

电化学研究方法

田昭武 著

科学出版社

1984

内 容 简 介

本书主要介绍电化学的研究方法。内容分四部分：第二、三章介绍有关数学基础，第四章介绍稳态研究方法，第五至第八章介绍暂态研究方法，第九章介绍电化学测试方法和仪器。

本书可供从事物理化学和电分析化学的科学研究和教学人员以及化学电源、金属腐蚀、电镀和电解等方面工作人员参考。也可作为物理化学专业研究生和高年级学生的参考书。

电 化 学 研 究 方 法

田昭武 著

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984 年 3 月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1984 年 3 月第一次印刷 印张：12 7/8

印数：精 1—4,150 插页：精 2

平 1—5,900 字数：340,000

统一书号：13031·2474

本社书号：3400·13—4

定价：布脊精装 3.10 元
平 装 2.40 元

目 录

第一章 绪言	1
§ 1.1 从电极过程中存在的矛盾看电化学研究方法	1
§ 1.2 电化学研究方法的主要组成部分	2
§ 1.3 电极过程常用的基本关系式	4
第二章 运算微积的基础知识	9
§ 2.1 电化学体系的数学描述	9
§ 2.2 Laplace 变换的基本概念	11
§ 2.3 Laplace 变换的基本性质和定理	12
§ 2.4 常微分方程的解法	16
§ 2.5 偏微分方程的解法	21
§ 2.6 Laplace 空间分析	28
第三章 电化学问题的数值计算方法	39
§ 3.1 数值计算的必要性与解题一般步骤	39
§ 3.2 微分方程数值解法的基本概念	40
§ 3.3 常微分方程组问题的数值计算方法	44
§ 3.4 偏微分方程组问题的数值计算方法	53
§ 3.5 曲线拟合法确定参数	64
第四章 稳态的研究方法	70
§ 4.1 稳态的意义	70
§ 4.2 稳态系统的特点	71
§ 4.3 各种类型的极化和过电位	74
§ 4.4 各种极化的特点与影响因素	79
§ 4.5 流体动力学的稳态研究方法	80
§ 4.6 极化曲线的测量方式	99
§ 4.7 测量稳态极化曲线的意义	102
§ 4.8 多孔电极的稳态极化	111
第五章 暂态研究方法总论	131
§ 5.1 暂态电流	131
§ 5.2 电极的等效电路	132

§ 5.3	电化学反应电阻	133
§ 5.4	溶液浓差阻抗	134
§ 5.5	电极等效电路的简化与解析	137
第六章	控制电流的研究方法	141
§ 6.1	几种常见的控制电流的方式和实验	141
§ 6.2	双电层充电过程和无溶液浓差极化过程 R_1, C_d, R_r 的测定	145
§ 6.3	电流阶跃实验	151
§ 6.4	双脉冲电流实验	183
§ 6.5	电流换向阶跃实验	187
§ 6.6	电极表面覆盖层的研究	191
第七章	控制电位的研究方法	201
§ 7.1	几种常见的控制电位的方式和实验	201
§ 7.2	双电层充电过程和无溶液浓差极化过程 R_1, C_d, R_r 的测定	202
§ 7.3	电位阶跃实验	207
§ 7.4	双阶跃电位实验	226
§ 7.5	线性扫描电位实验	230
§ 7.6	电极表面覆盖层的研究	244
第八章	电极交流阻抗的研究方法	250
§ 8.1	概述	250
§ 8.2	电极交流阻抗的测量技术	252
§ 8.3	无溶液浓差极化时 R_1, C_d, R_r 的测定	268
§ 8.4	溶液浓差极化过程和 R_r, D, σ 的测定	277
§ 8.5	伴有匀相化学转化过程和 $k_{\text{异}}$ 的测定	293
§ 8.6	电极表面覆盖层的研究	305
§ 8.7	电极的“绝对”等效电路	331
第九章	电化学测试方法和仪器	345
§ 9.1	概述	345
§ 9.2	控制部分	347
§ 9.3	指令部分	371
§ 9.4	解析部分	379
§ 9.5	电化学测试中有关的几种电子测量仪器	389
常用符号表	401
索引	403

