

# 丹聂耳电池电动势产生的机理

司德平 王彦海

(平顶山市一中 河南 467001)

1836年,英国化学家丹聂耳(Daniell)发明了一种原理上最简单的化学电池,通常称之为丹聂耳电池。电动势是化学电池的一个重要的性能参数。而电动势等于单位正电荷由负极通过电池内部移到正极时电池内非静电力(化学力)所做的功。它取决于电极材料的化学性质,与电池的大小无关。因此,本文就从物理化学角度来探讨丹聂耳电池电动势产生的机理。

丹聂耳电池的结构如图1所示。电池的两个电极锌板和铜板分别浸在  $ZnSO_4$  溶液和  $CuSO_4$  溶液中。两种溶液盛在同一个容器里,中间用多孔的陶瓷隔板P隔开,这样既能使两种溶液不易掺混,又能让  $SO_4^{2-}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  等离子可以自由通过。另外,  $CuSO_4$  溶液还是去极化剂,有去极化的作用。

我们知道,金属晶体由金属阳离子和自由电子组成。当把金属放入含有该金属离子的盐溶液时,有两种反应倾向存在:一方面,金属表面的离子有进入溶液和水分子结合成为水合离子的倾向,而其价电子则留在金属板上。

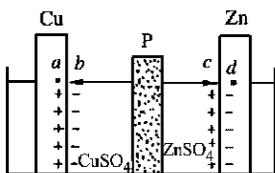
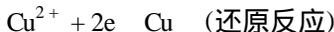
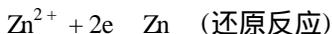


图 1



另一方面,溶液中的水合离子有从金属表面获得电子,沉积到金属上的倾向。



对于活泼性较强的锌板,刚开始时,溶解成离子的倾向大于离子沉积的倾向,锌板带负电,则由于正负电荷间的静电引力,价电子和  $Zn^{2+}$  将分别停留在锌板与溶液的交界面两侧相距极近的两个面  $d$  和  $c$  上,组成一个偶电层。偶电层的厚度与溶液的浓度、金属的电荷以及温度等有关,其变化范围通常为

$10^{-10} \sim 10^{-6}m$ 。偶电层内存在一个由溶液指向锌板的静电场  $E_{\text{锌}}$ ,使  $Zn^{2+}$  受到由溶液指向锌板的静电力,而阻碍锌板上的  $Zn^{2+}$  进入溶液,其方向与使锌板上的  $Zn^{2+}$  进入溶液的非静电起源的化学力方向相反。而与化学力等效的非静电场强可用  $E_{\text{非静}}$  表示。随着  $Zn^{2+}$  在非静电力作用下不断地移入溶液,偶电层的正、负电荷逐渐增多,偶电层内的电场就逐渐增强,它对  $Zn^{2+}$  移入溶液的阻碍作用也愈来愈大,当偶电层内的电场增强到一定程度时,电场对  $Zn^{2+}$  的阻碍作用与使  $Zn^{2+}$  从锌板上移入溶液的非静电作用将会达到动态平衡,这时偶电层内的电场强度将不再改变,也就是说它对单位正电荷的电场力(表现为阻力)与锌板和  $ZnSO_4$  溶液的物理化学作用产生的对单位正电荷的非静电力在数值上相等了,即有  $E_{\text{静}} = -E_{\text{非静}}$ 。于是,从电源的电动势是电源的非静电力移动单位正电荷所做的功来看,在锌板与  $ZnSO_4$  溶液的偶电层内,丹聂耳锌半电池的电动势  $\varphi_{\text{锌}}$

$$\varphi_{\text{锌}} = \int_a^b E_{\text{非静}} \cdot dl$$

在另一方面,如果从偶电层存在静电场来看,  $ZnSO_4$  溶液和锌板之间将有一恒定的电势差,  $ZnSO_4$  溶液的电势高,锌板电势低。这个电势差用  $U_{cd}$  表示,应为

$$U_{cd} = \int_c^d E_{\text{静}} \cdot dl$$

因为这个电势差,也就是电势变化发生在一个很小的偶电层距离上,通常称之为电势跃变。由于  $E_{\text{静}} = -E_{\text{非静}}$ ,所以有

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{锌}} &= \int_a^b E_{\text{非静}} \cdot dl = - \int_c^d E_{\text{非静}} \cdot dl \\ &= \int_c^d E_{\text{静}} \cdot dl = U_{cd} \end{aligned}$$

在丹聂耳电池的铜板附近,  $CuSO_4$  溶液和铜板之间也将发生比较复杂的物理化学过程,所不同的是,由于这一过程中的物理化学作用,  $CuSO_4$  溶液中的  $Cu^{2+}$  将沉积到铜板上,使铜板带正电,溶液中将

