

其中 m_0 为自由电子质量 (9.11×10^{-31} kg), x 为杂质 Al 的质量浓度。

下面利用以上结果研究宽度为 L 的矩形势垒的量子隧穿问题。

2.1 有效质量对透射系数的影响

取矩形势垒的宽度 $L=3$ nm, 图 2 给出了不同有效质量情况下, 透射系数随电子入射能量的变化曲线。相应电子的有效质量参数见图中所示。图 2a)~图 2d) 中的 $m_1^* = 0.1002 m_0, 0.1168 m_0, 0.1334 m_0$ 和 $0.15 m_0$, 分别对应电子在势垒 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中的有效质量, $m_2^* = 0.067 m_0$ 为电子在 GaAs 材料中的有效质量。从图 2 中可以看出, 对于同一势垒高度, 不同有效质量情形透射系数的峰值对应的入射电子的能量总是低于相同有效质量情形的量值; 随着电子在势垒中有效质量的增加, 透射系数的峰谷透射比逐渐增大, 即材料的负阻效应在加强, 当电子在势垒中的有效质量 $m_1^* = 0.15 m_0$ 时, 透射系数的峰谷透射比近似达到 2.0, 同时峰也变得越来来越尖锐。这些性质均有利于隧道二极管的制备。

图 2 不同有效质量下透射系数与入射电子能量间的关系

Fig. 2 Transmission coefficient vs electron energy plot under different effective mass

2.2 势垒高度对透射系数的影响

图 3a) 和图 3b) 分别为在相同有效质量和不同有效质量情况下矩形势垒结构在不同势垒高度下透射系数与入射电子能量间的关系。势垒宽度为 3 nm, 有效质量相同时 $m_1^* = m_2^* = 0.067 m_0$ (见图 3a)); 有效质量不同时 m_1^* 分别为 $0.1002 m_0, 0.1168 m_0, 0.1334 m_0$ 和 $0.15 m_0, m_2^* = 0.067 m_0$ (见图 3b))。势垒高度分别为 0.3, 0.465 5, 0.684 5, 0.958 7 eV。从图 3a) 中可以看出, 随着入射电子能量的增加, 势垒越低, 透射系数趋于 1 的速度越快, 之后经过微小波动逐渐成为常数 1; 图 3b) 总体趋势与相同有效质量情形相似, 但透

射系数随入射能量的变化非常剧烈,即透射系数的峰谷比明显增大。

图3 不同势垒高度下透射系数与入射电子能量间的关系

Fig. 3 Transmission coefficient vs electron energy plot under different height of barrier

2.3 势垒宽度对透射系数的影响

图4a)和图4b)分别为在相同有效质量和不同有效质量情况下矩形势垒结构在不同势垒宽度下透射系数与入射电子能量间的关系。势垒高度为0.9587 eV,有效质量相同时 $m_1^* = m_2^* = 0.067 m_0$ (见图4a));有效质量不同时 $m_1^* = 0.15 m_0, m_2^* = 0.067 m_0$ (见图4b))。势垒宽度分别为1,3,7 nm。从图4a)中可以看出,随着入射电子能量的增加,势垒越宽,透射系数趋于1的速度越快,之后经过微小波动逐渐成为常数1;图4b)总体趋势与相同有效质量情形相似,但随着入射电子能量的增加,透射系数的波动非常剧烈,即透射系数的峰谷比明显增大。

图4 不同势垒宽度下透射系数与入射电子能量间的关系

Fig. 4 Transmission coefficient vs electron energy plot under different width of barrier

3 结 语

笔者首先利用传递矩阵方法精确计算了一维定态薛定谔方程,数值计算了电子穿过矩形势垒的透射系数,进一步研究了该透射系数与电子有效质量和矩形势垒参数的关系。结果表明:随着入射电子能量的增加,垒高越低,垒宽越大,透射系数趋于1的速度越快;有效质量不同情形透射系数的峰谷透射比明显大于有效质量相同的情形。这些结论不仅有利于人们合理选择入射电子能量,得到所需的透射系数,而且有利于隧道二极管等现代半导体器件的制备及其他相互作用的能级分布分析^[10]。(下转第213页)

文章编号:1008-1542(2006)03-0200-04

电量与反应进度的关系式

郭子成

(河北科技大学理学院,河北石家庄 050018)

摘要:将反应进度概念用于电极反应,得出了电量与反应进度的关系式 $\Delta q = \Delta \xi \cdot zF$ 。通过比较和应用表明,关系式能够全面、确切地解释法拉第定律。该关系式不仅能用于电极反应,对电解的反应物和产物的数量进行计算,而且还能用于电池反应,对电池过程的热力学函数变化进行辅助计算。

关键词:电量;反应进度;法拉第定律

中图分类号:O642 文献标识码:A

A formula on the relationship between the charge and the extent of reaction

GUO Zi-cheng

(College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: A formula $\Delta q = \Delta \xi \cdot zF$ on the charge change with the extent of reaction was derived by using the extent of reaction in the electrode reaction. Comparison and application indicated that Faraday's law could be precisely explained by the formula all-sidedly. The formula can be used to calculate not only number of moles of electroactive species in the electrode reaction but also variance of thermodynamics function in a cell reaction.

