

电 化 学 测 量

周 伟 舫 主 编

内 容 提 要

本书详细论述电化学测量的基本原理及其在各种实际领域中的应用。本书理论与实用并重,大部分公式均有详细推导,便于自学,书中附有大量图表以阐明电化学测量的具体应用,书末附有详细实验操作方法。

本书可供化学、化学工程系高年级学生和教师和从事金属腐蚀和防护、化学电源、电镀、电化学分析、电解、电解加工等工作的科技人员参考。

电 化 学 测 量

周伟舫 主编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 无锡县人民印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 16.125 字数 334,000

1985年4月第1版 1985年4月第1次印刷

印数: 1—7,300

统一书号: 13119·1186 定价: 2.30元.

3.10

前 言

电化学是研究化学载流子(在化学体系中的载流子:电子、空穴、离子)运动规律的一门科学。研究和应用这些规律而进行的测量称为电化学测量。

电化学测量的内容是极为丰富的,本书因篇幅有限,只能重点论述电化学测量的原理及其应用。为了行文方便,本书简单地讨论了与本书有关的电极过程动力学的基本理论,读者对这方面如有兴趣,可进一步阅读电极过程动力学专著。电化学测量的应用范围极为广泛,本书虽有数章讨论它的应用,实是挂一漏万。本书的意图只是在于阐明电化学测量的原理,希望读者能举一反三,将电化学测量应用到各种实际领域中去。

在电化学测量技术中,交流电方法和旋转圆盘电极在近年来已得到广泛应用,但在国内尚不够普及。为此,本书也设专章详细介绍。

电化学测量中的另一些方法,如离子选择电极法、极谱法等,因国内已有专著出版,故本书只作简单介绍。

编写本书的人员有复旦大学电化学教研室周伟舫(主编)、江志裕、张文保、周焕钧、郁祖湛、徐品弟、谢仙德*、李诚芳、陆寿蕴。鉴于业务水平和编写水平所限,错误和不妥之处,祈望指正。

周伟舫 1983年1月

* 浙江省环境保护研究所。

目 录

第一章	电极电位	1
§ 1	物相的内电位	1
§ 2	(自由)电子的电化学势	3
§ 3	绝对电极电位、(相对)电极电位	4
第二章	双电层	6
§ 1	理想极化电极及其热力学方程式	6
§ 2	双电层结构	11
§ 3	特性吸附对双电层结构的影响	20
§ 4	ϕ_2 电位的计算	23
第三章	电荷传递过程动力学	26
§ 1	电极的极化	26
§ 2	电极过程中的控制步骤	23
§ 3	电荷传递极化	23
§ 4	标准反应速度常数	33
§ 5	双电层结构的影响	36
第四章	传质过程及其对电极过程的影响	39
§ 1	传质过程	39
§ 2	扩散过程及其对电极过程的影响	40
§ 3	电迁移电流和扩散电流	76
§ 4	对流	80
第五章	复杂电极过程	84
§ 1	复杂电荷传递过程	84
§ 2	电荷传递过程前置均相化学反应——动力电流	86
§ 3	电荷传递过程后继均相催化过程——催化电流	94

§ 4	电荷传递步骤前置吸附过程	97
§ 5	电荷传递步骤后继吸附过程	101
第六章	极化的建立和衰退速度	103
§ 1	电荷传递极化的建立	103
§ 2	电荷传递极化的衰退	109
§ 3	扩散极化的建立和衰退	110
§ 4	反应极化的建立	111
§ 5	欧姆电阻极化的建立和衰退	112
§ 6	其它影响极化稳定的因素	116
§ 7	多孔电极极化的建立速度	116
第七章	正弦波交流电方法	124
§ 1	正弦波交流电路的基本性质	124
§ 2	简单电极过程的电解阻抗	128
§ 3	简单电极等效电路的复阻抗及其复平面图	134
§ 4	正弦波交流电测量法的实验技术	139
第八章	旋转圆盘电极	153
§ 1	旋转圆盘电极的原理	153
§ 2	旋转圆盘电极的应用	168
§ 3	旋转圆盘电极的制作	177
第九章	电极电位的测定	183
§ 1	引言	183
§ 2	液接界电位及盐桥	185
§ 3	参比电极	194
§ 4	高温、高压水溶液体系的电极电位测定	226
§ 5	无溶液欧姆电阻极化的极化测量	240
§ 6	电解池	249
§ 7	电压测量仪表的选择	260
第十章	运算放大器在电化学测量中的应用	265
§ 1	引言	265

