

111111



中国科学院研究生教学丛书



电化学原理和方法

张祖训 汪尔康 著

科学出版社

内 容 简 介

本书全面和系统地介绍各种电化学方法及其理论,特别对近30年来发展的新理论、新方法作了详细的论述,涵盖了国内外的最新研究成果。

本书可供电化学、电分析化学专业高年级学生和研究生作为教材,也可供相关专业的科技工作者和教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

电化学原理和方法/张祖训,汪尔康著. -北京:科学出版社,2000.1

(中国科学院研究生教学丛书)

ISBN 7-03-007474-2

I. 电… II. ①张… ②汪… III. 电化学 IV. O646

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第09780号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

西保印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

2000年1月第一版 开本:850×1168 1/32

2000年1月第一次印刷 印张:22 1/2

印数:1—2300 字数:583 000

定价:45.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

《中国科学院研究生教学丛书》总编委会

主任 白春礼
副主任 余翔林 师昌绪 杨 乐 汪尔康
沈允钢 黄荣辉 叶朝辉 李 佩
委员 朱清时 匡廷云 叶大年 冯克勤
冯玉琳 刘政凯 龚 立 侯建勤

《中国科学院研究生教学丛书》化学学科编委会

主 编 汪尔康
副主编 朱清时
编 委 蒋耀忠 庞文琴 张玉奎
金熹高 卓倬斌

《中国科学院研究生教学丛书》序

在 21 世纪曙光初露,中国科技、教育面临重大改革和蓬勃发展之际,《中国科学院研究生教学丛书》——这套凝聚了中国科学院新老科学家、研究生导师们多年心血的研究生教材面世了,相信这套丛书的出版,会在一定程度上缓解研究生教材不足的困难,对提高研究生教育质量起着积极的推动作用。

21 世纪将是科学技术日新月异,迅猛发展的新世纪,科学技术将成为经济发展的最重要的资源和不竭的动力,成为经济和社会发展的首要推动力量。世界各国之间综合国力的竞争,实质上是科技实力的竞争。而一个国家科技实力的决定因素是它所拥有的科技人才的数量和质量。我国要想在 21 世纪顺利地实施“科教兴国”和“可持续发展”战略,实现邓小平同志规划的第三步战略目标——把我国建设成中等发达国家,关键在于培养造就一支数量宏大、素质优良、结构合理、有能力参与国际竞争与合作的科技大军。这是摆在我国高等教育面前的一项十分繁重而光荣的战略任务。

中国科学院作为我国自然科学与高新技术的综合研究与发展中心,在建院之初就明确了出成果出人才并举的办院宗旨,长期坚持走科研与教育相结合的道路,发挥了高级科技专家多、科研条件好、科研水平高的优势,结合科研工作,积极培养研究生;在出成果的同时,为国家培养了数以万计的研究生。当前,中国科学院正在按照江泽民同志关于中国科学院要努力建设好“三个基地”的指示,在建设具有国际先进水平的科学研究基地和促进高新技术产业发展基地的同时,加强研究生教育,努力建设好高级人才培养基地,在肩负起发展我国科学技术及促进高新技术产业发展重任的同时,为国家源源不断地培养输送大批高级科技人才。

质量是研究生教育的生命,全面提高研究生培养质量是当前我国研究生教育的首要任务。研究生教材建设是提高研究生培养

质量的一项重要的基础性工作。由于各种原因,目前我国研究生教材的建设滞后于研究生教育的发展。为了改变这种情况,中国科学院组织了一批在科学前沿工作,同时又具有相当教学经验的科学家撰写研究生教材,并以专项资金资助优秀的研究生教材的出版。希望通过数年努力,出版一套面向 21 世纪科技发展、体现中国科学院特色的高水平的研究生教学丛书。本丛书内容力求具有科学性、系统性和基础性,同时也兼顾前沿性,使阅读者不仅能获得相关学科的比较系统的科学基础知识,也能被引导进入当代科学研究的前沿。这套研究生教学丛书,不仅适合于在校研究生学习使用,也可以作为高校教师和专业研究人员工作和学习的参考书。

