

Краткий словарь основных понятий, терминов, определений, используемых в курсе физической химии

Электрохимия

А	
Аккумулятор	Обратимый гальванический элемент, предназначенный для многократного получения электрической энергии путем чередования циклов разряда и последующего заряда от внешнего источника электрического тока. В процессе заряда на электродах протекают электрохимические реакции, приводящие к регенерации активных веществ, которые затем самопроизвольно реагируют в процессе разряда.
Ампер	Единица силы электрического тока в системе СИ, равная силе неизменяющегося тока, который при прохождении по двум параллельным прямолинейным проводникам бесконечной длины и ничтожно малой площади кругового поперечного сечения, расположенным в вакууме на расстоянии 1 м друг от друга, вызвал бы на каждом участке проводника длиной 1 м силу взаимодействия, равную $2 \cdot 10^{-7}$ Н. Назван по имени французского физика А. Ампера (1775-1836). На практике используют международный ампер – это сила тока, при прохождении которого через стандартный раствор нитрата серебра на катоде осаждается 1,11800 г серебра в секунду.
Амперометрическое титрование	Одна из разновидностей электрохимических методов количественного анализа, в котором конечную точку титрования находят по зависимости предельного диффузионного тока, соответствующего данному электрохимически активному веществу-деполяризатору, от объема прибавленного титранта. Деполяризатором может быть определяемый компонент, титрант или оба этих вещества, поэтому кривая титрования всегда имеет две или более ветви, пересекающиеся в точке эквивалентности. Амперометрическое титрование – точный высокочувствительный метод (минимальная определяемая концентрация 10^{-5} - 10^{-6} моль/л) с высокой селективностью, позволяющий работать в мутных и окрашенных средах и проводить последовательное определение нескольких компонентов в их смесях, а также использовать неводные растворы.
Амфолит	Амфотерный электролит, способный в зависимости от условий проявлять как свойства кислоты, так и свойства основания.
Анион	Отрицательно заряженный ион.
Анод	Положительный электрод электрической ячейки, на котором при пропускании через цепь тока от внешнего источника идет суммарный положительный ток и преобладает реакция электроокисления. При этом положительный знак приписывают потоку электронов от реагирующих частиц на электрод.
Анолит	Электролит, заполняющий анодное пространство в электролитической ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами.

Атмосфера ионная	<p>Одно из важнейших понятий электростатической теории сильных электролитов. Под реальной ионной атмосферой подразумевают электрическое поле вокруг каждого данного «центрального» иона, создаваемое вследствие среднестатистического по времени распределения зарядов окружающих ионов под влиянием их электростатического взаимодействия и теплового движения. При отсутствии внешнего электрического поля ионная атмосфера имеет сферическую симметрию, причем плотность заряда и потенциал в различных точках изменяются в соответствии с уравнением Пуассона и законом распределения Больцмана. Согласно теории сильных электролитов электрическое взаимодействие какого-либо центрального иона с его ионной атмосферой эквивалентно его взаимодействию с электрически заряженной сферой, в центре которой расположен данный ион. Сфера имеет заряд, равный заряду ионной атмосферы и радиус (см):</p> $r_A = 1,988 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{\varepsilon T}{I}}$ <p>где ε - диэлектрическая проницаемость растворителя, I – ионная сила раствора, T - температура. Электрически заряженную сферу, имеющую радиус r_A и заряд, равный по величине и обратный по знаку заряду центрального иона, часто называют условной ионной атмосферой.</p>
Б	
Биоэлектрохимия	Раздел физической химии, изучающий электрохимические закономерности, лежащие в основе биологических процессов, главным образом – механизмы разделения и взаимодействия зарядов на клеточных мембранах.
Биоэнергетика	Раздел биохимии, в котором изучаются превращение и использование энергии в живых организмах.
В	
Валентный тип электролита	Обобщенное наименование группы электролитов, катионы и анионы которого имеют определенные числа элементарных зарядов, электролиты, состоящие из двух сортов ионов, обозначаются: 1-1, 2-1, 2-2, 3-1 и т.д. Первые цифры указывают электрохимическую степень окисления катиона, вторые – аниона.
Вальдена правило	Приближенное эмпирическое правило: при постоянной температуре произведение предельной ионной электрической проводимости какого-либо иона на вязкость растворителя есть величина постоянная, не зависящая от природы растворителя, но зависящая от природы иона. Это же правило на ограниченном экспериментальном материале было установлено Л.В. Писсаржевским ранее П.И. Вальдена. Поэтому в современной литературе оно часто называется правилом Вальдена-Писсаржевского.

Вестона элемент	Гальванический элемент, в котором положительный электрод – ртутносульфатный, а отрицательный – амальгамно–кадмиевый. Электролитом служит насыщенный раствор сульфата кадмия. Используется в лабораторной практике в качестве эталона электродвижущей силы.
Водородная шкала электродных потенциалов	Используемая в настоящее время условная шкала электродных потенциалов, согласно которой потенциал какого-либо электрода рассматривается равным (по абсолютной величине) электродвижущей силе гальванического элемента, состоящего из данного электрода и из стандартного водородного электрода в растворе кислоты. Знак электродного потенциала соответствует знаку полюса данного электрода в названном гальваническом элементе. Стандартный потенциал водородного электрода в растворе кислоты (с активностью ионов H^+ , равной единице, и с давлением водорода 1 атм) условно принимается равным нулю.
Вольт	В системе СИ – единица электрического напряжения, потенциала, разности электрических потенциалов и ЭДС, равная разности потенциалов, необходимой для прохождения тока в 1А через проводник с сопротивлением 1Ом. Названа в честь А. Вольта.
Вольта закон	Закон, устанавливающий, что включение между двумя металлическими проводниками третьего проводника не изменяет разности потенциалов на концах цепи.
Вольта-потенциал	Разность внешних потенциалов металла и электролитов, находящихся в контакте. См. также Потенциала скачки межфазные.
Вольтамперометрия	Электрохимический метод количественного и качественного анализа и исследования веществ, основанный на определении зависимости между силой тока в цепи электролитической ячейки и напряжением поляризации при электролизе раствора или расплава изучаемого вещества.
Вторичные электрохимические реакции	См. Реакции электрохимические
Вторичный гальванический элемент	См. Аккумулятор.
Г	
Гальвани-потенциал	Разность межфазных потенциалов электролита и металла, находящихся в состоянии равновесия. См. также Потенциала скачки межфазные.
Гальванические явления	Термин, применяемый для обозначения явлений возникновения скачков электродных потенциалов на границе двух находящихся в контакте фаз, одна из которых является электронным проводником (наиболее часто - металлом), а другая – электролитом.

Гальванические элементы	Химические источники тока, состоящие из нескольких находящихся в контакте и последовательно соединенных фаз, из которых не менее двух должны быть электронными проводниками (электродами), а остальные – электролитами. Простейший гальванический элемент состоит из двух металлических пластин, погруженных в раствор электролита. Гальванические элементы бывают одноразового использования (см. Первичные элементы), многократного действия (см. Аккумуляторы) и с непрерывной подачей реагентов (см. Топливные элементы).
Гельмгольца уравнение для гальванического элемента	Термодинамическое уравнение, связывающее ЭДС (E) гальванического элемента с ее температурным коэффициентом (при $V=\text{const}$) и изменением внутренней энергии ΔU в ходе реакции, протекающей в гальваническом элементе: $nFE = -\Delta U + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$ где n – число электронов, участвующих в реакции, F – число Фарадея, T – температура.
Гельмгольца элементы	Термин, иногда применяемый для обозначения концентрационных элементов без переноса.
Гендерсона уравнение	См. Диффузионный потенциал
Гиббса-Гельмгольца уравнения	Обобщенное название уравнений Гиббса и уравнений Гельмгольца.
Гиббса уравнение для гальванического элемента	Наиболее строгое термодинамическое уравнение, выражающее взаимосвязь ЭДС гальванического элемента (или электродного потенциала) E с термодинамическими характеристиками самопроизвольной химической реакции в гальваническом элементе (в случае потенциала речь идет об электродной полуреакции): $nFE = -\Delta G = -\Delta H + T\Delta S = -\Delta H + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ где $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ – изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в реакции при $P, T = \text{const}$, P – давление, T – температура, n – число электронов, участвующих в реакции, F – число Фарадея.
Д	
Двойной электрический слой (ДЭС)	Тонкий слой, образующийся на границе двух фаз из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака. Пространственное разделение зарядов всегда сопровождается возникновением электрической разности потенциалов. На границе «металл-раствор электролита», где строение ДЭС изучено наиболее детально, возникает ДЭС, образованный зарядами электрода и адсорбированными на нем ионами и молекулами органических веществ. Строение ДЭС зависит от экспериментальных условий и теоретически может быть описано с помощью моделей различной степени сложности. В простейшем случае положительный заряд ДЭС равномерно распределен по плоской поверхности и удален на расстояние, сравнимое с размерами ионов и молекул, от другой аналогичной плоскости, где равномерно распределен отрицательный заряд. Такой ДЭС подобен плоскому конденсатору и называется слоем

