

〔美〕 A.J.巴德 L.R.福克纳

电化学方法

原理及应用

化学工业出版社

24
5

电 化 学 方 法

原 理 及 应 用

〔美〕 A. J. 巴德 L. R. 福克纳
谷林镁 吕鸣祥 宋诗哲 许淳淳 译
谷林镁 校

化 学 工 业 出 版 社

内 容 介 绍

本书是最新的一本关于当代电化学技术的综合教科书。它深入论述了电化学方法的基础及其应用,对于研究电极表面特性,电极过程机理,化学电源,金属腐蚀,电合成及电镀等方面都有实用价值。此书的主要特点是将电化学方法的基础与电化学技术的实际应用有机地结合在一起。书中几乎包括了现代所有重要的电化学技术,并且将数学方法及现代电子技术应用于电化学测试之中。该书内容丰富,数据新颖,深入浅出,结构严谨,每章均附有思考题及参考文献,便于学习。

此书可作为高等院校电化学、金属腐蚀、仪器分析、电冶金等专业的研究生及本科生的教学参考书,也可供化学电源、电解、电镀、电合成、电冶金、金属腐蚀、环境保护及光化学等领域的科学研究人员和工程技术人员参考。

Allen J. Bard Larry R. Faulkner

ELECTROCHEMICAL METHODS

Fundamentals and Applications

John Wiley & Sons, Inc. 1980

电 化 学 方 法

原 理 及 应 用

谷林镓 吕鸣祥 宋诗哲 许淳淳 译

谷林镓 校

责任编辑:李志清

封面设计:许立

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $350 \times 1168^{1/32}$ 印张 $25^{3/4}$ 字数711千字 印数1—4,480

1986年10月北京第1版 1986年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3811 定价6.20元

20557/03

前 言

一些现在看来是经典的著作，象柯尔蜀夫 (Kolthoff) 和林根 (Lingane) 的《极谱学》(Interscience, 1952)，林根的《电分析化学》(Interscience, 1953) 和德拉海 (Delahay) 的《电化学的新仪器方法》(Interscience, 1954)，都是在 25 到 30 年以前问世的，这些书根据热力学、动力学、物质传递和界面结构的基本原理，对当时的许多电化学方法进行了分析和讨论。同时也讨论了这些方法在化学领域主要是在分析化学中的应用，并提出了涉及电化学研究的一般的途径，它们对于五十年代中期到七十年代初期电化学方法论的迅猛发展起了重要的推动作用。由于灵巧的电子仪器的出现，大大提高了实验的适应性，此外，数字计算机技术在数据分析和理论处理方面的广泛应用，促进了电化学方法的发展，这些著作的贡献是促使电化学方法的研究工作在这 20 年间得到了迅速发展，尽管在这期间发表了几千篇文章，但这些著作至今仍然是学习基本概念的好资料。

当今一些电化学家已将主要注意力放在一些化学问题上，而不再是方法本身了，方法论已经成为成熟的知识。电化学技术正在被非电化学家作为研究化学体系有用的手段接受下来。电化学实践向着更广阔的科学领域扩散渗透看来是势在必行了。因此，就需要一本教科书，以全新的面貌全面系统地来传授电化学方法的基础及其应用。

本书就是为此目的而写的，我们的意图旨在使该书作为一本教科书，因此收入了许多习题和化学范例。此书叙述层次清晰，文体完全符合教学方式。本书可作为高年级大学生的正规教程和研究生的基础课程，而且在写法上也考虑到适合有志趣的人进行自学。学习的前提是要有基本的物理化学知识，但是论述一般是从初等水平

开始而步步深入的。我们试图让内容本身就包含着从最基本的化学和物理原理发展到所要论述的题目时所有重要的概念。许多论述要依靠数学，所以在附录 A 中概括介绍了专用的数学基础知识。每章之后的习题是作为一种教学手段而安排的，它常常可以补充正文中的一些概念或者讲述如何把实验数据归结为基本的结论。

我们的方法是先概述电极过程（第一章），以说明主题的基本要素汇集为电化学实验的途径。然后，分别讨论热力学和电势，电荷传递动力学和物质传递（第二章到第四章）。汇总这些基本领域的原理以论述各种方法（第五章到第十章）。均相动力学的影响单独讨论（第十一章），其办法是进行各种方法响应的对比观察。接着讨论界面结构和吸附的影响（第十二章）；然后是电化学仪器的介绍（第十三章）和光谱及光化学实验的讨论（第十四章）。附录 A 讲授数学基础，附录 B 则是数字模拟的引论。