“桃李不言,下自成蹊。”我相信,通过中国科学院一批科学家的辛勤耕耘,《中国科学院研究生教学丛书》将成为我国研究生教育园地的一丛鲜花,也将似润物春雨,滋养莘莘学子的心田,把他们引向科学的殿堂,不仅为科学院,也为全国研究生教育的发展作出重要贡献。

钱翔群

前 言

进入本世纪以来,电化学和电分析化学的飞速发展是人所共知的.近30年来电化学中又开辟了许多新的研究领域,本书对此作了择要的介绍.新方法的开拓和新理论体系的建立,使电化学和电分析化学这一学科更加成熟和完整并充满活力和美好的前景.

本书系统和全面地介绍了各种电化学方法及其理论,特别是对近30年来发展的新方法及其理论作了详细的论述,涵盖了国内外的最新研究成果.限于篇幅,取材时考虑了择要和侧重.本书的问世,希望能有利于该学科的进一步发展,有益于对研究生和大学生的培养以及研究水平的提高,有助于青年科学工作者的成长以及和国内同行相互切磋共同进步.电化学和电分析化学已进入了一个新的发展时期,机遇与挑战共存,祝愿同行和年轻朋友们迎难而上,创造未来.

由于著者水平有限,书中难免有谬误和疏漏,热切希望读者批评和指正.

著 者

1999.1.

符 号 表

A	电极表面积	$E_{1/2}$	半波电位
	光吸收系数	$E_{d.c.}$	滴汞电极电位
$a = \frac{nE}{RT}$	活度	E_m	最大电流(i_m)时的电位
a, a_0	半扁球长轴半径	$E_{m/2}$	$i = \frac{1}{2} i_m$ 时的电位
b	条形电极长度	$E_{1/2}$	半波电位
b, b_0	半扁球短轴半径	$E_{1/2}$	稳态条件下的半波电位
C	浓度, 电容	$(E_{1/2})_{quasi}$	准稳态条件下的半波电位
C_O^*	溶液中氧化态的本来浓度	E_f	正向阶跃电位
C_R^*	溶液中还原态的本来浓度	E_r	逆向阶跃电位
C_R^*	电极表面还原态的浓度	ΔE	阶跃电位高度
$C_R^*(0, t)$	电极表面还原态的浓度	ΔE	脉冲幅度
C_O^*	电极表面氧化态的浓度	erf	误差函数
$C_O(o, t)$	电极表面氧化态的浓度	erfc	$1 - \text{erf}$
$C_O(l, t), C_R(l, t)$	离电极表面距离为 l 时 O 或 R 的浓度	F	法拉第常数
C	双电层电容量	f	活度系数
D	扩散系数	f_O	氧化态的活度系数
D_O	氧化态的扩散系数	f_R	还原态的活度系数
D_R	还原态的扩散系数	$f, f_{x,t}$	单位流量
D_{app}	表观扩散系数	$G = \frac{4Dt}{r_0^2}$	
d	密度, 厚度	h	plank 常数
E	电极电位(电势)	i	电流
E°	标准电极电位	\bar{i}	平均电流
$E^{\circ'}$	标准式电位	\bar{i}_c	阴极电流
E_s	起始电位		还原电流
E_p	峰电位		充电电流
$E_{p/2}$	半峰电位		电容电流
ΔE_p	峰电位差	i_r^0	$t = 0$ 的充电电流

