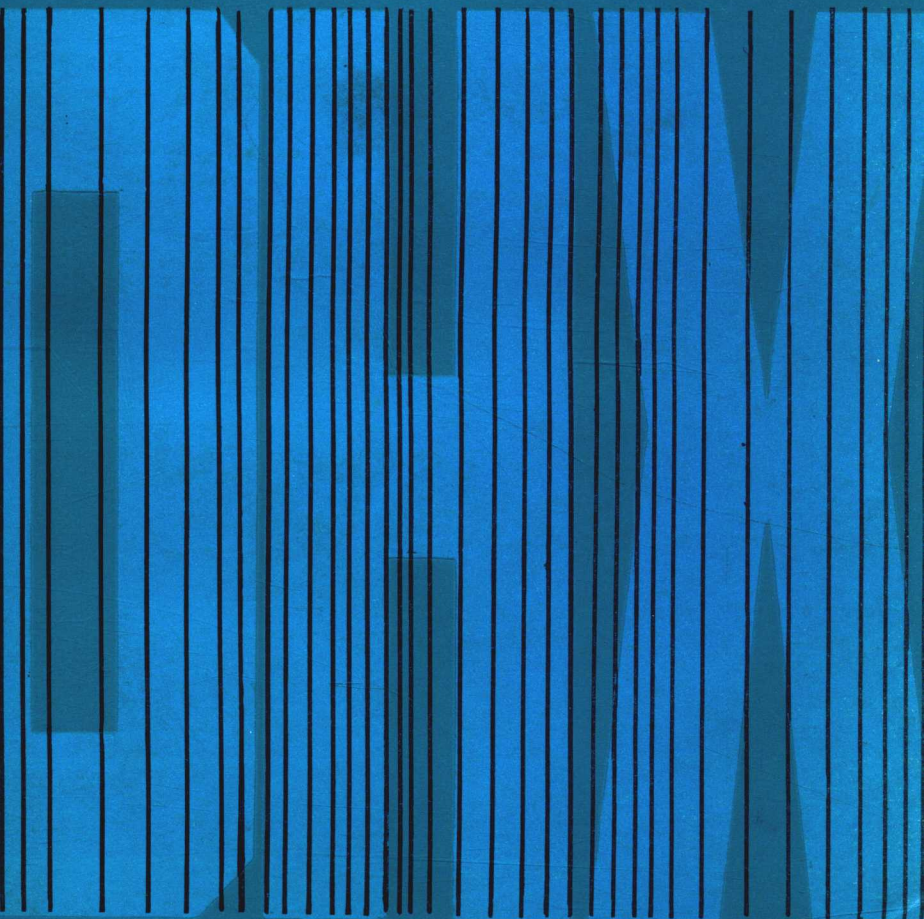


电化学分析基础

〔波兰〕Z. 加卢斯 著

朱育胜 力虎林 高怀忠 等译

严辉宇 校



0646-X2
1

电 化 学 分 析 基 础

[波兰]Z.加卢斯著

朱育胜 力虎林 高怀忠 等译

严辉宇 校

高 等 教 育 出 版 社

本书系根据〔波兰〕Z. 加卢斯著“电化学分析基础”一书的英文版译出。全书共二十章，着重介绍了电化学分析的基础和基本理论，同时也阐明了电化学分析方法应用于实际测定的可能性和局限性。

本书可供高等院校化学专业、分析化学专业的教师、高年级学生及研究生用作为教学参考书，也可供从事电化学分析的科研人员和其他有关技术人员参考。

FUNDAMENTALS OF ELECTROCHEMICAL ANALYSIS

Z. GALUS

JOHN WILEY & SONS Inc. 1976

电化学分析基础

〔波兰〕Z. 加卢斯著

朱育胜 力虎林 高怀忠 等译

严辉宇 校

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

开本850×1168 1/32 印张18.625 字数451 000

1987年11月第1版 1987年11月第1次印刷

印数00 001—4,590

书号 13010·01160

定价 4.65 元

作者序言

现代世界上科学的飞速发展伴随有研究科学问题的新方法的出现。旧的方法被修改并往往被抛弃，但是其中一些方法在被忽视多年之后，再次为科学家们所注意。在经过改进或采用改进了的设备之后，这些方法在理论工作与实际工作中又得到广泛应用。