第一章 绪 言

§ 1.1 从电极过程中存在的矛盾看电化学研究方法

电极过程是一种复杂的过程，包含着许多步骤。在复杂事物的发展过程中，有许多矛盾存在，其中必有一种是主要矛盾。要研究电极过程，必须先分析过程所含有的各种矛盾以及它们之间的联系，以求抓住主要矛盾。

电极总过程一般包括有下列几种基本过程：(1)电化学反应(电荷传递反应)过程；(2)反应物和产物的传质过程；(3)电极界面双电层的充放电过程；(4)溶液中的离子(及电子导体中的电子)的电迁移(电导)过程；此外还可能有发生在电极表面的吸(脱)附过程，晶体生长过程以及伴随电化学反应而发生的一般化学反应等。上述这些基本过程各有它们自己的矛盾和影响因素。过程(1)的主要矛盾为反应物分子能量对活化能峰的矛盾，影响的因素有电极界面电场，反应物的活度及电极实际面积等；过程(2)的主要矛盾是浓差对扩散阻力的矛盾，影响的因素为电流的密度及持续的时间和反应物的活度等；过程(3)的主要矛盾是电流对双电层电容的矛盾，影响的因素为电流密度及持续时间和表面活性物的吸附等；过程(4)的主要矛盾是溶液中的电场对电迁移阻力的矛盾，影响因素为溶液中的电位差、电迁移距离和离子浓度等。电极过程中上述各种基本过程的地位随具体条件而变化，因此总过程的主要矛盾也会随之变化。

人们为了有成效地研究某个基本过程，就必须创造条件使该过程在电极总过程中占主导或主要地位，这时该过程的主要矛盾便成为电极总过程的主要矛盾，规定着总过程的发展。现代的各种电化学研究方法便是以这个原则为依据的，或正朝着这个原则

指示的方向发展着。

例如,为了测量溶液的电阻或电导,必须创造条件使过程(4)占主导地位,人们采用的办法是把电导池的铂电极镀上铂黑,以增大电极面积,加速电化学反应速度和加大双电层电容,提高交流电频率,使过程(1),(2),(3)都退居次要的地位。在另一种情况下,例如要测定的是电化学反应速度,则必须创造条件使过程(4)退居次要地位,采用的办法是用 Luggin 毛细管以及加入支持电解质。

在电化学研究方法的近代发展中,人们往往煞费苦心以求突出所要研究的过程中的矛盾。例如各种暂态法的共同特点在于缩短单向电流持续时间使过程(2)(浓差极化)的重要性退居于电化学反应过程的重要性之下,以便测量电化学反应速度,使测量的上限提高成千倍(标准反应速度常数由 10^{-2}cm s^{-1} 提高到 10cm s^{-1})。电化学分析的方波极谱和脉冲极谱由于压低过程(3)(双电层的充放电过程)的地位而取得提高分析灵敏度成千倍的成就(分析灵敏度从 10^{-5}M 提高到 10^{-8}M)。

显然,人们必须从理论上深刻地了解构成电极总过程的各个基本过程,了解它们本身的主要矛盾和对它们有影响的因素,以及它们之间的相互联系。只有这样才能把握在总过程中占主导地位的基本过程,或者创造条件使所研究的某个基本过程在电极总过程中占主导地位。电化学研究方法发展到目前已对上述各基本过程在理论上有了相当的了解,但尚待深化,况且对某些基本过程[例如吸(脱)附等表面过程]理论上的探讨还刚开始。

§ 1.2 电化学研究方法的主要组成部分

电化学研究方法包含三个主要组成部分: 实验条件的控制,实验结果的测量和实验结果的解析。

实验条件的控制必须根据研究的目的而定。一方面,可以针对要求设计电化学系统,例如采用大面积的镀铂黑辅助电极或采用 Luggin 毛细管等,使所研究的电极占突出的地位;又例如