i_l 极限电流
 i_m 最大电流
 i_p 峰电流
 i_a 阳极电流
 氧化电流
 i_d 扩散电流
 $i_{d,e}$ 滴汞电极上的扩散电流
 $i_t, i(t)$ 瞬时电流
 i_{cat} 催化电流
 $(i_{cat})_l$ 催化极限电流
 i_s 稳态电流
 $i_{N,p}$ 常规脉冲电流
 I 电流密度, 电流
 i_0 恒电流强度
 i_k 动力电流
 Δi 示差电流
 k Boltzmann 常量
 k'_f 多相正向速率常数
 k'_b 多相逆向速率常数
 k_f 均相正向平行化学反应速率常数
 k_b 均相逆向平行化学反应速率常数
 k_b^0 $E=0$ 时的逆向速率常数
 k_f^0 $E=0$ 时的正向速率常数
 k'_s $E=E^0$ 时的多相速率常数, 标准电极反应速率常数
 k_1 均相正向后行化学反应速率常数
 k_2 均相逆向后行化学反应速率常数
 k_f^p 均相正向平行化学反应速率常数
 k_c 均相正向平行化学反应速率常数
 k_b^p 均相逆向平行化学反应速率常数
 l 圆柱电极长度
 液层厚度
 L 导体长度, 膜厚度
 M 扩散传质速率

mol 浓度单位
 $N, N_{x,t}$ 摩尔数
 N_O 氧化态的摩尔数
 N_R 还原态的摩尔数
 n 电化学反应电子得失数

$$P = \frac{nF\omega\delta}{RT}$$

$$= \frac{4D\tau}{r_0^2}$$

$$= \left(\frac{nFr_0^2v}{RTD} \right)^{1/2}$$

$$= \left(\frac{nF\omega^2}{RTD} \right)^{1/2}$$

$$P' = \left(\frac{4nF\Delta E_s}{RTP} \right)^{1/2}$$
 Q 电量
 R 气体常数, 电阻
 r 半径, 电阻

$$r = \frac{\tau}{\delta}$$
 r_0 电极半径
 r_1 圆环电极的外径
 r_2 圆环电极的内径
 r_a 圆环电极的平均半径
 R_L 超微电极的电阻
 R_s 电极表面附近溶液的电阻
 S Laplace 变换算符
 T 绝对温度
 t 时间