电化学分析法的历史可追溯到1864年提出的经典电重量法。虽然此法涉及到电流流过一电解池，但没有进行电的测量，而其结果是由测定电极上释出的物质的重量来进行计算的。上世纪末在所需电势下极化的微电极已变成通用的，因此，就有可能在实验期间测量电流。此法没有找到广泛应用。计时电势分析法虽然在本世纪初在理论上已有叙述，但还没有被认为是一种重要的分析方法。

电化学分析法的迅速发展开始于海洛夫斯基介绍极谱法之后的二十世纪三十年代。虽然分析化学家和化学研究工作者很快就认识到此法的重要性，但经过约三十年之后，那时主要由布拉格海洛夫斯基学派的研究工作者们解决了极谱学的许多理论问题，这种方法才取得真正的发展。通过他们的工作弄清楚了电解过程中电极-电解质的相界面上观察到的现象的本质，并且这个工作的结果促进了对新的电分析方法的研究。从而发展了静止电极伏安分析法的理论原理，在此法中用一随时间成线性变化的电势使静止电极极化。感谢Levich进行了理论上的研究，使旋转圆盘法成为一种重要方法；并且由于Gierst与Delahay及其同事们在Baton Rouge的工作使人们对计时电势法重新发生兴趣。

所有这些方法都已用于溶液的定量分析。各种动力学问题的

阐明，以及许多快速电极反应与化学反应的发现，促进了人们适于研究这类过程的方法的探索。

二十世纪五十年代中叶电势脉冲法问世。在此法中，将一干扰电化学平衡的小电势迅速地施加于一个浸在溶液中并与溶液成平衡的电极上。所得电流用作为电极反应速率的量度。这种方法的一种改进方法叫做电压脉冲法，也已找到了实际的应用。

除了由于电极电势改变而引起电流值变化的这类方法之外，还发展了恒电流法。在此法中，用一电流脉冲干扰电极上所建立的平衡，并记录所研究的电极电势的变化。与双电层充电有关的困难藉助双阶跃脉冲方法已经部分地得到克服。1960年后不久，Reinmuth与Delahay介绍了静电电量法。

除上述方法之外，二十世纪四十年代末以后，一种基于测量法拉第阻抗来研究电极过程动力学的方法正在发展中。近年来已经出现了各种各样的计时库仑分析法，并且在研究电极上的吸附作用时作为一种辅助方法得到了实际应用。

早在二十世纪六十年代Barker介绍了一种应用交流方波电流的极谱法。此法比Breyer在早些时候曾做过许多工作的正弦波极谱法较为优越。大约在Barker与Gardner介绍脉冲极谱分析的同时，有了法拉第整流法与悬汞电极。法拉第整流法在动力学的研究中特别重要。悬汞电极主要是通过Kemula、Kublik、Shain及其小组所进行的研究发展的。

上述所有方法已经成为或者可能成为容量分析技术的基础，这象经典极谱法发展成为著名的安培滴定法一样。

被叫做控制电势库仑分析法与控制电流库仑分析法的库仑分析法，包括恒电流库仑滴定分析法，在分析化学与研究中都是相当重要的。此外，另一大类电势测定方法，包括的是基于测量适当电池电动势的电势分析法，已经应用与发展了许多年。电导分

析法也是重要的。

本书应如何选择各种电分析方法，对此，我面临着困难。我应该简述所有已知方法，还是应该集中讨论其中的一些方法呢？我选择了第二个办法，因此我已集中于讨论极谱法、计时电势分析法、电势呈线性变化的静止电极伏安分析法以及旋转圆盘电极法。这些方法在很久以前就已用于电分析实践，而今天正普遍地用于分析与研究。我的意见是，懂得这四种方法的理论原理后再去理解为数众多的其他方法就不难了。

