



电化学分析原理 及技术

Tanzhongyin bianzhu
Zhou dan hong

谭忠印 编著
周丹红

辽宁师范大学出版社

辽宁师范大学学术文库

电化学分析原理 及技术

谭忠印

编著

bianzhu

江苏工业学院图书馆
藏书章

辽宁师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

电化学分析原理及技术/谭忠印,周丹红编著. - 大连:辽宁师范大学出版社,2001.4

ISBN 7-81042-497-1

I. 电… II. ①谭… ②周… III. 电化学分析
IV. 0657.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 16514 号

辽宁师范大学出版社出版

(大连市黄河路 850 号 邮政编码 116029)

辽宁师范大学印刷厂印刷 辽宁师范大学出版社发行

开本:850×1168 毫米¹/32 字数:264 千字 印张:10 1/2

印数:0~2100 册

2001 年 4 月第 1 版

2001 年 4 月第 1 次印刷

责任编辑:颜 秋

责任校对:章秋阳

封面设计:李小曼

版式设计:吴 过

定价:18.00 元

内容简介

本书详细介绍了电化学的基本原理,电分析化学技术及应用。主要内容包括电极反应的热力学和动力学,扩散电流理论和非扩散控制的电流理论,流体动力学电极,循环伏安法与线性扫描技术,阶跃与脉冲技术,阻抗法等,同时也简要介绍了扫描隧道显微镜等现代电极表现分析技术,并对近期才发展起来的生物电化学原理及分析方法作了介绍。本书内容新颖,涉及电分析化学现代技术及应用,有丰富的图示。

本书可作为大专院校分析化学专业、物理化学专业、环境分析专业本科生的参考书,也可作为分析化学专业研究生的教材并供相应专业科技人员参考。

前 言

电化学分析是化学领域中迅速发展的一个分支科学,它是以电化学的基本原理为理论基础,融实验技术与分析方法于一体的一门学科。它主要研究界面性质以及在界面上发生的过程,广泛应用到化工、冶金、环保、生物医药等研究领域。本书的第一~第六章是关于电极反应的热力学和动力学,第七~第十二章介绍电分析化学技术及方法,第十三~十五章是关于应用。参加本书编写工作的有辽宁师范大学化学系周丹红(第一~第六,第十~第十五章),刘爱华(第七~九章)。马金、徐庆敏参与了部分文献资料的收集整理工作,在此表示衷心感谢。全书由谭忠印教授负责最后的审阅和定稿。另外,本书在编写过程中得到辽宁师范大学领导及辽宁师范大学出版社领导和有关同志的大力支持,谨以致谢。

由于编者水平所限,书中错误之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者

主要符号

		单位
a	活度	—
a	喷射管的管口直径	m
a	胶束颗粒的半径	m
A	面积	m ²
A	“常数”	
b	Tafel 斜率	V ⁻¹
c	浓度	mol m ⁻³
c_0	电极表面的浓度	
c_∞	本体浓度	
C	电容	
C_d	双电层电容的导数	F
C_i	双电层电容的积分	
C_s	RC 系列组合中的电容	
C_{sc}	半导体空间-电荷层的电容	
D	扩散系数	m ² s ⁻¹
e	电子电荷	C
E	电场强度	V m ⁻¹
E^0	标准电极电位	
E^0	表观电位	
E_{cell}	电池电势(电动势)	
E_{cor}	腐蚀电位	

$E_{1/2}$	半波电位	
E_j	液接电位	
E_m	膜电位	
E_z	零电荷电位	
E_λ	循环伏安法的转换电位	
E_c	半导体导带的最低能量	eV
E_g	半导体的能隙	eV
E_v	半导体满带的最高能量	eV
E_F	Fermi(费米)能	eV
E_{redox}	氧化还原电对的能量	eV
f	频率	Hz
f	$F(E-E^\ominus)/RT$	—
f_{DL}	Frumkin 双电层校正	—
F	力	N
g	重力加速度	m s^{-2}
g	Temkin 和 Frumkin 绝热常数	
G	Gibbs(吉布斯)自由能	J mol^{-1}
h	高度	m
H	恒压下的焓	J mol^{-1}
I	电流	A
I_c	电容电流	
I_t	法拉第电流	
I_L	扩散极限电流	
I_p	峰电流	
I	离子强度	mol m^{-3}
j	电流密度	A m^{-3}
J	体积流量	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$

k	速度常数:均相一级反应	s^{-1}
	速度常数:非均相	m s^{-1}
k_a	电极上氧化反应的速度常数	
k_c	电极上还原反应的速度常数	
k_d	质量传递系数	
$k_{i,j}^{\text{pot}}$	电位选择性系数	—
K	平衡常数	—
l	电极的长度	m
m	质量	kg
m_1	液体的质量流量	kg s^{-1}
m	摩尔数	kg m^{-3}
n	电子转移数	—
n'	速度控制步骤的电子转移数	—
n_i	组分 i 的密度数	m^{-3}
p_i	i 的分压	Pa
Q	电量	C
r	各种半径	m
r_0	半球型电极的半径	
r_1	盘电极的半径	
r_2	环电极的内径	
r_3	环电极的外径	
r_c	毛细管半径	
R	电阻	Ω
R_{ct}	电荷转移电阻	
R_s	RC 系列组合的电阻	
R_n	电池溶液的电阻	
R	管的半径	m

