

## Программа экзамена

### Блок «Растворы электролитов и электрохимическая термодинамика»

1. Ион-дипольные взаимодействия в растворах электролитов. Физические причины электролитической диссоциации. Энергия кристаллической решетки. Энергия сольватации. Формула Борна. Реальная и химическая энергия сольватации. Поверхностный потенциал. Сольватация катионов и анионов.
2. Коэффициенты активности. Средняя активность. Шкалы активности. Коэффициенты активности электролитов и неэлектролитов. Ионная атмосфера. Зависимость толщины ионной атмосферы от концентрации. Первое и второе приближения теории Дебая-Хюккеля.
3. Эффективные радиусы ионов и их использование при расчетах коэффициентов активности. Ионная ассоциация. Уравнение Бьеррума. Уравнение Фуосса.
4. Неравновесные явления в растворах электролитов. Причины неравновесных явлений. Диффузия. Первый закон Фика. Миграция. Электрическая подвижность ионов и ее связь с коэффициентом диффузии при бесконечном разведении. Диффузионный потенциал.
5. Электропроводность. Удельная электропроводность. Постоянная ячейки. Способы измерения электропроводности. Эквивалентная электропроводность, удельная электропроводность. Числа переноса. Закон Кольрауша. Зависимость электропроводности от вязкости. Уравнение Стокса-Эйнштейна. Правило Вальдена.
6. Уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера. Электрофоретический и релаксационный эффекты. Влияние ионной ассоциации на электропроводность растворов электролитов.
7. Электрохимическая термодинамика. Электрохимический потенциал. Вольта-потенциал, внешний потенциал, гальвани-потенциал, внутренний потенциал. Равновесие на границе металл/раствор. Равновесие на границе металл/металл. Равновесная электрохимическая цепь. Электродвижущая сила. Связь ЭДС с активностями компонентов редокс процессов.
8. Электродный потенциал. Двухэлектродная и трехэлектродная конфигурации. Электрод сравнения. Нескомпенсированное омическое падение потенциала. Электроды I, II, III рода. Газовые электроды. Окислительно-восстановительные электроды.
9. Электроды сравнения в неводных средах. Электрохимические цепи (физические, концентрационные, химические). Диаграммы Пурбэ. Ион-селективные электроды.

### Блок «Электрохимическая кинетика»

1. Двойной электрический слой. Модель плоского конденсатора. Дифференциальная емкость. Теория Гуи-Чапмена-Штерна-Грэма. Строение двойного электрического слоя. Распределение потенциала в диффузном слое. Зависимость емкости от концентрации электролита.

2. Адсорбция. Уравнение Гиббса. Поверхностный избыток. Идеально поляризуемый электрод. Потенциал нулевого заряда. Электрокапиллярные явления. Уравнение Липпмана. Емкость двойного электрического слоя. Поляризационная емкость.
3. Вольтамперометрия. Циклическая вольтамперометрия идеально поляризуемого электрода. Конденсаторы и суперконденсаторы. Совершенно поляризуемый электрод. Электроосаждение при недонапряжении. Циклическая вольтамперометрия совершенно поляризуемого электрода. Изотерма Фрумкина. Структурная чувствительность адсорбции.
4. Электродные процессы. Стадия диффузии. Законы Фика. Хроноамперометрия. Ток заряжения. Циклическая вольтамперометрия. Уравнение Коттрелла. Диффузионный слой. Стационарная и нестационарная диффузия к плоскому электроду. Предельный диффузионный ток. Вращающийся дисковый электрод. Уравнение Левича. Уравнение Рэндлса-Шевчика. Микроэлектроды.
5. Кинетика стадии переноса электрона. Зависимость скорости электрохимической реакции от потенциала электрода. Абсолютная гетерогенная константа скорости. Уравнение поляризационной кривой. Уравнение Батлера-Фольмера. Ток обмена. Коэффициент переноса.
6. Поляризационные кривые стадии переноса электрона. Смешанная кинетика. Уравнение Тафеля. Теория замедленного разряда. Кажущаяся константа скорости переноса электрона. Электровосстановление анионов. Методы изучения смешанной кинетики.
7. Кинетика элементарного акта переноса электрона. Принцип Франка-Кондона. Координата реакции. Адиабатический и неадиабатический перенос электрона. Энергия реорганизации. Энергия активации переноса электрона. Физический смысл коэффициента переноса. Теория Маркуса.
8. Инвертированная маркусовская область. Предсказание скорости электродных процессов. Динамический и статический эффекты растворителя. Безактивационный разряд и безбарьерный разряд. Электронный трансмиссионный коэффициент и его зависимость от расстояния.
9. Практические приложения электрохимии. Топливные элементы, электролизеры, аккумуляторы. Связь ЭДС и напряжения на топливном элементе/электролизере. Реакции восстановления и выделения кислорода. Реакции окисления и выделения водорода.