$$t_R = \frac{Dr}{\omega^2}$$
 t_w 未加脉冲的时间
 t_p 脉冲持续时间

$$u = \frac{Dy}{d^2}$$
 v 电位变化速率
 电位扫描速率
 $W_{1/2}$ 半峰宽度

W 条形电极宽度

α 转移系数

$$\beta = 1 - \alpha$$

$$= \frac{D}{r_0^2} \lambda$$

γ 尤拉常数

$$= \frac{r_a}{\omega}$$

δ 扩散层厚度

脉冲宽度

Δ 等效扩散层厚度

ϵ 介电常数

$$S = \frac{RT}{nF} (E - E^*),$$

$$= \exp \frac{nF}{RT} (E - E^*)$$

η 液体粘滞系数

$$= \left(\frac{Dt}{r_0^2} \right)^{1/2}$$

$$\theta = \frac{\lambda}{1 + \lambda},$$

$$= \frac{Dt}{r_0^2},$$

$$= \frac{D\delta}{r_0^2},$$

$$= \frac{Dt}{\omega^2}$$

$$= \frac{nF}{RT} (E - E^*)$$

λ 时间,

$$= \exp \frac{nF}{RT} (E - E^*),$$

$$= \frac{r_0}{D} (k_b + k_f)$$

$$\Lambda = \frac{k_s r_0}{D},$$

$$= k_s \left(\frac{\delta}{D} \right)^{1/2}$$

$$\Lambda_{\text{cat}} = \frac{K_s r_0^2}{D}$$

μ 反应层

ν 动力粘度

$$\xi = \frac{D_0}{D_R},$$

$$= \frac{D_0}{r_0^2} t$$

ρ 导体比电阻

ρ_s 底液比电阻

$$\sigma = \left(\frac{DR\tau}{nF\epsilon r_0^2} \right)^{1/2},$$

$$= \frac{D}{r_0^2} \tau$$

τ 时间,

过渡时间,

阶跃持续时间,

传质时间

$$= \frac{4DRt}{r_0^2}$$

τ' 脉冲周期

τ'' 阶跃电流取样时间

$$\chi = Dt/r_0^2$$

ω 圆环电极宽度, 电极转动角速度

目 录

前言

第一章 绪 论	1
§ 1.1 概述	1
§ 1.2 电化学与热力学	2
§ 1.2.1 可逆电池与电动势	2
§ 1.2.2 可逆电池的热力学性质	5
§ 1.2.3 半电池反应和电动势	8
§ 1.2.4 电解作用和电解池	10
§ 1.3 传质过程	16
§ 1.4 扩散方程	18
§ 1.4.1 三维扩散方程	18
§ 1.4.2 无限圆盘电极上的扩散方程	20
§ 1.4.3 有限圆盘和圆环电极扩散方程	20
§ 1.4.4 圆柱形电极上的扩散	21
§ 1.4.5 条形电极上的扩散	23
§ 1.4.6 对称球形电极上的扩散	23
§ 1.4.7 半扁球电极上的扩散方程	25
§ 1.5 电化学与动力学	27
§ 1.6 电化学定律和公式	32
§ 1.6.1 法拉第定律和 Fick 第一、第二定律	32
§ 1.6.2 Nernst 公式与 Butler-Volmer 公式	33
§ 1.7 电化学文献	34
参考文献	34
第二章 平面电极上的扩散电流	36
§ 2.1 测量平面电极扩散电流的实验装置和方法	37

§ 2.2 无限圆盘电极上的扩散电流·····	38
§ 2.2.1 极限扩散电流方程式·····	38
§ 2.2.2 伏安曲线公式·····	44
§ 2.2.3 扩散层·····	47
§ 2.2.4 Cottrell 公式的验证·····	48
§ 2.2.5 对 Cottrell 公式的进一步论述·····	50
§ 2.3 有限圆盘电极上的扩散电流·····	52
§ 2.3.1 稳态电流及伏安曲线·····	52
§ 2.3.2 计时电流方程式·····	55
§ 2.3.3 计时电流的性质和伏安曲线·····	58
§ 2.3.4 实验验证·····	59
参考文献·····	62
第三章 球形电极上的扩散电流 ·····	63
§ 3.1 球形电极上的极限扩散电流公式·····	63
§ 3.2 一般扩散电流公式·····	64
§ 3.3 球形电极上可逆波方程式·····	67
§ 3.4 球形电极扩散电流理论的验证·····	68
§ 3.5 球形电极上有限扩散区域氧化电流理论·····	68
§ 3.6 金属在汞中扩散系数的测定方法·····	71
§ 3.6.1 t_0 法·····	71
§ 3.6.2 斜率和截距法·····	73
§ 3.7 半扁球形电极上的扩散电流·····	74
§ 3.7.1 稳态扩散电流·····	74
§ 3.7.2 计时电流理论·····	75
§ 3.7.3 实验验证·····	77
§ 3.7.4 应用·····	77
参考文献·····	77
第四章 滴汞电极上的伏安法——极谱法 ·····	79
§ 4.1 滴汞电极上扩散过程的特点·····	80
§ 4.2 Ilkovič 方程式·····	82

§ 4.3 滴汞电极上极限扩散电流的性质及其影响因素	84
§ 4.4 Ilkovič 方程式的修正	89
§ 4.4.1 电极曲率的修正	89
§ 4.4.2 汞滴表面非对称性扩张的影响	92
§ 4.4.3 其他因素的影响	95
§ 4.5 简单金属离子的极谱波	97
§ 4.5.1 金属离子在电极上还原成金属并生成汞齐	97
§ 4.5.2 O 与 R 均处于溶解状态	99
§ 4.6 络合离子的极谱波	100
§ 4.6.1 一种金属络合离子还原为汞齐	101
§ 4.6.2 De Ford-Hume 法	103
§ 4.6.3 一种金属络合离子从高价还原为低价	106
§ 4.6.4 测定络合物稳定常数的通用方法——徐光宪法	107
参考文献	111