采用旋转圆盘电极、薄层电解池等，以控制传质过程；还可以选择支持电解质或改变反应物浓度等等。另一方面，可以针对要求控制极化的电位（或电流）和极化（或测量）的时间，例如控制过电位可使极化曲线出现线性区或半对数线性区；又例如缩短极化时间可使浓差极化退居可忽略的地位，以便测量电化学反应速度等等。实现这些控制必须有合适的执行控制的仪器（例如恒电位仪）和发出指令的仪器（例如各种波形发生器）。

实验结果的测量最直接遇到的是电位和电流（一般随时间而变化）。可采用函数记录仪或示波器记录，对于稳态实验结果的精确测量可采用电位差计或数字电压表，经常还要求测量电量和交流阻抗，前者可采用电流积分，后者可采用交流电桥，但要测量随时间而变化的电极交流阻抗，则必须采用能够迅速测出瞬间阻抗的仪器，例如选相检波、选相调辉或相敏检测等仪器。

通常所谓“电化学测试”指的就是根据电化学原理控制实验条件，并测量实验结果。进行电化学测试必须采用现代电子技术和电子计算机，为了适应电化学的特别需要，还应设计专用于电化学的各种测试仪器。

实验结果的解析是电化学研究方法的重要内容。虽然人们可以在电化学理论指导下选择并控制实验条件，以突出某一基本过程，但是往往因电极过程的复杂性使其它一些过程还不能完全忽略，甚至仍占有相当重要的地位，所以测量的实验数据还必须经过一番解析才能计算出电极某一过程的参数。例如在一般的实验条件下银粉比表面的测量，可控制在不发生电化学反应的理想极化电位区，突出双电层充（放）电过程以利于测量双电层电容，而在一般的实验条件下测量锌粉比表面积时，无法找到不发生电化学反应的电位区，实验仅能控制在 Faraday 阻抗最大的电位区，因此必须采用其它的测试方法，且从理论上进行解析以求出双电层电容。实验结果的解析可以采用极限简化法或解析法，例如已推导出所研究的电极过程相应的数学方程，可以采用方程的极限简化或解析的方法，配合适当的作图（有时采用解方程）的方式（例如

$\eta \sim \log i$, $\eta \sim t^{1/2}$, $\theta \sim t^{1/2}$, $\frac{1}{i} \sim \omega^{-1/2}$, 电阻~容抗, 阻抗~
 $\omega^{-1/2}$, 等等)得到直线或近似的直线(有时为二次曲线),再从截距
 和斜率等计算某些参数;又假如已知所研究的电极过程相应的等
 效电路,可以采用电极等效电路的极限简化或解析的方法,测出等
 效电路的有关元件值从而计算某几个参数.还可以利用电子计算
 机进行模拟解析(直接的数字模拟或等效电路的参数模拟),或者
 利用电子计算机进行最优化曲线拟合来解出电化学参数,也就是
 利用已获得的一组实验点的数据建立一组方程(方程式的数目一
 般大于待定的电化学参数的数目,此方程组称矛盾方程组或超定
 方程组),采用拟合方法求出最佳的特定电化学参数.显然,现代
 电子技术及电子计算机技术可以为实验结果的解析提供有力的工
 具.

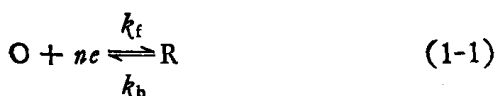
测量了各种曲线并计算了电极的有关参数(如交换电流 i_0 ,
 Tafel 斜率等)之后,可以推算电极的反应级数、阻滞步骤及其活化
 络合物,这对于了解判别电极反应历程是很重要的.但是,对于电
 极历程的深入研究,单凭上述的电化学研究方法还嫌不足,还必须
 充分利用其它化学知识,特别是化学热力学、动力学和结构化学的
 知识.实验技术方面,也要用非电化学的实验技术,尤其是表面技
 术和光谱技术与电化学测试技术相互配合.例如,在光学方面利
 用椭圆术和反射光谱在电化学暂态的控制条件下研究电极表面覆
 盖层的消长情况,利用吸收光谱和电子自旋共振光谱研究电极过
 程不稳定的中间物,利用透射吸收光谱和镜面反射光谱研究薄层
 电解池上发生的电极过程,等等,可以提供有力的实验结果,其它
 如 X 射线、电子能谱、显微技术和示踪原子等在电化学研究上的应
 用也在发展中.