参考文献是有选择的，通常为综述性丛书和文章。我们不想说明课题的历史渊源，我们感到即使是重要的文章，要想全部列出来也是不切实际的。我们希望这 800 篇引文足以把有兴趣的读者引入到专业文献中去。为了使读者方便，在 1.6 节我们还给出电化学文献的某些重要组成部分的综述。

数学符号均匀地分布在全书之中，符号要尽量避免重叠。主要符号和略语表中给出了它们的定义，因次和引用章节。通常我们遵从国际理论与应用化学联合会（IUPAC）电化学工作委员会的建议[R. Parsons et al., *Pure Appl. Chem.*, 37, 503 (1974)]，但为了照顾习惯和符号的确切性，也不得不有些例外。

报导范围的深度、广度以及规模合理之间必然要兼顾。电化学中“古典”的章节、包括电池热力学，电导和电势分析法的许多内容本书均未介绍。这些内容一般都是在分析化学较为初级的分析化学教程中讲授，但遗憾的是，这些内容正在迅速从课程中删去。同时，我们也不能讨论许多虽然有用但又不广泛应用的技术，例如各种类型的水力学电化学体系及某些交流电的方法。实验室操作的细节，诸如电解池的设计，电极的结构和物料的净化，都超出了我们

论述的范围。

在本书中，与其它类型的方法相比，对直流极谱法有所忽略。我们铭记海洛夫斯基 (Heyrovsky) 和他的继承人的伟大功绩。我们认为他们的工作对电化学方法的发展所起的作用不应低估。但是，由于滴汞电极的缺陷，如不断扩张的球形物质传递，达不到吸附平衡及有限的时间域和极点的存在等问题，使直流极谱法遇到了一些困难，相对于其它技术来说，这种方法的普遍应用则相形见绌，我们只是将其作为开阔眼界来加以论述。

(前言中的谢志从略)

A. J. Bard

L. R. Faulkner

主要符号

下面列出的是在各章中或一章中用得较多的符号。类似的符号在具体的章节中可能有不同的含义。但大多数情况下，其用法遵从国际理论与应用化学联合会电化学工作委员会 (IUPAC Commission on Electrochemistry) [R. Parsons et al., *Pure Appl. Chem.*, 37, 503 (1974).] 最新的建议；然而也存在某些例外。

标准下标

- a* 阳极的
- c* (a) 阴极的
(b) 荷电的
- D* 圆盘
- d* 扩散
- dl* 双电层
- eq* 平衡
- f* (a) 正向的
(b) 法拉第的
- l* 极限的
- O* $O + ne \rightleftharpoons R$ 中的 *O*
- P* 峰
- R* $O + ne \rightleftharpoons R$
- R* 圆环
- r* 反向的

拉丁符号

| 符 号 | 意 义 | 常用因次 | 章节出处 |
|------------|-------------------------------------|---|---------------|
| A | (a) 面积 | cm^2 | 1.3.2 |
| | (b) 多孔电极的横截面 | cm^2 | 10.6.2 |
| | (c) 速度表达式中的频率因子 | 取决于级数 | 3.1.2 |
| | (d) 放大器开环增益 | 无 | 13.1.1 |
| α | 吸收率 | 无 | 14.1.1 |
| a | 多孔电极内表面 | cm^2 | 10.6.2 |
| a_j | α 相中物质 j 的活度 | 通常用 M | 2.1.5 |
| b | $an_a Fv/RT$ | sec^{-1} | 6.3.1 |
| b_j | $\beta_j \Gamma_{j,s}$ | mol/cm^2 | 12.4.3 |
| C | 电容 | $\text{F}, \mu\text{F}$ | 9.1.2 |
| C_d | 双电层的微分电容 | $\mu\text{F}, \mu\text{F}/\text{cm}^2$ | 1.2.2, 12.2.2 |
| C_i | 双电层的积分电容 | $\mu\text{F}, \mu\text{F}/\text{cm}^2$ | 12.2.2 |
| C_j | 物质 j 的浓度 | $M, \text{mol}/\text{cm}^3, \text{mM}$ | |
| C_j^* | 物质 j 的本体浓度 | $M, \text{mol}/\text{cm}^3, \text{mM}$ | 1.4.2, 4.3.3 |
| $C_j(x)$ | 物质 j 在离电极表面为 x 处的浓度 | $M, \text{mol}/\text{cm}^3$ | |
| $C_j(x=0)$ | 物质 j 在电极表面的浓度 | $M, \text{mol}/\text{cm}^3$ | 1.4.2 |
| $C_j(x,t)$ | 物质 j 在离电极表面为 x 、时间为 t 时的浓度 | $M, \text{mol}/\text{cm}^3$ | 4.3 |
| $C_j(0,t)$ | 物质 j 在电极表面的浓度 | $M, \text{mol}/\text{cm}^3$ | 4.3.3 |
| $C_j(y)$ | 物质 j 在RDE下方距离为 y 处的浓度 | $M, \text{mol}/\text{cm}^3$ | 8.3.3 |
| $C_j(y=0)$ | 旋转电极上物质 j 的表面浓度 | $M, \text{mol}/\text{cm}^3$ | 8.3.4 |
| C_{sc} | 空间电荷电容 | $\text{F}/\text{cm}^2, \mu\text{F}/\text{cm}^2$ | 14.5.2 |
| C_s | 假电容 | $\text{F}, \mu\text{F}$ | 9.1.3 |
| c | 光在真空中的速度 | cm/sec | 14.1.2 |
| D_j | 物质 j 的扩散系数 | cm^2/sec | 1.4.1, 4.3 |
| D_M | 模拟的模型扩散系数 | 无 | B.1.3, B.1.8 |
| d_j | j 相的密度 | g/cm^3 | |
| E | (a) 相对于参比电极的电极电势 | V | 1.1.2, 2.1 |
| | (b) 反应的电动势 | V | 2.1 |
| \bar{E} | 电压或电势的相移 | V | 9.1.2 |
| ΔE | (a) 示差脉冲伏安法中的脉冲高度 | mV | 5.8.3 |
| | (b) 交流伏安法中交流激励的幅值 ($1/2p - p$) | mV | 9.4.1 |
| E | 电子的能量 | eV | 14.5.2 |
| E^0 | (a) 标准电极电势 | V | 2.1.4 |

