

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко второму изданию	13
Предисловие	14
Список основных обозначений	16
Глава I	
БАЗОВЫЕ ПОНЯТИЯ	19
1.1. Предмет электрохимии	19
1.1.1. Возникновение электрохимии	19
1.1.2. Особенности электрохимических процессов	20
1.1.3. Проводники I и II рода	23
1.1.4. Электрохимические системы. Структура электрохимии и терминология	24
1.2. Законы Фарадея	25
1.2.1. Формулировка законов Фарадея	25
1.2.2. Атомно-молекулярные основы законов Фарадея	27
1.2.3. Окислительно-восстановительные процессы на электродах. Полуреакции	29
1.2.4. Кажущиеся отклонения от законов Фарадея	30
1.3. Скорость электрохимических процессов	32
1.3.1. Скорость электрохимических процессов	32
1.3.2*. Электрический ток и потоки вещества	33
1.3.3. Кулонометрия	35
1.4. Электролитическая диссоциация	37
1.4.1. Ионы в растворах электролитов	38
1.4.2. Диссоциация электролитов	38
1.4.3. Следствия из теории диссоциации	41
1.4.4. Достоинства и недостатки теории	42
Литература	43



Глава 2

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	44
2.1. Элементы термодинамики растворов электролитов	44
2.1.1. Ион-дипольные и ион-ионные взаимодействия в растворах	44
2.1.2. Учет неидеальности растворов. Активность	45
2.1.3. Расчет коэффициентов активности. Теория Дебая—Хюккеля	46
2.1.4*. Химический потенциал и активность	49
2.2. Растворители и сольватация	53
2.2.1. Растворители в электрохимии	53
2.2.2. Ион-дипольные взаимодействия	54
2.2.3. Термодинамика сольватации ионов	56
2.2.4*. Энергия сольватации отдельных ионов	58
2.2.5. Ионная ассоциация	61
2.3*. Межчастичные взаимодействия в растворах и теория Дебая—Хюккеля	61
2.3.1. Потенциалы взаимодействия	62
2.3.2. Энергия ионной решетки	64
2.3.3. Теория сильных электролитов	65
2.3.4. Расчет коэффициента активности	68
<i>Литература</i>	72

Глава 3

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	73
3.1. Расчет ионных равновесий	73
3.1.1. Закон действующих масс в ионных реакциях	73
3.1.2. Методика расчетов	75
3.1.3. Диаграммы распределения	77
3.2. Кислотно-основные свойства растворов	79
3.2.1. Протолитические реакции	79
3.2.2. Константы равновесия слабых кислот и оснований	81
3.2.3. Достоинства и недостатки протолитической теории	83
3.3. Ионные равновесия в растворах слабых кислот и оснований	84
3.3.1. Кислоты, основания и шкала pH	84
3.3.2. Расчет pH слабых кислот и оснований	86
3.3.3. Применение слабых кислот и оснований	87
3.4. Буферные свойства растворов в электрохимии	88
3.4.1. Стабилизация pH в электрохимических системах	88
3.4.2. Буферная емкость растворов	90
3.5. Ионные равновесия при гидролизе солей и гидратообразовании (выпадении осадков гидроксидов или основных солей)	94
3.5.1. Механизм гидролиза солей	95
3.5.2. Расчет ионных равновесий при гидролизе. Степень гидролиза	96
3.5.3. Процессы гидролиза в электрохимической технологии	98



3.5.4. Механизм гидратообразования	98
3.5.5. Расчет ионных равновесий при гидратообразовании	100
3.5.6. Гидратообразование в электрохимической технологии	102
<i>Литература</i>	103

Глава 4

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ	105
4.1. Электрическая проводимость (электропроводность) растворов электролитов	105
4.1.1. Удельная электрическая проводимость	105
4.1.2. Мольная электрическая проводимость	107
4.1.3. Кондуктометрия	107
4.1.4. Понятие об ионной проводимости и числах переноса. Закон Кольрауша	109
4.1.5. Некоторые представления о механизме электрической проводимости электролитов	114
4.2. Механизмы электропроводности электролитов	116
4.2.1. Введение	116
4.2.2. Движение ионов под действием поля	117
4.2.3. Числа переноса	120
4.2.4. Экспериментальное определение чисел переноса	124
4.2.5. Особенности электропроводности сильно разбавленных растворов сильных электролитов	125
4.3. Диффузионное движение ионов в растворах. Общие уравнения переноса	127
4.3.1. Диффузия в растворах электролитов	127
4.3.2. Уравнение Нернста—Эйнштейна	129
4.3.3. Общее уравнение для потока	131
4.3.4. Средний коэффициент диффузии электролита	132
4.4. Электрическая проводимость расплавов и твердых электролитов	134
4.4.1. Электропроводность расплавов	134
4.4.2. Факторы, влияющие на электрическую проводимость расплавов	135
4.4.3. Электрическая проводимость твердых электролитов	136
4.4.4. Факторы, влияющие на проводимость твердых электролитов	138
<i>Литература</i>	140