§ 1.3 电极过程常用的基本关系式

电极过程涉及的物理量和关系式较多,文献上所用的符号不
 一致.为了读者方便,将最常用的基本关系式用本书的符号集中

列出,并指出可能换用的符号,以利查对。

设电极反应为



式中 k_f (可能换用符号 \tilde{k}) 为“ \rightarrow ”方向的反应速度常数; k_b (可能换用符号 \tilde{k}) 为“ \leftarrow ”方向的反应速度常数。

$$k_f = k_f^0 \exp \left[-\frac{\alpha n F \varphi}{RT} \right] \quad (1-2)$$

$$k_b = k_b^0 \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n F \varphi}{RT} \right] \quad (1-3)$$

式中 k_f^0 (可能换用符号 \tilde{k}^0 , \tilde{k}_0 或 k_{f0}) 为 $\varphi = 0$ 时的 k_f , k_b^0 (可能换用符号 \tilde{k}^0 , \tilde{k}_0 或 k_{b0}) 为 $\varphi = 0$ 时的 k_b ; α 为传递系数, $(1 - \alpha)$ 有时用 β 表示; φ (可能换用符号 E , ε , ϕ 或 V) 为电极电位。

$$\dot{i} = n F k_f c_{sO} = n F k_f^0 c_{sO} \exp \left[-\frac{\alpha n F \varphi}{RT} \right] \quad (1-4)$$

$$\dot{i} = -n F k_b c_{sR} = -n F k_b^0 c_{sR} \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n F \varphi}{RT} \right] \quad (1-5)$$

式中 \dot{i} (可能换用符号 i_i) 为“ \rightarrow ”方向的电流; \dot{i} (可能换用符号 i_b) 为“ \leftarrow ”方向的电流。 c_{sO} [可能换用符号 $c_O(x=0)$ 或 $c_O(t, 0)$] 为电极界面处的 O 物质浓度; c_{sR} [可能换用符号 $c_R(x=0)$ 或 $c_R(t, 0)$] 为电极界面处的 R 物质浓度。

电极在平衡时

$$\varphi = \varphi_{\mp} \quad (1-6)$$

$$c_{sO} = c_O^0 \quad (1-7)$$

$$c_{sR} = c_R^0 \quad (1-8)$$

式中 φ_{\mp} (可能换用符号 φ_{eq} 或 φ_e) 为平衡电极电位; c_O^0 [可能换用符号 c_O^b , $c_O(x = \infty)$ 或 $c_O(t, \infty)$] 为溶液内部的 O 物质浓度; c_R^0 [可能换用符号 c_R^b , $c_R(x = \infty)$ 或 $c_R(t, \infty)$] 为溶液内部的 R 物质浓度。由 (1-4) 和 (1-5) 式得

$$\varphi_{\mp} = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{O}}^{\circ}}{c_{\text{R}}^{\circ}} \quad (1-9)$$

式中

$$\varphi^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_{\text{f}}^{\circ}}{k_{\text{b}}^{\circ}} \quad (1-10)$$

φ° 为标准电极电位, 严格说来, (1-9) 式中的浓度 c 应用活度 a 代替。

交换电流 i_0 为电极平衡时 i 值 (此时 $i = i$)

$$i_0 = nFk_{\text{f}}^{\circ}c_{\text{O}}^{\circ} \exp \left[-\frac{\alpha nF\varphi_{\mp}}{RT} \right] \quad (1-11)$$

$$i_0 = nFk_{\text{b}}^{\circ}c_{\text{R}}^{\circ} \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\varphi_{\mp}}{RT} \right] \quad (1-12)$$