§ 2	恒电流仪	265
§ 3	运算放大器恒电位仪	277
第十一章	金属腐蚀和防护中的电化学测量	287
§ 1	金属的电化学腐蚀反应	287
§ 2	金属腐蚀速度的电化学测量方法	290
第十二章	电化学测量在化学电源研究中的应用	332
§ 1	电池内阻和隔膜电阻的测定	332
§ 2	研究电极活性物质电化学性能的方法	342
§ 3	多孔电极表面积的测定	356
第十三章	电化学测量在金属电沉积和电结晶研究	
	中的应用	370
§ 1	引言	370
§ 2	暂态法测定电流-电位曲线	372
§ 3	准稳态极化曲线的测量	375
§ 4	金属电沉积多电子分步反应的研究	380
§ 5	络离子放电机理的研究	381
§ 6	单阶跃电流法测定络离子解离的反应速度常数	385
§ 7	单阶跃电位法研究电结晶过程	387
§ 8	微观分散能力和整平作用的研究	393
§ 9	有机表面活性剂对电沉积过程影响的研究	397
第十四章	电化学分析法简介	404
§ 1	离子选择性电极法	404
§ 2	极谱法	409
§ 3	阳极溶出伏安法	414
附录 A	实验	419
实验一	场效应管伏特计	419
实验二	运算放大器恒电流仪	422
实验三	运算放大器恒电位仪	427
实验四	用 Tafel 曲线外延法测定锌在氯化铵溶液中的	

腐蚀速度	431
实验五 线性极化法测定铁在硫酸溶液中的腐蚀速度	434
实验六 三角波电位扫描法研究碱溶液中的银电极反应	436
实验七 单阶跃电流法测定银离子在水溶液中的扩散系数	437
实验八 单阶跃电位法测定多孔电极的双电层电容	439
实验九 旋转圆盘电极法测量电极过程动力学参数	440
附录 B 运算放大器的相移特性及其稳定性	443
附录 C 常用 Laplace 变换表	474

第一章 电极电位

§ 1 物相的内电位

根据静电学，在真空中的电场中的任何一点的电位可以定义为：在数值上等于单位试验正电荷从该点移到无限远处时电场力所作的功。这里的功纯是由于库仑力作用而产生的，是电功。但对电化学体系中各物相中的电位的定义却并非如此简单。例如，若将试验电荷转移到电极的金属导体内，则在此过程所作的功中，除了包含电功外，又因试验电荷及其携带者与组成金属相的化学粒子(离子、电子)的化学作用而包含化学功。但是，在实验中只能测定总的功，而无法从这总的功中把电功和化学功区分出来，因此在一个物相中的电位是无法测定的，也就无法利用上述方法来定义它。

对物相内的电位的定义，已在 IUPAC(国际电化热力学和动力学委员会)、ISE(国际电化学学会)的《电化学名词和定义》的历次公报中发表了^[1, 2]，主要根据是 E. Lange 的工作。

E. Lange 将物相内部的电位称为内电位(或称 Galvani 电位) ϕ ，并认为 ϕ 由物相的外电位(或称 Volta 电位) ψ 和物相的表面电位 χ 两者组成：

$$\phi = \psi + \chi \quad (1-1-1)$$

在真空中的物相的 ψ ，是将单位试验正电荷在距物相表面近处(例如对良导体物相而言，约为离表面的 10^{-4} 厘米处)移到无穷远处的真空时电场力所作的功(图 1-1-1)。因库仑力是长距离力，故在上述“近处”，由于物相中的净电荷的库仑

