

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	9
Список основных обозначений	11

Часть I БАЗОВЫЕ ПОНЯТИЯ

Глава 1. Предмет электрохимии	14
1.1. Возникновение электрохимии	14
1.2. Особенности электрохимических процессов	15
1.3. Проводники I и II рода	18
1.4. Электрохимические системы. Структура электрохимии и терминология	19
Глава 2. Законы Фарадея	21
2.1. Формулировка законов Фарадея	21
2.2. Атомно-молекулярные основы законов Фарадея	23
2.3. Окислительно-восстановительные процессы на электродах. Полуреакции	24
2.4. Кажущиеся отклонения от законов Фарадея	25
Глава 3. Скорость электрохимических процессов	28
3.1. Скорость электрохимических процессов	28
3.2*. Электрический ток и потоки вещества	29
3.3. Кулонометрия	30
Глава 4. Электролитическая диссоциация	33
4.1. Ионы в растворах электролитов	33
4.2. Диссоциация электролитов	34
4.3. Следствия из теории диссоциации	36
4.4. Достоинства и недостатки теории	37

Часть II РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Глава 5. Элементы термодинамики растворов электролитов	39
5.1. Ион-дипольные и ион-ионные взаимодействия в растворах	39
5.2. Учет неидеальности растворов. Активность	40
5.3. Расчет коэффициентов активности. Теория Дебая–Хюккеля	41
5.4*. Химический потенциал и активность	43
Глава 6. Растворители и сольватация	47
6.1. Растворители в электрохимии	47
6.2. Ион-дипольные взаимодействия	48
6.3. Термодинамика сольватации ионов	49
6.4*. Энергия сольватации отдельных ионов	52
6.5. Ионная ассоциация	54
Глава 7*. Межчастичные взаимодействия в растворах и теория Дебая–Хюккеля	55
7.1. Потенциалы взаимодействия	55
7.2. Энергия ионной решетки	57
7.3. Теория сильных электролитов	58
7.4. Расчет коэффициента активности	61

Часть III РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Глава 8. Расчет ионных равновесий	64
8.1. Закон действующих масс в ионных реакциях	64
8.2. Методика расчетов	66
8.3. Диаграммы распределения	68
Глава 9. Кислотно-основные свойства растворов	70
9.1. Протолитические реакции	70
9.2. Константы равновесия слабых кислот и оснований	72
9.3. Достоинства и недостатки протолитической теории	74
Глава 10. Ионные равновесия в растворах слабых кислот и оснований	76
10.1. Кислоты, основания и шкала pH	76

10.2. Расчет рН слабых кислот и оснований	77
10.3. Применение слабых кислот и оснований	78
Глава 11. Буферные свойства растворов в электрохимии	80
11.1. Стабилизация рН в электрохимических системах	80
11.2. Буферная емкость растворов	82
Глава 12. Ионные равновесия при гидролизе солей и гидратообразовании (выпадении осадков гидроксидов или основных солей)	86
12.1. Механизм гидролиза солей	86
12.2. Расчет ионных равновесий при гидролизе. Степень гидролиза	87
12.3. Процессы гидролиза в электрохимической технологии	89
12.4. Механизм гидратообразования	89
12.5. Расчет ионных равновесий при гидратообразовании	90
12.6. Гидратообразование в электрохимической технологии	92

Часть IV

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ

Глава 13. Электрическая проводимость (электропроводность) растворов электролитов	94
13.1. Удельная электрическая проводимость	94
13.2. Мольная электрическая проводимость	96
13.3. Кондуктометрия	96
13.4. Понятие об ионной проводимости и числах переноса. Закон Кольрауша	98
13.5. Некоторые представления о механизме электрической проводимости электролитов	101
Глава 14*. Механизмы электропроводности электролитов	104
14.1. Введение	104
14.2. Движение ионов под действием поля	105
14.3. Числа переноса	107
14.4. Экспериментальное определение чисел переноса	110
14.5. Особенности электропроводности сильно разбавленных растворов сильных электролитов	111
Глава 15. Диффузионное движение ионов в растворах. Общие уравнения переноса	114
15.1. Диффузия в растворах электролитов	114
15.2. Уравнение Нернста–Эйнштейна	115
15.3. Общее уравнение для потока	117
15.4. Средний коэффициент диффузии электролита	118
Глава 16. Электрическая проводимость расплавов и твердых электролитов	120
16.1. Электропроводность расплавов	120
16.2. Факторы, влияющие на электрическую проводимость расплавов	120
16.3. Электрическая проводимость твердых электролитов	122
16.4. Факторы, влияющие на проводимость твердых электролитов	124