将 (1-9) 和 (1-10) 式代入, 得

$$i_0 = nF(k_{\text{f}}^{\circ}c_{\text{O}}^{\circ})^{(1-\alpha)}(k_{\text{b}}^{\circ}c_{\text{R}}^{\circ})^{\alpha} \quad (1-13)$$

$$i_0 = nFk_{\text{s}}(c_{\text{O}}^{\circ})^{(1-\alpha)}(c_{\text{R}}^{\circ})^{\alpha} \quad (1-14)$$

式中 k_{s} (可能换用符号 k°) 为标准速度常数

$$k_{\text{s}} = (k_{\text{f}}^{\circ})^{(1-\alpha)}(k_{\text{b}}^{\circ})^{\alpha} \quad (1-15)$$

$$k_{\text{f}} = k_{\text{f}}^{\circ} \exp \left[-\frac{\alpha nF\varphi^{\circ}}{RT} \right] \quad (1-16)$$

$$k_{\text{b}} = k_{\text{b}}^{\circ} \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\varphi^{\circ}}{RT} \right] \quad (1-17)$$

$$k_{\text{f}} = k_{\text{s}} \exp \left[-\frac{\alpha nF(\varphi - \varphi^{\circ})}{RT} \right] \quad (1-18)$$

$$k_{\text{b}} = k_{\text{s}} \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF(\varphi - \varphi^{\circ})}{RT} \right] \quad (1-19)$$

在 $c_{\text{O}}^{\circ} = c_{\text{R}}^{\circ} = c$ 的特殊情况下

$$i_0 = nFk_{\text{s}}c \quad (1-20)$$

电极在极化时

$$i = i - i \quad (1-21)$$

$$i = nF(k_{\text{f}}c_{\text{O}} - k_{\text{b}}c_{\text{R}}) \quad (1-22)$$

$$i = nF \left\{ k_{f0}^0 c_{sO} \exp \left[-\frac{\alpha nF\varphi}{RT} \right] - k_{b0}^0 c_{sR} \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\varphi}{RT} \right] \right\} \quad (1-23)$$

$$i = nF k_s \left\{ c_{sO} \exp \left[-\frac{\alpha nF(\varphi - \varphi^0)}{RT} \right] - c_{sR} \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF(\varphi - \varphi^0)}{RT} \right] \right\} \quad (1-24)$$

$$i = i_0 \left\{ \frac{c_{sO}}{c_O^0} \exp \left[-\frac{\alpha nF(\varphi - \varphi_{\mp})}{RT} \right] - \frac{c_{sR}}{c_R^0} \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF(\varphi - \varphi_{\mp})}{RT} \right] \right\} \quad (1-25)$$

$$i = i_0 \left\{ \frac{c_{sO}}{c_O^0} \exp \left[\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] - \frac{c_{sR}}{c_R^0} \exp \left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (1-26)$$

式中 η (可能换用符号 η_c) 为阴极极化过电位

$$\eta = \varphi_{\mp} - \varphi \quad (1-27)$$

为了区别起见,阳极极化过电位用 η_a 表示(有时也用 η 表示)

$$\eta_a = \varphi - \varphi_{\mp} \quad (1-28)$$

以上关系式只适用于物质 O 和 R 都处于溶液中且都是一级多相反应的情形。如果物质 O (或 R) 是不溶性的,或处于吸附态,或不是一级反应,则应作相应的修改。如果电极处于阳极极化,则 i 和 η 也应作相应的改变。

有关电化学研究方法的一部分专著和丛书

专著

Bard, A. J., Faulkner, L. R., "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", John Wiley and Sons, New York (1980).

Bockris, J. O'M., Reddy, A. K. N., "Modern Electrochemistry", Plenum Press, New York (1970).