力而引起的电位可与在物相表面的无显著差别，另外，此“近处”又是足够远而使试验

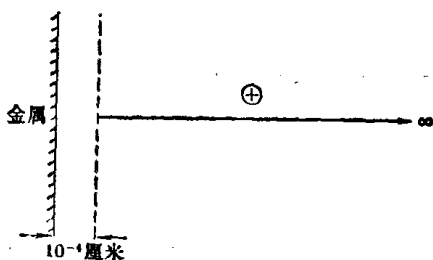


图 1-1-1 外电位 ψ 的测量的原理图

电荷可不与物相中化学粒子的短距离力发生显著作用。如此，这里的功只是由于物相所带的净电荷所产生的，是电功，用之于定义外电位，其意义是

明确的。由上可知，外电位是可测量的。

物相中往往存在偶极子，例如水分子，它在物相内部混乱排列，但在表面则往往作较为有序的排列而形成双电层，并影响物相表面的电场强度。又如金属，其能量大的电子往往趋向离开金属表面而使表面的电子密度异于内部的，这也形成一个双电层。如此，试验电荷通过物相的表面层时也需要作电功。由此种表面双电层引起的电位差称为表面电位 χ 。因试验电荷进入物相，除了作电功外，又要作化学功，故表面电位是无法测量的。这也就是一个物相的内电位无法测量的缘故。

以上只说明一个物相单独存在时的情况。若是两个物相接触时，上述各种电位应如何定义？这可假想将接触的两个物相分离，但仍保留原来接触时的电荷、偶极子等的分布状态，然后再按

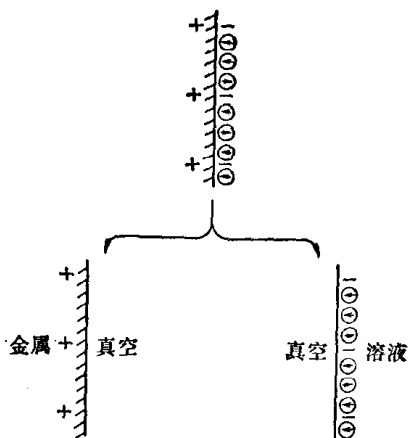


图 1-1-2 一个假想的实验。将两个接触的金属和溶液相分离而各相仍保留原来接触时的电荷、偶极子等的分布状态

上述方法定义其各种电位(图 1-1-2).

§ 2 (自由)电子的电化学势

在物相内部的(自由)电子的电化学势 $\bar{\mu}_e$ 为

$$\bar{\mu}_e = \mu_e - F\phi \quad (1-2-1)$$

上式的 μ_e 为电子的化学势, F 为 Faraday 常数. 假设电子在无穷远处的真空中的化学势 μ_e 为零, 则在此无穷远处的 $\bar{\mu}_e$ 也为零, 而在物相内的电子的电化学势即系将物相内部的电子 (1 摩尔) 移到无穷远处的真空中时所做的功 (化学的和电的, 前者等于 μ_e), 这是可测之量.

虽然一个物相的内电位无法测量, 但利用式(1-2-1)可证明相同化学组成的两个物相的内电位差是可以测量的. 例如同一化学组成的两物相 α 和 β , 其中电子的电化学势分别为:

$$\bar{\mu}_e^\alpha = \mu_e^\alpha - F\phi^\alpha \quad (1-2-2)$$

和

$$\bar{\mu}_e^\beta = \mu_e^\beta - F\phi^\beta \quad (1-2-3)$$

将上两式相减, 并记住 α 相及 β 相的化学组成相同而 $\mu_e^\alpha = \mu_e^\beta$, 可得

$$\bar{\mu}_e^\beta - \bar{\mu}_e^\alpha = -F(\phi^\beta - \phi^\alpha) \quad (1-2-4)$$