	<p>Гельмгольца. В силу теплового движения ионов заряды одной из «обкладок» ДЭС, находящейся в жидкой фазе, «размазаны» и распределены в приповерхностном слое электролита подобно распределению ионов в ионной атмосфере. Такая модель, описывающая ДЭС с учетом теплового движения ионов, называется диффузным слоем или слоем Гуи-Чепмена. Наиболее совершенная модель ДЭС (модель Штерна) дополнительно учитывает хемосорбцию ионов. Согласно этой модели, ДЭС содержит плотную часть (слой Гельмгольца), состоящую из двух плоских «обкладок», и размытую часть в растворе (диффузный слой), подобную ионной атмосфере.</p>
Диэлектрическая проницаемость	<p>Величина, показывающая во сколько раз уменьшается сила электростатического взаимодействия двух зарядов при переносе их из вакуума в изотропный диэлектрик с сохранением одинакового расстояния между зарядами.</p>
Дебая-Хюккеля теория	<p>Электростатическая теория растворов сильных электролитов, в которой все особенности свойств сильных электролитов рассматриваются как результат электростатического взаимодействия ионов с их ионными атмосферами. На основе этой модели получены уравнения, позволяющие рассчитывать коэффициенты активности электролитов и отдельных типов ионов в сильно разбавленных растворах.</p>
Диффузионный потенциал	<p>Разность электрических потенциалов, возникающая в месте контакта двух растворов электролитов разного количественного и (или) качественного состава. Обусловлен различной подвижностью диффундирующих ионов. Различают нестационарный и стационарный диффузионный потенциал. Нестационарный потенциал наблюдается в начальные моменты контакта двух растворов, он быстро изменяется во времени и трудно поддается расчету. Стационарный диффузионный потенциал устанавливается после достижения стабильного скачка потенциала, не изменяющегося во времени (стационарное состояние). Наличие диффузионного потенциала создает неопределенность при измерении электродных потенциалов с помощью электродов сравнения. Значение диффузионного потенциала можно существенно снизить, создав между контактирующими растворами солевой мостик из концентрированного раствора электролита, анионы и катионы которого обладают близкими подвижностями.</p>
Диффузионный слой	<p>Приэлектродный слой электролита, в котором при прохождении электрического тока концентрации веществ отличаются от их величин в объеме раствора.</p>
Диффузионный ток	<p>Электрический ток, протекающий в электролитической ячейке, величина которого определяется скоростью диффузии вещества (ингредиента электродной реакции) в диффузионном слое.</p>
Диффузный слой	<p>См. Двойной электрический слой. Внимание: термин «диффузный слой» не смешивать с термином «диффузионный слой»!</p>
<h3>3</h3>	
Заряд электрода	<p>Заряд электрода электрохимической ячейки, отнесенный к единице площади границы раздела «металл-электролит».</p>

Заряд электрода полный (термодинамический)	Определяется как количество электричества, которое необходимо подвести к границе раздела в условиях термодинамического равновесия, чтобы ее площадь увеличилась на единицу при постоянстве температуры, давления, электродных и химических потенциалов.
Заряд электрода свободный	Плотность физического заряда на каждой из обкладок двойного электрического слоя. В отсутствие специфической адсорбции компонентов окислительно-восстановительной системы свободный и полный заряды электрода совпадают по величине.
Зарядовое число иона	Число элементарных зарядов, составляющих электрический заряд отдельного иона. Зарядовое число часто называют электрохимической валентностью иона.
И	
Индифферентный (фоновый) электролит	Вспомогательный хорошо растворимый электролит, который вводится в раствор в качестве переносчика электрического тока при изучении кинетики и механизма какой-либо электрохимической реакции, а также для создания высокой величины ионной силы раствора при изучении электродных потенциалов и ионных равновесий в растворах.
Ионика	Раздел физической химии и электрохимии, включающий термодинамику равновесий и кинетику процессов в электролитных системах.
Иониты	Вещества, способные к ионному обмену при контакте с растворами электролитов. Большинство ионитов – твердые, нерастворимые, ограниченно набухающие вещества. Состоят из каркаса (матрицы), несущего положительный или отрицательный заряд, и подвижных противоионов, которые компенсируют своими зарядами заряд каркаса и стехиометрически обмениваются на ионы из раствора электролита. По знаку заряда обменивающихся ионов иониты делят на катиониты, аниониты и амфолиты.
Ионная сила раствора	Формальная мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе электролита. Численно равна полусумме произведений молярных концентраций ионов на квадрат их зарядовых чисел. Встречается в уравнениях, получаемых по теории Дебая-Хюккеля для коэффициентов активности и в уравнениях, выводимых с использованием последних.
Ионной силы правило	Эмпирическое правило, используемое для описания разбавленных растворов сильных электролитов: при данной ионной силе средние ионные коэффициенты активности электролитов одинакового валентного типа имеют одно и то же значение (при постоянной температуре, в одном и том же растворителе). Предложено Льюисом и Рендаллом в 20-х годах XX века, позже нашло теоретическое подтверждение в теории Дебая-Хюккеля.
Ионометрия	Раздел электрохимии, изучающий взаимосвязь электродных потенциалов с концентрацией ионов в растворах и расплавах электролитов.
К	
Катион	Положительно заряженный ион

Катод	Отрицательный электрод электрохимической ячейки, на котором при пропускании через цепь тока от внешнего источника идет суммарный отрицательный ток и преобладает реакция электровосстановления, то есть отрицательные заряды (электроны) перемещаются от электронного проводника к молекулам или ионам электролита.
Катодит	Электролит, заполняющий катодное пространство в электролитической ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами.
Кинетика электрохимическая	Раздел химической кинетики, изучающий зависимости скоростей электрохимических электродных реакций от электродных потенциалов и других экспериментальных условий.
Кирхгофа законы	Два основных закона для электрических цепей: 1. Алгебраическая сумма сил токов в любом узле разветвленной цепи равна нулю. 2. Сумма ЭДС в любом замкнутом контуре электрической цепи равна сумме падений электрических напряжений на всех сопротивлениях этой цепи.
Кондуктометрическое титрование	Титрование, в котором точка эквивалентности определяется по излому на кривой «электрическая проводимость раствора – объем добавленного титранта». Проводится в кондуктометрических ячейках с использованием постоянного или переменного тока. Применяется для определения содержания вещества в растворе вместо обычного титрования в тех случаях, когда затруднено использование индикаторов (мутные или окрашенные среды).
Кондуктометрия	Разновидность физико-химического анализа, основанная на измерении электропроводности электролитов. Нижняя граница концентрации определяемых этим методом веществ составляет 10^{-4} моль/л, погрешность определения – 0,1 – 2%.
Контактная разность потенциалов	Разность потенциалов, возникающая между находящимися в электрическом контакте проводниками в условиях термодинамического равновесия. Обусловлена образованием двойного электрического слоя на границе раздела фаз вследствие неодинаковой работы выхода электронов в этих материалах.
Концентрационный гальванический элемент	Гальванический элемент, состоящий из двух электродов либо из двух ячеек одинаковой химической природы, электрохимические реакции которых отличаются лишь направлением. ЭДС и электрическая энергия в таких устройствах создаются за счет различия активностей какого-либо вещества (обычно – только одного) в двух частях элемента. Этим веществом может быть какой-либо электролит, газ либо металл в амальгаме или в сплаве. Различают несколько разновидностей этих элементов: электролитные, газовые, амальгамные.
Концентрационный гальванический элемент амальгамный (без переноса)	Состоит из двух почти одинаковых амальгамных электродов, отличающихся лишь активностью одного и того же металла в амальгаме (в растворе этого металла в ртути). Электроды имеют один и тот же общий раствор электролита. В таком элементе отсутствуют жидкостные контакты между растворами электролитов (элемент без переноса). ЭДС элемента определяется соотношением активностей потенциалопределяющего металла в амальгамах.
Концентрационный гальванический элемент	Состоит из двух газовых электродов одинаковой химической природы, контактирующих с одним общим электролитом. В

