm{Hg_2Cl_2\,,\,Hg}$$

其电动势为

$$E=\frac{p_0}{2}\ln\frac{P_\mathrm{Zn}}{p}+p_0\ln\frac{P_\mathrm{Cl}}{2p}+A \tag{9a}$$

式中，A 为两种不同金属之间的电势差，无法直接测量。而现代的写法中，令 $P_\mathrm{Zn}=\exp(-FE^\theta_{\mathrm{Zn^{2+}|Zn}}/RT)$，$P_\mathrm{Cl}=\exp(FE^\theta_{\mathrm{Hg_2Cl_2|Hg}}/RT)$ 则式（9a）改写为

$$\begin{aligned}E&=E^\theta_{\mathrm{Hg_2Cl_2|Hg}}-E^\theta_{\mathrm{Zn^{2+}|Zn}}-\frac{RT}{F}\ln 2c-\frac{RT}{2F}\ln c\\&=E^\theta_{\mathrm{Hg_2Cl_2|Hg}}-E^\theta_{\mathrm{Zn^{2+}|Zn}}-\frac{RT}{F}\ln 2c^{\frac{3}{2}}\end{aligned} \tag{9b}$$

1900 年，能斯特发现尽管无法测量电极电势 P 的绝对值，而两个电极之间 P 值的差值是可测量的。

因此，定义氢电极作为标准零电势，才有了现代写法的式（9b）。通过选取了标准零电势，使得反应的标准电极电势成为常数，可由实验测定并编成手册供科研工作者查阅，如兰氏化学手册[10]。

2.4 能斯特方程的发展

1907—1912 年，Lewis 提出并发展了活度与活度系数的概念，以此来处理非理想溶液。采用活度替代浓度之后，能斯特方程成为现代形式

$$E=-\frac{\Delta G}{nF}=E^{\theta}-\frac{RT}{nF}\ln J \tag{10}$$

式中，E^{θ} 与 E 分别为标准和实际电池电动势，F 为法拉第常数，R 为气体常数，T 是绝对温度，n 是电池反应的电荷数，J 是各参与电池反应组分的活度积，即

$$J=\prod_{\mathrm{B}} a_{\mathrm{B}}^{\upsilon_{\mathrm{B}}} \tag{11}$$

式中，a_{B} 为组分的浓度，υ_{B} 为组分的反应数。

3 能斯特方程的意义和影响

能斯特方程是电池热力学的基础，可以用来描述平衡状态下的电池电动势，建立起化学热力学与电池热力学的联系。

当有电流通过电池时，电极通常都会偏离其可逆电极电势，表现出由于在金属-溶液表面的电荷转移所需的活化能垒带来的超电势（overpotential）。然而当金属-溶液表面的电荷转移足够快，能斯特方程仍然适用。

正是由于能斯特方程的普遍适用性，至今许多电极过程动力学不清楚的非平衡电化学过程，仍然误用能斯特方程描述。人们逐渐意识到仅仅依靠能斯特方程描述电池过程不够全面，但长期不重视电极过程动力学研究的结果，延迟了电化学学科的发展[2]。

4 能斯特方程的应用

因为电化学分析方法具有高精度的特点，例如电流的测量可以达到 10^{-9} A，这是一般化学分析方法所无法比拟的，所以许多重要的基础热力学数据，如 $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}$、$\Delta_{\mathrm{r}}S_{\mathrm{m}}$、$\Delta_{\mathrm{r}}H_{\mathrm{m}}$、$K^{\theta}$ 等往往用电势法求取。电动势法也是重要的分析手段，另外还可以制成电势-pH 图[6]。

4.1 电势-pH 图及其应用[2, 6]

“在水溶液中，H^{+}往往参与电板反应，因此电解质溶液的 pH 值直接影响电极的反应和平衡。对于电极反应中有 H^{+}出现的电极，溶液的 pH 影响电极电势 ϕ。若将各电极的 ϕ-pH 关系汇总成电势-pH 图”[6]。它首先由比利时学者普尔贝（Marcel Pourbaix）等人在 1930 年用于金属腐蚀问题研究。

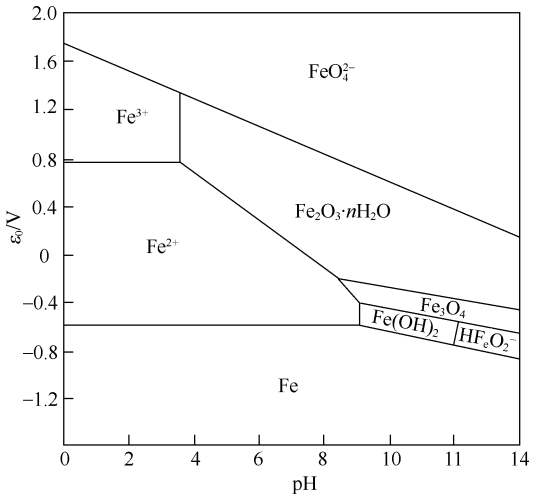


图 1 铁的电势-pH 图[7]