或

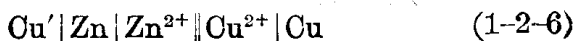
$${}^\alpha\Delta^\beta\bar{\mu}_e = -F{}^\alpha\Delta^\beta\phi \quad (1-2-5)$$

由于 $\Delta\bar{\mu}_e$ 是可测量的, 故可知相同化学组成的两个物相的内电位差也是可以测量的. 这就是在实验中测量实物中不同点的电位差的理论基础. 可以证明: 无论何种方法对实物中不同点的电位差的测量都可归结到为同一化学组成的材料中不同点的内电位差的测量^[2, 3]. 例如, 电池两极的电位差可用相同材料的导线接到电位差计上去而测得.

虽然, 不同化学组成的两个物相的外电位差是可以测量的, 但是它们的内电位差是无法测量的. 通常所说的不同金属

的接触电位差是外电位差而非内电位差,后者是无法测量的。

应该指出,在应用内电位计算一个电池的电动势 E 时不能忽略导线的内电位。例如,下列铜锌电池:



其 E 为

$$\begin{aligned} E &= \phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Cu}'} \\ &= (\phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Cu}^{2+}}) + (\phi_{\text{Zn}^{2+}} - \phi_{\text{Zn}}) + (\phi_{\text{Zn}} - \phi_{\text{Cu}'} \\ &= \text{Cu}^{2+} \Delta^{\text{Cu}} \phi + \text{Zn} \Delta^{\text{Zn}^{2+}} \phi + \text{Cu}' \Delta^{\text{Zn}} \phi \end{aligned} \quad (1-2-7)$$

在上式中不能略去 Cu' , 因

$$E \neq \phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Zn}} = \text{Cu}^{2+} \Delta^{\text{Cu}} \phi + \text{Zn} \Delta^{\text{Zn}^{2+}} \phi \quad (1-2-8)$$

且 $\phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Zn}}$ 是无法测量的。

§3 绝对电极电位、(相对)电极电位

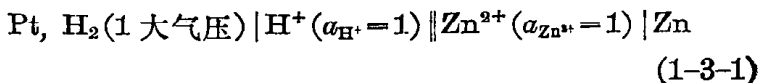
任何电极反应均包含有电子和离子。因此,进行电极反应必须有一电子导电的物相(金属、半导体)和离子导电的物相(例如水溶液)两者相互接触的条件。具备这种条件的装置,称为电极体系,或简称为电极,但电极体系中的电子导电相也常被称为电极。

电极中上述两个相的内电位差称为绝对电极电位。由于这两相(电子导电的和离子导电的)必是不同化学物质所组成,因此绝对电极电位是无法测量的。

相对电极电位,或通常简称为电极电位,实质上是某一特定电池的两极的导线的电位差,因此是可测之量。按照 IUPAC(国际纯粹化学与应用化学协会)的 1953 年斯德哥尔摩惯例,(相对)电极电位的定义如下^[4, 5]:

若任一电极 M 与标准氢电极组成无液接界电位的电池,则 M 电极的电极电位即系此电池的电动势,其正、负号与 M

电极在此电池中时的导线的极性相同。例如，



其电动势 E 即系锌电极的电极电位 φ_{Zn} :

$$E = \varphi_{\text{Zn}} = -0.763 \text{ 伏} (25^\circ\text{C})$$

但 IUPAC 对电极电位的定义不能严格地适用于有电流流过电极时的情况，为了避免这种缺点，可采用 OITOE 的定义^[1]如下：

若任一电极 M 与标准氢电极组成无液接界电位的电池，则 M 电极的电极电位即系此电池开路时 M 电极导线的内电位 $\phi_{\text{L}}^{\text{M}}$ 与标准氢电极导线（与 M 电极的导线为同一种材料）的内电位 $\phi_{\text{L}}^{\text{SHE}}$ 之差：

$$\varphi_{\text{M}} = \phi_{\text{L}}^{\text{M}} - \phi_{\text{L}}^{\text{SHE}} = \pm V \quad (1-3-2)$$