续表

| 符 号 | 意 义 | 常用因次 | 章节出处 |
|---------------|---|------------|--------------------------|
| | (b) 半反应的标准电动势 | V | 2.1.4 |
| ΔE^0 | 两个偶的标准电势之差 | V, mV | |
| $E^{0'}$ | 电极的形式电势 | V | 2.1.6 |
| E_A | 反应的活化能 | kJ/mol | 3.1.2 |
| E_{ac} | 电势的交流组分 | V, mV | 9.1.1 |
| E_b | 电子的结合能 | eV | 14.2.1 |
| $E_{e,q}$ | 电极的平衡电势 | V | 1.3.2, 3.5.1 |
| E_{dc} | 电势的直流组分 | V, mV | 9.1.1 |
| E_F | 费米能级 | eV | 14.5.2 |
| E_{fb} | 平带电势 | V | 14.5.2 |
| E_g | 半导体的禁带宽度 | eV | 14.5.2 |
| E_i | 初始电势 | V | 6.2.1 |
| E_j | 接界电势 | mV | 2.3.3, 2.3.4 |
| E_m | 膜电势 | mV | 2.4 |
| $E_{p/2}$ | 线性扫描伏安法 $i = i_p/2$ 处的电势 | V | 6.2.2 |
| E_p | 峰电势 | V | 6.2.2 |
| ΔE_p | 循环伏安法中 $ E_{pa} - E_{pc} $ | V, mV | 6.5 |
| E_{pa} | 阳极峰电势 | V | 6.5 |
| E_{pc} | 阴极峰电势 | V | 6.5 |
| E_s | 零电荷电势 | V | 12.2.2 |
| E_λ | 循环伏安法的切断电势 | V | 6.5 |
| $E_{1/2}$ | (a) 极谱或伏安法测量的半波电势 (b) 导出的可逆半波电势 $E^{0'} + (RT/nF) \ln(D_R/D_O)^{1/2}$ | V V | 1.4.2, 5.4, 8.3.4 5.4 |
| $E_{1/4}$ | $i/i_a = \frac{1}{4}$ 时的电势 | V | 5.4.2 |
| $E_{3/4}$ | $i/i_a = \frac{3}{4}$ 时的电势 | V | 5.4.2 |
| $E_{\tau/4}$ | 计时电势法中的 $\frac{1}{4}$ 波电势 | V | 7.3.1 |
| \mathcal{E} | 电场向量 | V/cm | 2.2.1 |
| \mathcal{E} | 电场强度 | V/cm | 2.2.1 |
| e | (a) 电子的电荷数量 (b) 电路的电压 | C V, mV | 9.1.1, 13.1 |
| e_i | 输入电压 | V, mV | 13.1.1 |
| e_a | 放大器输入端电压 | μ V | 13.1.1 |

