

**Р. Р. Салем**

---

# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

## **НАЧАЛА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ**



---

URSS

Р. Р. Салем

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Начала теоретической электрохимии

Издание третье



URSS  
МОСКВА

**Салем Роберт Рихардович**

**Физическая химия: Начала теоретической электрохимии.** Изд. 3-е, стереотип. — М.: ЛЕНАНД, 2021. — 318 с.

Внимание читателей предлагается оригинальная теоретическая работа, в которой путем расширения пространства термодинамических переменных на молекулярные системы через заимствование их из статистической физики разработаны новые теоретические основы фундаментальных положений электрохимии: строения двойного электрического слоя (ДЭС), явлений электрокапиллярности, механизма переноса заряда на межфазных поверхностях, кинетики элементарных электрохимических процессов. Получены закономерности, описывающие поверхностное натяжение на любых межфазных границах, зависимости потенциала, заряда поверхности, емкости ДЭС от молекулярных параметров контактирующей с металлом фазы. Теория эмиссии электронов распространена на электродные процессы. Разработана новая термодинамика гальванического элемента. Впервые в мировой практике обращено внимание на поляризационные эффекты контактирующей с металлом фазы. Используя квантовую статистику, удалось показать, что обычно применяемые в электрохимии соотношения Таффеля представляют частный случай общего уравнения электронной эмиссии.

Книга адресована студентам, преподавателям, а также всем, кто интересуется проблемами электрохимии.

Формат 60х90/16. Печ. л. 19,875. Доп. тираж. Зак. № АР-0219.

Отпечатано в ООО «ЛЕНАНД».

117312, Москва, проспект 60-летия Октября, 11А, стр. 11.

**ISBN 978–5–9710–8510–2**

(мягкая обложка)

**ISBN 978–5–9710–8514–0**

(твердый переплет)

© Р. Р. Салем, 2020

© ЛЕНАНД, 2020



Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельцев.

# Оглавление

---

---

Предисловие.....	6
<b>ЧАСТЬ I. РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ .....</b>	<b>8</b>
<b>Глава 1. Основные понятия и соотношения электростатики .....</b>	<b>8</b>
1.1. Электрический заряд .....	8
1.2. Электрическое поле .....	10
1.3. Электрическое поле заряженных поверхностей.....	11
1.4. Потенциал электростатического поля.....	12
1.5. Емкость .....	14
1.6. Электрические поля в веществе .....	15
1.7. Потенциал и поле диполя.....	17
1.8. Свободные и связанные заряды .....	18
1.9. Электрическая индукция.....	19
1.10. Поляризуемость молекул.....	21
1.11. Поляризация в переменных полях.....	23
1.12. Ток связанных зарядов.....	24
<b>Глава 2. Гетерогенное равновесие .....</b>	<b>26</b>
2.1. Некоторые особые свойства поверхности раздела фаз.....	26
2.2. Гиббсовская термодинамика поверхности.....	28
2.3. Вклад межфазного слоя в термодинамические величины.....	32
2.4. Термодинамика межфазных явлений .....	41
2.5. Химический потенциал .....	45
2.6. Контакт индивидуальной жидкости с инертным газом .....	54
2.7. Контакт двух несмешивающихся жидкостей.....	59
2.8. Контакт металла с жидкостью .....	65
2.9. Смещение потенциала экм.....	83
Литература.....	85
<b>Глава 3. Термодинамика электродного потенциала.     Гальванический элемент .....</b>	<b>88</b>
3.1. Работа выхода электрона.....	90
3.2. Термодинамика гальванического элемента.....	99

3.3. Потенциал погружения.....	108
Литература.....	113
<b>Глава 4. Электронные теории двойного слоя.....</b>	<b>115</b>
4.1. Электронные свойства поверхности .....	115
4.2. Краткий обзор основных теоретических представлений о металлической поверхности .....	119
4.3. Сольватированный электрон.....	128
4.4. Свойства сольватированного (гидратированного) электрона...	130
4.5. Влияние растворенной соли на химический потенциал электрона .....	142
4.6. Методы измерения электрических потенциалов.....	143
Литература.....	146
<b>Глава 5. Модельные представления строения двойного     электрического слоя .....</b>	<b>148</b>
5.1. Модель Гельмгольца—Гуи—Чепмена—Штерна—Грэма .....	149
5.2. Электронная модель ДЭС.....	153
5.3. Емкость ДЭС .....	163
5.4. Поверхностная энергия .....	174
Литература.....	176
<b>ЧАСТЬ II. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.....</b>	<b>178</b>
<b>Глава 6. Перенос заряда и электрическая проводимость .....</b>	<b>178</b>
6.1. Теория перенапряжения выделения водорода .....	178
6.2. Механизм переноса заряда.....	192
6.3. Квантовомеханическая теория переноса заряда.....	193
6.4. Туннельные явления в электрохимии.....	200
6.5. Электрическая проводимость растворов .....	205
Литература.....	225
<b>Глава 7. Растворы электролитов .....</b>	<b>227</b>
7.1. Историческое введение.....	227
7.2. Строение жидкостей.....	229
7.3. Рассеяние рентгеновских лучей в газах и кристаллах.....	232
7.4. Рассеяние рентгеновских лучей в многоатомных жидкостях ..	234
7.5. Строение воды.....	235
7.6. Взаимодействия между молекулами .....	242
7.7. Дальнедействующие молекулярные силы .....	242

7.8. Взаимодействие двух атомов водорода .....	244
7.9. Взаимодействие двух молекул .....	245
7.10. Поляризационное взаимодействие .....	248
7.11. Дипольное, лондоновское и поляризационное взаимодействия молекул в жидкой фазе .....	249
7.12. Резонансное взаимодействие между молекулами .....	250
7.13. Реактивное взаимодействие .....	251
7.14. Молекулярная теория жидкого состояния (решеточная модель) .....	252
7.15. Решеточная модель раствора .....	260
7.16. Электростатика диэлектриков .....	260
7.17. Модели межмолекулярного взаимодействия (модели Лорентца, Онзагера, Кирквуда) .....	263
7.18. Среднее макроскопическое поле и внутреннее поле .....	265
7.19. Близкодействующее взаимодействие .....	267
7.20. Химическая связь .....	267
7.21. Водородная связь .....	268
7.22. Природа водородной связи .....	271
7.23. Энергия $\Delta U$ и энтальпия $\Delta H$ водородной связи .....	272
<b>Глава 8. Термодинамика сольватации .....</b>	<b>275</b>
8.1. Об «ассоциации» и «сольватации» .....	275
8.2. Термодинамические свойства ассоциированных растворов ....	279
8.3. Термодинамика сольватации .....	280
8.3. О суммах и разностях теплот сольватации .....	289
8.4. Методы ЯМР в исследовании явлений сольватации .....	294
8.5. Метод активностей .....	299
8.6. Теория Дебая—Хюккеля .....	305
8.8. Коэффициент активности как результат поляризационных эффектов .....	311
Литература к главам 7 и 8 .....	316