газовый	<p>таком элементе отсутствуют жидкостные контакты и его ЭДС определяется соотношением фугитивностей (в случае идеального газа – давлений) газа в левом и правом электродах.</p>
Концентрационный гальванический элемент электролитный с переносом	<p>Разновидность концентрационного элемента, состоящего из двух одинаковых электронных проводников, погруженных в растворы электролита одинаковой химической природы, но отличающиеся концентрацией и находящиеся в непосредственном контакте. Перенос ионов из одного раствора в другой происходит через границу раздела. Схематическая запись элемента (пример):</p> $\text{Cu} \text{CuSO}_4(\text{раствор, активность } a_1) \text{CuSO}_4(\text{раствор, активность } a_2) \text{Cu}$ <p>ЭДС такого элемента определяется соотношением:</p> $E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} + \varphi_{\text{дифф}}$ <p>где a_2 и a_1 – активности потенциалопределяющих ионов в растворах (в данном случае это ионы Cu^{2+}), $\varphi_{\text{дифф}}$ – диффузионный потенциал на границе раздела электролитов, n – число электронов, участвующих в электродной реакции, F – число Фарадея.</p>
Кулон	<p>Единица количества электричества (электрического заряда) в системе СИ, равная количеству электричества, протекающего через поперечное сечение проводника за 1 сек при силе постоянного тока 1 А. Название дано в честь французского физика Ш.А.Кулона.</p>
Кулона закон	<p>Один из основных законов электростатики, выражающий зависимость силы взаимодействия F двух неподвижных точечных зарядов (q_1 и q_2) от расстояния r между ними. В системе СИ выражается уравнением:</p> $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2}$ <p>где ϵ_0 – электрическая постоянная (зависит от системы единиц), ϵ – диэлектрическая проницаемость среды. Закон установлен Ш.А. Кулоном в 1785 году.</p>
Кулонометрия	<p>Электрохимический метод исследования и анализа, основанный на измерении количества электричества, прошедшего через электролизер при электрохимическом окислении или восстановлении вещества.</p>
М	
Межфазовая концентрация	<p>Концентрация какого-либо вещества на границе жидкостной «обкладки» двойного электрического слоя со стороны раствора. При отсутствии двойного слоя – это концентрация на границе раздела фаз.</p>
Мембранный потенциал	<p>Разность электрических потенциалов между растворами электролитов, разделенными мембраной, проницаемой для ионов. Мембранный потенциал складывается из равновесных межфазных скачков потенциала по обе стороны мембраны на границе с растворами и диффузионного потенциала внутри мембраны, обусловленного различной подвижностью ионов в</p>

	ней. Материал мембраны можно подобрать таким образом, чтобы мембранный потенциал зависел от активности только одного вида ионов. Такие мембраны применяются в ионселективных электродах и используются в потенциометрии.
Мембраны ионитовые	Пленки или пластины из ионитов, главным образом из ионообменных смол. Проявляют в растворах электролитов высокую электропроводность и ионную селективность к переносу катионов или анионов.
Миграция ионов	Движение ионов в растворах и расплавах электролитов под действием приложенного внешнего электрического поля. Различают два механизма движения ионов. Согласно механизму Аррениуса миграция ионов подобна движению электрически заряженных шариков в вязкой среде. По механизму Гротгуса миграция ионов представляет собой совокупность чередующихся процессов разложения молекул, образования ионов и перескоков их к соседним молекулам растворителя (эстафетный механизм переноса заряда). Таким механизмом объясняется, например, аномально высокая электрическая проводимость ионов водорода и гидроксила в водных растворах. Миграция ионов по механизму Гротгуса наблюдается у кислот и оснований Бренстеда.
Н	
Независимого движения ионов закон	Закон, установленный К.Кольраушем: эквивалентная электрическая проводимость электролита в предельно (бесконечно) разбавленном растворе равна сумме эквивалентных электрических проводимостей ионов, на которые он диссоциирует. Величина последних зависит от природы растворителя и ионов, а также от температуры, но не зависит от того, в растворе какого электролита присутствует данный вид ионов.
Нернста уравнения	<p>Уравнения, выражающие зависимость ЭДС гальванических элементов или потенциалов отдельных электродов от активностей веществ и ионов, участвующих в электродных реакциях. В обобщенной форме уравнение Нернста имеет вид</p> $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a_i^{v_i}}{\prod_j a_j^{v_j}}$ <p>где E – ЭДС гальванического элемента или потенциал электрода в данных условиях, т.е. при активностях продуктов (a_i) и исходных веществ (a_j) в самопроизвольной реакции, протекающей в гальваническом элементе, или в электродной полуреакции восстановления;</p> <p>E^0 – ЭДС гальванического элемента или потенциал электрода в стандартных условиях (при единичных значениях активностей, названных выше); R – универсальная газовая постоянная; T – температура; F – число Фарадея; n – число электронов, обеспечивающее баланс полуреакций в уравнении самопроизвольной реакции (для случая ЭДС) или число электронов в электродной полуреакции восстановления (для потенциала).</p> <p>В частном случае для потенциала электродов первого рода, обратимых относительно катиона (реакция $M^{n+} + n\bar{e} = M^0$),</p>

	<p>когда металл М представляет собой чистое вещество (активность M^0 равна единице), уравнение Нернста имеет вид</p> $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a$ <p>где a – активность катионов M^{n+} в жидком растворе. Для растворов с малыми концентрациями ионов вместо активностей ионов можно подставлять их молярные концентрации.</p>
О	
Окислительно-восстановительный потенциал	См. Потенциал окислительно-восстановительный.
Ома закон	<p>Закон, связывающий силу тока I с напряжением U и с сопротивлением проводника R. Для электрохимических ячеек выражается соотношением</p> $I = \frac{U - E_p}{R}$ <p>где U – напряжение, подаваемое на полюсы электрохимических ячеек, E_p – напряжение разложения – наименьшая разность потенциалов, которую нужно приложить к электродам для проведения электролиза.</p>
Онзагера уравнение	<p>Одно из основных уравнений теории сильных электролитов, устанавливающее связь эквивалентной электрической проводимости раствора электролита λ с его концентрацией c и со свойствами растворителя: $\lambda = \lambda^0 - (A\lambda^0 + B)\sqrt{c}$, где λ^0 – эквивалентная электрическая проводимость электролита при бесконечном разведении. Коэффициенты A и B учитывают релаксационный и электрофоретический тормозящие эффекты и зависят от температуры, вязкости и диэлектрической проницаемости растворителя. Уравнение получено Л. Онзагером на основе статистической теории сильных электролитов и хорошо работает в области небольших концентраций (до 10^{-3} моль/л).</p>
Оствальда закон разведения	<p>Частное выражение закона действующих масс для процесса электролитической диссоциации, устанавливающее взаимосвязь между константой диссоциации K_c, степенью диссоциации α и концентрацией раствора электролита c. Для бинарного (диссоциирующего на два иона) слабого электролита его можно выразить формулой</p> $K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$
П	
Первичный гальванический элемент	<p>Гальванический элемент одноразового использования, применяемый для получения электрической энергии за счет самопроизвольно протекающих реакций вплоть до полного израсходования активных веществ, после этого становится неработоспособным. Протекание побочных реакций саморазряда ограничивает длительность хранения подобных устройств.</p>