Глава 5

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ	141
5.1. Обратимые гальванические элементы	141
5.1.1. Обратимые гальванические элементы	141
5.1.2. Термодинамические функции и ЭДС обратимых гальванических элементов	143



5.1.3. Достоинства и недостатки электрохимического метода нахождения термодинамических функций	144
5.2. Термодинамический анализ обратимых электрохимических систем. Уравнение Нернста	145
5.2.1. Величина ЭДС и свойства электрохимических систем	145
5.2.2. Энергетический баланс в обратимом гальваническом элементе	146
5.2.3. Термодинамический КПД обратимого гальванического элемента	148
5.2.4. Уравнение Нернста	149
5.2.5. Достоинства и недостатки электрохимического метода исследования химических равновесий	150
5.3. Электродные потенциалы	151
5.3.1. Понятие электродного потенциала	151
5.3.2. Расчет электродных потенциалов и уравнение Нернста	153
5.3.3. Влияние различных факторов на электродный потенциал	155
5.4. Стандартный электродный потенциал	158
5.4.1. Стандартный потенциал	158
5.4.2. Расчет стандартного потенциала по правилу Лютера	160
5.4.3. Экспериментальное определение стандартного потенциала	161
5.4.4. О физическом смысле стандартного электродного потенциала	162
5.4.5. Равновесные потенциалы и перенапряжение	166
Литература	167

Глава 6

ЭЛЕКТРОДЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ	168
6.1. Классификация электродов	168
6.1.1. Классификация электродов. Электроды первого, второго и третьего рода	168
6.1.2. Окислительно-восстановительные электроды	170
6.1.3. Стандартный водородный электрод (СВЭ)	172
6.1.4. Электроды сравнения и индикаторные электроды	173
6.1.5. Правила записи для электродов	174
6.2. Диффузионный потенциал	175
6.2.1. Вычисление диффузионного потенциала	175
6.2.2. Общие формулы для диффузионного потенциала	177
6.2.3. Устранение диффузионного потенциала	179
6.3. Электрохимические цепи	180
6.3.1. Концентрационные цепи с переносом	180
6.3.2. Концентрационные цепи без переноса	183
6.3.3. Амальгамные и газовые концентрационные цепи (цепи I рода)	184
6.3.4. Химические цепи	185



6.4. Потенциометрия	186
6.4.1. Общие представления	187
6.4.2. Обратимость электродов. Индикаторные электроды	187
6.4.3. Потенциометрическое исследование кислотности растворов	191
6.5. Мембранные электроды	191
6.5.1. Возникновение мембранных потенциалов	192
6.5.2. Измерение мембранных потенциалов и их свойства	193
6.5.3. Величина измеряемого потенциала	194
6.5.4. Стекланный электрод	195
6.5.5. Другие ионоселективные электроды	196
Литература	197
Глава 7	
ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ	198
7.1. Двойной электрический слой на границе электрод—раствор	198
7.1.1. Образование двойного электрического слоя	198
7.1.2. Влияние электродного потенциала	201
7.1.3. Адсорбция поверхностно-активных веществ	205
7.2. Закономерности адсорбции ПАВ на электродах	207
7.2.1. Термодинамические характеристики	207
7.2.2. Использование модельных представлений	209
7.2.3*. Расчеты на основе измерений емкости двойного слоя	211
7.2.4*. Приведенная шкала потенциалов	215
7.3. Строение двойного электрического слоя	216
7.3.1. Модель Гельмгольца	216
7.3.2. Развитие модельных представлений о строении двойного слоя	218
7.3.3. Модель Грэма	220
7.4. Количественные расчеты параметров двойного слоя	222
7.4.1. Емкость диффузного слоя	222
7.4.2. Емкость плотной части двойного слоя	223
7.4.3. Строение двойного электрического слоя и скорость электродных процессов	225
Литература	227

Глава 8

НЕОБРАТИМЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ	228
8.1. Скорость электрохимических процессов и поляризация электродов	228
8.1.1. Измерение потенциалов электродов, находящихся под током	228
8.1.2. Поляризация электродов	230
8.1.3. Роль поляризационных явлений	232