第五章 圆环电极、圆柱电极和条形电极上的计时

电流法	113
§ 5.1 圆环电极上的扩散电流	113
§ 5.1.1 圆环电极的基本性质	113
§ 5.1.2 稳态极限扩散电流和伏安曲线方程式	114
§ 5.1.3 圆环电极上扩散电流与时间的关系	117
§ 5.1.4 实验验证结果	118
§ 5.2 圆柱形电极上的扩散电流	121
§ 5.2.1 计时电流理论	121
§ 5.2.2 理论的验证	126
§ 5.2.3 电流、电位曲线方程式	127
§ 5.3 条形电极上的扩散及其电流性质	127
§ 5.3.1 条形电极上的电流与时间的关系式	128
§ 5.3.2 实验结果	132

参考文献	132
第六章 受扩散和电极反应速率控制的过程——准可逆和不可逆波	
和不可逆波	135
§ 6.1 Butler-Volmer 公式及其涵义	135
§ 6.2 平面电极上的准可逆和不可逆波	141
§ 6.2.1 同时受线性扩散和电极反应速率控制的恒电位电流- 时间方程式	141
§ 6.2.2 有限圆盘电极上的伏安曲线理论	146
§ 6.3 滴汞电极上的极谱电流和极谱波	153
§ 6.3.1 受电极反应速率控制的极谱电流和 极谱波理论	153
§ 6.3.2 不可逆极谱波方程式	156
§ 6.3.3 可逆波与不可逆波的区别	157
§ 6.4 球形电极上的准可逆和不可逆波	158
参考文献	160
第七章 受化学反应速率控制的电极反应过程——动力波和催化波	
催化波	162
§ 7.1 前行化学反应动力波	162
§ 7.1.1 实例	162
§ 7.1.2 处理动力电流的方法	164
§ 7.1.3 反应层的概念及其应用	164
§ 7.1.4 线性扩散条件下圆盘电极上的动力电流和动力波 方程式	169
§ 7.1.5 滴汞电极上的动力电流	171
§ 7.1.6 滴汞电极上的动力波方程式	172
§ 7.1.7 球形电极上的动力电流方程式	173
§ 7.2 后行化学反应动力波	174
§ 7.3 与化学反应平行的电极反应——催化电流	177
§ 7.3.1 实例	177
§ 7.3.2 解方程法求催化电流	179

§ 7.3.3	近似法求催化电流	183
§ 7.3.4	受电极反应和平行化学反应控制的催化波	184
§ 7.4	ECE 反应过程	186
§ 7.4.1	计时电流方程式	187
§ 7.4.2	超微圆盘电极上的稳态电流	190
§ 7.5	歧化反应过程	191
	参考文献	192
第八章	流体动力学电化学方法	194
§ 8.1	对流扩散传质运动	194
§ 8.1.1	流体动力学的几个基本概念	194
§ 8.1.2	对流扩散方程式	200
§ 8.1.3	Nernst 扩散层和扩散边界层的概念	200
§ 8.2	旋转圆盘电极	203
§ 8.2.1	极限电流和可逆波方程式	203
§ 8.2.2	准可逆和不可逆波方程式	208
§ 8.2.3	受前行化学反应控制的稳态电流	210
§ 8.2.4	平行化学反应催化电流	211
§ 8.3	旋转圆环和圆锥电极	212
§ 8.4	旋转圆环-圆盘电极	213
§ 8.5	旋转球形电极	215
§ 8.6	圆柱电极	218
§ 8.7	管状电极	219
§ 8.8	片状电极	221
§ 8.9	其他电极	222
	参考文献	222
第九章	线性扫描和循环扫描伏安法	224
§ 9.1	引言	224
§ 9.2	圆盘电极	225
§ 9.2.1	一维半无限扩散伏安曲线公式	225
§ 9.2.2	一维有限区域扩散伏安曲线	233