Часть V

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Глава 17. Обратимые гальванические элементы	126
17.1. Обратимые гальванические элементы	126
17.2. Термодинамические функции и ЭДС обратимых гальванических элементов	128
17.3. Достоинства и недостатки электрохимического метода нахождения термодинамических функций	129
Глава 18. Термодинамический анализ обратимых электрохимических систем. Уравнение Нернста	131
18.1. Величина ЭДС и свойства электрохимических систем	131
18.2. Энергетический баланс в обратимом гальваническом элементе	132
18.3. Термодинамический КПД обратимого гальванического элемента	133
18.4. Уравнение Нернста	134
18.5. Достоинства и недостатки электрохимического метода исследования химических равновесий	136
Глава 19. Электродные потенциалы	137
19.1. Понятие электродного потенциала	137
19.2. Расчет электродных потенциалов и уравнение Нернста	139
19.3. Влияние различных факторов на электродный потенциал	140

Глава 20. Стандартный электродный потенциал	1
20.1. Стандартный потенциал	1
20.2. Расчет стандартного потенциала по правилу Лютера	1
20.3. Экспериментальное определение стандартного потенциала	1
20.4. О физическом смысле стандартного электродного потенциала	1
20.5. Равновесные потенциалы и перенапряжение	1

Часть VI

ЭЛЕКТРОДЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

Глава 21. Классификация электродов	1
21.1. Классификация электродов. Электроды 1-го, 2-го и 3-го рода	1
21.2. Окислительно-восстановительные электроды	1
21.3. Стандартный водородный электрод (СВЭ)	1
21.4. Электроды сравнения и индикаторные электроды	1
21.5. Правила записи для электродов	1
Глава 22. Диффузионный потенциал	1
22.1. Вычисление диффузионного потенциала	1
22.2. Общие формулы для диффузионного потенциала	1
22.3. Устранение диффузионного потенциала	1
Глава 23. Электрохимические цепи	1
23.1. Концентрационные цепи с переносом	1
23.2. Концентрационные цепи без переноса	1
23.3. Амальгамные и газовые концентрационные цепи (цепи I рода)	1
23.4. Химические цепи	1
Глава 24. Потенциометрия	1
24.1. Общие представления	1
24.2. Обратимость электродов. Индикаторные электроды	1
24.3. Потенциометрическое исследование кислотности растворов	1
Глава 25. Мембранные электроды	1
25.1. Возникновение мембранных потенциалов	1
25.2. Измерение мембранных потенциалов и их свойства	1
25.3. Величина измеряемого потенциала	1
25.4. Стекланный электрод	1
25.5. Другие ионоселективные электроды	1

Часть VII

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

Глава 26. Двойной электрический слой на границе электрод–раствор	1
26.1. Образование двойного электрического слоя	1
26.2. Влияние электродного потенциала	1
26.3. Адсорбция поверхностно-активных веществ	1
Глава 27. Закономерности адсорбции ПАВ на электродах	1
27.1. Термодинамические характеристики	1
27.2. Использование модельных представлений	1
27.3*. Расчеты на основе измерений емкости двойного слоя	1
27.4*. Приведенная шкала потенциалов	1
Глава 28. Строение двойного электрического слоя	1
28.1. Модель Гельмгольца	1
28.2. Развитие модельных представлений о строении двойного слоя	1
28.3. Модель Грэма	1
Глава 29*. Количественные расчеты параметров двойного слоя	1
29.1. Емкость диффузного слоя	1
29.2. Емкость плотной части двойного слоя	1
29.3. Строение двойного электрического слоя и скорость электродных процессов	1

Часть VIII

НЕОБРАТИМЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Глава 30. Скорость электрохимических процессов и поляризация электродов	1
30.1. Измерение потенциалов электродов, находящихся под током	1
30.2. Поляризация электродов	1
30.3. Роль поляризационных явлений	1