8.2. Перенапряжение	233
8.2.1. Понятие перенапряжения	233
8.2.2. Виды перенапряжения	235
8.2.3*. Лимитирующие стадии процессов	238
8.3. Энергетика необратимых электродных процессов	240
8.3.1. Изменение химической энергии в необратимых электродных процессах	240
8.3.2. Потенциальные диаграммы	242
8.3.3*. Энергетические характеристики электродных процессов в электролизерах и химических источниках тока	244
8.4. Анализ поляризационных явлений	248
8.4.1. Концентрационная и активационная поляризация	248
8.4.2. Природа поляризации и технологические особенности процессов	249
8.4.3. Механизм электродных процессов	252
Литература	253

Глава 9

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	254
9.1. Кинетика и механизм гетерогенного переноса заряда	254
9.1.1. Экспериментальные данные	254
9.1.2. Параметры реакций переноса заряда	256
9.1.3. Основы теории переноса заряда	259
9.1.4. Усложняющие обстоятельства	262
9.1.5. Ток обмена. Поляризационные кривые	263
9.1.6. Техническое значение активационного перенапряжения	268
9.2. Диффузионный слой и концентрационное (диффузионное) перенапряжение	271
9.2.1. Образование диффузионного слоя. Модель Нернста	272
9.2.2. Роль конвекции и толщина диффузионного слоя	274
9.2.3. Предельный ток диффузии	276
9.2.4. Концентрационное (диффузионное) перенапряжение	277
9.3. Смешанная кинетика. Учет конвекции и миграции	280
9.3.1. Учет роли конвекции и миграции	281
9.3.2. Смешанная кинетика	282
9.3.3. Количественный учет миграции	284
9.3.4. Предельный ток	285
9.3.5. Падение напряжения в диффузионном слое	287
9.4. Многостадийные процессы	287
9.4.1. Многостадийность и промежуточные продукты (интермедиаты)	288
9.4.2. Последовательные одноэлектронные стадии	289
9.4.3. Процессы с химическими стадиями	292
Литература	294



Глава 10

ЭЛЕКТРОХИМИЯ МЕТАЛЛОВ	295
10.1. Электрохимические процессы с выделением металлов	295
10.1.1. Общие положения	295
10.1.2. Электрохимическое (активационное) перенапряжение при выделении металлов	296
10.1.3. Диффузионное перенапряжение при выделении металлов	297
10.1.4. Кристаллизационное перенапряжение при выделении металлов	299
10.1.5. Составы растворов для выделения металлов	301
10.2. Электрохимическое выделение металлов. Особые случаи	302
10.2.1. Поверхностно-активные вещества при электрохимическом выделении металлов	302
10.2.2. Кинетика электрокристаллизации металлов из комплексных электролитов	304
10.2.3. Выделение металлов из расплавов	306
10.2.4. Особенности электроосаждения сплавов	308
10.3. Анодное растворение и пассивность металлов	311
10.3.1. Термодинамические условия анодного растворения	312
10.3.2. Кинетика и механизм анодного растворения металлов	312
10.3.3. Пассивация	314
10.3.4. Причины пассивного состояния	314
10.3.5. Практическое применение пассивации и активации	317
10.3.6. Общие закономерности транспассивного растворения	317
10.3.7. Механизм питтингообразования	318
10.3.8. Транспассивное растворение металлов в электрохимической технологии	319
<i>Литература</i>	<i>320</i>

Глава 11

ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ	321
11.1. Электрохимическая коррозия металлов	321
11.1.1. Общие сведения	321
11.1.2. Саморастворение. Стационарный потенциал	322
11.1.3. О потенциометрическом определении скорости коррозии	324
11.1.4. Способы снижения скорости коррозии	325
11.1.5. Диаграммы Пурбе	327
11.2. Процессы в автономных и короткозамкнутых электрохимических системах	330
11.2.1. Общие положения	330
11.2.2. Особенности короткозамкнутых автономных систем	331
11.2.3. Кинетика процессов в короткозамкнутых системах	333
11.3. Выделение газообразных веществ при электролизе	334



11.3.1. Реакция электрохимического выделения водорода (РВВ)	335
11.3.2. Физические эффекты при электрохимическом выделении водорода	337
11.3.3. Изотопный эффект	339
11.3.4. Реакция выделения кислорода	340
11.3.5. Ионизация кислорода	341
11.3.6. Выделение хлора	342
11.4. Электроорганические реакции	343
11.4.1. Обратимые и необратимые системы	343
11.4.2. Механизмы электроорганических реакций	344
11.4.3. Факторы, влияющие на кинетику электроорганических реакций	345
11.4.4. Электрохимические реакции при высоких анодных потенциалах	347
11.4.5. Особенности механизма реакций при высоких анодных потенциалах	347
11.4.6. Факторы, влияющие на процессы анодного окисления	348
11.5. Неметаллические покрывающие слои и их использование в анодных процессах	349
11.5.1. Образование покрывающих слоев на поверхности металлов	349
11.5.2. Электрохимические свойства покрывающих слоев	350
11.5.3. Аноды с покрывающими слоями	351
11.6. Химические источники тока	352
11.6.1. Примеры и принципы работы электрохимических источников тока	352
11.6.2. Требования к ХИТ	354
11.6.3. Типы электрохимических источников тока. Первичные источники	355
11.6.4. Аккумуляторы	356
11.6.5. Топливные элементы	358
11.6.6. Пористые электроды	361
11.6.7. Электрокатализ	361
<i>Литература</i>	362