§ 9.2.3	二维半无限扩散电流	237
§ 9.2.4	准可逆和不可逆波(一维扩散)	241
§ 9.2.5	建立在二维扩散方程基础上的准可逆和 不可逆波	247
§ 9.2.6	动力波和催化波	256
§ 9.3	圆环电极	267
§ 9.3.1	受扩散控制的伏安曲线	268
§ 9.3.2	受扩散和电极反应速率控制的伏安曲线	271
§ 9.4	球形电极和半球形电极	276
§ 9.4.1	可逆波、准可逆波和不可逆波	276
§ 9.4.2	平行化学反应催化波	283
§ 9.5	半扁球形电极	287
§ 9.5.1	可逆波	287
§ 9.5.2	准可逆和不可逆波	289
§ 9.6	圆柱电极	296
§ 9.7	条形电极	298
§ 9.8	卷积和去卷积电化学法	299
§ 9.8.1	$m(t)$ 的计算方法	300
§ 9.8.2	半积分和半微分算符的定义	302
§ 9.8.3	半积分法	305
§ 9.8.4	半微分法	308
§ 9.8.5	2.5次微分法	312
§ 9.8.6	半积分、半微分电化学仪器	317
参考文献	320
第十章	阶梯扫描伏安法	324
§ 10.1	概论	324
§ 10.2	一维扩散可逆波方程式	325
§ 10.2.1	伏安曲线方程式	325
§ 10.2.2	伏安曲线的性质	326
§ 10.3	二维扩散可逆波	329

§ 10.3.1 理论	329
§ 10.3.2 实验验证	331
§ 10.3.3 i_m 的经验式	332
§ 10.4 多时域示差阶梯伏安法	333
§ 10.4.1 可逆波一般公式	333
§ 10.4.2 同电位异时间 MDSV 电流公式	334
§ 10.4.3 异电位同时间 MDSV 电流公式	335
§ 10.4.4 异电位异时间的 MDSV	339
§ 10.5 圆环电极上可逆波	339
§ 10.5.1 理论	339
§ 10.5.2 实验验证	343
参考文献	344
第十一章 交流阻抗和交流伏安法	345
§ 11.1 引言	345
§ 11.1.1 定义	345
§ 11.1.2 方法和仪器	345
§ 11.2 法拉第阻抗及交流伏安可逆波峰电流	347
§ 11.3 可逆波和催化波方程式	354
§ 11.3.1 理论	354
§ 11.3.2 实验验证	358
§ 11.4 准可逆波	358
§ 11.5 二次谐波交流伏安法	362
§ 11.6 相敏交流伏安法	366
参考文献	367
第十二章 方波伏安法	369
§ 12.1 前言	369
§ 12.2 方波伏安(极谱)仪	371
§ 12.2.1 电子管方波极谱仪	371
§ 12.2.2 振动物方波极谱仪	372
§ 12.2.3 895 型机械方波极谱仪	373

§ 12.2.4 近代方波伏安仪	374
§ 12.3 可逆波理论	375
§ 12.3.1 电极电位的突变对扩散电流的影响	375
§ 12.3.2 Barker 方程式	377
§ 12.3.3 振动物方波极谱仪上的可逆波方程式	379
§ 12.4 受电极反应速率控制的方波极谱电流	381
§ 12.5 阶梯扫描方波伏安法	382
§ 12.5.1 有限圆盘电极上的可逆波	382
§ 12.5.2 其他电极上的方波可逆波	385
§ 12.6 同步解调方波伏安法	387
参考文献	389
第十三章 脉冲伏安法	390
§ 13.1 引言	390
§ 13.2 常规脉冲伏安法	394
§ 13.2.1 滴汞电极上的可逆波	394
§ 13.2.2 有限圆盘电极上的可逆波	395
§ 13.2.3 圆柱电极上的扩散电流	397
§ 13.2.4 圆柱电极上的准可逆和不可逆波	398
§ 13.2.5 圆环电极上的可逆波	399
§ 13.3 示差脉冲极谱理论	403
§ 13.3.1 极谱可逆波	403
§ 13.3.2 准可逆和不可逆波	414
§ 13.3.3 催化波和动力波	419
§ 13.4 示差脉冲伏安法	421
§ 13.4.1 有限圆盘电极上的示差脉冲电流	421
§ 13.4.2 球形电极上的 SDPV	428
§ 13.4.3 球形电极上的 LDPV	432
参考文献	433
第十四章 计时法	435
§ 14.1 引言	435