| 符 号 | 意 义 | 常用因次 | 章节出处 |
|---------------------|-------------------------------------|--|--------------|
| e_0 | 输出电压 | V, mV | 13.1.1 |
| $\text{erf}(x)$ | x 的误差函数 | 无 | A.2 |
| $\text{erfc}(x)$ | x 的余误差函数 | 无 | A.2 |
| F | 法拉第; 1摩尔电子的电量 | C | |
| f | (a) F/RT | V^{-1} | |
| | (b) 旋转的频率 | r/sec | 8.3 |
| | (c) 正弦波振荡频率 | sec^{-1} | 9.1.2 |
| $f_i(j, k)$ | 物质 i 在盒子 j 中模拟迭代 k 次后的部分浓度 | 无 | B.1.3 |
| g | (a) 重力加速度 | cm/sec^2 | |
| | (b) 吸附等温线的相互作用参数 | $\text{J}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}^2$ | 12.4.2 |
| | (c) 电子自旋共振的 g 因数 | 无 | 14.3.1 |
| G | 吉布斯自由能 | kJ | 2.2.4 |
| ΔG | 化学过程的吉布斯自由能变化 | kJ | 2.1.2, 2.1.3 |
| ΔG^0 | 化学过程的标准吉布斯自由能变化 | kJ | 2.1.2, 2.1.3 |
| ΔG^\ddagger | 标准活化的吉布斯自由能 | kJ/mol | 3.1.2 |
| \bar{G} | 电化学自由能 | kJ | 2.2.4 |
| H | (a) $k_f/D_0^{1/2} + k_b/D_R^{1/2}$ | $\text{sec}^{-1/2}$ | 5.5.1 |
| | (b) 焓 | kJ | 2.1.2 |
| ΔH | 化学过程中焓的变化 | kJ | 2.1.2 |
| ΔH^0 | 化学过程中标准焓变化 | kJ | 2.1.2 |
| ΔH^\ddagger | 标准活化焓 | kJ/mol | 3.1.2 |
| h | 普兰克常数 | J \cdot sec | |
| h_{corr} | 滴汞电极的校正汞柱高度 | cm | 5.3.4 |
| I | 交流电流幅值 | A, μ A | 9.1.2 |
| $I(t)$ | 电流的卷积变换; 电流的半积分 | C/ $\text{sec}^{1/2}$ | 6.7.1 |
| \dot{I} | 电流相移 | A, μ A | 9.1.2 |
| \bar{I} | 平均电流的扩散电流常数 | $\mu\text{A}\cdot\text{sec}^{1/2}/\text{mg}^{2/3}\cdot\text{mM}$ | 5.3.3 |
| $(I)_{\text{max}}$ | 最大电流的扩散电流常数 | $\mu\text{A}\cdot\text{sec}^{1/2}/\text{mg}^{2/3}\cdot\text{mM}$ | 5.3.3 |
| I_p | 交流电流幅值的峰值 | A, μ A | 9.4.1 |
| i | 电流 | A, μ A | 1.3.2 |
| δi | 示差脉冲伏安法的微分电流输出 | A, μ A | 5.8.3 |
| $i(0)$ | 体积电解的初始电流 | A, μ A | 10.3.1 |
| i_a | 阳极分电流 | A, μ A | 3.2 |

续表

| 符 号 | 意 义 | 常用因次 | 章节出处 |
|---------------------|--|---|-----------------------|
| i_0 | (a) 充电电流 (b) 阴极分电流 | A, μ A | 5.3.5 3.2 |
| i_d | (a) 扩散流量的电流 (b) 扩散极限电流 | A, μ A | 4.1 5.2.1 |
| \bar{i}_d | 流过整个汞滴寿命的平均 扩散极限电流 | A, μ A | 5.3.1 |
| $(i_d)_{max}$ | 滴汞电极在 t_{max} 时的扩散 极限电流 (最大电流) | A, μ A | 5.3.1 |
| i_f | 法拉第电流 | A, μ A | |
| i_j | 由物质 j 引起的电流 | A, μ A | |
| i_k | 动力学极限电流 | A, μ A | 8.3.4 |
| i_l | 极限电流 | A, μ A | 1.4.2 |
| $i_{l,a}$ | 极限阳极电流 | A, μ A | 1.4.2 |
| i_l | 极限阴极电流 | A, μ A | 1.4.2 |
| i_m | 迁移电流 | A, μ A | 4.1 |
| i_p | 峰电流 | A, μ A | 6.2.2 |
| $i_{p,a}$ | 阳极峰电流 | A, μ A | 6.5.1 |
| $i_{p,c}$ | 阴极峰电流 | A, μ A | 6.5.1 |
| i_r | 反向阶跃电流 | A, μ A | 5.7.1 |
| i_0 | 交换电流 | A, μ A | 3.5.1 |
| $i_{0,t}$ | 真实交换电流 | A, μ A | 12.7.1 |
| $\text{Im}(\omega)$ | 复变函数 ω 的虚部 | | A.5 |
| $J_j(x,t)$ | 物质 j 在 x 处 t 时间下的流量 | $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$ | 1.4.1, 4.1 |
| j | (a) 电流密度 (b) 模拟的盒子指数 (c) $\sqrt{-1}$ | A/ cm^2 , μ A/ cm^2 无 无 | 1.3.2 B.1.2 A.5 |
| j_0 | 交换电流密度 | A/ cm^2 , μ A/ cm^2 | 3.5.1 |
| K | 平衡常数 | | |
| h | (a) 均相反应速度常数 (b) 模拟迭代数 (c) 消除系数 | 取决于级数 无 无 | B.1 14.1.2 |
| k | 波尔兹曼常数 | J/K | |
| k^0 | 标准 (本征) 非均相速度常数 | cm/sec | 3.2, 3.3 |
| k_h | (a) 氧化的非均相速度常数 (b) “逆” 反应均相速度常数 | cm/sec 取决于级数 | 3.2 3.1 |