Глава 12

МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ	363
12.1. Метод поляризационных кривых	363
12.1.1. Стационарные поляризационные кривые	363
12.1.2. Общий анализ кривой потенциал—плотность тока	366
12.1.3. Циклическая вольтамперометрия	367
12.2. Исследование параллельных электродных реакций	369
12.2.1. Принцип независимости параллельных электродных реакций	370



12.2.2. Разложение полной поляризационной кривой на парциальные	371
12.2.3. Деполяризация и сверхполяризация	373
12.3. Методы вращающегося дискового электрода (ВДЭ) и ВДЭ с кольцом	374
12.3.1. Вращающийся дисковый электрод	374
12.3.2. Вращающийся дисковый электрод с кольцом	376
12.3.3. Сопоставление скоростей стадий и определение механизма процесса	379
12.4. Порядок электрохимической реакции	380
12.4.1. Общие положения	380
12.4.2. Определение порядка электрохимических реакций	381
12.5*. Некоторые задачи нестационарной диффузии и релаксационные методы изучения электродных процессов	382
12.5.1. Нестационарная диффузия	382
12.5.2. Включение постоянного тока (гальваностатическое включение)	383
12.5.3. Потенциостатическое включение	384
12.5.4. Изменения концентраций, токов и потенциалов при прохождении переменного тока	386
12.5.5. Тонкослойные ячейки и микроэлектроды	387
12.6. Полярография	388
12.6.1. Полярография на капельном ртутном электроде	388
12.6.2. Теория метода. Диффузия к сферической поверхности	391
<i>Литература</i>	394

Глава 13

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ	395
13.1*. Методы расчета взаимодействий между частицами в растворах электролитов	395
13.1.1. Методы молекулярной динамики и Монте-Карло	395
13.1.2. Статистическая сумма (статсумма)	396
13.1.3. Функции распределения и корреляционные функции	398
13.2*. Природа электродного потенциала	405
13.2.1. Анализ понятия электродного потенциала	405
13.2.2. Внешний, внутренний и поверхностный потенциалы фазы	406
13.2.3. Вольта- и Гальвани-потенциалы. Анализ уравнения Нернста	407
13.2.4. Контактная разность потенциалов	410
13.3. Особенности процесса переноса электрона	410
13.3.1. Реорганизация растворителя	410
13.3.2. Электронный переход	411
13.3.3. Особенности электродных процессов на полупроводниках	412



13.4. Перенапряжение образования новой фазы	414
13.4.1. Понятие фазового перенапряжения	414
13.4.2. Образование зародышей новой фазы (нуклеация)	415
13.4.3. Энергия образования зародыша	415
13.4.4. Скорость образования зародышей	418
13.4.5. Экспериментальное изучение процессов зародышеобразования	419
13.4.6. Процессы, в которых не образуются зародыши (рост новой фазы)	423
13.5. Электрическое поле в электролизере и распределение плотности тока по поверхности электрода	425
13.5.1. Практическое значение распределения тока и потенциала	426
13.5.2. Основные принципы расчета электрических полей в электролизерах и источниках тока	426
13.5.3. Макроскопическое распределение тока и потенциала	427
13.5.4. Первичное и вторичное распределение тока	429
13.5.5. Рассеивающая способность электролита	430
13.5.6. Формулы Хитли и Филда. Интегральная рассеивающая способность	432
13.5.7. Упрощенный способ нахождения интегральной РС	433
13.5.8. Способы улучшения равномерности распределения тока	434
13.6. Микрораспределение тока по шероховатой поверхности	435
13.6.1. Микрораспределение тока и эволюция микропрофиля при электроосаждении	435
13.6.2. Выравнивающий эффект, микрорассеивающая способность и блескообразование	438
13.7. Применение неэлектрохимических методов исследований в электрохимии	440
13.7.1. Исследования строения электролитов и процессов электронного переноса	440
13.7.2. Исследования поверхностей и поверхностных явлений	442
13.7.3. Исследования твердых материалов	443