Conway, B. E., "Theory and Principles of Electrode Processes", Ronald Press, New York (1965).

Delahay, P., "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience,

New York (1954).

Eyring, H., Henderson, D., Jost, W., Eds., "Physical Chemistry, An Advanced Treatise", Vols. IX A and IX B (Electrochemistry), Academic Press, New York (1970).

A. H. 弗鲁姆金, B. C. 巴高茨基, S. A. 约发, B. H. 卡巴诺夫著, 朱荣昭译, 《电极过程动力学》, 科学出版社 (1957).

Gileadi, E., Kirowa-Eisner, E., Penciner, J., "Interfacial Electrochemistry — An Experimental Approach", Addison-Wesley, Reading, Mass. (1975).

MacDonald, D. D., "Transient Techniques in Electrochemistry", Plenum Press, New York (1977).

Mattson, J. S., Mark, H. B., MacDonald, H. C., Eds., "Electrochemistry, Calculations, Simulations and Instrumentation", Marcel Dekker, New York (1972).

Newman, J. S., "Electrochemical Systems", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1972).

Thirsk, H. R., Harrison, J. A., "A Guide to the Study of Electrode Kinetics", Academic Press, London (1972).

查全性, 《电极过程动力学导论》, 科学出版社 (1976).

Vetter, K. J., "Electrochemical Kinetics", Academic Press, New York (1967).

Bard, A. J., Lund, H., Eds., "Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements", Vols. 1—14, Marcel Dekker, New York (1973—1980).

Conway, B. E., "Electrochemical Data", Elsevier, Amsterdam (1952).

Meites, L., Zuman, P., "Electrochemical Data", Wiley, New York (1974).

Parsens, R., "Handbook of Electrochemical Data", Butterworths, London (1959).

Pourbaix, M., "Atlas Déquilibres Électrochimiques", Editeur-Imprimeur-Libraire Paris (1963).

丛书

Bard, A. J., Ed., "Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, New York, 1966 年起, 已有 11 卷。

Bockris, J. O'M., Conway, B. E., Eds., "Modern Aspects of Electrochemistry", Plenum, New York, 1954 年起, 已有 12 卷。

Gerischer, H., Tobias, C. W. (10 卷以前为 Delahay, P., Tobias, C. W.) Eds., "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Wiley, New York, 1961 年起, 已有 11 卷。

Yeager, E., Salkind, A. J., "Techniques of Electrochemistry", Wiley-Interscience, New York, 1972 年起, 已有 3 卷。

第二章 运算微积的基础知识

§ 2.1 电化学体系的数学描述^[1-3]

电极是多相体系，电化学过程是多相化学反应过程。这样的体系和过程，在数学描述时经常出现各种物理量(如电极电位 φ ，电流 i ，各种质粒的浓度 c 等)以及它们对时间 t 或位置坐标 x 的导数。依据物理模型可把这些物理量及其导数联系起来而成为常微分方程(组)或偏微分方程(组)。例如，在 § 4.8 中对多孔电极稳态极化的描述时，出现以位置坐标为自变量的常微分方程组。又如，在描述电极的暂态时，电极表面 ($x = 0$) 处的物理量(如电极电位、电流和吸附浓度等)对自变量(如时间 t) 的关系也常出现为常微分方程(组)；在电极表面附近的溶液中的质粒浓度 c 则依赖于两个以上的自变量(时间 t 及位置坐标)而出现偏微分方程(组)。这些微分方程按照化学和电化学反应动力学、扩散、对流及电迁移等的客观规律而建立起来，并且按照实验体系的条件而给定初始条件和边界条件。微分方程含有各阶导数，通常不容易直接与实验结果比较，也不容易直接看出各物理量的关系以指导实践。所以，必须得到微分方程的解析解或数值解，以便利用解的关系式或曲线所表达的函数关系来联系实践和指导实践。