多出了一些带负电的  $\text{SO}_4^{2-}$ 。这些  $\text{SO}_4^{2-}$  在铜板上正电荷的静电力吸引下,将聚集在铜板的周围,与铜板上的正电荷形成一个很薄的偶电层。这个偶电层将建立起方向从铜板指向溶液的静电场  $E_{\text{铜}}$ ,因而将阻碍  $\text{CuSO}_4$  溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  向铜板上的沉积。可见,这里也存在着两种效果相反的作用,一种是使  $\text{Cu}^{2+}$  从  $\text{CuSO}_4$  溶液中向铜板上沉积的物理化学作用,在使电荷移动的效果上,它相当于一个与力相当的“等值力”,这就是丹聂耳电池中的另一种非静电力,其等效的非静电场强可用  $E_{K\text{铜}}$  表示;另外一种作用就是偶电层中静电场阻碍  $\text{Cu}^{2+}$  向铜板上沉积的静电力。随着  $\text{Cu}^{2+}$  在非静电作用力下不断从  $\text{CuSO}_4$  溶液中向铜板上积累,偶电层的正、负电荷逐渐增多,偶电层内的电场逐渐增强。当这一电场对  $\text{Cu}^{2+}$  沉积的阻碍作用,与使  $\text{Cu}^{2+}$  在铜板上沉积的非静电作用达到动态平衡时,偶电层内的电场强度将不再改变,也就是说它对单位正电荷的电场力(表现为阻力)与铜板和  $\text{CuSO}_4$  溶液的物理化学作用所产生的对单位正电荷的非静电力在数值上相等了,即有  $E_{\text{铜}} = -E_{K\text{铜}}$ 。于是,从电源的电动势是电源的非静电力移动单位正电荷所做的功来看,在铜板和  $\text{CuSO}_4$  溶液的偶电层内,丹聂耳铜半电池的电动势为

$$U_{\text{铜}} = \int E_{K\text{铜}} \cdot dl$$

另一方面,如从偶电层存在静电场来看,铜板和  $\text{CuSO}_4$  溶液之间将有一恒定的电势差,铜板电势高,  $\text{CuSO}_4$  溶液电势低。这个电势差用  $U_{ab}$  表示,应为

$$U_{ab} = \int E_{\text{铜}} \cdot dl$$

它也称为电势跃变。因为  $E_{\text{铜}} = -E_{K\text{铜}}$ ,所以有

$$\begin{aligned} U_{\text{铜}} &= \int E_{K\text{铜}} \cdot dl = - \int E_{\text{铜}} \cdot dl \\ &= \int E_{\text{铜}} \cdot dl = U_{ab} \end{aligned}$$

综上所述,丹聂耳电池中的非静电力,既有使锌板上的  $\text{Zn}^{2+}$  移入  $\text{ZnSO}_4$  溶液的物理化学作用,又有使  $\text{CuSO}_4$  溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  沉积到铜板上的物理化学作用,它们都是一种化学力。上述化学力只存在于锌板、铜板和各自的硫酸溶液的分界面处,也就是偶电层内。在每种溶液内部,由于各处物理化学性质相同,不存在把离子从一处移向另一处的化学力。所以,在丹聂耳电池中,总的电动势应为

$$= \int E_{K\text{铜}} \cdot dl + \int E_{K\text{锌}} \cdot dl = U_{\text{铜}} + U_{\text{锌}}$$

当外电路断开时,没有电流通过电池。这时,除了溶液和两个电极的分界面处存在电势跃变外,溶液内其他各处的电势都相等,所以外电路断开时电池内的电势分布如图 2 所示。有鉴于此,由式可得

$$= U_{ab} + U_{cd} = U_{ad}$$

其中  $U_{ad}$  恰是电源两极间的电势差或电压。这正是中学物理教材中所说“电源的电动势,在数值上等于电源未接入电路时两极间的电压”的真正原因和涵义。

图 2

为了进一步讨论电路中有恒定电流时,电路中各处的电势分布,需要首先强调指出,在两块极板和溶液交界面处存在的电势跃变虽然是偶电层内电场强度  $E$  的空间积分  $U = \int E \cdot dl$ ,但归根到底它的数值大小还是由极板和溶液间的物理化学作用决定的,只要溶液和极板的物理化学性质不改变,极板和溶液交界面处的电势跃变就不会改变,与有无电流通过其交界面无关。这样,对于一个确定的丹聂耳电池,就有了两个相联系的不变量,一个是电源的电动势,另一个是偶电层的电势跃变。事实上,是后者的不变必然导致前者的不变。它们只取决于电源内部的物理化学作用,与电源是否接入电路无关。