Key words: charge; extent of reaction; Faraday's law

法拉第定律对电化学的发展起了很大的作用,但在实行 SI 单位制、废除了“当量”以后,各教科书^[1~3]对法拉第定律的数学表达式不尽相同。自 1998 年《大学化学》发表了《法拉第定律与反应进度》文章^[4]后,已有教科书^[5,6]开始使用以反应进度表示的法拉第定律的数学表达式。笔者将反应进度概念用于电极反应,得出了电量与反应进度的关系式,通过比较和应用,全面、确切地解释了法拉第定律,拓宽了应用范围,使人们对电量与反应进度的关系式有更深刻的了解。

1 电极反应的反应进度

化学反应可以表示为

$$0 = \sum \nu_B B, \quad (1)$$

式中 ν_B 为化学物质 B 的计量系数, B 为反应物时为负, B 为产物时为正。反应进度 ξ 的定义是

$$n_B(\xi) = n_B(0) + \nu_B \xi, \quad (2)$$

式中 $n_B(0)$ 和 $n_B(\xi)$ 分别代表反应进度为 0 和 ξ 时反应系统中任一物质 B 的物质的量。对式(2)微分得

$$d\xi = dn_B/\nu_B, \quad (3)$$

对于有限的变化,

$$\Delta\xi = \Delta n_B/\nu_B. \quad (4)$$

电极上进行的反应可表示为

$$0 = \sum \nu_B B + \nu_e e^-. \quad (5)$$

式中: B, ν_B 的意义与式(1)相同; ν_e 表示电极反应式中 e^- 的计量系数。由于电子在反应中只起传递电荷的作用, 其转移的量 $\Delta n(e^-)$ 无所谓增减, 特别是当写成电池反应或电解反应后在式中不显示, 故以正值表示为宜。在各教科书中均以 z 表示电化学反应中转移的电子的物质的量, 因此, $z = |\nu_e|$ 。

通电 t 时刻, 若电子转移的量为 $\Delta n(e^-)$, 任一物质 B 的增量为 Δn_B , 则由反应进度的定义得

$$\Delta\xi = \Delta n_B/\nu_B = \Delta n(e^-)/z. \quad (6)$$

2 电量与反应进度的数学表达式

设任一时刻通过电极的电流强度为 I , 则通电 t 时刻时流过的总电量 $\Delta q = \int_0^t I dt$; F 是 1 mol 电子所带的电量, 通电 t 时刻时电子转移的物质的量为 $\Delta n(e^-)$, 携带的电量则为 $\Delta n(e^-)F$, 二者是一回事, 因此

$$\Delta q = \int_0^t I dt = \Delta n(e^-)F. \quad (7)$$

由式(6)知, $\Delta n(e^-) = \Delta\xi \cdot z$, 代入式(7)得

$$\Delta q = \Delta\xi \cdot zF, \quad (8)$$

当 $\Delta\xi = \xi - 0$ 时,

$$\Delta q = \xi \cdot zF. \quad (9)$$

式(8)或式(9)为电极反应中电量与反应进度的数学表达式。由此式可知, 不管是电解过程还是原电池过程, 只要电极上有电流流过, 电极上就有物质的变化, 其变化量即可计算。此式可以很好地解释法拉第的 2 个电解定律, 还可用于燃料电池、蓄电池及一般原电池中物质的变化量的计算。

3 电量与反应进度表达式对法拉第定律的解释及其应用

在计算物质 B 的量时, 因其摩尔单元定义的不同, 其数值也不相同。

若直接以 B 作为摩尔单元, 则 $\Delta\xi = \Delta n_B/\nu_B$, 代入式(8)得

$$\Delta n_B = \nu_B \cdot \frac{\Delta q}{zF}. \quad (10)$$

由式(10)可知, 当 B 是电极反应上的生成物时, ν_B 为正值, Δn_B 也为正值; 当 B 是电极反应上的消耗物时, ν_B 为负值, Δn_B 也为负值。再由 $m = nM$,

$$\text{则} \quad \Delta m_B = \nu_B \cdot \frac{M_B}{zF} \cdot \Delta q. \quad (11)$$

不难看出, 式(11)就是法拉第电解第一定律。

当电路中有多个电极(分别以 A, B, C 等表示)串联时, 因为通过的电量是相同的, 所以有 $\Delta q = \Delta\xi_A z_A F = \Delta\xi_B z_B F = \Delta\xi_C z_C F$, 将式中的反应进度用式(4)代换, 对每个电极上的物质也分别用 A, B, C 等表示, 整理后得

$$\frac{z_A}{\nu_A} \cdot \Delta n_A = \frac{z_B}{\nu_B} \cdot \Delta n_B = \frac{z_C}{\nu_C} \cdot \Delta n_C. \quad (12)$$

式(12)表示的是法拉第电解第二定律。如电路中串联有氢电极、银电极和铜电极, 则同时析出氢气、银和铜。析出反应为 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$, $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ 。因 $z(H_2) = 2, \nu(H_2) = 1; z(Ag) = 1, \nu(Ag) = 1; z(Cu) = 2, \nu(Cu) = 1$; 则有 $2\Delta n(H_2) = \Delta n(Ag) = 2\Delta n(Cu)$ 。

在电极反应中, 由于物质 B 的计量系数是 ν_B , 所以也常常使用 $|\nu_B| B$ 这一特定组合作为摩尔单元, 将 $\Delta n_B = |\nu_B| \Delta n(|\nu_B| B)^{[7]}$, 代入式(10)得