本章主要介绍微分方程求解析解的一种常用手段——Laplace 变换 (Laplace transform)。微分方程的数值解法则留待下一章中讨论。

在暂态下，电极附近溶液中的质粒浓度 c 为时间 t 和位置坐标的函数，如采用直角坐标系，则可表示为 $c(x, y, z, t)$ ，就是随时间而变化的浓度场。运算 grad 作用到浓度标量场 c 产生浓度梯度矢量场 $\text{grad } c$ 。

$$\text{grad } c = \frac{\partial c}{\partial x} i + \frac{\partial c}{\partial y} j + \frac{\partial c}{\partial z} k \quad (2-1)$$

式中 i, j, k 为三个方向上的单位矢量, $\text{grad } c$ 乘以扩散系数 D (在一般溶液中 D 为各向同性), 则成为扩散速度场. 运算 div 作用到浓度梯度场 $\text{grad } c$, 则产生 $\text{div grad } c$

$$\text{div grad } c = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (2-2)$$

是标量场, 也可表示为 $\nabla^2 c$.

Fick 第二扩散定律为下列偏微分方程

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (2-3)$$

其物理意义是, 在某位置的浓度增加率 $\partial c / \partial t$ 等于在该位置的扩散速度场的散度. 式中 D 为扩散系数 (假设 D 与时间位置无关). 这个定律在讨论电极暂态时极为重要^[2,3].

对于各种几何形状的电极, 有时须采用各种空间坐标系. Fick 第二扩散定律也有不同的形式, 对于球坐标 (r, θ 和 ϕ), 则为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2} \right] \quad (2-4)$$

对于圆柱坐标 (r, θ, z), 则为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r \frac{\partial c}{\partial z} \right) \right] \quad (2-5)$$

对于特殊形状的电极, 可以简化为

平面电极

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2-6)$$

球形电极

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] \quad (2-7)$$

圆柱电极

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] \quad (2-8)$$

§ 2.2 Laplace 变换的基本概念^[4-8]

定义: 设函数 $f(t)$ 的下列积分

$$\int_0^{\infty} f(t) e^{-pt} dt \quad (p \text{ 是复数, } p = \sigma + i\omega) \quad (2-9)$$

在 p 的某一域内(实数部分足够大)收敛, 则由此积分所确定的函数可写为

$$L[f(t)] = \int_0^{\infty} f(t) e^{-pt} dt \quad (2-10)$$

上式称为 Laplace 变换式, 是一种积分变换。 $f(t)$ 称为原函数。 $L[f(t)]$ 称为象函数, 也可用 $F(p)$ 或 $\bar{f}(p)$ 表示。

下面先举几个例子。

(1) 求函数 e^{at} 的 Laplace 变换的象函数。

$$L[e^{at}] = \int_0^{\infty} e^{at} e^{-pt} dt = \left. \frac{e^{(a-p)t}}{a-p} \right|_0^{\infty} = \frac{1}{p-a} \quad (2-11)$$

作为例 1 的推论, 令 $a = 0$, 则 $L[1] = \frac{1}{p}$ 。

(2) 求函数 $f(t)$ 的导数 $\frac{df(t)}{dt}$ 的象函数

$$\begin{aligned} L\left[\frac{df(t)}{dt}\right] &= \int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{df(t)}{dt} dt = \int_{t \rightarrow 0}^{t \rightarrow \infty} e^{-pt} df(t) \\ &= (e^{-pt} f(t))_{t \rightarrow \infty} - (e^{-pt} f(t))_{t \rightarrow 0} + p \int_0^{\infty} f(t) e^{-pt} dt \\ &= pL[f(t)] - f(0) \end{aligned} \quad (2-12)$$