Глава 31. Перенапряжение	214
31.1. Понятие перенапряжения	214
31.2. Виды перенапряжения	216
31.3*. Лимитирующие стадии процессов	218
Глава 32. Энергетика необратимых электродных процессов	221
32.1. Изменение химической энергии в необратимых электродных процессах	221
32.2. Потенциальные диаграммы	223
32.3*. Энергетические характеристики электродных процессов в электролизерах и химических источниках тока	225
Глава 33. Анализ поляризационных явлений	230
33.1. Концентрационная и активационная поляризация	230
33.2. Природа поляризации и технологические особенности процессов	231
33.3. Механизм электродных процессов	233

Часть IX

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Глава 34. Кинетика и механизм гетерогенного переноса заряда	235
34.1. Экспериментальные данные	235
34.2. Параметры реакций переноса заряда	237
34.3. Основы теории переноса заряда	240
34.4. Усложняющие обстоятельства	242
34.5. Ток обмена. Поляризационные кривые	243
34.6. Техническое значение активационного перенапряжения	247
Глава 35. Диффузионный слой и концентрационное (диффузионное) перенапряжение	250
35.1. Образование диффузионного слоя. Модель Нернста	250
35.2. Роль конвекции и толщина диффузионного слоя	252
35.3. Предельный ток диффузии	254
35.4. Концентрационное (диффузионное) перенапряжение	255
Глава 36*. Смешанная кинетика. Учет конвекции и миграции	259
36.1. Учет роли конвекции и миграции	259
36.2. Смешанная кинетика	260
36.3. Количественный учет миграции	262
36.4. Предельный ток	263
36.5. Падение напряжения в диффузионном слое	264
Глава 37*. Многостадийные процессы	266
37.1. Многостадийность и промежуточные продукты (интермедиаты)	266
37.2. Последовательные одноэлектронные стадии	267
37.3. Процессы с химическими стадиями	270

Часть X

ЭЛЕКТРОХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Глава 38. Электрохимические процессы с выделением металлов	272
38.1. Общие положения	272
38.2. Электрохимическое (активационное) перенапряжение при выделении металлов	273
38.3. Диффузионное перенапряжение при выделении металлов	274
38.4. Кристаллизационное перенапряжение при выделении металлов	276
38.5. Составы растворов для выделения металлов	278
Глава 39*. Электрохимическое выделение металлов. Особые случаи	280
39.1. Поверхностно-активные вещества при электрохимическом выделении металлов	280
39.2. Кинетика электрокристаллизации металлов из комплексных электролитов	282
39.3. Выделение металлов из расплавов	284
39.4. Особенности электроосаждения сплавов	286
Глава 40. Анодное растворение и пассивность металлов	289
40.1. Термодинамические условия анодного растворения	289
40.2. Кинетика и механизм анодного растворения металлов	289
40.3. Пассивация	291
40.4. Причины пассивного состояния	292
40.5. Практическое применение пассивации и активации	294
40.6. Общие закономерности транспассивного растворения	294
40.7. Механизм питтингообразования	295
40.8. Транспассивное растворение металлов в электрохимической технологии	296

Часть XI
ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Глава 41. Электрохимическая коррозия металлов	298
41.1. Общие сведения	298
41.2. Саморастворение. Стационарный потенциал	299
41.3. Способы снижения скорости коррозии	301
41.4. Диаграммы Пурбе	302
Глава 42. Процессы в автономных и короткозамкнутых электрохимических системах	306
42.1. Общие положения	306
42.2. Особенности короткозамкнутых автономных систем	307
42.3. Кинетика процессов в короткозамкнутых системах	309
Глава 43. Выделение газообразных веществ при электролизе	311
43.1. Реакция электрохимического выделения водорода (РВВ)	311
43.2. Физические эффекты при электрохимическом выделении водорода	313
43.3. Изотопный эффект	315
43.4. Реакция выделения кислорода	315
43.5. Ионизация кислорода	317
43.6. Выделение хлора	318
Глава 44. Электроорганические реакции	319
44.1. Обратимые и необратимые системы	319
44.2. Механизмы электроорганических реакций	320
44.3. Факторы, влияющие на кинетику электроорганических реакций	321
44.4. Электрохимические реакции при высоких анодных потенциалах	322
44.5. Особенности механизма реакций при высоких анодных потенциалах	323
44.6. Факторы, влияющие на процессы анодного окисления	324
Глава 45. Неметаллические покрывающие слои и их использование в анодных процессах	325
45.1. Образование покрывающих слоев на поверхности металлов	325
45.2. Электрохимические свойства покрывающих слоев	326
45.3. Аноды с покрывающими слоями	327
Глава 46. Химические источники тока	329
46.1. Примеры и принципы работы электрохимических источников тока	329
46.2. Требования к ХИТ	330
46.3. Типы электрохимических источников тока. Первичные источники	331
46.4. Аккумуляторы	332
46.5. Топливные элементы	335
46.6. Пористые электроды	337
46.7. Электрокатализ	337

