

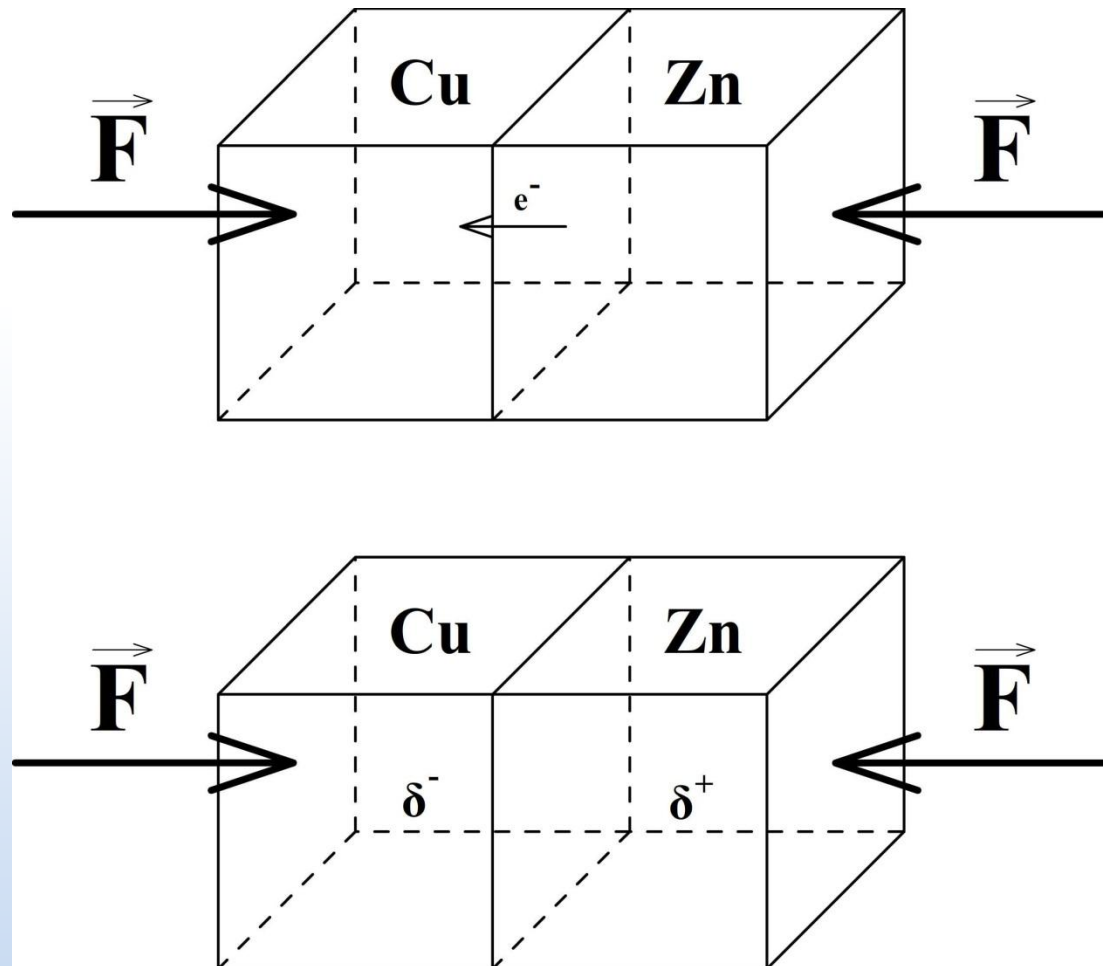
Электрохимические системы

Полный дифференциал энергии Гиббса

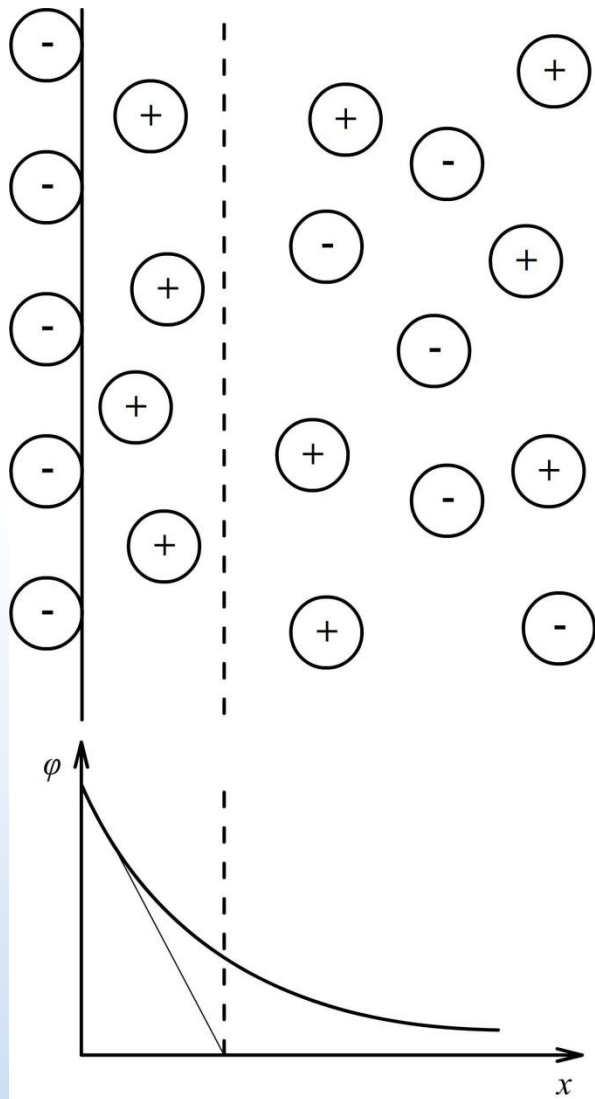
$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp - \delta w' = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''\end{aligned}$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Одна из самых простых таких систем – приведённые в механический контакт 2 тела из различных металлов – на их границе возникает т.н. контактный потенциал



