

# Содержание

Введение .....	16
Предисловие .....	19
Предисловие редакторов перевода .....	21
Принятые обозначения .....	22
<b>Часть I. Основы</b>	
<b>Глава 1</b>	
Введение .....	28
1.1. Окислители и восстановители .....	30
1.1.1. Определения .....	30
1.1.2. Прогнозирование окислительно-восстановительных свойств ...	31
1.1.3. Понятие о степени окисления (окислительном числе) элемента .....	37
1.2. Электрод и электродный потенциал .....	39
1.2.1. Определения .....	39
1.2.2. Энергия Ферми и абсолютный потенциал электрода .....	39
1.3. Электрохимический потенциал .....	42
1.3.1. Энергия Ферми и химический потенциал .....	42
1.3.2. Определение электрохимического потенциала .....	42
1.3.3. Электрохимический потенциал электрона .....	43
1.4. Электрохимическая реакция .....	44
1.5. Гальванический элемент .....	45
1.5.1. Определение .....	45
1.5.2. Напряжение элемента и относительный потенциал электрода .....	46
1.5.3. Гальванические элементы и электролизеры .....	48
Литература .....	51
<b>Глава 2</b>	
Растворы электролитов .....	52
2.1. Растворители и растворяемые вещества .....	52
2.1.1. Определения .....	52
2.1.2. Образование раствора электролита .....	53
2.1.3. Диэлектрическая постоянная $\epsilon_r$ растворителя .....	55
2.1.4. Межмолекулярные связи .....	56



2.2.	Подвижность ионов в растворе .....	58
2.2.1.	Определения .....	58
2.2.2.	Числа переноса .....	58
2.3.	Электрическая проводимость $G$ и удельная проводимость $\kappa$ раствора .....	60
2.3.1.	Принцип действия кондуктометра .....	60
2.3.2.	Определения основных величин .....	60
2.4.	Сильные и слабые электролиты .....	62
2.5.	Теория Дебая–Хюккуля .....	64
2.5.1.	Введение .....	64
2.5.2.	Расчет объемной плотности заряда .....	64
2.5.3.	Расчет электростатического потенциала .....	65
2.5.4.	Расчет коэффициента активности .....	66
	<b>Литература</b> .....	67
	<b>Глава 3</b>	
	<b>Термодинамика электрохимических реакций</b> .....	68
3.1.	Фарадеевские и нефарадеевские процессы .....	68
3.2.	Нефарадеевские процессы: моделирование двойного электрического слоя .....	69
3.2.1.	Модель Гельмгольца .....	70
3.2.2.	Модель Гуи–Чапмена .....	70
3.2.3.	Модель Штерна .....	73
3.2.4.	Измерение емкости двойного слоя и потенциала нулевого заряда .....	74
3.3.	Электрохимическое равновесие на границе раздела металл раствор .....	75
3.3.1.	Напоминание о химических равновесиях в гомогенной фазе .....	75
3.3.2.	Условие электрохимического равновесия .....	77
3.4.	Выражение электродного потенциала при электрохимическом равновесии: уравнение Нернста .....	78
3.4.1.	Обоснование уравнения Нернста .....	78
3.4.2.	Аналогия с соотношением Гюльдберга и Вааге .....	80
3.4.3.	Электрохимическая реакция и электрохимическое равновесие .....	80
3.4.4.	Численное выражение закона Нернста .....	81
3.5.	Прикладные аспекты электрохимических равновесий .....	82
3.5.1.	Выражение для напряжения электрохимической ячейки ...	82
3.5.2.	Выражение для потенциала жидкостного соединения .....	84



3.6.	Влияние различных факторов на равновесный потенциал .....	86
3.6.1.	Роль температуры .....	86
3.6.2.	Влияние pH .....	86
3.6.3.	Влияние химического равновесия на электрохимическую реакцию .....	88
<b>Литература .....</b>		<b>90</b>

