

一、电化学历史

1.重大发现

Electrolysis cell 电解电池

Galvanic cell 原电池

Nernst equation 能斯特方程

2.过渡

Hydrogen electrode and notion of overpotential 氢电极和过电位的概念

Interface potential 界面电位

Electrophoresis 电泳

Polarography 极谱法

Potentiometry 电位测量

3.现代

略

二、电化学的定义

1. 氧化还原反应与电化学反应

①氧化剂 oxidant 得到电子被还原 reduction, 还原剂 reducer 失去电子被氧化 oxidation

氧化还原反应 redox reaction, 表示为 $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$, 是电子的得失。

②电化学反应 electrochemical reaction, 简称 ER, 不只是电子的得失, 还需要物质输运; 输运分为自然扩散 natural diffusion 和流体动力扩散 hydrodynamic diffusion。

2. 极化: 电极的实际电势偏离平衡电势的现象, 极化大小用超电势 $\eta = E_{\text{实际}} - E_{\text{平衡}}$ 表示; 阳

极极化的结果使得电极电势变得更正, 即 $\eta > 0$ 表示阳极极化, $\eta < 0$ 表示阴极极化。

极化产生的原因是电子转移速度和离子扩散速度二者中有一方的速度较慢。

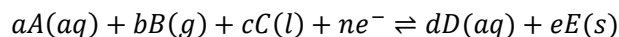
3. 能斯特方程

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox}{Red} = E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{Ox}{Red}$$

其中, E_{eq} 是平衡电势, E^0 是标准电势, $R = 8.314 J / (mol \cdot K)$ 是理想气体常数, T 是绝对温度, $F = 96485 C / mol$ 是法拉第常数, Ox 和 Red 分别是氧化剂和还原剂的活度; 298K/25°C 时,

$\frac{RT}{F} = 0.059$, n 代表参与反应的电子有 n mol。

举例:



Nernst 方程用活度表示为: $E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_A)^a (\frac{P_B}{P^0})^b}{(a_D)^d}$, 注意纯固体和液体为 1, 气体用分压表示。

4. 微量电解 microelectrolysis

①尺度小, 传质量小于初始量的 1%;

②非破坏性技术, 耗能小, 仅用于理解化学现象;

③所有现象发生在一个电极 E_w 上, 该电极称为工作电极 working electrode, 简称 WE;

④第二电极为参比电极 E_{ref} , 用于测量工作电极的电势; 第三电极为辅助电极, 目的是让反应能够顺利进行;

$$U = |E_w - E_{ref}| + IR_{cell}$$

三、微量电解理论：I-V 特性曲线

1. 电化学反应的相对速度 V_{ER} ，输运的相对速度 V_T

2. 输运的三种形式（实验上应当尽可能让对流和电迁移流量被忽略）

① 扩散：遵循 Fick 第一定律：扩散流量 $\phi = -D \frac{\partial C}{\partial x}$;

② 对流： $\phi = CV$

③ 电迁移： $\phi = -\frac{zF}{RT} DC \frac{\partial E}{\partial x}$ ，其中 $\frac{\partial E}{\partial x}$ 是电势梯度；

输运数 transport number: $t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma} = \frac{\lambda_i c_i}{\sum \lambda_j c_j}$ ，其中 σ 是电导率， λ 是摩尔极限电导率， c 是物质的量浓度；输运数表征物质的导电率与溶液整体导电率的比值。

例：溶液中 $Fe(Cl)_3$ 、 $Fe(Cl)_2$ 和 HCl 的浓度分别为 0.001mol/L, 0.001mol/L 和 1mol/L，求输运数。已知 $\lambda_{Fe^{3+}} = 200$, $\lambda_{Fe^{2+}} = 100$, $\lambda_{H^+} = 350$, $\lambda_{Cl^-} = 75$ 。

解： $\sigma = \sum \lambda_i c_i = 200 \times 0.001 + 100 \times 0.001 + 350 \times 1 + 75 \times 1.005$