上式 V 为此电池的开路电压，当 M 电极导线极性为正时， V 前的符号为正，反之为负。

由上可知，标准氢电极的电极电位在任何温度时均为零。

不同电极，若均在同一电极电位，则它们的绝对电极电位往往各不相同，但它们的电子的电化学势都是相同的^[2]。此外，同一电极，若因溶液浓度的变动或电流流过电极等因素而改变此电极的绝对电极电位，则绝对电极电位的变化值等于电极电位的变化值。因此，电极电位这一概念是很有用的。

参 考 文 献

- [1] P. Van Rysselberghe, *Electrochim. Acta*, **9**, 1343(1964).
- [2] 杨文治, 化学通报, 第7期, 53(1965).
- [3] 查全性, 《电极过程动力学导论》, 第三章, 科学出版社, (1976).
- [4] J. A. Christiansen, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5517(1960).
- [5] R. Parsons, *Pure and Appl. Chem.*, **37**, 503(1974).

第二章 双 电 层

§1 理想极化电极及其热力学方程式

通过外电路流向电极体系中的金属/溶液界面的电荷可能参加两种不同的过程:

(1) 电荷越过界面并在界面参加电化学反应, 如此, 在界面的电荷密度(从而电位)并不因此而发生变化;

(2) 电荷不越过界面而使得界面的电荷密度(从而电位)发生变化.

如果通过外电路流向金属/溶液界面的电荷都参加电化学反应, 这样的电极称为理想非极化电极; 如果通过外电路流向金属/溶液界面的电荷都用来改变界面的电荷密度, 这样的电极称为理想极化电极.

在一定的电位范围内, 纯净的汞表面与仔细除去了氧气及其它氧化还原性杂质的氯化钾溶液组成的电极就是一个理想极化电极. 这是因为电极电位约在 $+0.4$ 至 -1.6 伏间, 金属汞和氯离子的氧化, 钾离子的还原等反应都可略去不计, 而在汞电极上氢的逸出过电位又相当高, 在 -1.6 伏时还不能显著发生氢气.

理想极化电极是研究双电层的典型电极. 它和理想非极化电极一样, 也可以严格地应用热力学方法处理. 现讨论如下:

在恒温、恒压下, Gibbs 吸附公式应用于电极体系时可表达为

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i d\bar{\mu}_i \quad (2-1-1)$$

上式中 γ 为金属/溶液界面张力, Γ_i 为电极体系内品种 i 的单位界面的界面过量, 或称单位面积的吸附量, $\bar{\mu}_i$ 表示 i 的电化学势,

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (2-1-2)$$

上式中 μ_i 为 i 的化学势, z_i 为粒子 i 所带的电荷数, 正电荷、负电荷分别取正、负值, F 为 Faraday 常数, ϕ 为 i 所在相的内电位. 如将式(2-1-2)代入式(2-1-1), 可得

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i d\mu_i + \Gamma_e z_e F d\phi^M + \sum \Gamma_j z_j F d\phi^L \quad (2-1-3)$$

上式中注脚 e 和 j 分别表示电极中的电子和溶液中的离子, ϕ^M 和 ϕ^L 分别为电极和溶液的内电位. 现以 q^M 和 q^L 分别表示单位界面的电极和溶液所带的电荷量, 则可写为

$$q^M = \Gamma_e z_e F \quad (2-1-4)$$

$$q^L = \sum \Gamma_j z_j F \quad (2-1-5)$$

由于整个电极体系保持电中性, 故

$$q^M + q^L = 0$$

或

$$q^M = -q^L \quad (2-1-6)$$

将式(2-1-4)、(2-1-5)、(2-1-6)代入(2-1-3)后可得

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i d\mu_i + q^M d(\phi^M - \phi^L) \quad (2-1-7)$$

或

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i d\mu_i + q^M d\phi \quad (2-1-8)$$

上式称为理想极化电极的热力学方程式. 由上式可得 Lippmann 方程式:

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \phi}\right)_{T, P, \mu_i} = q^M \quad (2-1-9)$$

即根据式(2-1-9)可从 $\gamma \sim \phi$ 曲线(称为电毛细曲线)的斜率求得 q^M .