| 符 号 | 意 义 | 常用因次 | 章节出处 |
|------------------------|--|----------------------------|---------------------------|
| k_b^0 | 实用电势标度 $E = 0$ 时氧化的非均相速度常数 | cm/sec | 3.3 |
| k_f | (a) 还原的非均相速度常数 (b) “正”反应均相速度常数 | cm/sec 取决于级数 | 3.2 3.1 |
| k_j^0 | 实用电势标度 $E = 0$ 时还原的非均相速度常数 | cm/sec | 3.3 |
| $k_{i,j}^{pot}$ | 物质 i 干扰 j 正向测量的电势选择性系数 | 无 | 2.4.2 |
| k_s^0 | 真实标准非均相速度常数 | cm/sec | 12.7.1 |
| L | 多孔电极的长度 | cm | 10.6.2 |
| $L\{f(t)\}$ $=f(s)$ | $f(t)$ 的拉普拉斯变换 | | A.1 |
| $L^{-1}\{\bar{f}(s)\}$ | $\bar{f}(s)$ 的拉普拉斯变换 | | A.1 |
| l | 薄层电池溶液的厚度 | cm | 10.7.2 |
| l | 模拟中相应于 t_k 的迭代数 | 无 | B.1.4 |
| m | 滴汞电极的汞流速度 | mg/sec | 5.3 |
| $m(t)$ | 电流的卷积变换; 电流的半积分 | C/sec ^{1/2} | 6.7.1 |
| m_j | 物质 j 的物质传递系数 | cm/sec | 1.4.2 |
| N | 旋转环盘电极的捕集系数 | 无 | 8.4.2 |
| N_A | 受主密度 | cm ⁻³ | 14.5.2 |
| N_D | 施主密度 | cm ⁻³ | 14.5.2 |
| N_j | 物质 j 在体系中的摩尔总数 | moles | 10.3.1 |
| n | (a) 每一分子氧化或还原的电子数; 每一摩尔电解物质的法拉第数 (b) 半导体的电子密度 (c) 折射率 | 无 cm ⁻³ 无 | 1.3.2 14.5.2 14.1.2 |
| n | 复合折射率 | 无 | 14.1.2 |
| n^0 | $z:z$ 电解质中每种离子的浓度 | cm ⁻³ | 12.3.2 |
| n_a | 速度控制步骤的电子数 | 无 | 3.6 |
| n_i | 本征半导体的电子密度 | cm ⁻³ | 14.5.2 |
| n_j | (a) 物质 j 在一相中的摩尔数 (b) 电解液中离子 j 的浓度 | moles cm ⁻³ | 2.2.4, 12.1.1 12.3.2 |
| n_j^0 | 离子 j 在本体电解液中的浓度 | cm ⁻³ | 12.3.2 |
| O | 标准体系 $O + ne \rightleftharpoons R$ 的氧化型; 通常用来表示相应于物质 O 的下标 | | |
| P | 压力 | Pa, atm, torr | |
| P | (a) 半导体的空穴密度 | cm ⁻³ | 14.5.2 |

