

Модель Борна: энергия кристаллической решетки и энергия сольватации иона

$$\Delta G_{кр} = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad -\Delta G_s = N_A \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$$

Теория Дебая-Хюккеля: средний ионный коэффициент активности

$$\text{I: } \lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{J} \quad \text{II: } \lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \kappa a} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}}$$

$$h = \frac{e_0^3 \sqrt{2 \cdot 10^3 N_A}}{2.3026 \cdot 8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \quad \kappa = \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum(n_{i0} z_i^2)} \quad B = \frac{e_0(2N_A \cdot 10^3)^{1/2}}{(\epsilon\epsilon_0 kT)^{1/2}}$$

Теория Онзагера: 1,1-электролит

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_{\vartheta} + b_p \Lambda^0) \sqrt{c}$$

$$b_{\vartheta} = \frac{e_0^3 N_A}{6\pi\eta} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0 \epsilon kT}\right)^{1/2}$$

$$b_p = \frac{(2 - \sqrt{2}) e_0^3}{24\pi\epsilon_0 \epsilon kT} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0 \epsilon kT}\right)^{1/2}$$

Формула Нернста-Эйнштейна:

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F^2} \lambda_i^0 = \frac{kT}{|z_i| e_0^2 N_A} \lambda_i^0$$

Формула Гендерсона:

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = \frac{RT}{F} \frac{\sum \left[ \frac{\lambda_i^0}{z_i} (c_i'' - c_i') \right]}{\sum [\lambda_i^0 (c_i'' - c_i')]} \cdot \ln \frac{\sum (\lambda_i^0 c_i')}{\sum (\lambda_i^0 c_i'')}$$

Электрохимическая свободная энергия:

$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \phi dN_i$$

Уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\prod a_i^{\nu_i}}{\prod a_f^{\nu_f}} \right)$$

**Термодинамика заряженных межфазных границ**

Уравнение Липпмана:

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{a_i} = -q$$

Общее уравнение электрокапиллярности:

$$d\sigma = -qdE - \sum_i (\Gamma_i d\mu_i)$$

**Модели строения заряженных межфазных границ**

Теория Гуи-Чапмена:

$$\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch} \frac{q}{2A\sqrt{c}}$$

$$C_2 = \frac{F}{2RT} \sqrt{4A^2c + q^2}$$

$$A = \sqrt{2RT\varepsilon_0\varepsilon}$$

Модель Грэма:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{плотн}}} + \frac{1}{C_{\text{дифф}}}$$

# Кинетика электродных процессов – замедленная диффузия

Студент

Группа 4....

Три основных уравнения диффузионной кинетики:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^s}{c_R^s} \quad \frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \frac{\partial^2 c_k}{\partial x^2} \quad i = \pm nFD_k \left( \frac{\partial c_k}{\partial x} \right)_{x=0}$$

Общий вид поляризационной кривой (волны):

$$i = \frac{i_d^{(O)} - i_d^{(R)} \cdot P(E)}{1 + P(E)}$$

$$P(E) = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right]$$

Уравнение Батлера-Фольмера:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[ -\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\}$$

$$i_0 = \vec{i} = \bar{i} = nF \vec{k}^{1-\alpha} \bar{k}^{\alpha} c_O^{1-\alpha} c_R^{\alpha}$$

Уравнение Левича

(вращающийся диск):

$$i = \pm 0,62 n F D_k^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} (c_k^0 - c_k^s)$$

Уравнение Ильковича (полярография):

$$\bar{I} = \pm 6,29 \cdot 10^{-3} n F D_k^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_k^0 - c_k^s)$$

## Кинетика электродных процессов – замедленный перенос электрона

Теория замедленного разряда:

$$i = nFk c_O \exp \left( \frac{(\alpha n - z_O) F \psi_1}{RT} \right) \exp \left( -\frac{\alpha n F E}{RT} \right)$$