

## Шпаргалки к вопросам по электрохимии

До экзамена нужно изучить как минимум параграфы учебника, в которых находятся приведенные ниже формулы (номера параграфов = первые две цифры в номерах формул).

При подготовке к ответу на третий вопрос билета нужно

- записать ключевые формулы (приведенные ниже в порядке нумерации вопросов 36-57 в списке [http://korobov.chem.msu.ru/?wpfb\\_dl=654](http://korobov.chem.msu.ru/?wpfb_dl=654));
- сформулировать смысл каждой величины, входящей в формулу, указать размерность этой величины;
- коротко сформулировать пределы применимости;
- привести конкретный пример использования формулы для расчета.

36 Энергия кристаллической решетки и энергия сольватации

$$\Delta G = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (2.2.6)$$

$$-\Delta G_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right). \quad (2.3.5)$$

37 Радиус ионной атмосферы, потенциал ионной атмосферы

$$\kappa = \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum(n_{i0} z_i^2)}. \quad (3.2.7)$$

$$\varphi_a = -\frac{z_i e_0 \kappa}{4\pi\epsilon\epsilon_0}. \quad (3.2.21)$$

38 Коэффициент активности отдельного иона, средние коэффициенты активности в первом и втором приближениях теории Дебая-Хюккеля

$$\ln f_i^{(N)} = -\frac{z_i^2 e_0^3}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{\sum(n_{i0} z_i^2)} = -\frac{z_i^2 e_0^3}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{2 \cdot 10^3 N_A J}, \quad (3.3.4)$$

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{J}. \quad (3.3.8)$$

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \kappa \alpha} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}}, \quad (3.3.9)$$

39, 40, 41 Уравнение Стокса-Эйнштейна, уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера

$$D_i^0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_i}. \quad (4.5.10)$$

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - (b_s + b_p \lambda_i^0) \sqrt{c}. \quad (4.6.9)$$

где  $b_s$  и  $b_p$  равны, соответственно:

$$\frac{e_0^3 N_A}{6\pi\eta} \left( \frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2} \quad \text{и} \quad \frac{(2 - \sqrt{2}) e_0^3}{24\pi\epsilon_0 \epsilon kT} \left( \frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2}.$$

42 Диффузионный потенциал, уравнение Нернста-Эйнштейна

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}. \quad (4.2.22)$$

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F^2} \lambda_i^0 = \frac{kT}{|z_i| e_0^2 N_A} \lambda_i^0. \quad (4.5.9)$$

43, 44, 45, 46, 49 Электрохимическая энергия Гиббса

$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \varphi dN_i, \quad (6.1.2)$$

Уравнение Нернста для следует записать без шпаргалки!!!

47, 48 Уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$\frac{d(E/T)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{nF}, \quad (6.2.14)$$

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}. \quad (6.2.11)$$

50 Основное уравнение электрокапиллярности (а уравнение Липпмана из него следует)

$$d\sigma = -q d E_j - q \frac{RT}{z_j F} d \ln a_j - RT \sum_i (\Gamma_i d \ln a_i), \quad (7.3.9)$$

51 Уравнения теории Гуй-Чапмена для заряда и емкости

$$q_2 = -2A\sqrt{c} \operatorname{sh} \frac{\varphi_2 F}{2RT}, \quad (7.12.15)$$

$$C_2 = \frac{F}{2RT} \sqrt{4A^2 c + q_2^2}, \quad (7.12.18)$$

$$A = \sqrt{2RT\epsilon_0\epsilon}$$

52 «Волна» и ток на вращающемся дисковом электроде

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d^{(O)} - i}{i_d^{(R)} + i}, \quad (8.2.14)$$

где величина

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{b_R}{b_O} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R \delta_O}{D_O \delta_R} \quad (8.2.15)$$

$$i = \pm 0,62nFD_k^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} (c_k^0 - c_k^s), \quad (8.4.1)$$

53 Уравнение Ильковича

$$\bar{I} = \pm 6,29 \cdot 10^{-3} nFD_k^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_k^0 - c_k^s). \quad (8.5.9)$$

54, 56, 57 Уравнение Батлера-Фольмера (а уравнение Тафеля из него следует)

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[ - \frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\}. \quad (9.2.3)$$

55 Уравнение теории замедленного разряда

$$\ln i \approx \ln \bar{i} = \text{const} + \ln c_O + \frac{(\alpha n - z_O) F \psi_1}{RT} - \frac{\alpha n F E}{RT}. \quad (9.2.12)$$