3. Nernst-Planck 方程（总流量计算公式）

$$\phi = -D \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{zF}{RT} DC \frac{\partial E}{\partial x} + CV$$

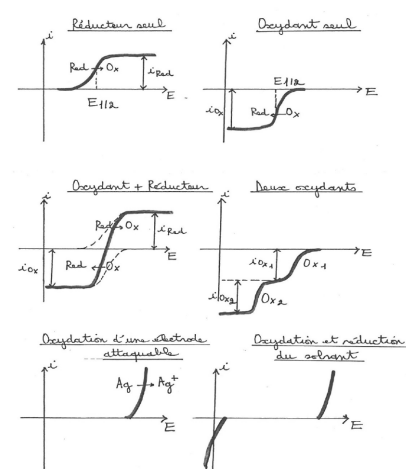
理想稳态扩散动力学规律 stationary diffusion regime(SDR): $v = \phi = -D \frac{\partial C}{\partial x}$

v 是物质传向电极的速率

4. 双电层模型

可视为电容，由于充放电产生的电流被称为电容电流 i_c ；与之对应的由于氧化还原反应产生的电流，被称为法拉第电流 i_F 。

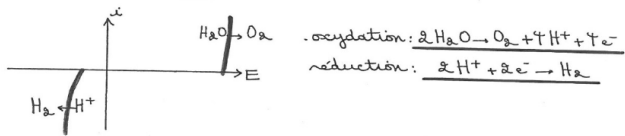
5. SDR 中的伏安曲线



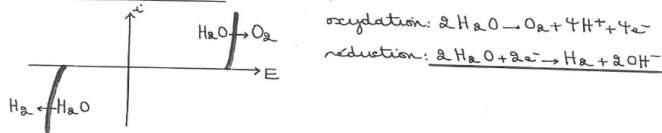
6. 电活性主要依赖于溶液的酸碱度

Ex. : Domaines d'electroactivite d'un milieu aqueux. Electrode indicatrice non electroactive.

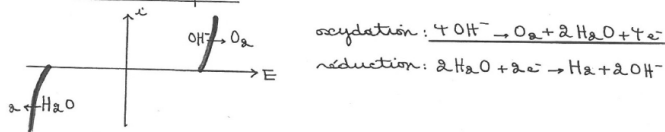
Milieu acide :



Milieu neutre :

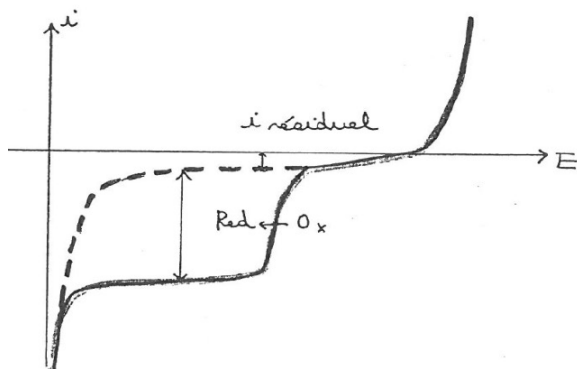


Milieu basique :



L'étendue et la position du domaine dépendent du pH (à T constante).

7. 剩余电流



- ① 在没有氧化剂的情况下根据曲线得到剩余电流；
- ② 在有氧化剂的情况下根据曲线得到精确电流。

四、SDR 下的浓差极化

1.298K 时, 有:

$$\textcircled{1} E_{el} = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]_{el}}{[Red]_{el}}$$

