

В.П. Степанов

ОСНОВНЫЕ  
ВОПРОСЫ  
ЭЛЕКТРОХИМИИ  
РАСПЛАВЛЕННЫХ  
СОЛЕЙ

УДК 541.13  
ББК 24.57я73  
С79

Ответственный редактор  
доктор химических наук **Ю.П. Зайков**

Рецензент  
доктор химических наук **В.Н. Некрасов**

С 79 Степанов В.П.  
**Основные вопросы электрохимии расплавленных солей.**  
Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. – 292 с.  
ISBN 978-5-7691-2304-7

Включены основные вопросы электрохимии расплавленных солей, касающиеся равновесных и неравновесных свойств электролитов, термодинамики электродных равновесий, природы скачков потенциалов и электродвижущих сил, строения двойного электрического слоя, а также кинетики электродных процессов.

Рекомендуется научным сотрудникам и инженерам, а также студентам старших курсов и аспирантам в качестве учебного пособия.

УДК 541.13  
ББК 24.57я73

# ОГЛАВЛЕНИЕ

---

<b>Введение</b> .....	3
<b>Глава 1. Природа расплавленных электролитов</b> .....	9
1.1. Плавление ионных солей .....	14
1.2. Диаграммы состояния расплавленных солей .....	20
1.3. Доказательства диссоциации соединений .....	25
1.3.1. Теория электролитической диссоциации .....	28
1.3.2. Закон действующих масс и электролитическая диссоциация .....	29
1.3.3. Недостатки теории Аррениуса .....	30
1.3.4. Взаимодействие ионов с растворителем .....	32
<b>Глава 2. Термодинамические свойства расплавленных солей</b> .....	34
2.1. Плотность расплавленных солей .....	44
2.1.1. Мольный объем солевых смесей .....	51
2.2. Сжимаемость солевых расплавов .....	56
2.3. Теплосодержание и теплоемкость расплавов солей .....	62
2.4. Коэффициент активности как мера отклонения поведения смесей от идеальности .....	65
2.5. Ион-ионное взаимодействие в электролитах .....	72
2.5.1. Расчет $a_{\pm}$ и $f_{\pm}$ по теории Дебая–Гюккеля .....	77
<b>Глава 3. Межфазные явления и двойной электрический слой</b> .....	84
3.1. Поверхностное натяжение расплавленных солей .....	88
3.1.1. Закономерности изменения поверхностного натяжения расплавов .....	90
3.1.2. Смачивание расплавленными солями .....	92
3.2. Двойной электрический слой .....	97
3.2.1. Основные теории двойного электрического слоя .....	97
3.2.2. Методы изучения двойного электрического слоя .....	110
<b>Глава 4. Процессы переноса в расплавленных электролитах</b> .....	134
4.1. Миграция компонентов электролита .....	135
4.1.1. Электропроводность электролитов .....	136
4.1.2. Измерение электропроводности .....	139

4.1.3. Влияние межчастичного взаимодействия на миграцию ионов	142
4.1.4. Числа переноса	146
4.2. Диффузия в электролитах	149
4.2.1. Вывод уравнений молекулярной диффузии	150
4.2.2. Особенности диффузии заряженных частиц	152
4.3. Массоперенос в движущейся жидкости	155
4.4. Термодиффузия	159
<b>Глава 5. Скачки потенциалов на фазовых границах и электрохимическая термодинамика</b>	160
5.1. Электрохимический и электрический потенциалы	161
5.2. Электродные равновесия	167
5.3. Электродный потенциал и окислительно-восстановительная полуреакция, типы электродов	169
5.4. Стандартный электродный потенциал	176
5.5. Равновесные окислительно-восстановительные (редокс-) потенциалы	181
5.6. Электронные равновесия на электроде	183
5.7. Равновесие в электрохимической цепи	186
5.8. Типы электрохимических цепей	191
<b>Глава 6. Кинетика электродных процессов</b>	205
6.1. Диффузионная кинетика	206
6.1.1. Основные уравнения электрохимической кинетики	208
6.1.2. Концентрационная поляризация в условия стационарной диффузии	209
6.1.3. Концентрационная поляризация при сплавообразовании	214
6.1.4. Диффузионная кинетика в отсутствие фонового электролита	217
6.1.5. Диффузионная кинетика и перемешивание	218
6.1.6. Нестационарная диффузия к плоскому электроду	223
6.1.7. Нестационарная диффузия к сферическому электроду, полярография	226
6.1.8. Нестационарная диффузия в условиях переменного электродного потенциала	237
6.2. Электрохимическая поляризация	241
6.2.1. Теория замедленного разряда	242
6.2.2. Влияние структуры двойного электрического слоя на скорость переноса заряда	251
6.2.3. Импеданс реакции разряда-ионизации	255
6.3. Смешанная кинетика	259
6.4. Роль химической реакции в электродном процессе	263
6.4.1. Импеданс процесса с медленной химической стадией	268

6.5. Фазовое перенапряжение .....	271
6.6. Структура электролитических осадков .....	274
<b>Глава 7. Пассивация и коррозия металлов .....</b>	<b>277</b>
7.1. Сопряженные электродные реакции и стационарный потенциал	278
7.2. Коррозия металла с примесью .....	286
<b>Список литературы .....</b>	<b>288</b>