在电毛细曲线的极大点,从式(2-1-9)可知, $q^M=0$, 此点的电极电位称为零电荷电位 $\varphi_{q=0}$ 。在文献中,有时采用无特性吸附时的零电荷电位作为参考电位。这样所得的电极电位值 $(\varphi - \varphi_{q=0})$ 称为合理电位 (*Rational Potential*)。图 2-1-1 中采用无特性吸附的 NaF 溶液的零电荷电位 $\varphi_{q=0}^{\text{NaF}}$ 作为参考电位^[4]。

利用式(2-1-7)可测量离子的吸附量。例如以下列无液

表 2-1-1 零电荷电位表^[2,3]

金 属	溶 液	$\varphi_{q=0}$ (V)
Al	0.01 N KCl	-0.52
Ag	0.1 N KNO ₃	-0.05
Ag	0.01 N Na ₂ SO ₄	-0.70
石 墨	0.05 N NaCl	-0.07
活性炭	1 N H ₂ SO ₄ +1 N Na ₂ SO ₄	0.0...+0.2
Cd	0.001 N KCl	-0.90
Co	0.1 N H ₂ SO ₄ +0.02 N Na ₂ SO ₄	-0.33
Cr	0.1 N NaOH	-0.45
Cu	0.02 N Na ₂ SO ₄	-0.02
Fe	0.1 N H ₂ SO ₄ +0.02 N Na ₂ SO ₄	-0.29
Ga	0.1 N HCl+1 N KCl	-0.60
Hg	0.01 N NaF	-0.192
Ni	0.001 N HCl	-0.06
Pb	0.001 N KCl	-0.69
PbO ₂	0.01 N HClO ₄	1.80
Pt(光亮)	0.1 N H ₂ SO ₄ +1 N Na ₂ SO ₄	0.27
Pt(镀铂)	0.01 N H ₂ SO ₄ +1 N Na ₂ SO ₄	0.4...1.0
Sb	0.1 N HCl	-0.19
Te	1 N H ₂ SO ₄	0.61
Tl	0.001 N KCl	-0.80
Tl(Hg)	1 N Na ₂ SO ₄	-0.65
Zn	1 N Na ₂ SO ₄	-0.63

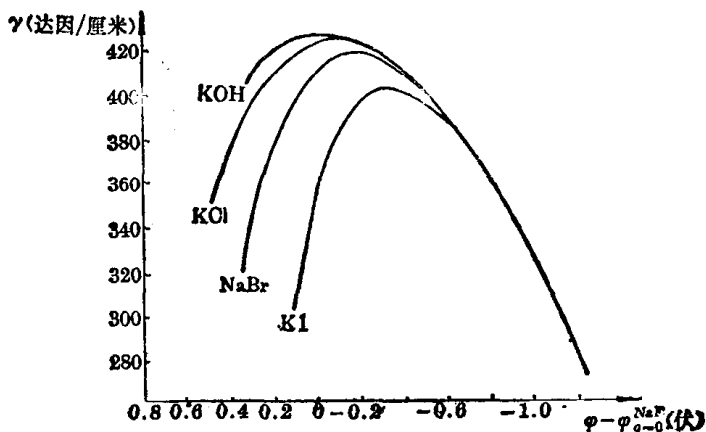
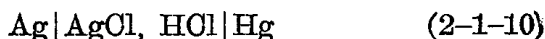


图 2-1-1 Hg 在 1N 溶液 (18°C) 中的电毛细曲线^[1]
 $\phi_{q=0}^{NaF}$ 为 NaF 溶液的零电荷电位

接界电池测量 Cl^- 在 Hg/溶液界面的吸附量,



此电池以银-氯化银电极作为参比电极, 其开路电压 V 为

$$V = (\phi^{Hg} - \phi^{HCl}) + (\phi^{HCl} - \phi^{Ag}) + (\phi^{Ag} - \phi^{Hg}) \quad (2-1-11)$$