$$\textcircled{2} i_{lim\ Red} = i_{Red} = nFk_{Red}[Red]_s$$

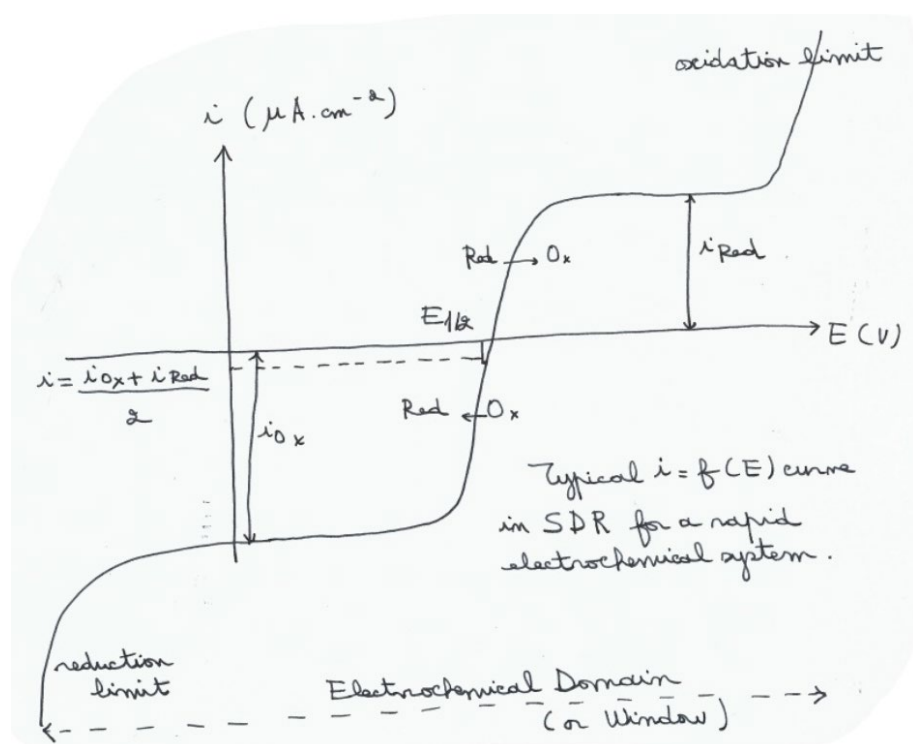
$$\textcircled{3} i_{lim\ Ox} = i_{Ox} = -nFk_{Ox}[Ox]_s$$

由于 $aA + ne^- \rightleftharpoons bB$, 联立②③得:

$$\textcircled{4} [Ox]_{el} = \frac{i - i_{Ox}}{nFk_{Ox}}$$

$$\textcircled{5} [Red]_{el} = \frac{i_{Red} - i}{nFk_{Red}}$$

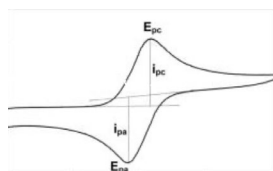
2.



五、循环伏安法 cyclic voltammetry (简称 CV)

1.背景: SDR 扫描率在 5mV/s, 而 NDR 可以在 20mV/s 至百万 mV/s。NDR 不仅可以观察到缓慢的氧化还原反应, 而且可以用来证实存在时间非常短中间产物。

2.i-v 图



i_{pc} 和 i_{pa} 分别是阴极电流和阳极电流的峰值; 电流出现峰值是受到传质速率的限制。

3.可逆系统的 Randle-Sevcik 关系

①峰电流 $i_p = kn^{\frac{3}{2}}D^{\frac{1}{2}}cv^{\frac{1}{2}}$

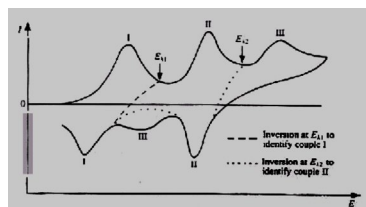
式中, $k = 2.72 \times 10^5$ 为常数, v 是电势扫描速率 (mV/s), c 是体积浓度(bulk concentration)。

②准则

温度 25°C时, 最大电势差 $\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa} = 58mV$,

峰值电流比在所有扫描速率下都为 $\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$;

③如果系统中存在多个氧化还原反应, 则会出现多个峰。



4.不可逆系统

①当系统缓慢或不可逆时, 电位峰值随扫描速率的增大而增大。

②在慢速和快速系统中, 电流密度的峰值都与扫描速率的平方根成正比; 但是介于快、慢速之间的准快速系统中, 此关系不再满足。

六、电化学动力学 (不考具体计算)