当把丹聂耳电池的两极用一电阻为  $R$  的导线连接起来时,由于该导线两端的电势不同,所以导线内已存在的电场使锌板上的电子在导线内电场力的作用下,通过导线“流向”铜板与正电荷中和。这时,由于锌板上的电子减少,锌板周围溶液中的  $\text{Zn}^{2+}$  必有一部分会脱离偶电层。结果,锌板附近偶电层内的电场减弱,原来的动态平衡被破坏。这时非静电作用超过电场力的作用,使  $\text{Zn}^{2+}$  及时得到补充,从而达到新的动态平衡,使锌板附近的电势跃变仍然保持原来的数值。同样,铜板所带正电荷因与从锌板“流来”的电子中和而不断减少,原来的平衡状态

# 对称性是物理学的一把双刃剑

姚凤薇 周团团 崔莉莉

(合肥工业大学物理系、机械学院 安徽 230009)

对称性的概念最早源于生活。所谓“对称”，通常是指左右对称。除此之外还有轴对称、球对称等。在近代物理学中，对称性是一个很深刻的问题。在粒子物理、固体物理、原子物理等领域里，对称性问题也很重要。

德国大数学家魏尔斯特拉斯(Weierstrass, 1815~1897)首先提出了有关“对称性”的普遍定义，即把一个“体系”通过不同的操作达到不同的“状态”，若前后两种不同的“状态”在此操作下不变，我们可以讲这个体系对于这一操作是“对称”的，而这个操作也可以认为是这个体系的“对称操作”。常见的对称操作有空间的平移、转动以及时间的平移。一个物体发生平移后，若仍和原来相同，这个形体就具有空间平移对称性。如果使一物体绕一固定轴转动一个角度，仍和原来相同，那么这种对称叫转动对称或轴对称。一个静止不变的系统对任何间隔  $t$  时间，平移表现出不变性；而一个周期性变化的系统

(如单摆)只对周期  $T$  数倍的时间平移不变；它们都具有一定的时间平移性。

上述是指某个系统或具体事物的对称性。与此相对应的，还有另一类对称性是物理定律的对称性(也就是不变性)，即物理定律的空间平移对称性、物理定律的转动对称性、及物理定律的时间平移对称性等。关于物理定律的对称性，有一个很重要的定律——对应于每一种对称性都有一条守恒定律。例如对应于空间均匀性有动量守恒，对应于空间的各向同性有角动量守恒，对应于时间平移对称性有能量守恒，对应于空间反演对称性有宇称守恒定律等。因此在物理学史上，对称性对许多原理具有启示性功能和建构系统结构的功能。所以，对称理论作为物理学的不变性理论概念的基础，作为物理学理论结构的组建原则，可以看作是一种克服和发现物理学中成问题情况(所谓成问题也就是仍未解决的问题)的基本和有效的方法。

也遭破坏。这时非静电作用会不断使  $\text{CuSO}_4$  溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  沉积到铜板上，使偶电层上的正、负电荷随时得到补充，达到新的动态平衡状态，因而铜板附近的电势跃变也保持原来的数值。

此外，还须注意到，由于在溶液中  $\text{Zn}^{2+}$  不断地溶入和锌板上电子不断减少的过程中，溶液中会有一部分  $\text{Zn}^{2+}$  脱离锌板附近的偶电层，铜板上  $\text{Cu}^{2+}$  不断减少和溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  不断沉积到铜板上的过程中，溶液中也会有一部分  $\text{SO}_4^{2-}$  脱离铜板附近的偶电层，这就使得溶液中的正离子在锌板附近较多，负离子在铜板附近较多，它们就将在溶液内产生电场，从而在  $c、b$  间形成一定的电势差。正是与这个电势差相应的电场推动正、负电荷流动，从而形成电池内部的电流。若电流为  $I$ ，溶液对电流的电阻为  $r$ (通常被称为电源的内阻)，则在  $r$  上，也就是溶液两边  $c、b$  之间的电势差为  $U_{cb} = Ir$ 。此时，电池内部各处的电势分布如图 3 所示，而电池两极间的电压，也就是通常说的路端电压或外电压为

$$U_{ad} = U_{ab} - U_{cb} + U_{cd} = \quad - Ir = IR$$

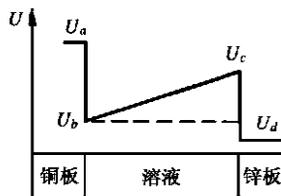


图 3

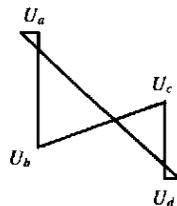


图 4

可见，当把丹聂耳电池的两极用一电阻为  $R$  的导线连接起来时，外电路的电势从电源的正极(铜板)沿导线到电源的负极(锌板)逐渐降低，结合图 3，因此整个电路的电势分布如图 4 所示。