Перенапряжение	См. Поляризация электродная.
Плотность тока	<p>Отношение силы тока I к площади поверхности S, перпендикулярной направлению тока:</p> $i_s = \frac{I}{S}$ <p>или отношение силы тока I к объему электролита V, через который проходит ток</p> $i_v = \frac{I}{V}$ <p>Отношение силы тока к рабочей площади поверхности электрода часто называют электродной плотностью тока (анодной или катодной).</p>
Подвижность ионов	<p>Отношение скорости движения ионов v_i к напряженности соответствующего внешнего электрического поля E:</p> $u_i = \frac{v_i}{E}$ <p>Подвижностью ионов также называют произведение</p> $F \cdot u_i = \lambda_i$ <p>соответствующее эквивалентной электрической проводимости иона λ_i, где F – число Фарадея.</p>
Полиэлектролиты	<p>Полимеры, макромолекулы которых содержат ионогенные группы. Различают поликислоты, полиоснования и полиамфолиты (последние содержат как кислотные, так и основные группы). В растворе молекула полиэлектролита существует в форме полианиона, окруженного эквивалентным количеством малых противоионов. Сильные полиэлектролиты в водных растворах полностью ионизированы, заряд слабых полиэлектролитов зависит от рН среды. Полиэлектролиты применяются в качестве поверхностно активных веществ (ПАВ), ионообменных смол, структурообразователей и загустителей. К полиэлектролитам относятся важнейшие биополимеры – белки и нуклеиновые кислоты.</p>
Полуреакция	<p>Электрохимическая реакция, протекающая на одном из электродов гальванического элемента (на положительном – восстановление, на отрицательном – окисление).</p>
Полуэлемент	<p>Изолированный электрод (подсистема, включающая проводники первого и второго рода, т.е. металл и раствор).</p>
Поляризация электродная	<p>Отклонение электродного потенциала от равновесного значения при прохождении электрического тока через электрод. Величина этого отклонения называется потенциалом поляризации. Может быть обусловлена:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) отклонением приэлектродной концентрации реагирующего на электроде вещества от ее значения в объеме раствора электролита вследствие замедленного диффузионного переноса исходных веществ и продуктов реакции; 2) замедленным переносом заряженных частиц (ионов, электронов) через границу раздела электрод-раствор. Соответственно различают концентрационную поляризацию и электрохимическую (перенапряжение).
Полярграфия	<p>Один из электрохимических методов исследования электродных реакций. Основу полярграфии составляют получение и анализ зависимостей силы тока от потенциала электрода</p>

	(ртутно-капельного или вращающегося дискового).
Потенциал Вольта	См. Вольта-потенциал, Потенциала скачки межфазные.
Потенциал диффузионный	См. Диффузионный потенциал.
Потенциал жидкостного контакта	Скачок электрического потенциала, возникающий на границе контакта двух электролитных фаз вследствие частичного перехода ионов из одной фазы в другую, вызванного различиями их химических потенциалов в этих фазах.
Потенциал нулевого заряда	Значение электродного потенциала металла, при котором на поверхности металла отсутствуют свободные электрические заряды. Для жидкого идеально поляризуемого электрода (например, из ртути) потенциал нулевого заряда определяется положением максимума на кривой зависимости поверхностного натяжения от потенциала электрода. В случае твердых неполяризуемых электродов используют обратимую работу образования поверхности раздела; при этом потенциал нулевого заряда различен для разных кристаллографических граней металла. Потенциал нулевого заряда зависит от состава раствора и при отсутствии в растворе ПАВ является характеристикой системы «металл-растворитель». Потенциал нулевого заряда разграничивает области потенциалов, соответствующие положительным и отрицательным зарядам электрода, а, следовательно, и преимущественной адсорбции катионов и анионов. Незаряженные частицы, например, молекулы органических веществ, адсорбируются при потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда.
Потенциал окислительно-восстановительный (редокс-потенциал)	Электродный потенциал окислительно-восстановительного электрода.
Потенциал осаждения	См. Электрокинетические явления
Потенциал реакции, протекающей в гальваническом элементе	Величина, определяемая соотношением $E = -\frac{\Delta G}{nF}$ где ΔG – изменение энергии Гиббса в реакции, n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции (n электронов сокращаются при суммировании электродных полуреакций), F - число Фарадея.
Потенциал смешанный	Величина разности потенциалов между электродом и раствором электролита в случае, когда на поверхности электрода при отсутствии внешнего тока протекают два или более электродных процесса.
Потенциал течения	См. Электрокинетические явления
Потенциал электродный	Разность электростатических потенциалов на межфазных границах контактирующих между собой фаз (в случае электрода первого рода, обратимого относительно катиона, - между металлом и жидким раствором). Обусловлен образованием на

	<p>межфазных границах двойного электрического слоя. Абсолютную величину электродного потенциала определить невозможно, поэтому всегда измеряют разность потенциалов между металлическими контактами исследуемого электрода и некоторого стандартного электрода сравнения, называя это относительным электродным потенциалом. Для случая электродов в водных растворах в качестве стандартного используют водородный электрод, потенциал которого при давлении водорода $1,013 \cdot 10^5$ Па и активности ионов H^+ в растворе, равной 1, принимают равным нулю (водородная шкала электродных потенциалов). По водородной шкале потенциал какого-либо электрода считается равным (по абсолютной величине) электродвижущей силе гальванического элемента, состоящего из данного электрода и из стандартного водородного электрода. Знак электродного потенциала соответствует знаку полюса данного электрода в названном гальваническом элементе. Значения потенциалов различных электродов при заданных активностях веществ и ионов, участвующих в электродной полуреакции, могут быть вычислены по уравнению Нернста.</p>
<p>Потенциал электродный стандартный</p>	<p>Потенциал электрода, находящегося в стандартных условиях. Стандартные условия для электрода – такие, когда при данной температуре активности всех веществ и ионов, участвующих в электродной полуреакции, равны единице. Если электрод газовый и газ при давлении 1 атм ведет себя как идеальный, то единичная активность газа, как компонента системы соответствует давлению газа 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па). Значение стандартного потенциала E^0 связано со стандартным изменением энергии Гиббса ΔG^0 и константой равновесия электрохимической реакции K_p уравнением</p> $-\Delta G^0 = nFE^0 = RT \ln K_p$ <p>где n – число участвующих в реакции электронов, F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.</p>
<p>Потенциал электрокинетический</p>	<p>Электрический потенциал гипотетической поверхности, разделяющей плотную и диффузную части двойного электрического слоя. Определяет заряд диффузного слоя и служит мерой интенсивности электрокинетических явлений.</p>
<p>Потенциал электрохимический</p>	<p>Термодинамическая функция, характеризующая состояние каких-либо заряженных частиц (ионов) в какой-нибудь фазе. Численно равна работе по переносу одного моля этих частиц из бесконечно удаленной точки в вакууме внутрь данной фазы.</p>
<p>Потенциала скачки межфазные</p>	<p>Разности электрического потенциала на границах раздела фаз. Разность потенциалов между бесконечностью в вакууме и точкой А, находящейся также в вакууме на расстоянии 10^{-6} м от поверхности фазы α называется внешним потенциалом этой фазы и обозначается ψ^α. Разность потенциалов между точкой А и точкой А', лежащей внутри фазы α, называется поверхностным потенциалом фазы α и обозначается χ^α. Сумма $\psi^\alpha + \chi^\alpha$ определяет внутренний потенциал фазы. Если фаза α контактирует с фазой β, а точки В и В' находятся</p>