本书不准备作为各种方法的理论讨论的大全。我已努力在适当问题的上下文中用比较的方法来陈述所选方法。在最后的结论中，我试图用通式的形式来描述所讨论问题的关系式。我相信，这种处理办法对于理解所讨论的问题以及为解决特定问题而选择恰当的方法是有所助益的。根据我在华沙大学化学系讲授电分析法课程的经验，我采取了这种形式来陈述电分析问题。

感谢W. Kemula教授的鼓励以及与他进行的讨论，这些讨论帮助我最后选择了本书陈述各种电分析问题与方法的形式。

最后我乐于感谢我的妻子Margaret，她不仅支持而且还鼓励帮助并激励了我的工作。

· 加卢斯

英文版序言

“电化学分析”一书是由于考虑到种种问题以及根据我在华沙大学化学系专题讲授电化学分析课程的经验而出版的。

电分析法广泛应用于化学分析及物理问题和化学问题的研究。在讲英语的国家里，这些方法的发展特别显著，近几年已得到快速进展，正如从本书每章末的参考文献所能见到的。为此，我非常乐于接受关于将我的书翻译成英文的建议，我希望我陈述电分析问题的方法会赢得英文版读者的赞同。

在准备英文版的过程中，我力图通过增添一些资料使本书能反映最新科学成就，这些资料是在1971年波兰文版上最后的著作之后发表的。许多增添的资料，还有在介绍的资料方面的某些变动，都是由华沙大学化学系我的同事和朋友们提出的，我对他们深表感谢。

我还要感谢I. Ružić博士和本书的俄文版译者B. Ya. Kaplan先生，他们提出了宝贵的评论和意见。某些变动是经与R. N. Adams教授讨论后作出的，他曾指导我在他的实验室内进行研究工作有两年。我还要感谢P. T. Kissinger教授、P. Zuman教授和S. W. Feldberg博士所进行的讨论和提出的忠告。我特别要感谢本书英文版的编辑G. F. Reynolds博士和R. A. Chalmers博士，他们仔细阅读了原文，提出了严格的和宝贵的评论，还要特别感谢本书的译者S. Marcinkiewicz博士。我也要感谢如此诚恳地许可我翻印他们的插图和附表的作者和出版者们。

中文版前言

“电化学分析基础”一书，原为波兰华沙大学化学系教授 Z. Galus 所著，现已译成英文和俄文等在各国发行出版。这是国内外较新的一本电化学分析专著。正如 Reynolds 在英文版前言中所说的，此书对基础与理论电化学文献作出了重大贡献。

为促进我国电化学分析的发展，帮助读者了解国外电化学分析的发展情况，我们将1976年英文版译成中文，以供我国读者参考。

本书共分二十章。从内容看，本书虽是从分析化学的角度描述电化学分析的各种方法所涉及的电极过程的，而重点又是论述极谱法、计时电势分析法、静止电极伏安分析法以及旋转圆盘法，但所讨论的问题具有较为广泛的意义。

作者在本书中搜集、讨论并阐明了许多著名学者的有关理论及其实践。全书共引用1975年以前发表的文献1200多篇，推导的公式有1300多个，在讨论中又尽量采用相互联系、比较的方式，而且其结论又尽可能利用通式表达。这样不仅有利于读者理解所讨论的问题，而且便于读者选择适当的方法来解决特定的问题。

本书不仅适用于电分析化学研究人员和实际分析工作者，而且对于电化学、物理化学的科研人员、高等学校的教师、研究生和高年级学生，以及应用电化学分析技术的其他有关人员也是一本重要的参考书。

参加本书翻译工作的有朱育胜（第1、2、3、4、7、8、11章）、力虎林（第5、9、10章）、廖伯纲（第6章）、戴大煜（12、13、14、15章）、张启超（16章）、高怀忠（第17、18、19、20章）等同志。由高怀忠、朱育胜、力虎林通读初