续表

| 符 号 | 意 义 | 常用因次 | 章节出处 |
|-----------------------|---|--|-------------------------|
| | (b) $m_0 A/V, m_R A/V$ | sec^{-1} | 10.3.1 |
| p_i | 本征半导体的空穴密度 | cm^{-3} | 14.5.2 |
| Q | 电解时通过的电量 | $\text{C}, \mu\text{C}$ | 1.3.2, 5.9.1, 10.3.1 |
| Q^0 | 根据法拉第定律一组分完全电解所需的电量 | $\text{C}, \mu\text{C}$ | 10.3.4 |
| Q_d | 扩散组分的计时库仑法电量 | $\text{C}, \mu\text{C}$ | 5.9.1 |
| Q_{dl} | 用于双电层电容的电量 | $\text{C}, \mu\text{C}$ | 5.9, 12.5.6 |
| Q_r | 逆步骤消除的计时库仑法电量 | $\text{C}, \mu\text{C}$ | 5.9.2 |
| q^j | j 相的过剩电荷 | $\text{C}, \mu\text{C}$ | 1.2, 2.2 |
| R | 标准体系 $\text{O} + ne \rightleftharpoons \text{R}$ 的还原型; 通常用作表示相应于R的下标 | | |
| R | (a) 气体常数 | $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | |
| | (b) 电阻 | Ω | 9.1.2 |
| | (c) 多孔电极中电解物质的分数 | 无 | 10.6.2 |
| | (d) 反射率 | 无 | 14.1.2 |
| R_{ct} | 物质 j 的电荷传递电阻 | Ω | 1.3.3, 3.5.6 |
| R_f | 反馈电阻 | Ω | 13.1 |
| $R_{m,j}$ | 物质 j 的物质传递电阻 | Ω | 1.3.3, 3.5.6 |
| R_s | (a) 溶液电阻 | Ω | 1.3.4 |
| | (b) 等效电路中的串联电阻 | Ω | 9.1.3 |
| R_u | 未补偿电阻 | Ω | 1.3.4, 13.6 |
| R_n | 溶液欧姆电阻 | Ω | 9.1.3, 13.4.1 |
| r | (a) 距球电极中心的径向距离 | cm | 5.2.2 |
| | (b) 距旋转电极旋转轴的径向距离 | cm | 8.3.1 |
| r_0 | 毛细管半径 | cm | 5.3.3 |
| r_0 | 球电极半径 | cm | 5.2.2 |
| r_1 | 圆盘电极的半径 | cm | 8.3.5 |
| r_2 | 圆环电极的内径 | cm | 8.4.1 |
| r_3 | 圆环电极的外径 | cm | 8.4.1 |
| Re | 雷诺数 | 无 | 8.2.1 |
| $Re(\omega)$ | 复数函数 ω 的实部 | | A.5 |
| ΔS | 化学过程的熵变 | kJ/K | 2.1.2 |
| ΔS^0 | 化学过程的标准熵变 | kJ/K | 2.1.2 |
| ΔS^{\ddagger} | 标准活化熵 | $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | 3.1.2 |
| $S_i(t)$ | $t = \tau$ 时上升的单位阶梯函数 | 无 | A.1.7 |

| 符 号 | 意 义 | 常用因次 | 章节出处 |
|-----------|---|---|---|
| s | (a)拉普拉斯平面变数, 通常对 t 互补 (b)多孔电极的比表面 | cm^{-1} | A.1 10.6.2 |
| T | 绝对温度 | K | |
| t | 时间 | sec | |
| t' | 旋转环盘电极的过渡时间 | sec | 8.5.2 |
| t_j | 物质 j 的传递数 | 无 | 2.3.3, 4.1 |
| t_k | 模拟的已知特征时间 | sec | B.1.4 |
| t_{max} | 滴汞电极的滴落时间 | sec | 5.3.1 |
| u_j | 离子 j 的迁移率 | $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ | 2.3.3, 4.1 |
| V_j | j 相的体积 | cm^3 | |
| v | (a)线性电势扫描速度 (b)均相反应速度 (c)非均相反应速度 (d)溶液流动的线速度, 通常是位置的函数 | V/sec $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ cm/sec | 6.1 1.3.2, 3.1 1.3.2, 3.2 1.4.1, 8.2 |
| v_b | (a)“逆”均相反应速度 (b)阳极非均相反应速度 | $\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ $\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ | 3.1 3.2 |
| v_f | (a)“正”均相反应速度 (b)阴极非均相反应速度 | $\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ $\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ | 3.1 3.2 |
| v_j | j 方向的速度分量 | cm/sec | 8.2.1 |
| v_{mt} | 向表面的物质传递速度 | $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ | 1.4.1 |
| X_C | 容抗 | Ω | 9.1.2 |
| X_j | 物质 j 的摩尔分数 | 无 | 12.1.2 |
| x | 距离, 通常指距一个平板电极 | cm | |
| x_1 | 内海姆荷兹平面距电极表面的距离 | cm | 1.2.3, 12.3.3 |
| x_2 | 外海姆荷兹平面距电极表面的距离 | cm | 1.2.3, 12.3.3 |
| Y | 导纳 | Ω^{-1} | 9.1.2 |
| Y | 导纳向量 | Ω^{-1} | 9.1.2 |
| y | 旋转圆盘电极或旋转环盘电极下方的距离 | cm | 8.3.1 |
| Z | (a)阻抗 (b)模拟的无因次电流参数 | Ω 无 | 9.1.2 B.1 |
| Z | 阻抗矢量 | Ω | 9.1.2 |
| Z_f | 法拉第阻抗 | Ω | 9.1.3 |
| Z_{lm} | 阻抗的虚部 | Ω | 9.5.3 |

