ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

«Студент»

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Издание второе,
переработанное и дополненное

Рекомендовано Государственным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология»

Москва
«Студент»
2013

Тверской государственный университет
аучная библиотека 00320981

Г54
Т33

УДК 544
ББК 24.57
Т11

Рецензенты:

д-р техн. наук, Засл. деятель науки и техники РФ и РТ, проф, *Р.А. Кайдриков* (зав. кафедрой технологии электрохимических производств Казанского национального исследовательского технологического университета (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»); д-р хим. наук, Засл. деятель науки и техники РФ, проф. *В.Н. Кудрявцев* (зав. кафедрой технологии электрохимических производств Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (РХТУ); д-р хим. наук, проф. *С.С. Кругликов*

Т11 **Теоретическая** электрохимия: учебник для образоват. учреждений высш. проф. образования / А.Л. Ротинян, К.И. Тихонов, И.А. Шошина, А.М. Тимонов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Студент, 2013. — 496 с.: ил.

ISBN 978-5-4363-0047-4

В учебнике изложены проблемы теоретической электрохимии применительно к водным, неводным, расплавленным, твердым и полимерным электролитам. Основное внимание уделено строению растворов электролитов, двойному электрическому слою, электрохимической термодинамике и кинетике электродных реакций, а также традиционным и современным методам электрохимических измерений. Особенностью изложения материала является связь теоретических проблем с решением практических задач прикладной электрохимии во всем ее многообразии, в том числе и наноэлектрохимии.

Для бакалавров, магистров и студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся по специальности «Технология электрохимических производств» и по направлению «Химическая технология», профиль «Технология электрохимических производств», а также аспирантов, научных и инженерно-технических работников электрохимической и смежных с ней отраслей промышленности.

УДК 544
ББК 24.57

ISBN 978-5-4363-0047-4 © ООО «ТИД «Студент», 2013

БИБЛИОТЕКА
Тверского
госуниверситета

Оглавление

Предисловие.....3

Предисловие ко второму изданию.....4

Основные обозначения.....5

Введение. Предмет электрохимии.....8

Глава 1. Электрохимические системы.....14
1.1. Определение электрохимической системы.....14
1.2. Прохождение электрического тока в электрохимической системе. Законы Фарадея.....17
1.3. Термодинамически обратимые и необратимые электрохимические системы.....23
1.4. Классификация термодинамически обратимых электрохимических систем.....24
1.5. Составляющие электрохимической системы.....31
1.6. Идеальные и реальные электрохимические системы.....36

Глава 2. Метод активности.....44
2.1. Общие сведения.....44
2.2. Формальный метод активности Льюиса.....44
2.3. Расчет коэффициента активности по Дебаю и Хюккелю.....54
2.4. Расчет коэффициента активности по Робинсону и Стоксу.....71
2.5. Эмпирические способы расчета коэффициентов активности.....75

Глава 3. Ионные равновесия.....79
3.1. Ионные равновесия в растворах электролитов.....79
3.2. Гидролиз и буферные свойства.....85
3.3. Равновесия в растворах комплексных соединений.....91
3.4. Ступенчатая диссоциация электролитов.....95
3.5. Ионные равновесия в растворах электролитов в присутствии твердой фазы.....97

Глава 4. Процессы переноса в электрохимических системах.....103
4.1. Электрическая проводимость.....103
4.1.1. Электронная проводимость.....105
4.1.2. Ионная проводимость.....110
4.1.3. Теории электрической проводимости растворов.....130
4.2. Диффузия в растворах электролитов.....148
4.3. Диффузионный, или жидкостный, потенциал.....156
4.4. Конвективный перенос в растворах.....160
4.5. Термодиффузия.....163

Глава 5. Напряжение электрохимических систем.....165
5.1. Причины возникновения напряжения в электрохимической системе...165
5.2. Равновесные потенциалы на границах раздела фаз.....169
5.3. Уравнения равновесного электродного потенциала.....174
5.4. Влияние температуры на электродный потенциал.....186
5.5. Выбор относительной шкалы потенциалов.....187
5.6. Электроды сравнения.....191
5.7. Правило Лютера.....201

5.8. Термодинамическое равновесие с растворителем 202
5.9. Расчет напряжения электрохимических систем с помощью потенциалов в относительной шкале 211
5.9.1. Напряжение электрохимических систем с химической реакцией 211
5.9.2. Напряжение электрохимических систем без химической реакции 216
5.10. Методы устранения диффузионного потенциала 221
5.11. Термодинамика электрохимических систем 226
5.12. Ионоселективные электроды 236
5.12.1. Уравнение мембранного потенциала 236
5.12.2. Электроды с твердыми ионитовыми мембранами 240
5.12.3. Электроды с жидкими ионитовыми мембранами 247
5.12.4. Измерение напряжения электрохимических систем с ионоселективными электродами 250

Глава 6. Двойной электрический слой 253
6.1. Общие сведения 253
6.2. Явления адсорбции при образовании двойного электрического слоя 255
6.3. Электрокапиллярные явления на ртути и твердых металлах 256
6.4. Емкость двойного электрического слоя 261
6.4.1. Влияние специфической адсорбции молекул и ионов на поверхностное натяжение и емкость двойного электрического слоя 264
6.4.2. Заряжение емкости двойного электрического слоя 268
6.5. Теории строения двойного электрического слоя 273
6.6. Двойной слой на твердых электродах 282
6.7. Двойной слой на электродах в расплавленных и твердых электролитах 286