Часть XII
МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Глава 47. Метод поляризационных кривых	339
47.1. Стационарные поляризационные кривые	339
47.2. Общий анализ кривой потенциал — плотность тока	342
47.3. Циклическая вольтамперометрия	343
Глава 48. Исследование параллельных электродных реакций	346
48.1. Принцип независимости параллельных электродных реакций	346
48.2. Разложение полной поляризационной кривой на парциальные	347
48.3. Деполяризация и сверхполяризация	349
Глава 49. Методы вращающегося дискового электрода (ВДЭ) и ВДЭ с кольцом	351
49.1. Вращающийся дисковый электрод	351
49.2. Вращающийся дисковый электрод с кольцом	353
49.3. Сопоставление скоростей стадий и определение механизма процесса	355
Глава 50. Порядок электрохимической реакции	357
50.1. Общие положения	357
50.2. Определение порядка электрохимических реакций	358
Глава 51*. Некоторые задачи нестационарной диффузии и релаксационные методы изучения электродных процессов	359
51.1. Нестационарная диффузия	359
51.2. Включение постоянного тока (гальваностатическое включение)	360

51.3. Потенциостатическое включение	361
51.4. Изменения концентраций, токов и потенциалов при прохождении переменного тока	362
51.5. Тонкослойные ячейки и микроэлектроды	363
Глава 52. Полярография	365
52.1. Полярография на капельном ртутном электроде	365
52.2. Теория метода. Диффузия к сферической поверхности	367

Часть XIII ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ГЛАВЫ

Глава 53*. Методы расчета взаимодействий между частицами в растворах электролитов	371
53.1. Методы молекулярной динамики и Монте-Карло	371
53.2. Статистическая сумма (статсумма)	372
53.3. Функции распределения и корреляционные функции	374
Глава 54*. Природа электродного потенциала	381
54.1. Анализ понятия электродного потенциала	381
54.2. Внешний, внутренний и поверхностный потенциалы фазы	382
54.3. Вольта-потенциал и гальвани-потенциал. Анализ уравнения Нернста	383
54.4. Контактная разность потенциалов	385
Глава 55*. Особенности процесса переноса электрона	386
55.1. Реорганизация растворителя	386
55.2. Электронный переход	386
55.3. Особенности электродных процессов на полупроводниках	388
Глава 56*. Перенапряжение образования новой фазы	390
56.1. Понятие фазового перенапряжения	390
56.2. Образование зародышей новой фазы (нуклеация)	390
56.3. Энергия образования зародыша	391
56.4. Скорость образования зародышей	393
56.5. Экспериментальное изучение процессов зародышеобразования	395
56.6. Процессы, в которых не образуются зародыши (рост новой фазы)	398
Глава 57*. Электрическое поле в электролизере и распределение плотности тока по поверхности электрода	401
57.1. Практическое значение распределения тока и потенциала	401
57.2. Основные принципы расчета электрических полей в электролизерах и источниках тока	402
57.3. Макроскопическое распределение тока и потенциала	402
57.4. Первичное и вторичное распределение тока	404
57.5. Рассеивающая способность электролита	405
57.6. Формулы Хитли и Филда. Интегральная рассеивающая способность	407
57.7. Упрощенный способ нахождения интегральной РС	408
57.8. Способы улучшения равномерности распределения тока	409
Глава 58*. Микрораспределение тока по шероховатой поверхности	410
58.1. Микрораспределение тока и эволюция микропрофиля при электроосаждении	410
58.2. Выравнивающий эффект, микрорассеивающая способность и блескообразование	412
Глава 59*. Применение неэлектрохимических методов исследований в электрохимии	415
59.1. Исследования строения электролитов и процессов электронного переноса	415
59.2. Исследования поверхностей и поверхностных явлений	416
59.3. Исследования твердых материалов	418
Предметный указатель	421