续表

| 符 号 | 意 义 | 常用因次 | 章节出处 |
|-----------|---------------------------|----------|--------|
| Z_{Re} | 阻抗的实部 | Ω | 9.5.3 |
| $Z\omega$ | 沃伯格阻抗 | Ω | 9.1.3 |
| z | (a)以电子电荷为单位的一个离子的电荷 | 无 | 4.1 |
| | (b) z : z 电解液中每个离子的电荷 | 无 | 12.3.2 |
| z_j | 以电子电荷为单位的物质 j 的电荷 | 无 | 4.1 |

希腊符号

| 符 号 | 意 义 | 常用因次 | 章节出处 |
|------------------|------------------------------------|---|-------------|
| α | (a)传递系数 | 无 | 3.2,3.3 |
| | (b)吸收系数 | cm^{-1} | 14.1.2 |
| β | (a)旋转环盘电极的几何参数 | 无 | 8.4.1 |
| | (b) $1-\alpha$ | 无 | 9.4.1 |
| β_j | (a) $\partial E/\partial C_j(0,t)$ | $\text{V}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}$ | 9.2.2 |
| | (b)物质 j 吸附等温线的能量参数 | 无 | 12.4.2 |
| Γ_j | 平衡时物质 j 的表面过剩 | mol/cm^2 | 12.1.2 |
| $\Gamma_j(r)$ | 物质 j 对于组分 r 的相对表面过剩 | mol/cm^2 | 12.1.2 |
| $\Gamma_{j,s}$ | 饱和时物质 j 的表面过剩 | mol/cm^2 | 12.4.2 |
| γ | 表面张力 | dyne/cm | |
| γ_j | 物质 j 的活度系数 | 无 | 2.1.6 |
| Δ | 椭圆参数 | 无 | 14.1.2 |
| δ_j | 电极上由对流传递提供的“扩散”层厚度 | cm | 1.4.2,8.3.2 |
| ϵ | (a)介电常数 | 无 | 12.3.1 |
| | (b)光频率介电常数 | 无 | 14.1.2 |
| | (c)孔率 | 无 | 10.6.2 |
| $\hat{\epsilon}$ | 复合光频率介电常数 | 无 | 14.1.2 |
| ϵ_j | 物质 j 的摩尔吸收率 | $M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ | 14.1.1 |
| ϵ_0 | 真空的介电常数 | $\text{C}^2\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ | 12.3.1 |
| η | 超电势, $E-E_{e_0}$ | V, mV | 1.3.2,3.5.2 |
| η_{conc} | 浓差超电势 | V, mV | 1.4.2 |
| η_{ct} | 电荷传递超电势 | V, mV | 1.3.3,3.5.6 |
| η_j | 流体 j 的粘度 | $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$ = poise | 8.2.2 |
| $\eta_{mt,j}$ | 物质 j 的物质传递超电势 | V, mV | 1.3.3,3.5.6 |