校、整理。严辉宇同志对全书进行了总校、编目、润饰和审定。

在此书翻译过程中，重庆大学、兰州大学各级领导及有关同志给予了热情支持和帮助，程溥教授、王曙副教授、陈铭之讲师等给予业务上的指导，特致谢意。

由于时间和水平所限，本书译文一定有不妥甚至错误之处，诚恳地期望读者给予批评指正。

译 者

英文版前言

(G.F.雷诺, [英] 里丁大学工程与控制系)

应邀编辑并评述 Galus 教授所著“电化学分析基础”一书的英译本是莫大荣幸。显然,此书对基础电化学与理论电化学的文献作出了重大贡献,因此英文版的出版是十分合乎需要的。

Galus 教授着重讨论了极谱法、静止电极伏安分析法、计时电势分析法及旋转圆盘电极法,然而,他所讨论的理论与实践方面的内容具有更为广泛的意义,一般适用于整个电化学领域。虽然本书主要的意图是介绍、讨论与阐明电分析化学的基础与基本理论,但此书对实际分析工作者、电化学家以及对理论家与物理化学家将会有很大的吸引力。理论搜集自许多权威性著作,藉助一千三百多个数学方程式加以比较地讨论与阐述,并用一千二百多篇参考文献为之提供依据。对涉及重要概念的论据,进行了慎密的审查,并提出了重要的结论。此外,仍突出了理论的实践方面,详细阐明了在测定上实际应用的可能性与局限性,分析或反应机理的解释。

许多章节都是特别有意义的和重要的。尤其应提及的是扩散作用在各个方面的广泛应用,包括受传质和受电荷转移所控制的扩散、电极过程的速率、动力学参数、催化电极过程以及有前置或后行化学反应的电极过程。最后一章关于一些新的极谱方法的理论概况,对指出此种方法发展的方向是有益的。

在编辑原稿时,我努力做到尽可能少改动并保持作者的文体与热忱(这些是译文本所不及的)。总之,我仅作些文体校订及为增进明晰而作些必要的改动。仅在显得必要时才作一些增添。

此书将受到研究生与从事电化学研究的工作者的欢迎,对于

应用这些技术的许多领域中的理论化学家、物理化学家、分析化学家，也将是一本重要参考书。

G.F.雷诺

976年2月

目 录

中文版前言	I
英文版前言	III
作者序言	1
英文版序言	4
第一章 电极双层的结构	1
1.1 无特性吸附时电极双层的结构	1
1.2 有特性吸附时双电层的结构	13
参考文献	23
第二章 电分析技术的发展与一般特点	27
2.1 计时安培分析法与计时库仑分析法	27
2.2 极谱法	29
2.3 静止电极伏安分析法	36
2.4 旋转圆盘伏安分析法	41
2.5 计时电势分析法	45
参考文献	49
第三章 电极过程的速率	56
参考文献	83
第四章 向电极的扩散作用	88
4.1 线性扩散	92
4.2 球形对称扩散	94
4.3 圆柱形对称扩散	96

4.4 向膨胀中的滴汞电极的线性扩散	98
4.5 向旋转圆盘电极的对流扩散作用	102
参考文献	104
第五章 受传递速率控制的电极过程：扩散电流	106
5.1 线性扩散条件下的电极过程	106
5.1.1 计时安培分析法和计时库仑分析法	108
5.1.2 计时电势分析法	117
5.1.3 静止电极伏安分析法	121
5.1.4 极谱法	131
5.1.5 旋转圆盘法	137
5.1.6 各种关系式的概括	150
5.2 球形扩散条件下的电极过程	151
5.2.1 计时安培分析法	152
5.2.2 极谱法：对Ilkovič方程式的校正	155
5.2.3 静止电极伏安分析法	164
5.2.4 计时电势分析法	167
5.2.5 关系式的一般原理	170
5.3 圆柱形扩散条件下的电极过程	172
5.3.1 计时安培分析法	172
5.3.2 静止电极伏安分析法	174
5.3.3 计时电势分析法	176
5.4 有限扩散场条件下的电极过程	180
5.4.1 计时安培分析法	180
5.4.2 静止电极伏安分析法	182
5.4.3 计时电势分析法	185