Глава 7. Кинетика электродных процессов 289
7.1. Общие сведения 289
7.2. Поляризационные кривые 291
7.3. Диффузионная кинетика 294
7.3.1. Перенапряжение диффузии 294
7.3.2. Перенапряжение диффузии с учетом миграции 299
7.3.3. Уравнения поляризационных кривых при замедленной стадии диффузии 302
7.3.4. Перенапряжение диффузии с учетом конвективного потока жидкости 304
7.3.5. Нестационарная диффузия 306
7.3.6. Окислительно-восстановительные реакции 308

Глава 8. Перенапряжение электрохимической стадии (замедленный разряд) 313
8.1. Скорость реакции при замедленном переносе электронов 313
8.2. Стадийные электродные реакции 317
8.3. Уравнение поляризационной кривой 319
8.4. Влияние ψ'-потенциала на скорость реакции разряда — ионизации 326
8.5. Наложение перенапряжения диффузии и замедленного переноса электронов (смешанная кинетика) 331

8.6. Стандартная константа скорости реакции переноса электрона и стандартная плотность тока обмена 334
8.7. Способы определения коэффициентов переноса из поляризационных кривых 335
8.8. Электрохимические реакции, включающие быстрые химические стадии 339
8.9. Определение порядков электрохимических реакций 344
8.10. Безбарьерные и безактивационные электрохимические реакции 346

Глава 9. Перенапряжение химической реакции 349
9.1. Перенапряжение, обусловленное предшествующей гомогенной химической реакцией в катодном и последующей химической реакцией в анодном процессах 349
9.2. Общий случай электрохимической реакции с замедленной гомогенной химической стадией 354
9.3. Перенапряжение, обусловленное гетерогенными химическими стадиями 358
9.4. Зависимость плотности тока от концентрации и порядок химической реакции 360

Глава 10. Примеры различных механизмов электрохимических реакций 362
10.1. Реакция выделения водорода 362
10.1.1. Замедленный разряд ионов гидроксония из кислых растворов 364
10.1.2. Замедленный разряд молекул воды 366
10.1.3. Замедленная электрохимическая десорбция 370
10.1.4. Замедленная рекомбинация 371

Глава 11. Кинетика реакций электрохимического выделения металлов 373
11.1. Общие сведения 373
11.2. Кинетика реакций выделения металлов на жидких катодах 374
11.3. Кинетика реакций при электроосаждении металлов на твердых электродах 379
11.4. Влияние поверхностно-активных веществ на рост кристаллов 389
11.5. Влияние природы металла и состава раствора на кинетические параметры 392
11.6. Электроосаждение металлов из расплавов 395
11.7. Электрохимическое восстановление оксидов 397

Глава 12. Анодное растворение и пассивность металлов 402
12.1. Анодное растворение металлов 402
12.2. Пассивность металлов 407
12.2.1. Теория пассивности 407
12.2.2. Кинетика процесса пассивирования 411

Глава 13. Короткозамкнутые электрохимические системы 416
13.1. Общие положения 416
13.2. Электрохимическая коррозия 418
13.2.1. Скорость коррозии металла и коррозионный потенциал 423
13.2.2. Растворение металлов под током в коррозионно-активных средах 429
13.2.3. Коррозия технических металлов 433
13.2.4. Способы снижения скорости коррозионного процесса 437

13.3. Контактное вытеснение металлов (цементация) 439
13.3.1. Общие положения 439
13.3.2. Кинетика процесса цементации 444
13.3.3. Конечный период цементации 450

Глава 14. Параллельные электрохимические реакции 451
14.1. Условия протекания параллельных реакций 451
14.2. Распределение плотности тока между параллельными реакциями 457

Глава 15. Основы методов исследования электрохимических реакций 467
15.1. Общие требования к методам исследования 467
15.2. Электроды, применяемые в кинетических исследованиях 470
15.3. Измерение потенциалов под током 473
15.4. Методы исследования электрохимических реакций 475

Список литературы 485

Предметный указатель 488

Учебное издание

Ротинян Александр Леонович
Тихонов Константин Иванович
Шошина Ирина Алексеевна
Тимонов Александр Михайлович

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Компьютерная верстка: *В.И. Щербак*

Изд. № 064. Подп. в печать 08.10.12. Формат 60×88 1/16. Бум. офсетная. Гарнитура «Ньютон». Печать офсетная. Объем 30,38 усл.печ.л. 30,88 усл. кр.-отт. Тираж 1000 экз. Заказ № 7015.

ООО «ТИД «Студент»,
109004, г. Москва, ул. Земляной Вал, д. 64, стр. 2, офис 717(31)
Тел.: (495)915-08-96, 649-93-71
E-mail: sales_student@mail.ru

Отпечатано в ОАО «Первая Образцовая типография»,
филиал «Дом печати — ВЯТКА» в полном соответствии
с качеством предоставленных материалов
610033, г. Киров, ул. Московская, 122
Факс: (8332) 53-53-80, 62-10-36
http://www.gipp.kirov.ru; e-mail: order@gipp.kirov.ru

ISBN 978-5-4363-0047-4