| 符 号 | 意 义 | 常用因次 | 章节出处 |
|-----------------|---|---|---------------------------------------|
| θ | $\exp[(nF/RT)(E - E^0)]$ | 无 | 5.4.1 |
| θ_j | 物质 j 对界面的覆盖分数 | 无 | 12.4.2 |
| k | (a) 溶液的电导率 (b) 双层厚度参数 | S/cm = $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ cm ⁻¹ | 2.3.3, 4.2 12.3.2 |
| Λ_j | 溶液的当量电导 | cm ² · Ω^{-1} equiv ⁻¹ | 2.3.3, 4.1 |
| λ | (a) $k_f \tau^{1/2} / D_0^{1/2}$ (b) 无因次均相动力学参数 (c) 循环伏安法的切断时间 (d) 真空中光的波长 | 无 无 sec nm, Å | 5.5.4 11.3 6.5 14.1.2 |
| λ_j | 离子 j 的当量离子电导 | cm ² Ω^{-1} equiv ⁻¹ | 2.3.3, 4.1 |
| $\lambda_{0,j}$ | 外推到无限稀的 j 离子的当量电导 | cm ² Ω^{-1} equiv ⁻¹ | 2.3.3, 4.1 |
| μ | (a) 反应层厚度 (b) 磁导率 | cm 无 | 1.5.2 14.1.2 |
| μ_j^a | 物质 j 在 a 相的化学势 | kJ/mol | 2.2.4 |
| μ_j^{0a} | 物质 j 在 a 相的标准化学势 | kJ/mol | 2.2.4 |
| $\bar{\mu}_e^a$ | 电子在 a 相的电化学势 | kJ/mol | 2.2.4, 14.5.2 |
| $\bar{\mu}_j^a$ | 物质 j 在 a 相的电化学势 | kJ/mol | 2.2.4 |
| μ | (a) 动力粘度 (b) 光的频率 | cm ² /sec sec ⁻¹ | 8.2.2 |
| ξ | $D_0/D_R)^{1/2}$ | 无 | 5.4.1 |
| ρ | 电阻率 | $\Omega \cdot \text{cm}$ | 4.2 |
| σ | (a) nFv/RT (b) $(1/nFA\sqrt{2}[\beta_0/D_0 - \beta_R/D_R])$ | sec ⁻¹ $\Omega \cdot \text{sec}^{1/2}$ | 6.2.1 9.2.3 |
| σ' | j 相的过剩电荷密度 | C/cm ² , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ | 1.2.3, 2.2 |
| σ_j | 描述取决于吸附能电势参数 | 无 | 12.5.4 |
| τ | (a) 计时电势法的过渡时间 (b) 采样电流伏安法的采样时间 (c) 双阶跃实验的正向阶跃宽度 (d) 通常由实验性质定义的特征时间 | sec sec sec sec | 7.2.2 5.1, 5.8 5.7.1 |
| τ' | 常规和示差脉冲伏安法的电势脉冲的开始 | sec | 5.8.2, 5.8.3 |
| ϕ | (a) 静电势 (b) 两个正弦信号之间的相角 (c) I_{ac} 和 E_{ac} 之间的相角 (d) 圆柱体系中的角坐标 | V 度, 弧度 度, 弧度 弧度 | 2.2.1 9.1.2 9.1.2, 9.3 8.3.1 |

续表

| 符 号 | 意 义 | 常用因次 | 章节出处 |
|------------------|---|-------------------|----------------|
| $\Delta\phi$ | 半导体空间电荷区的电势降 | V, mV | 14.5.2 |
| ϕ_j | j 相的绝对静电势 | V | 2.2.1 |
| ϕ_0 | 双层溶液一方总的电势降 | mV | 12.3.2, 12.3.3 |
| ϕ_2 | 外海姆荷兹平面相对本体溶液的电势 | mV | 1.2.3, 12.3.3 |
| χ | $(12/7)^{1/2} k_f \tau^{1/2} / D_0^{1/2}$ | 无 | 5.5.5 |
| $\chi(j)$ | 模拟中盒子 j 的无因次距离 | 无 | B.1.5 |
| $\chi(bt)$ | 线性扫描伏安法和循环伏安法中完全不可逆体系的归一化电流 | 无 | 6.3.1 |
| $\chi(\sigma t)$ | 可逆体系扫描实验的归一化电流 | 无 | 6.2.1 |
| ψ | (a) 椭圆参数 | 无 | 14.1.2 |
| | (b) 循环伏安法的无因次速度参数 | 无 | 6.5.2 |
| ω | (a) 旋转的角频率, $2\pi \times$ 转速 | sec ⁻¹ | 8.3 |
| | (b) 正弦振荡的角频率; $2\pi f$ | sec ⁻¹ | 9.1.2 |
| $\Delta\omega$ | 调制角速度的幅值 | sec ⁻¹ | 8.6 |

标准略语

| 略 语 | 意 义 | 章节出处 |
|------|---|----------|
| ASV | 阳极溶出伏安法 | 10.8 |
| CB | 导带 | 14.5.2 |
| CE | 前置非均相电子传递的均相化学过程 ^① | 11.1.1 |
| CV | 循环伏安法 | 6.1, 6.5 |
| DME | (a) 滴汞电极 (b) 二甲氧基乙烷 | 5.3.1 |
| DMF | <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺 | |
| DMSO | 二甲亚砜 | |
| DPP | 示差脉冲极谱 | 5.8.3 |
| EC | 后续均相化学反应的非均相电子传递 ^① | 11.1.1 |
| ECE | 依次为非均相电子传递, 均相化学反应和非均相电子传递 ^① | 11.1.1 |
| ECM | 电毛细极大 | 12.2.2 |
| emf | 电动势 | 2.1.3 |
| FFT | 快速富里叶变换 | A.6 |
| FT | 富里叶变换 | A.6 |