	<p>соответственно в вакууме на расстоянии 10^{-6} м от поверхности фазы β и внутри нее, то разность потенциалов между точками В и А называется Вольта-потенциалом и обозначается $\Delta_{\alpha}^{\beta}\psi$, а разность потенциалов между точками В' и А' называется Гальвани-потенциалом и обозначается $\Delta_{\alpha}^{\beta}\varphi$. Очевидно, что</p> $\Delta_{\alpha}^{\beta}\psi = \psi^{\beta} - \psi^{\alpha} \quad \text{и} \quad \Delta_{\alpha}^{\beta}\varphi = \varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha}.$ <p>Кроме того, в условиях равновесия между фазами α и β справедливо соотношение</p> $\Delta_{\alpha}^{\beta}\psi = \chi^{\alpha} + \Delta_{\alpha}^{\beta}\varphi - \chi^{\beta}$ <p>Поскольку в любом эксперименте участвуют реальные заряженные частицы с разными электрохимическими потенциалами в фазах α и β, то из этого следует, что разность потенциалов между двумя точками может быть измерена лишь при условии, что эти точки находятся в одинаковых по составу фазах (при этом разность химических потенциалов каждого компонента в этих фазах равна нулю). Таким образом, внутренний и поверхностный потенциалы, а также Гальвани-потенциалы на границе двух фаз разного состава не могут быть измерены. С другой стороны, внешние потенциалы и Вольта-потенциалы доступны экспериментальному определению.</p>
Потенциометрия	<p>Электрохимический метод исследования и анализа, основанный на определении зависимости между равновесным электродным потенциалом и термодинамической активностью компонентов, участвующих в электрохимической реакции. При потенциометрических измерениях составляют гальванический элемент с индикаторным электродом и электродом сравнения и измеряют ЭДС этого элемента.</p>
Проводимость электрическая (электропроводность)	<p>Величина, обратная электрическому сопротивлению проводника.</p>
Проводимость электрическая удельная раствора или расплава электролита	<p>Электрическая проводимость единицы объема (в СИ 1м^3) раствора или расплава электролита, расположенного между двумя плоскими параллельными электродами одинаковой и очень большой площади, находящимися на расстоянии в единицу длины (1м) друг от друга.</p>
Проводимость электрическая молярная раствора электролита	<p>Электрическая проводимость такого объема раствора (в м^3), в котором содержится 1 моль растворенного вещества, причем раствор размещен между двумя плоскими параллельными электродами одинаковой и очень большой площади, находящимися на расстоянии в единицу длины (1м) друг от друга.</p>
Проводимость электрическая эквивалентная раствора электролита	<p>Электрическая проводимость такого объема раствора (в м^3), в котором содержится 1 экв растворенного вещества, причем раствор размещен между двумя плоскими параллельными электродами одинаковой и очень большой площади, находящимися на расстоянии в единицу длины (1м) друг от друга.</p>
Проводимость электрическая эквивалентная иона	<p>См. Подвижность ионов.</p>

Проводимость электрическая эквивалентная предельная	Эквивалентная электрическая проводимость растворов электролитов или отдельных ионов при бесконечном разведении, т.е. в условиях, когда объем раствора стремится к бесконечности, а концентрация электролита или иона стремится к нулю.
Проводники I рода	Твердые и жидкие проводники, носителями электрического тока в которых являются электроны (электронные проводники). Прохождение электрического тока через такие проводники не вызывает перемещения частиц вещества (ионов). К проводникам I рода относятся металлы и некоторые неметаллы, например графит.
Проводники II рода	Твердые и жидкие проводники, носителями электрического тока в которых являются ионы (ионные проводники). Прохождение электрического тока через такие проводники вызывает перемещение частиц вещества (ионов). К проводникам II рода относятся растворы солей, кислот и оснований в воде и некоторых других растворителях, а также расплавленные и некоторые твердые соли.
Р	
Разность потенциалов контактная	Разность электрических потенциалов между двумя различными металлами, полупроводниками или металлом и полупроводником, возникающая при их непосредственном контакте; обусловлена образованием двойного электрического слоя на границе раздела фаз вследствие неодинаковой работы выхода электрона в этих материалах.
Реакции электрохимические	Реакции, протекающие на электродах и сопровождающиеся переносом электрических зарядов из электронного проводника в электролит и в обратном направлении. Различают реакции электровосстановления и электроокисления. В реакциях электровосстановления электроны из электронного проводника присоединяются к молекулам, атомам или ионам в электролите. В реакциях электроокисления электроны отщепляются от частиц электролита и переходят в электронный проводник. Различают также первичные и вторичные электродные реакции. К первичным реакциям относятся элементарные акты электровосстановления или электроокисления частиц вещества. Ко вторичным относятся процессы, протекающие с участием продуктов первичных электродных реакций.
С	
Сименс	Единица электрической проводимости, равная проводимости участка цепи, электрическое сопротивление которого равно 1 Ом ($1\text{См} = 1\text{Ом}^{-1}$).
Солевой мостик (электролитический ключ)	Тонкая стеклянная дугообразная трубка, заполненная концентрированным раствором соли (KCl , NH_4NO_3), слабо подверженной гидролизу и имеющей близкие по величине подвижности катиона и аниона. Электролитический ключ используется либо для замены непосредственного контакта двух электролитов с целью снижения диффузионного потенциала, либо для соединения исследуемого электрода с электродом сравнения.

Сольватированный электрон	<p>Электрон, захваченный средой в результате поляризации окружающих его молекул. Образуется при растворении щелочных металлов в аммиаке, аминах и некоторых других жидкостях; при фотолизе растворов многих веществ в воде и спиртах; при радиолизе воды, спиртов, аминов, эфиров, аммиака. В зависимости от условий сольватированный электрон – стабильная или короткоживущая частица. Например, в растворах щелочных металлов в аммиаке в отсутствие кислорода он может сохраняться месяцами, тогда как при радиолизе водных растворов максимальное время его жизни – порядка тысячных долей секунды. Сольватированный электрон – мощный восстановитель. Он применяется для синтеза ионов металлов в необычных состояниях окисления, для получения карбанионов в растворах и др.</p>
Среднеионная активность (средняя ионная активность)	<p>Термодинамическая величина, используемая при описании растворов электролитов. Для бинарного электролита определяется соотношением:</p> $a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}$ <p>где a_+ и a_- - активности катионов и анионов, на которые диссоциирует электролит, v_+ и v_- - стехиометрические коэффициенты катионов и анионов в уравнении диссоциации формульной единицы электролита, $v = v_+ + v_-$. Среднеионная активность связана с полной активностью a электролита как компонента раствора, определяемой независимо от его диссоциации, следующей формулой: $a_{\pm}^v = a$.</p>
Среднеионный (средний ионный) коэффициент активности	<p>Величина, определяемая выражением:</p> $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}$ <p>где γ_+ и γ_- - коэффициенты активности катионов и анионов, на которые диссоциирует электролит, v_+ и v_- - стехиометрические коэффициенты катионов и анионов в уравнении диссоциации формульной единицы электролита, $v = v_+ + v_-$.</p>
Среднеионная (средняя ионная) моляльность	<p>Величина, определяемая для растворов сильных электролитов следующим выражением:</p> $m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} m$ <p>где m_+ и m_- - моляльные концентрации катионов и анионов, на которые диссоциирует электролит, v_+ и v_- - стехиометрические коэффициенты катионов и анионов в уравнении диссоциации формульной единицы электролита, $v = v_+ + v_-$, m – моляльная концентрация электролита в растворе.</p>
Суспензионные электроды	<p>Суспензии токопроводящих частиц, периодически контактирующих с поляризуемым от внешнего источника тока электродом (токосборником). В момент контакта из-за обмена зарядами между частицей и токосборником потенциал частицы отклоняется от его равновесного значения в объеме суспензии. В результате при последующем переходе частицы в объем на ее</p>

поверхности снова может протекать электрохимическая реакция. Применение суспензионных электродов перспективно для процессов с медленной диффузионной стадией, так как позволяет сосредоточить большие удельные поверхности в малом объеме. От суспензионных электродов следует отличать псевдооживленные электроды, в которых взвешенный слой относительно крупных частиц превышает объем покоящегося слоя не более чем на 20-25%. Кроме того, в отличие от суспензионных электродов потенциал частиц псевдооживленных электродов зависит от положения частицы относительно токосборника.