Re	雷诺数($Re=ul/\nu$)	—
S	熵	$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
t	时间	s
t_i	组分 i 的迁移数	—
T	温度	K
u_i	组分 i 的迁移率	$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
U	电位(与 E 意义相同,用于光电化学和 半导体电化学)	V
v	速度	m s^{-1}
v	电势扫描速率	V s^{-1}
V	电压(操作放大器等)	V
V	体积	m^3
V_t	体积流速	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
W	旋转速度	Hz
x	距离	m
z	离子电荷	—
Z	阻抗	Ω
Z_s	RC 系列组合阻抗	
Z'	阻抗的实际部分	
Z''	阻抗的假想部分	
Z_f	法拉第阻抗	
Z_w	Warburg 阻抗	
α	电化学电荷转移系数	—
α	电极粗糙度参数	—
α	双流体动力学电极几何常数	—
β	双流体动力学电极几何常数	—
β	Esin-Markov 系数	—
β	能量比例系数	—

γ	活度	—
γ	表面张力	N m^{-1}
γ	无因次浓度变量	—
Γ	表面剩余浓度	mol m^{-2}
δ	扩散层厚度	m
δ_{H}	流体动力学边界层厚度	m
ϵ	摩尔吸收系数	$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
ϵ	介电常数	F m^{-1}
ϵ_0	真空的介电常数	F m^{-1}
ϵ_r	相对介电常数	—
ϵ	材料的空隙度	—
ζ	Zeta 电势(电动力学)	V
ζ	$(nF/RT)(E-E_{1/2})$	—
η	超电位	V
η	粘度	Pa s
θ	接触角	—
θ	部分表面覆盖度	—
θ	$\exp[(nF/RT)(E-E^{\circ})]$	—
κ	电导率	S m^{-1}
λ	循环伏安法中扫描转换的时间 t 值	s
Λ	摩尔电导率	$\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$
μ	化学势	J mol^{-1}
μ	电化学势	J mol^{-1}
ν	电磁辐射的频率	s^{-1}
ν	运动粘度	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ρ	电阻率	l m
ρ	密度	kg m^{-3}
σ	表面电荷密度	C m^{-2}

σ	$v(nF/RT)$	s^{-1}
τ	实验中的特性时间	s
φ	静电位	V
φ	内电位	V
φ	相角	
χ	表面电势	V
Ψ	外电势	V
ω	角速度, 转速	$rad\ s^{-1}$
ω	循环频率	$rad\ s^{-1}$

基本物理常数

c	光在真空中的速度	$2.99792458 \times 10^8\ m\ s^{-1}$
e	电子电荷	$1.602177 \times 10^{-19}\ C$
F	法拉第常数	$9.6485 \times 10^4\ C\ mol^{-1}$
k_B	玻尔兹曼常数	$1.38066 \times 10^{-23}\ J\ K^{-1}$
R	气体常数	$8.31451\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
h	普朗克常数	$6.62608 \times 10^{-34}\ J\ s$
N_A	阿伏加德罗常数	$6.02214 \times 10^{23}\ mol^{-1}$
ϵ_0	真空的介电常数	$8.85419 \times 10^{-12}\ J^{-1}C^2\ m^{-1}$
g	重力加速度	$9.80665\ ms^{-2}$

目 录

主要符号

基本物理常数

第一章 绪论	1
1.1 电化学范畴	1
1.2 电极反应的性质	1
1.3 热力学和动力学	2
1.4 电极反应的研究方法	4
1.5 电化学的应用	5
第二章 电化学电池:热力学性质和电极电势	6
2.1 概述	6
2.2 电化学电池的电动势	6
2.3 电池电动势的计算:活度还是浓度	9
2.4 电池电动势的计算:电化学电势	10
2.5 原电池与电解池	12
2.6 电极的分类	13
2.7 参比电极	15
2.8 离子在溶液中的运动:扩散与迁移	17
2.9 电导率和迁移率	18
2.10 液接电位	24
2.11 液接电位,离子选择性电极和生物膜	26
第三章 界面区域	27
3.1 概述	27
3.2 电解质双电层:表面张力、	

