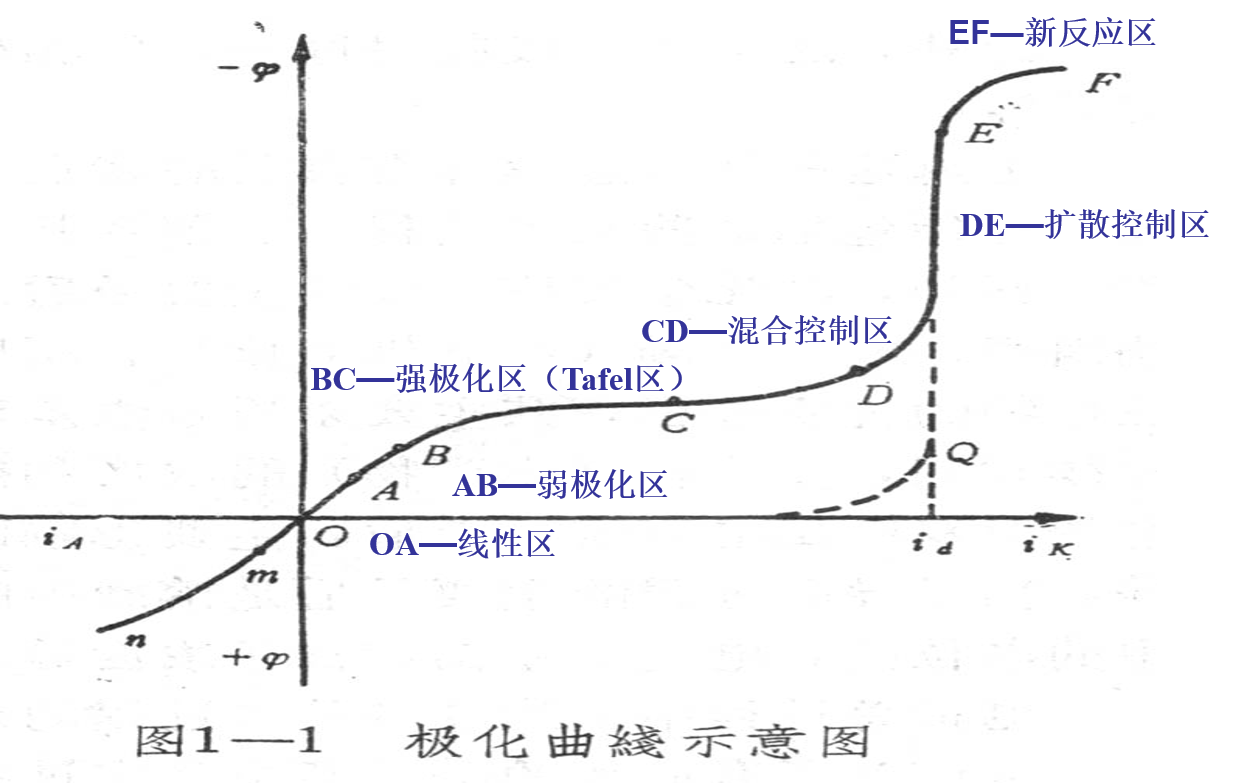
作业三

1. 如何分析极化曲线各区段电极过程的控制步骤及相应的动力学规律，怎样从极化曲线获得动力学参数？



1. OA（低过电位区或线性极化区）

电化学极化控制

当很小：

当和时：将上式按照泰勒级数展开

忽略高阶无穷小，得低电位下的近似公式：

对比经验公式

反应电阻：

低过电位的条件：

时，

时，更小

一般：

控制步骤：

电化学反应步骤控制—混合步骤控制—扩散步骤控制

1. AB（弱极化区）

电极化反应控制

由：

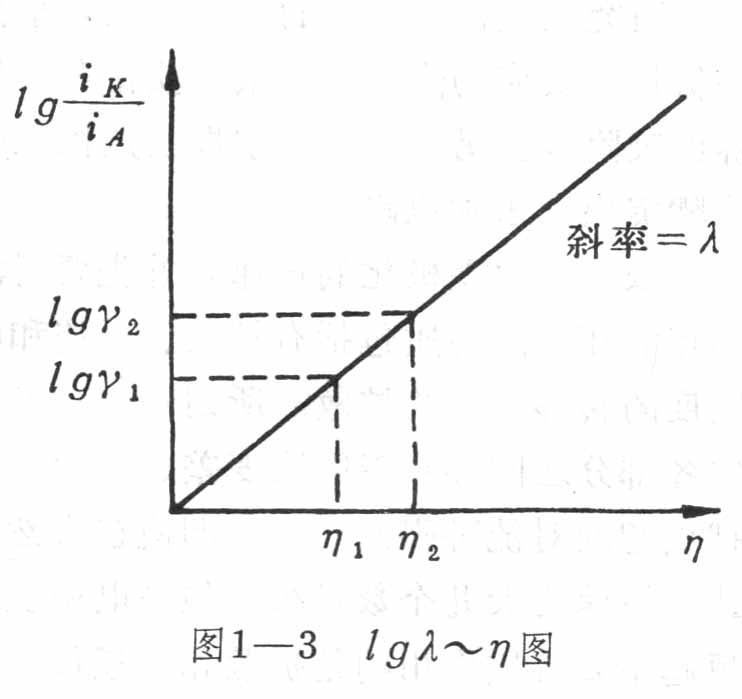
取，令，则：

对等式两边取对数，得：

令：

得：

由实验可测的不同下的和，求出相应的，将对做图，得一直线，直线的斜率即



且，故，联立上述方程可得：

由作图法可得曲线斜率，且：

在弱极化区（），也可用恒电位法测定不同下的，可用上述公式求。

1. BC（强极化区）

电化学计划控制

当，时，很大，此时：

阴极极化：

阳极极化：

高过电位区的条件：

/满足Tafel关系

25℃时，

1. CD（混合控制区）

电化学计划和扩散控制

考虑浓差极化的电极反应绝对速度

电极反应的净反应速度：

当电化学极化和浓差极化同时存在时，，可忽略逆向反应，则有：

电化学极化和浓差极化同时存在时的动力学的公式：

由：

得：

根据相对大小，判断电极过程的控制步骤：

1. 当时：

电极不发生极化，接近于平衡电位（参比电极）

1. 当时：

其中，

故：

符合Tafel关系，电极过程受电子转移步骤控制发生电化学极化

1. 当时：

时，电化学反应处于准平衡状态

时，电极过程的控制步骤为扩散控制，电极发生浓差计划

1. 当时：

时，扩散步骤控制

时，电化学步骤控制

1. DE（扩散控制区）

扩散控制

扩散速度即电极反应速度，由于扩散速度“缓慢”而引起的极化就是浓差极化。

当时，扩散电流达到极大值，称为极限扩散电流，此时的浓差计划为完全浓差极化。

当，溶液中对流作用很强时，电子转移步骤控制，产生电化学极化。

当，溶液中无对流作用时，扩散步骤控制，产生浓差极化。

一般情况下，两种状况并存，电化学极化和浓差极化共同控制。

1. EF（新反应区）

产生新的反应机理，重复上述（1）~（5）的过程

1. 在电化学测量时为什么要分析电极过程的各个基本过程？为什么和怎样把所要研究的过程突出出来？举例说明之。