Т

Титрование потенциометрическое	Титрование, сопровождаемое измерением электродного потенциала электрода, включающего титруемый раствор. Конечную точку титрования обнаруживают по скачку потенциала индикаторного электрода, обусловленному заменой одной электрохимической реакции другой до точки эквивалентности и за ней. Достоинства потенциометрического титрования – низкие границы определяемых концентраций, объективность и точность установления конечных точек титрования, селективность, возможность титрования в окрашенных и мутных средах, последовательное титрование нескольких компонентов в одной пробе, простота автоматизации.
Толщина диффузионного слоя	Толщина слоя жидкого раствора или расплава электролита, прилегающего к твердому проводнику, определяемая тем, что перенос вещества в этом слое осуществляется путем молекулярной (ионной) диффузии, а конвекция практически отсутствует.
Ток обмена	Количество электричества, переходящее в условиях термодинамического равновесия между металлом (проводником I рода) и раствором электролита в единицу времени от металла к раствору и обратно.
Топливные элементы	Гальванические элементы, в которых электрическая энергия получается благодаря химической реакции между окислителем и восстановителем, непрерывно поступающими к электродам извне. В таком элементе реакции окисления топлива (чаще всего водород, гидразин) и восстановления окислителя (кислород, воздух) пространственно разделены и протекают на пористых электродах по электрохимической схеме. Материал электродов оказывает на реакцию существенное каталитическое действие (см. Электрокатализ).
Транспортные числа ионов	См. Числа переноса

Ф

Фарадея законы	<p>Основные законы электролиза:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Количество вещества, прореагировавшего при электролизе при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита, пропорционально силе тока и времени электролиза. 2. При постоянном количестве пропущенного электричества массы прореагировавших веществ пропорциональны их химическим эквивалентам.
----------------	---

	<p>Оба закона можно выразить формулой:</p> $m = kQ = \left(\frac{M}{nF} \right) \cdot Q$ <p>где m – масса прореагировавшего вещества; k и M – соответственно электрохимический эквивалент и молекулярная масса этого вещества; n – число электронов, участвующих в реакции; Q – количество электричества, пропущенное через раствор или расплав; F – число Фарадея. Законы электролиза открыты М. Фарадеем в 1834 году.</p>
Функция электродная	Термодинамически обоснованная зависимость электродного потенциала от активности какого-либо компонента раствора или расплава электролита.
X	
Хемотроника	Раздел электрохимии, занимающийся разработкой принципов построения и способов применения хемотронов – электрохимических преобразователей информации. В основе работы этих устройств лежат закономерности электрохимических явлений и процессов (концентрационная поляризация, электрокинетические явления, фазовые переходы на электродах при прохождении электрического тока). Хемотроны позволяют осуществлять восприятие, хранение, переработку, воспроизведение и передачу информации и могут функционировать в качестве элементов вычислительных и управляющих устройств.
Химический гальванический элемент	Гальванический элемент, состоящий из различных электродов неодинаковой химической природы, величина ЭДС которого зависит от активностей участников самопроизвольной электрохимической реакции и от константы равновесия этой реакции. Химические гальванические элементы принято подразделять на простые (элементы «без переноса») и сложные (элементы «с переносом»). В простых химических цепях один из электродов обратим по катионам электролита, а другой электрод – по анионам того же электролита. Элемент содержит в своем составе один электролит, поэтому межфазной границы между двумя электролитами и переноса ионов через нее не существует (элемент без переноса). В сложных химических цепях имеется контакт двух электролитов, на границе которого возникает диффузионный потенциал, обусловленный разными подвижностями диффундирующих ионов (элемент с переносом).
Химические источники тока	См. Гальванические элементы
Хронопотенциометрия	Электрохимический метод исследования и анализа веществ, основанный на изучении изменения электродного потенциала во времени при контролируемом токе электролиза. В ходе электролиза концентрация электрохимически активного вещества (деполяризатора) на поверхности электрода уменьшается практически до нуля, о чем свидетельствует резкий скачок потенциала. Время τ , прошедшее от начала электролиза до скачка потенциала, называется переходным. Величина $\tau^{\frac{1}{2}}$ прямо пропорциональна объемной концентрации определяемого

	вещества. Метод отличается высокой чувствительностью (до 10^{-9} моль/л), легко автоматизируется, используется для определения примесей в веществах особой чистоты, например в полупроводниковых материалах, при анализе природных вод и т.д.
Ч	
Число переноса ионов	Доля тока, переносимого ионами какого-либо сорта через электролит.
Э	
Электрическая подвижность ионов	См. Подвижность ионов
Электрический потенциал внешний	См. Потенциала скачки межфазные
Электрический потенциал внутренний	См. Потенциала скачки межфазные
Электрический потенциал поверхностный	См. Потенциала скачки межфазные
Электрод	<p>В электрохимии – система, состоящая из двух находящихся в контакте проводников, один из которых – электронный проводник (проводник I рода), а второй – ионный проводник (раствор или расплав электролита, проводник II рода). В качестве электронных проводников чаще всего используют металлы, иногда полупроводники, графит, карбиды, оксиды и сульфиды некоторых металлов. В качестве ионных проводников используют расплавы солей, оксидов, гидроксидов или растворы веществ, обладающие ионной проводимостью, а также твердые электролиты. При обозначении электрода символы фаз разделяют вертикальной чертой, указывающей на скачок электрического потенциала на межфазной границе (пример $\text{Cu}^0 \text{Cu}^{2+}$ (раствор)). Различают обратимые и необратимые электроды. В свою очередь обратимые электроды подразделяют на электроды первого, второго, третьего рода и окислительно-восстановительные. Для всех типов электродов общим является то, что на каждой межфазной границе металл-электролит возникает разность потенциалов (см. Двойной электрический слой) и если два и более электрода соединены друг с другом металлическим проводником, то они образуют гальваническую цепь (см. Гальванические элементы), через которую может протекать электрический ток. При пропускании через такую цепь тока от внешнего источника в электродах протекают электрохимические реакции (см. Электролиз).</p>
Электрод амальгамный	<p>Разновидность электрода первого рода, в котором амальгама какого-либо металла М находится в контакте с жидким (обычно водным) раствором, содержащим ионы этого металла.</p> <p>Обозначение электрода: $\text{M}^{2+} \text{M}, \text{Hg}$. Ртуть в данном электроде ведет себя как инертная среда, то есть не участвует в электродной реакции. Электродный потенциал такого обратимого электрода в соответствии с уравнением Нернста зависит от</p>

	соотношения активностей катиона в водном растворе и металла в амальгаме.
Электрод биполярный	Металлическая пластина, помещенная в электролизере между анодом и катодом, погруженная в раствор или расплав электролита, но не соединенная с внешним источником тока. При достаточной величине напряжения, подведенного к клеммам электролизера, одна из поверхностей пластины (обращенная к катоду) является анодом и на ней протекает анодная реакция, а на другой стороне той же пластины (обращенной к аноду и являющейся катодом) протекает катодная реакция.
Электрод водородный	Равновесная система, состоящая из платинированной платины, погруженной в раствор, содержащий ионы водорода и насыщенный газообразным водородом. Электрод относится к группе газовых электродов. Обратим по катиону.
Электрод водородный стандартный	Водородный электрод, в котором активность ионов водорода в растворе равна единице, а давление газообразного водорода равно 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па). Стандартный электродный потенциал водородного электрода условно принимается равным нулю.
Электрод вольфрамовый	Окислительно-восстановительный электрод $H^+ WO_3 W$, используемый для определения активности водородных ионов в диапазоне pH 4 – 9. Электродная полуреакция: $WO_3 + 6H^+ + 6e = W + 3H_2O$.
Электрод второго рода	Металл М, покрытый слоем его малорастворимой соли МХ и погруженный в раствор электролита, имеющего общий анион X^{n-} с малорастворимой солью. Потенциал такого электрода в соответствии с уравнением Нернста зависит от активности аниона X^{n-} . Примеры: хлорсеребряный электрод $KCl_{(раствор)} AgCl_{(ТВ)} Ag$ каломельный электрод $KCl_{(раствор)} Hg_2Cl_2_{(ТВ)} Hg Pt$. К числу электродов второго рода иногда относят также газовые электроды (кислородный, хлорный), в электродной реакции которых участвуют анионы.
Электрод газовый	Состоит из инертного металла – токоподвода (часто – платины или платинированной платины), к поверхности которого подается поток газа (например, H_2 , O_2 , Cl_2). Молекулы газа адсорбируются на поверхности металла, распадаясь на атомы, а адсорбированные атомы участвуют непосредственно в электродном процессе. Примером газового электрода, обратимого по катиону, является водородный электрод, в котором на поверхности платины устанавливается равновесие $H^+ + \bar{e} = \frac{1}{2} H_2$. Потенциал такого электрода рассчитывается по уравнению Нернста: $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$ Примером газового электрода, обратимого по аниону, является хлорный электрод. На поверхности металла устанавливается равновесие