5.5 多步电极过程	187
5.5.1 极谱法	188
5.5.2 旋转圆盘法	188
5.5.3 静止电极伏安分析法	188
5.5.4 计时电势分析法	189
5.6 包含几种去极化剂的电极过程	190
5.6.1 极谱法	190
5.6.2 静止电极伏安分析法	190
5.6.3 旋转圆盘法	191
5.6.4 计时电势分析法	191
参考文献	192
第六章 受电荷转移速率控制的电极过程	205
6.1 线性扩散条件下的过程	206
6.1.1 计时安培分析法	206
6.1.2 静止电极伏安分析法	211
6.1.3 计时电势分析法	216
6.1.4 极谱法	219
6.1.5 旋转圆盘法	222
6.1.6 导出的关系式的讨论	226
6.2 球形对称扩散条件下的过程	227
6.2.1 计时安培分析法	227
6.2.2 静止电极伏安分析法	230
6.2.3 计时电势分析法	232
6.3 圆柱形对称扩散条件下的电极过程	232
参考文献	233

第七章 各种电分析方法的方程式 电极过程动力学

参数的测定	236
7.1 极谱法	236
7.1.1 可逆电极过程的极谱曲线	236
7.1.2 不可逆电极过程的极谱波方程	247
7.1.3 用极谱法测定电极过程的动力学参数	250
7.2 静止电极伏安分析法	257
7.2.1 可逆电极过程	257
7.2.2 不可逆电极过程	262
7.2.3 用静止电极伏安法测定电极过程的动力学参数	265
7.3 计时电势分析法	267
7.3.1 可逆电极过程	267
7.3.2 不可逆电极过程	269
7.3.3 用计时电势分析法测定电极过程动力学参数	271
7.4 旋转圆盘法	273
7.4.1 可逆电极过程	273
7.4.2 不可逆电极过程	275
7.4.3 用旋转圆盘法测定电极过程动力学参数	277
参考文献	280

第八章 前置一级化学反应的电极过程

8.1 计时安培分析法	294
8.2 极谱法	296
8.3 静止电极伏安分析法	300
8.4 计时电势分析法	309
8.5 旋转圆盘电极分析法	312

8.6 综合性的讨论	316
8.7 前置准一级化学反应的电极过程	319
8.8 前置两个一级化学反应的电极过程	320
8.9 双电层结构对与电极过程有关的化学反应动力学的影响	322
8.10 动力学的研究方法在均相反应方面的应用	326
参考文献	327
第九章 后行一级化学反应的电极过程	332
9.1 极谱法	333
9.2 静止电极伏安分析法	335
9.3 计时电势分析法	340
9.4 旋转圆盘法	342
9.5 讨论过的关系式的概括	343
9.6 后行化学反应的电极过程的一些例子	345
参考文献	346
第十章 催化电极过程	348
10.1 计时安培分析法	350
10.2 静止电极伏安分析法	352
10.2.1 可逆电极过程	352
10.2.2 不可逆电极过程	356
10.3 计时电势分析法	360
10.4 极谱法	361
10.5 旋转圆盘法	363
10.6 综合讨论	364
10.7 二级催化反应	365

10.8 催化电流的一些实例	366
参考文献	368
第十一章 前置较高级反应的电极过程	371
11.1 极谱法	372
11.2 静止电极伏安分析法	375
11.3 计时电势分析法	377
11.4 旋转圆盘法	378
参考文献	380
第十二章 后行初级产物的二聚作用的电极过程	381
12.1 极谱法和计时安培分析法	382
12.2 静止电极伏安分析法	385
12.3 计时电势分析法	389
12.4 旋转圆盘法	390
12.5 通式的讨论	392
参考文献	393
第十三章 后行歧化反应的电极过程	396
13.1 极谱法	396
13.2 静止电极伏安分析法	397
13.3 计时电势分析法	401
13.4 旋转圆盘法	401
13.5 综合讨论	402
参考文献	403
第十四章 络合物的电化学分析研究	405
14.1 可逆地可还原的络合物的研究	405