## Глава 4

### **Кинетические аспекты электрохимической реакции .....**

4.1.	Гомогенная кинетика .....	91
4.1.1.	Определения .....	91
4.1.2.	Механизмы реакций; понятие переходного состояния .....	92
4.1.3.	Закон Аррениуса и постулат Хаммонда .....	93
4.2.	Скорость электрохимической реакции .....	94
4.2.1.	Определения .....	94
4.2.2.	Соглашение о знаке тока .....	95
4.2.3.	Закон скорости .....	96
4.3.	Теория электрохимической кинетики: закон Батлера – Фольмера .....	97
4.3.1.	Роль потенциала электрода в кинетике .....	97
4.3.2.	Модель Батлера–Фольмера .....	98
4.4.	Механизмы электрохимических реакций .....	101
4.4.1.	Существование химических реакций, связанных с электронным переносом .....	101
4.4.2.	Механизм «внешнесферного» электронного переноса .....	104
4.4.3.	Теоретическое обоснование переноса электрона: модель Маркуса .....	105
4.4.4.	Приближение, основанное на распределении энергетических уровней .....	109

### **Литература .....**

## Глава 5

### **Перенос вещества .....**

5.1.	Различные способы переноса .....	113
5.2.	Общее уравнение переноса Нернста–Планка .....	114
5.2.1.	Феноменологическое уравнение .....	114
5.2.2.	Общее уравнение Нернста – Планка .....	115
5.3.	Миграция .....	117
5.3.1.	Выражение для закона Ома .....	117
5.3.2.	Числа переноса .....	118
5.3.3.	Фоновый электролит .....	119

5.4.	Диффузия .....	120
5.4.1.	Установившийся режим.....	122
5.4.2.	Переходный режим.....	123
	<b>Литература</b> .....	125

## Глава 6

	<b>Стационарные кривые плотность тока — потенциал</b> .....	126
--	---	-----

6.1.	Роль переноса вещества в общей кинетике электрохимической реакции .....	126
6.1.1.	Качественный аспект .....	126
6.1.2.	Количественный аспект .....	128
6.1.3.	Системы обратимые, квазиобратимые и необратимые .....	130
6.2.	Обратимые системы .....	131
6.2.1.	Уравнение кривой $i(E)$ .....	131
6.2.2.	Свойства кривой $i(E)$ .....	133
6.3.	Системы без ограничений по массопереносу .....	135
6.3.1.	Уравнение кривой $i(E)$ .....	135
6.3.2.	Свойства кривой $i(E)$ .....	137
6.3.3.	Влияние кинетических параметров на форму кривой $i(E)$ .....	137
6.4.	Квазиобратимые и необратимые системы.....	139
6.4.1.	Уравнение поляризационной кривой.....	139
6.4.2.	Свойства поляризационной кривой .....	140
6.4.3.	Влияние кинетических параметров на форму кривой $i(E)$ .....	142
	<b>Литература</b> .....	143

## Часть II. Методы

### Глава 7

	<b>Аппаратура</b> .....	144
7.1.	Электроды .....	144
7.1.1.	Индикаторные электроды.....	145
7.1.2.	Электроды сравнения .....	148
7.2.	Роль потенциостата и трехэлектродной схемы .....	150
7.2.1.	Трехэлектродная ячейка.....	150
7.2.2.	Принципиальная схема потенциостата .....	151
7.3.	Различные измерительные схемы .....	152
7.3.1.	Измерения при фиксированном потенциале.....	152
7.3.2.	Измерения при задаваемых изменениях потенциала .....	153
7.3.3.	Измерения при заданном токе.....	153
	<b>Литература</b> .....	154

**Глава 8****Электрохимические методы анализа** ..... 155

## 8.1. Введение ..... 155

## 8.1.1. Количественные методы — макроэлектролиз ..... 155

## 8.1.2. Индикаторные методы — микроэлектролиз ..... 156

## 8.1.3. Получение результатов методом титрования ..... 157

## 8.2. Потенциометрия ..... 157

## 8.2.1. Последовательность потенциометрического титрования при нулевом токе (классическая потенциометрия) ..... 159

## 8.2.2. Потенциометрическое титрование с одним индикаторным электродом при малом постоянном токе ..... 160

## 8.2.3. Потенциометрическое титрование с двумя платиновыми электродами при малом задаваемом токе ..... 162

## 8.3. Амперометрия ..... 163

## 8.3.1. Амперометрическое титрование при постоянном потенциале с использованием одного индикаторного электрода ..... 163

## 8.3.2. Аналитические характеристики амперометрического титрования с одним индикаторным электродом ..... 165

## 8.3.3. Амперометрическое титрование с двумя индикаторными электродами (амперометрическое титрование до «мертвой точки») ..... 167