Fig. 1 Pourbaix diagram of iron

电势-pH 图中每条线都是等温度等浓度（气体为等压）条件下的平衡线。许多平衡线将电势-pH 平面划分成若干个区，每一个区域代表某个组分的稳定区。图 1 为金属铁的电势-pH 图，研究人员可以利用此图，根据实际条件，判断金属的腐蚀状况，设计防腐方案。

4.2 电解质溶液中平均活度系数的测定[6]

由于单一离子的活度系数无法测定，故引入平均活度系数 $\gamma_{\pm}$。例如，要测定浓度为 b 的 HCl 溶液的平均活度系数，设计电池 3：

$$\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2}\,(101325\ \mathrm{Pa})\,|\,\mathrm{HCl}(b)\,|\,\mathrm{AgCl}\,|\,\mathrm{Ag}$$

电池反应为

$$\frac{1}{2}\mathrm{H_2}(101325\mathrm{Pa})+\mathrm{AgCl(s)}\rightarrow \mathrm{Ag(s)}+\mathrm{H^{+}}+\mathrm{Cl^{-}}$$

由能斯特方程，上述电池电动势为

$$\begin{aligned}E&=E^{\theta}-\frac{RT}{F}\ln[a(\mathrm{H^{+}})a(\mathrm{Cl^{-}})]\\&=E^{\theta}-\frac{2RT}{F}\ln\left(b_{\pm}\gamma_{\pm}/b^{\theta}\right)\end{aligned} \tag{13}$$

对于 1-1 价型电解质，$b_{\pm}=b$，故式（13）可整理得

$$\ln\gamma_{\pm}=\frac{(E^{\theta}-E)F}{2RT}-\ln(b/b^{\theta}) \tag{14}$$

式（14）右端的 T、b 已知，E^{θ}，F 和 b^{θ} 均为常数，因此只需实验测定电池 3 的电动势 E，即可由式（14）求出 $\gamma_{\pm}$。

4.3　电势滴定[6]

滴定分析中常用有色指示剂来确定滴定终点，这种方法具有一定的局限性，比如被滴定液已经有色或混浊时就不适用。若被滴定溶液中某种离子的浓度在滴定终点前后变化剧烈，在能斯特方程中表现为电动势的剧烈变化，故可按此原理来构造电池，只要测定电动势随着滴定液加入的变化情况，就可以确定滴定终点。

5　结　语

纵观能斯特方程的提出过程，得益于当时热力学和电化学的发展。能斯特汲取当时电化学相关领域的重要研究成果，包括希托夫、柯尔劳希的离子电迁移研究，奥斯特瓦尔德的热力学理论，阿累尼乌斯的电解质解离理论以及玻尔兹曼的“原子论”观点，促使他在 1888、1889 年先后发表了几篇重要论文，解释了原电池产生电位差的原因，提出了以他命名的能斯特方程。图 2 给出早期的电化学研究与理论发展以及对能斯特方程提出的影响情况。由此可见，学科发展具有继承性和传承性，无论理论创新、科学发现和技术进步，都需要汲取大量现有科学技术成果的精华，进行发展与光大，才能形成新的理论，现有的研究成果是创新与进步的重要基础。

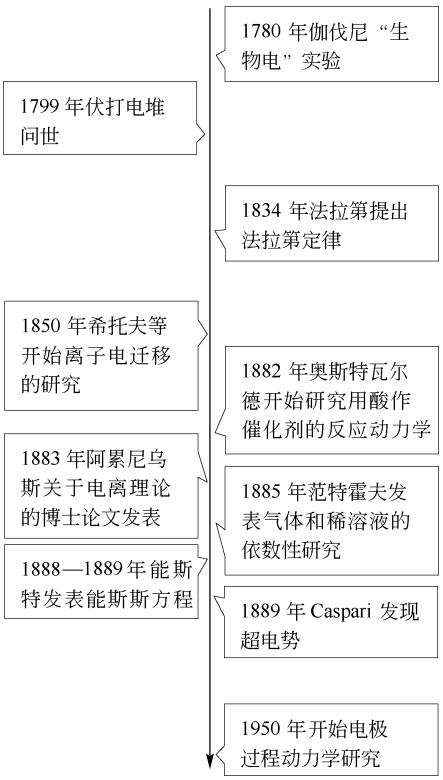


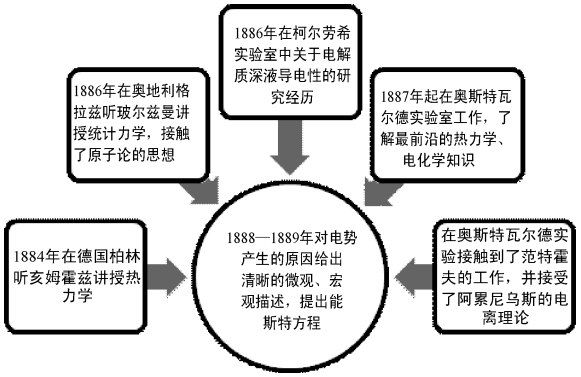
图 2　1950 年前的电化学重要发展和事件

Fig.2　Important progresses in electrochemistry before 1950

附：能斯特的主要求学经历[5]