例 2 的结果表明 Laplace 变换的一个重要性质: 函数 $f(t)$ 的导数进行 Laplace 变换, 相当于函数 $f(t)$ 的象函数 $L[f(t)]$ 和 p 的乘积减去常数 $f(0)$ 。这就是说, 原函数的微分运算可用象函数的代数运算代替。也可写为

$$L[f'(t)] = p\bar{f}(p) - f(0) \quad (2-13)$$

利用上式可进一步求高阶导数的象函数

$$\begin{aligned} L[f''(t)] &= pL[f'(t)] - f'(0) \\ &= p\{p\bar{f}(p) - f(0)\} - f'(0) \\ &= p^2\bar{f}(p) - pf(0) - f'(0) \end{aligned} \quad (2-14)$$

$$\begin{aligned} L[f^{(n)}(t)] &= p^n\bar{f}(p) - p^{n-1}f(0) - p^{n-2}f'(0) \\ &\quad - \dots - f^{(n-1)}(0) \end{aligned} \quad (2-15)$$

(3) 求 $\frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}$ 的象函数

$$\begin{aligned} L\left[\frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}\right] &= \int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} dt \\ &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^\infty e^{-pt} c(x, t) dt \\ &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} \{L[c(x, t)]\} \\ &= \frac{\partial^2 \bar{c}(x, p)}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (2-16)$$

(4) 函数 $f(t) = \begin{cases} 0 & \text{当 } 0 < t < k \\ 1 & \text{当 } t > k \end{cases}$, 求其象函数

$$L[f(t)] = \int_0^\infty e^{-pt} f(t) dt = \int_k^\infty e^{-pt} dt = \frac{e^{-kp}}{p} \quad (2-17)$$

为了应用上的方便, 把常见的原函数和相应的象函数列成 Laplace 变换对照表(见附录二)。由原函数求象函数, 或由象函数求原函数(称为 Laplace 逆变换, 表示为 $L^{-1}[\bar{f}(p)] = f(t)$), 都可以直接查表, 避免了繁琐的积分过程。

§ 2.3 Laplace 变换的基本性质和定理

为了灵活地运用 Laplace 变换, 还必须知道 Laplace 变换的性质。掌握了 Laplace 变换的性质就可以扩大 Laplace 变换对照表的应用范围, 对表中没有列出的许多原函数进行 Laplace 变换而得

到象函数,或对表中没有列出的象函数进行 Laplace 逆变换而得到原函数.

1. 线性性质

若 a 和 b 为常数,则

$$L[af_1(t) + bf_2(t)] = a\bar{f}_1(p) + b\bar{f}_2(p) \quad (2-18)$$

且

$$L^{-1}[a\bar{f}_1(p) + b\bar{f}_2(p)] = af_1(t) + bf_2(t) \quad (2-19)$$

这表明函数的线性组合的 Laplace 变换等于各函数 Laplace 变换的线性组合.

2. 微分性质

在 § 2.2 中,例 2 已经证明

$$L[f'(t)] = p\bar{f}(p) - f(0) \quad (2-20)$$

$$L[f^{(n)}(t)] = p^n\bar{f}(p) - p^{n-1}f(0) - p^{n-2}f'(0) - \dots - f^{(n-1)}(0) \quad (2-21)$$

利用微分性质可将 $f(t)$ 的微分方程转化为 $\bar{f}(p)$ 的代数方程.

3. 积分性质

$$L\left[\int_0^t f(t) dt\right] = \bar{f}(p)/p \quad (2-22)$$

且

$$L\left[\underbrace{\int_0^t dt \int_0^t dt \dots \int_0^t f(t) dt}_{n \text{ 次}}\right] = \bar{f}(p)/p^n \quad (2-23)$$

这表明一个函数积分后再取 Laplace 变换等于该函数的象函数除以复参数 p . 这个性质可利用微分性质证明.

4. 位移定理

若 a 为常数,则

$$L[e^{at}f(t)] = \bar{f}(p - a) \quad (2-24)$$

证明从略(下同). 这表明一个函数乘以 e^{at} 后再取 Laplace 变换等于把该函数的象函数作位移 a . 例如,查表有

$$L[\cos kt] = \frac{p}{p^2 + k^2}$$

经过位移,则有