	$\frac{1}{2} Cl_2 + \bar{e} = Cl^-$ <p>а потенциал в соответствии с уравнением Нернста равен</p> $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{P_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}}$
Электрод идеально поляризуемый	Электрод, в котором при определенном диапазоне потенциалов невозможен переход заряженной частицы через границу раздела между двумя фазами.
Электрод индикаторный	Электрод, используемый в потенциометрии для измерения потенциала в исследуемой среде. В рН-метрии и кислотно-основном титровании для этого применяются стеклянный, хингидронный, водородный, сурьмяный, вольфрамовый электроды; в редоксметрии – платиновый; для прямого определения катионов и анионов используют ионселективные электроды и электроды первого и второго рода, обратимые по исследуемым ионам. Для создания гальванического элемента, ЭДС которого можно измерить, индикаторный электрод используют в паре с каким-нибудь подходящим для изучаемой системы электродом сравнения.
Электрод ионселективный	Электрод, включающий мембрану, проницаемую только для определенных электродно-активных ионов, и стандартный раствор, содержащий эти ионы. Разность электрических потенциалов, устанавливающаяся между ионселективным электродом и исследуемым раствором электролита, зависит от активности этих ионов в растворе и может служить для определения их концентрации (см. Мембранный потенциал). Это определение сводится к измерению ЭДС гальванического элемента, составленного из индикаторного электрода в исследуемом растворе и какого-либо электрода сравнения, потенциал которого заранее известен.
Электрод каломельный	Электрод второго рода $KCl(раствор) Hg_2Cl_2(тв) Hg Pt$, содержащий твердую каломель Hg_2Cl_2 и металлическую ртуть. В основе его работы лежит реакция $Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$, а потенциал может быть вычислен по уравнению Нернста $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$ (металлическая ртуть и каломель – практически чистые вещества).
Электрод кислородный	Газовый электрод $OH^- O_2 Pt$, в основе работы которого лежит реакция $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$, а потенциал может быть рассчитан по уравнению $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{OH^-}}{P_{O_2}^{\frac{1}{4}}}$
Электрод мембранный	Совокупность двух растворов электролитов, разделенных тонкой перегородкой (мембраной), на поверхности которой возникают скачки электрических потенциалов (см. Мембранный потенциал). В зависимости от материала мембраны различают ионообменные, солевые и импрегнированные электроды. Разновидностью мембранных электродов является стеклянный электрод.

<p>Электрод металлооксидный</p>	<p>Разновидность обратимых электродов второго рода, где в роли аниона малорастворимого соединения электродного металла выступает ион гидроксила. Примеры:</p> <p>сурьмяный электрод: $\text{OH}^- \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{ТВ}) \text{Sb}$</p> <p>ртутно-оксидный электрод: $\text{OH}^- \text{Hg}_2\text{O}(\text{ТВ}) \text{Hg}$.</p> <p>Электродный потенциал таких электродов зависит от активности ионов гидроксила и, следовательно, от pH водного раствора. Подобные электроды могут использоваться для определения pH среды.</p>
<p>Электрод необратимый</p>	<p>Гальванический электрод, в котором не устанавливается электрохимическое равновесие при контакте с электролитом, а потенциал которого нельзя рассчитать по уравнению Нернста.</p>
<p>Электрод неполяризуемый</p>	<p>Обратимый электрод, не имеющий термодинамических или кинетических запретов перехода электронов через межфазную границу. Поэтому подобные переходы незаторможены и при пропускании тока через электрод его потенциал практически не изменяется.</p>
<p>Электрод обратимый</p>	<p>Электрод, в котором устанавливается электрохимическое равновесие между металлом и электролитом, характеризующееся равенством электрических токов от раствора к металлу и от металла к раствору. Если такой электрод работает в составе гальванического элемента, то при смене направления электрического тока во внешней цепи в данном электроде протекает одна и та же полуреакция, но в противоположных направлениях. У обратимых электродов потенциалы зависят от активностей компонентов электродных реакций в соответствии с уравнением Нернста.</p>
<p>Электрод окислительно-восстановительный (редокс-электрод)</p>	<p>Инертный электронный проводник (I рода), контактирующий с раствором или с расплавом электролита, содержащим окисленную и восстановленную формы одного и того же элемента. В качестве проводника I рода чаще всего используют платину, иногда – графит, стеклоуглерод, карбиды некоторых металлов. В отличие от электродов других типов, в данном случае материал проводника I рода не участвует в электрохимических реакциях, являясь лишь передатчиком электронов между окисленной и восстановленной формами. Потенциал окислительно-восстановительного электрода зависит от соотношения активностей окисленной и восстановленной форм. Если в электродных полуреакциях участвуют ионы водорода или гидроксила в водном растворе, то потенциал соответствующих электродов зависит от pH среды (пример – хингидронный электрод). Такие электроды на практике используются для определения pH растворов.</p>
<p>Электрод первого рода</p>	<p>Обратимый электрод образованный химическим элементом, контактирующим с раствором соответствующей соли. Типичный электрод первого рода $\text{M}^{n+}(\text{раствор}) \text{M}$ - металл M, погруженный в раствор своей соли (электроды, обратимые относительно катиона), например $\text{Cu}^{2+}(\text{раствор}) \text{Cu}$. Металл M не всегда представляет собой чистое вещество, иногда – металлический сплав (пример - амальгамные электроды). Потенциал таких электродов в соответствии с уравнением Нернста зависит от активностей катиона в растворе и металла в</p>

	<p>фазе, контактирующей с раствором. Другой вариант электродов первого рода – электроды, обратимые относительно аниона – неметалл А, контактирующий с раствором соли с соответствующим анионом A^{n-} (пример – селеновый электрод $Se^{2-}(\text{раствор}) Se$). К группе электродов первого рода относят также газовые электроды.</p>
<p>Электрод сравнения</p>	<p>Электрод, отличающийся устойчивостью во времени, используемый в качестве эталона при измерении электродных потенциалов. Поскольку абсолютную величину потенциала отдельного электрода определить невозможно, на практике измеряют разность потенциалов между исследуемым электродом и некоторым стандартным электродом сравнения. В качестве потенциала электрода сравнения на практике принимают разность потенциалов между этим электродом и стандартным водородным электродом, потенциал которого условно принят равным нулю. Наиболее часто в качестве электродов сравнения используются водородный, каломельный, хлорсеребряный, ртутносulfатный, ртутнооксидный электроды. Потенциал электрода сравнения зависит от активностей участников электродной полуреакции, а также от температуры.</p>
<p>Электрод стеклянный</p>	<p>Разновидность мембранных электродов, в которых мембрана выполнена из специального электродного стекла. Обычно стеклянным электродом называют следующий гальванический элемент:</p> $Ag AgCl HCl_{c_1 \text{ из стекла}} \text{мембрана} \text{исследуемый} HCl_{c_2 \text{ раствор}} AgCl Ag$ <p>Обе поверхности стеклянной мембраны участвуют в обратимых ионообменных реакциях с растворами и вследствие этого ведут себя как обратимые электроды (по ионам водорода и ионам щелочных металлов). В интервале pH 2 – 10 потенциал стеклянного электрода линейно зависит от pH исследуемого раствора в соответствии с уравнением</p> $E = E^0 - \frac{2,3RT}{F} pH$
<p>Электрод третьего рода</p>	<p>Обратимый электрод, потенциал которого зависит от активности катионов, чужеродных по отношению к материалу электрода. Типичный электрод третьего рода представляет собой металл, покрытый смесью двух малорастворимых солей с одинаковым анионом и погруженный в раствор хорошо растворимой соли чужеродного металла. Пример:</p> $Pb^{2+}(\text{раствор}) PbCl_2(\text{ТВ}), AgCl(\text{ТВ}) Ag$ <p>При работе этого электрода в составе электрохимической цепи происходит превращение менее растворимой соли (AgCl) в более растворимую (PbCl₂):</p> $2AgCl + 2e + Pb^{2+} = 2Ag + PbCl_2$ <p>а потенциал электрода определяется по уравнению</p> $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}$ <p>(малорастворимые соли и металлы в твердом состоянии – практически чистые вещества).</p>