能斯特（Walther Hermann Nernst，1864—1941）出生于西普鲁士的 Briesen（今波兰的翁布热伊诺），1884 年，进入大学的第二年，到德国柏林听亥姆霍兹讲授热力学，在第四年去奥地利格拉兹听玻尔兹曼讲授统计力学，玻尔兹曼的“原子论”观点给能斯特留下了深刻的印象。

1886 年能斯特在柯尔劳希的实验室中从事电解质导电性的研究。在这期间他结识了到访的阿累尼乌斯，并很快被他的电离理论所吸引，还表达了想去奥斯特瓦尔德手下工作的愿望。该愿望在 1887 年实现，那时在奥斯特瓦尔德实验室的还有阿累尼乌斯和范特霍夫[5]，能斯特的重要求学经历如下图所示。



能斯特的重要求学经历

参 考 文 献

[1] Routledge R. A Popular History of Science[M]. 2nd ed. London：G Routledge and Sons，1881：553.

[2] 朱裕贞. 化学原理史实[M]. 北京：高等教育出版社，1992：147-152，176-179.

[3] Morus I R. Sir William Robert (1811–1896)[M]//Oxford Dictionary of National Biography. Oxford：Oxford University Press，2004.

[4] 袁翰青，应礼文. 化学重要史实[M]. 北京：人民教育出版社，2000 ：291-295，317-323.

[5] Archer M D. Genesis of the Nernst Equation[M]// Stock J T，Orna M V. Electrochemistry，Past and Present. England：[s.n.]，1989：115-126.

[6] 朱文涛. 物理化学：下册[M]. 北京：清华大学出版社，1995.

[7] http://en.wikipedia.org/wiki/Pourbaix_diagram.

[8] Kragh H. Between Physics and Chemistry：Helmholtz's Route to a Theory of Chemical Thermodynamics. Hermann von Helmholtz and the Foundations of Nineteenth-Century Science[M]. Berkeley：University of California Press，1993：403-431.

[9] van'T Hoff J H. L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux on dissous à l'état dilué[J]. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas，1885，4（12）：424-427.

[10] Speight J G. Lange's Handbook of Chemistry[M]. 16th Ed. New York：McGraw-Hill，2005.

欢迎订阅 2013 年《太阳能》杂志

《太阳能》杂志（solar energy）（半月刊）创刊于 1980 年，是由中国科协主管，中国可再生能源学会（原中国太阳能学会）主办的、国内外公开发行的、国内第一份权威性可再生能源专业科技杂志。它不仅是中国可再生能源学会的官方媒体，也是中国新能源与可再生能源行业的主流媒体。

创刊 32 年来，《太阳能》杂志在广义“太阳能”概念的基础上，一直致力于包括太阳能、风能、生物质能等可再生能源领域的科学技术知识普及；宣传国家可再生能源产业政策并进行市场分析；报道国内外科技与产业最新发展动态，展示科学技术研究成果，推广新技术与新产品；大力支持优秀企业实施品牌战略；推动了我国可再生能源产业发展。

《太阳能》杂志上半月内容侧重可再生能源技术与应用，每月 14 日出版；下半月侧重政策、产业与市场，每月 28 日出版。主要栏目有：政策前沿、产业论坛、技术与产品、科普苑、太阳能与建筑、市场观察、特别报道、行业风景线、区域聚焦、环球新闻等。

《太阳能》杂志内容已被《中国核心期刊（遴选）数据库》、《中国知网》、《中国学术期刊（光盘版）》和《中文科技期刊数据库》等大型专业科技期刊数据库全文收录，全球皆可下载。

《太阳能》杂志现为半月刊，全年 24 期，大 16 开，全彩色印刷。国内外公开发行，刊号：ISSN1003-0417，CN11-1660/TK，邮发代号：2-164。国外发行：中国国际图书贸易总公司，代号：Q285。2013 年定价 15 元，全年 360 元；国外定价 12 美元/期，288 美元/年。

《太阳能》杂志订阅

1. 银行汇款

开户银行：中国银行股份有限公司北京塔院支行
账户名称：《太阳能》杂志社有限公司
账　　号：349356028737

2. 邮局汇款

收款地址：北京市海淀区花园路 3 号
收 款 人：《太阳能》编辑部
邮　　编：100191

联系方式

发行部：电话：010-62001037，传真：010-62001037，联系人：乔莉、李萍
编辑部：电话：010-62001038，传真：010-62373887，E-mail：tynbjb@163.com