电荷密度与电容	28
3.3 双电层模型	32
3.4 特性吸附	42
3.5 固体金属电极: 几点注意	44
3.6 半导体电极: 空间—电荷区域	47
3.7 动电现象和胶体: zeta 电势	53
第四章 电极反应的基本原理和动力学	57
4.1 概述	57
4.2 电极上电子转移的机理	57
4.3 均相溶液中电子转移的机理	58
4.4 电极反应速率表达式	58
4.5 电流和反应速率之间的关系: 交换电流	63
4.6 电子转移的微观解释	64
第五章 质量传递	69
5.1 概述	69
5.2 扩散控制	70
5.3 扩散控制电流: 平面和球形电极	72
5.4 恒电流: 平面电极	77
5.5 微电极	80
5.6 扩散层	81
5.7 对流与扩散: 流体动力学体系	82
5.8 流体动力学体系: 一些有用的参数	84
5.9 对流—扩散体系实例: 旋转圆盘电极	85
第六章 电极反应动力学和物质传递	90
6.1 概述	90
6.2 电极全过程: 动力学和传递	90
6.3 可逆反应	93
6.4 不可逆反应	95
6.5 一般情况	97

6.6 Tafel 定律	99
6.7 传递校正的 Tafel 定律	101
6.8 基于交换电流的动力学处理	102
6.9 电解质双电层对电极反应动力学的影响	103
6.10 包括多电子转移的电极过程	106
6.11 包括耦联均相反应的电极过程	109
第七章 电化学实验	114
7.1 概述	114
7.2 用于伏安法的电极材料	114
7.3 工作电极:制作与清洗	118
7.4 电池:平衡状态下的测量	119
7.5 电池:非平衡状态下的测量	120
7.6 电极与电池的标准	125
第八章 流体动力学电极	127
8.1 概述	127
8.2 流体动力学电极上的极限电流	128
8.3 一种特殊的电极:滴汞电极	133
8.4 用于电极过程研究的流体动力学电极	137
8.5 双流体动力学电极	140
8.6 多电子转移:RRDE 的应用	142
8.7 用于研究耦联均相反应的流体 动力学电极	144
8.8 流体动力学电极和非稳态技术	145
第九章 循环伏安法与线性扫描技术	146
9.1 概述	146
9.2 实验设计	147
9.3 平面电极上的循环伏安法	149
9.4 球形电极	159
9.5 微电极	161

9.6 多组分体系	162
9.7 耦联均相反应体系	163
9.8 褶合线性扫描伏安法	163
9.9 在流体动力学电极上的线性电压扫描	166
9.10 薄层电池中的线性电压扫描	167
第十章 阶跃与脉冲技术	172
10.1 概述	172
10.2 电位阶跃:计时电流法	172
10.3 双电位阶跃	178
10.4 计时库仑法	179
10.5 电流阶跃:计时电位法	182
10.6 双电流阶跃	186
10.7 计时电位图微分方法	187
10.8 恒电量脉冲	187
10.9 脉冲伏安法	188
第十一章 阻抗法	197
11.1 概述	197
11.2 阻抗的检测和测量	198
11.3 电化学电池的等效电路	201
11.4 简单电极过程的法拉第阻抗	202
11.5 法拉第阻抗 Z_f 和总阻抗: 根据实验计算 Z_f	205
11.6 复平面阻抗图	206
11.7 导纳及其应用	209
11.8 交流伏安图	211
11.9 高谐振二阶效应	213
11.10 复杂体系,多孔电极和分形	216
11.11 流体动力学电极和阻抗	221
11.12 转换与阻抗	222

第十二章 电极和电极过程的非电化学检测	224
12.1 概述	224
12.2 现场光谱技术	225
12.3 特定场光谱技术	234
12.4 现场显微镜技术	239
12.5 特定场显微技术:电子显微镜	243
12.6 其它现场检测技术	245
12.7 光电化学	247
12.8 电化学发光	251
第十三章 电位传感器	253
13.1 概述	253
13.2 电位滴定	253
13.3 离子选择性电极的作用原理	258
13.4 玻璃电极和 pH 传感器	259
13.5 固态膜电极	261
13.6 离子交换膜电极和中性载体膜电极	265
13.7 可溶性气体选择性传感器	266
13.8 酶选择性电极	266
13.9 实际应用中应注意的一些问题	267
13.10 近期发展:微型化	268
13.11 流动体系中的电位传感器	270
13.12 用电位传感器进行电分析	271
第十四章 电流与伏安传感器	272
14.1 概述	272
14.2 电流滴定法	273
14.3 膜与膜电极	275
14.4 修饰电极	277
14.5 预浓缩技术	279
14.6 电流及伏安电分析	282

第十五章 生物电化学	285
15.1 概述	285
15.2 生物分子间的电化学界面	285
15.3 神经脉冲和心血管电化学	290
15.4 氧化磷酸化作用	293
15.5 生物能量学	294
15.6 生物电催化	295
15.7 生物电分析	300
15.8 未来展望	303
附录一 标准电极反应的电极电位(25℃)	305
附录二 常用函数的拉普拉斯转换	310
参考文献	311