Электрод ферментный	Мембранный электрод, мембрана которого содержит фермент, обладающий способностью катализировать какую-либо реакцию одного единственного вещества в смесях большого количества родственных веществ. Подобные электроды обладают высокой специфичностью и позволяют проводить количественное определение только того вещества, которое превращается под действием данного фермента. Ферментные электроды применяются для быстрого клинического анализа на глюкозу, мочевины, аминокислоты и другие метаболиты.
Электрод хлорный	Газовый электрод $Cl^- Cl_2, Pt$, которому соответствует электродная полуреакция $\frac{1}{2} Cl_2 + \bar{e} = Cl^-$ Потенциал хлорного электрода может быть рассчитан по уравнению Нернста $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{P_{Cl_2}^{1/2}}$
Электрод хлорсеребряный	Электрод второго рода $Cl^- AgCl_{(ТВ)} Ag$, которому соответствует электродная полуреакция $AgCl + \bar{e} = Ag + Cl^-$ Потенциал хлорсеребряного электрода может быть рассчитан по уравнению Нернста $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$ (AgCl и металлическое серебро – твердые фазы, образованные практически чистыми веществами).
Электродвижущая сила (ЭДС)	Предельное значение разности электрических потенциалов между контактами гальванического элемента, которое наблюдается в условиях равенства нулю тока во внешней цепи и установления всех химических и локальных равновесий в фазах и на границах раздела фаз данного элемента. Величину ЭДС обычно определяют для правильно разомкнутого гальванического элемента, контакты которого образованы одним и тем же металлом.
Электродвижущая сила стандартная	Электродвижущая сила гальванического элемента, соответствующая случаю равенства единице активностей всех веществ, участвующих в электрохимической реакции в элементе.
Электродика	Раздел физической химии и электрохимии, охватывающий термодинамику равновесий в электродах и кинетику электродных процессов.
Электрокатализ	Явление, заключающееся в ускорении электрохимических реакций вследствие изменения природы материала электрода или состояния его поверхности. Обусловлено зависимостью от материала электрода величины теплоты адсорбции и степени заполнения адсорбированными конечными или промежуточными продуктами реакции. Чаще всего наблюдается на платиновых металлах, их сплавах, никеле и других типичных катализаторах. При электрокатализе можно регулировать скорость и направление электрохимической реакции, изменяя электродный потенциал.

<p>Электрокинетические явления</p>	<p>Явления, обусловленные воздействием внешнего электрического поля на дисперсные системы с наличием двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Включают:</p> <p>Электроосмос – движение жидкой фазы (обычно раствора электролита) относительно твердого тела (капилляр, система пор) под действием внешнего электрического поля.</p> <p>Электрофорез – направленное движение заряженных микрочастиц в жидкой среде под действием внешнего электрического поля.</p> <p>Потенциал течения – появление разности потенциалов между точками, расположенными в различных участках по направлению течения жидкости.</p> <p>Потенциал осаждения – появление разности потенциалов между точками, находящимися на различных высотах столба жидкости, в которой взвешены диспергированные твердые частицы.</p> <p>Электрокинетические явления обусловлены существованием разности потенциалов между подвижной и неподвижной фазами, называемой электрокинетическим потенциалом или дзета-потенциалом.</p>
<p>Электролиз</p>	<p>Совокупность электрохимических реакций, протекающих под действием электрического тока на поверхности проводников I рода (металлы, углерод), помещенных в раствор, расплав или в твердый электролит. На катоде происходит восстановление, на аноде – окисление ионов или молекул, входящих в состав электролита. Количество химически измененных веществ в ходе реакции и количество пропущенного электричества связаны законами Фарадея. Если в электрохимической реакции одновременно образуется ряд продуктов, то доля тока, идущая на образование одного из них, называется выходом данного продукта по току. Обычно электролиз проводят в электрохимических ячейках – электролизерах. Минимальное напряжение, которое надо приложить к электродам электролизера, чтобы осуществить электролиз, называется напряжением разложения.</p>
<p>Электролитический ключ</p>	<p>См. Солевой мостик</p>
<p>Электроосмос</p>	<p>См. Электрокинетические явления</p>
<p>Электропроводность электролитов</p>	<p>См. Проводимость электрическая электролитов</p>
<p>Электрофорез</p>	<p>См. Электрокинетические явления</p>
<p>Электрохимическая цепь</p>	<p>Последовательность находящихся в контакте фаз, состоящих из электронных проводников (I рода – обычно металлы) и ионных проводников (II рода – растворы или расплавы электролитов). Другое название – гальванический элемент. Различают электрохимические цепи с переносом и без переноса. В цепях без переноса отсутствует контакт электролитных фаз и диффузионный скачок потенциала между ними. В цепях с переносом имеется контакт двух электролитов, приводящий к образованию диффузионного потенциала.</p>
<p>Эстафетный механизм переноса заряда</p>	<p>См. Миграция ионов.</p>

Эффект Вина	Эффект, заключающийся в резком увеличении электрической проводимости раствора электролита с увеличением напряженности электрического поля. Обнаружен М.Вином, который установил, что в области напряженностей 20 – 40 МВ/м эквивалентная электрическая проводимость после резкого возрастания выходит на свое предельное значение. Согласно электростатической теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля-Онзагера при больших напряженностях поля скорость иона становится настолько большой, что ионная атмосфера не успевает образовываться и ее тормозящее действие исчезает (снимаются релаксационное и электрофоретическое торможение).
Эффект Дебая-Фалькенхагена	Эффект, заключающийся в увеличении эквивалентной электрической проводимости при очень высоких частотах переменного тока. Был теоретически предсказан П.Дебаем и Х. Фалькенхагеном на основе теории Дебая-Хюккеля-Онзагера. Как вытекает из этой теории, при достаточно высоких частотах переменного тока, проходящего через раствор электролита, симметрия ионной атмосферы не успевает нарушаться и исчезает релаксационный эффект торможения, а электрофоретический эффект торможения сохраняется. Поэтому эквивалентная электрическая проводимость при высокой частоте переменного тока хотя и выходит на постоянное значение, но не достигает предельной величины, соответствующей электрической проводимости при бесконечном разведении.
Эффект релаксационный	Один из эффектов, вызывающих торможение движения ионов в растворах электролитов. При перемещении под действием внешнего поля центральный ион выходит из центра ионной атмосферы, которая воссоздается вокруг него не мгновенно. Поэтому при движении центрального иона заряд ионной атмосферы позади него больше, чем впереди. Возникающие при этом электростатические силы притяжения тормозят движение иона.
Эффект электрофоретический	Один из эффектов, вызывающих электростатическое взаимное торможение ионов в растворах сильных электролитов Эффект заключается в том, что в растворе под действием внешнего электрического поля ионы и их ионные атмосферы движутся в противоположных направлениях, причем сила трения пропорциональна скорости движения ионов При этом уменьшение электрической проводимости должно быть пропорциональным электрофоретической силе трения.