## 8.4. Кулонометрия ..... 170

## 8.4.1. Принцип ..... 170

## 8.4.2. Прямая кулонометрия при постоянном потенциале ..... 171

## 8.4.3. Прямая кулонометрия при постоянном токе ..... 175

## 8.4.4. Кулонометрическое титрование ..... 176

## 8.5. Электрогравиметрический анализ ..... 178

## 8.5.1. Определение условий электролиза ..... 178

## 8.5.2. Фиксирование потенциала с помощью дополнительной системы ..... 178

## 8.5.3. Характерные особенности метода ..... 181

**Литература** ..... 181**Глава 9****Стационарные методы** ..... 182

## 9.1. Вольтамперометрия в стационарном режиме на твердом электроде ..... 182

## 9.1.1. Вращающийся дисковый электрод ..... 183

## 9.1.2. Ультрамикроэлектроды ..... 185

## 9.2. Полярографические методы ..... 187

9.2.1.	Преимущества полярографического метода .....	187
9.2.2.	Полярография на непрерывно капающем ртутном электроде.....	188
9.2.3.	Импульсная полярография.....	195
9.2.4.	Другие полярографические методы .....	199
9.2.5.	Методы полярографии с накоплением .....	200
9.3.	Области применения и значение стационарных методов .....	201
9.3.1.	Анализ механизмов протекающих реакций .....	202
9.3.2.	Определение концентрации металлических катионов.....	204
<b>Литература .....</b>		<b>204</b>
<b>Глава 10</b>		
<b>Нестационарные методы.....</b>		<b>205</b>
10.1.	Еще раз о явлениях массопереноса.....	205
10.1.1.	Напоминание о потоке вещества.....	205
10.1.2.	Упрощение задачи; второй закон Фика .....	206
10.1.3.	Определение тока; решение электрохимической задачи ....	206
10.2.	Определение и описание принципов методов .....	208
10.2.1.	Линейная и циклическая вольтамперометрия .....	208
10.2.2.	Хроноамперометрия .....	210
10.3.	Общее уравнение переходных процессов в пространстве Лапласа .....	210
10.3.1.	Условие задачи .....	210
10.3.2.	Решение.....	210
10.4.	Хроноамперометрия и циклическая вольтамперометрия обратимых систем .....	212
10.4.1.	Хроноамперометрия: закон Котрелла.....	212
10.4.2.	Циклическая вольтамперометрия: выражение для тока и интерпретация характерных кривых.....	215
10.5.	Необратимые (ненернстовские) системы .....	218
10.5.1.	Хроноамперометрия .....	219
10.5.2.	Циклическая вольтамперометрия .....	219
10.6.	Иные методы исследования переходных процессов.....	220
10.6.1.	Хронопотенциометрия при постоянном токе.....	221
10.6.2.	Двухимпульсная хроноамперометрия.....	223
<b>Литература .....</b>		<b>224</b>

## Часть III. Прикладные аспекты

### Глава 11

<b>Батарей и аккумуляторы</b> .....	225
11.1. Батарей или электрохимические источники тока .....	226
11.1.1. Рассмотрение на примере элемента Даниэля .....	226
11.1.2. Другие коммерческие батареи .....	230
11.2. Перезаряжаемые электрохимические источники тока (аккумуляторы) .....	233
11.2.1. Определение .....	233
11.2.2. Условия перезаряжаемости батареи .....	233
11.2.3. Свинцовые аккумуляторы .....	235
11.2.4. Никель-кадмиевый аккумулятор .....	237
11.2.5. Другие типы аккумуляторов .....	238
11.3. Топливные элементы .....	238
<b>Литература</b> .....	240

### Глава 12

<b>Коррозия</b> .....	241
12.1. Введение .....	241
12.1.1. Природа и типы коррозии .....	241
12.1.2. Скорость электрохимической коррозии .....	243
12.1.3. Прогнозирование коррозии .....	243
12.2. Термодинамический аспект коррозии. Диаграммы Пурбэ .....	244
12.2.1. Построение диаграмм $E = f(\text{pH})$ .....	244
12.2.2. Построение диаграммы потенциал-рН для редокс-пар воды ...	245
12.2.3. Построение упрощенной диаграммы потенциал-рН для железа .....	247
12.2.4. Совместное использование диаграмм $E = f(\text{pH})$ железа и воды .....	250
12.2.5. Прикладные аспекты равномерной коррозии .....	251
12.3. Кинетика электрохимической коррозии .....	253
12.3.1. Отдельный электрод .....	253
12.3.2. Электрод, на котором протекают сопряженные реакции ...	255
12.4. Различные типы неравномерной или гальванической коррозии ...	256
12.4.1. Роль неоднородности в неравномерной коррозии .....	256
12.4.2. Гальваническая коррозия .....	257
12.4.3. Коррозия в условиях дифференциальной аэрации .....	258
12.5. Методы защиты от коррозии .....	260