或
$$dV = d(\phi^{Hg} - \phi^{HCl}) + d(\phi^{HCl} - \phi^{Ag}) \quad (2-1-12)$$

如此, 对 Hg 电极而言, 应用式(2-1-7)可有

$$-d\gamma = q^M dV + q^M d(\phi^{Ag} - \phi^{HCl}) + \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (2-1-13)$$

因
$$d(\phi^{Ag} - \phi^{HCl}) = d\phi_{AgCl} \quad (2-1-14)$$

银-氯化银电极的电极电位服从 Nernst 公式, 则

$$d\phi_{AgCl} = -\frac{RT}{F} d \ln a_{Cl^-} \quad (2-1-15)$$

因此可得

$$-d\gamma = q^M dV - \frac{RT}{F} q^M d \ln a_{Cl^-} + \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (2-1-16)$$

通常在吸附量的表示方法中均以水为参考物质, 即令 $\Gamma_{H_2O} = 0$ ^[4]; 此外因金属中自由电子浓度极大, 故可作为常数, 即 $d\mu_e$ 为零; 如再在实验时选定 $dV = 0$, 则上式可写成

$$-d\gamma = -\frac{RT}{F} q^M d \ln a_{Cl^-} + \Gamma_{H^+} RT d \ln a_{H^+} + \Gamma_{Cl^-} RT d \ln a_{Cl^-} \quad (2-1-17)$$

因为 $a_{HCl} = a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}$, 则

$$-d\gamma = \Gamma_{H^+} RT d \ln a_{HCl} - \left[\Gamma_{H^+} - \Gamma_{Cl^-} + \frac{q^M}{F} \right] RT d \ln a_{Cl^-} \quad (2-1-18)$$

由于电中性条件, 上式中括号内数值之代数和为零, 故得

$$-d\gamma = \Gamma_{H^+} RT d \ln a_{HCl}$$

或
$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_{HCl}} \right)_{T, P, V_-} = -RT \Gamma_{H^+} \quad (2-1-19)$$

上式的 V_- 表示电池 (2-1-10) 的参比电极对阴离子 (Cl^-) 可逆。

若设计另一种电池, 电池的参比电极改为对阳离子 (H^+) 可逆的, 如 $Pt, H_2 | HCl | Hg$ 电池, 则可用同法得

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_{HCl}} \right)_{T, P, V_+} = -RT \Gamma_{Cl^-} \quad (2-1-20)$$

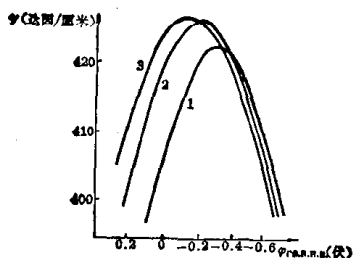


图 2-1-2 HCl 浓度对 Hg 电极的 γ - φ 曲线的影响^[5]

1—1 M HCl; 2—0.1 M HCl;
3—0.01 M HCl

$\varphi_{vs. R.H.E.}$ 表示相对于同溶液氢电极的电极电位

图 2-1-2 为实验测得的数据^[5]。其横坐标为汞电极相对于同溶液氢电极的电极电位 $\varphi_{vs. R.H.E.}$, 即为上述电池的 V_- 值。在不同浓度的 HCl 溶液中测得了不同的界面张力曲线。如果选定某一 $\varphi_{vs. R.H.E.}$, 则可以看出金属/溶液界面张力随 HCl 溶液浓度的变化情况。由此按式 (2-1-20) 可计算出在此 $\varphi_{vs. R.H.E.}$ 下 Cl^- 离

子在 Hg/溶液界面的吸附量 Γ_{Cl^-} 。