12.5.1.	Нанесение на металл защитного покрытия (пассивный метод) .....	260
12.5.2.	Естественно защищенные от коррозии металлы .....	261
12.5.3.	Защита с использованием жертвенного (протекторного) анода.....	262
12.5.4.	Катодная защита задаваемым током (активная защита).....	263
12.5.5.	Анодная защита.....	263
12.5.6.	Использование ингибиторов коррозии .....	264
<b>Литература .....</b>		<b>264</b>
<b>Глава 13</b>		
<b>Основы органической электрохимии.....</b>		<b>265</b>
13.1.	Механизм процессов .....	265
13.1.1.	Определение сопутствующей химической реакции и важнейшие простые схемы реакций .....	265
13.1.2.	Нескольких простых случаев .....	266
13.1.3.	Решение задачи в безразмерных переменных .....	272
13.1.4.	Общий случай кинетики: диаграммы для разных областей (зонные диаграммы).....	276
13.2.	Важнейшие процессы органического электросинтеза .....	284
13.2.1.	Ион-радикалы.....	284
13.2.2.	Потенциалы окисления и восстановления соединений и их функциональных групп .....	287
13.2.3.	Основные окислительные реакции и образуемые продукты....	290
13.2.4.	Реакции восстановления.....	295
<b>Литература .....</b>		<b>301</b>
<b>Глава 14</b>		
<b>Неорганический электросинтез.....</b>		<b>302</b>
14.1.	Получение металлов.....	302
14.1.1.	Из водного раствора.....	302
14.1.2.	Сильно электроотрицательные элементы: получение из расплавленной соли или пирометаллургически .....	309
14.2.	Электролитическое рафинирование металлов, защита от коррозии.....	316
14.2.1.	Электролитическое рафинирование: электрометаллургический метод с растворимым анодом .....	316
14.2.2.	Пример защиты от коррозии: электролитическое никелирование.....	318
14.3.	Синтез неметаллических соединений.....	319

14.3.1. Производство хлора и соды .....	319
14.3.2. Гипохлорит, хлорат, перхлорат.....	325
14.3.3. Электролиз воды.....	328
14.3.4. Получение марганцевокислого (перманганата) калия .....	331
14.3.5. Электрохимический синтез фтора .....	331
<b>Литература .....</b>	<b>333</b>
<b>Глава 15</b>	
<b>Электрохимические сенсоры.....</b>	<b>334</b>
15.1. Потенциометрические сенсоры.....	334
15.1.1. Принцип работы селективного электрода .....	334
15.1.2. Типы электродов, наиболее употребительных при анализе ....	336
15.2. Амперометрические сенсоры .....	340
15.2.1. Электроды из угольной пасты .....	340
15.2.2. Электроды, модифицированные иономерами .....	341
15.2.3. Другие модифицированные электроды .....	342
15.3. Биосенсоры .....	343
15.3.1. Потенциометрические биосенсоры .....	343
15.3.2. Амперометрические сенсоры .....	343
<b>Литература .....</b>	<b>348</b>
<b>Приложения .....</b>	<b>349</b>
П.1. Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных пар в водных растворах при 25 °С.....	349
П.2. Произведения растворимости при 298 К некоторых твердых веществ .....	351
П.3. Константы кислотности некоторых кислотно-щелочных пар в растворе при 298 К.....	352
П.4. Константы устойчивости комплексных соединений при 298 К ....	353
П.5. Эквивалентные ионные молярные проводимости $\lambda_k^\circ$ (мСм · м <sup>2</sup> /моль) при бесконечном разведении водного раствора при 25 °С .....	354
П.6. Преобразование Лапласа .....	355
<b>Предметный указатель .....</b>	<b>357</b>