Возникновение скачка потенциала на границе проводников I и II рода

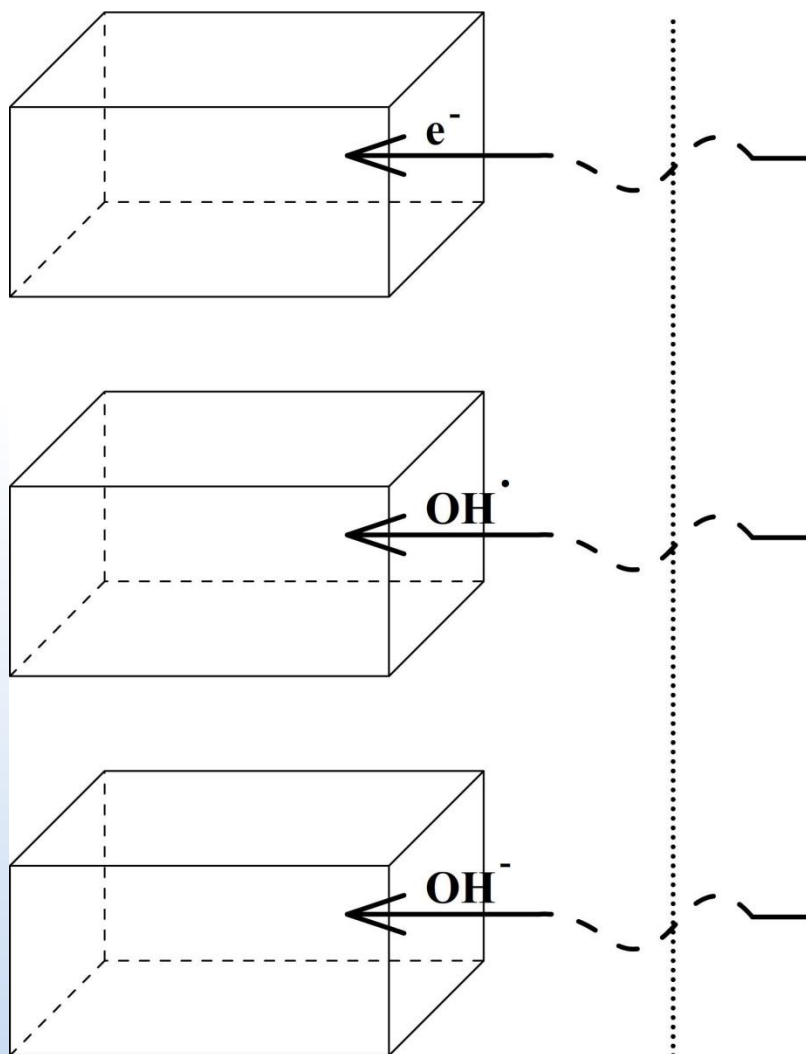


Строение двойного
электрического слоя (ДЭС)
по Гуи-Чепману

Двойной электрический слой

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 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.

Потенциал электрохимический - 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.



Электрический
потенциал

Химический
потенциал

Электрохимический
потенциал

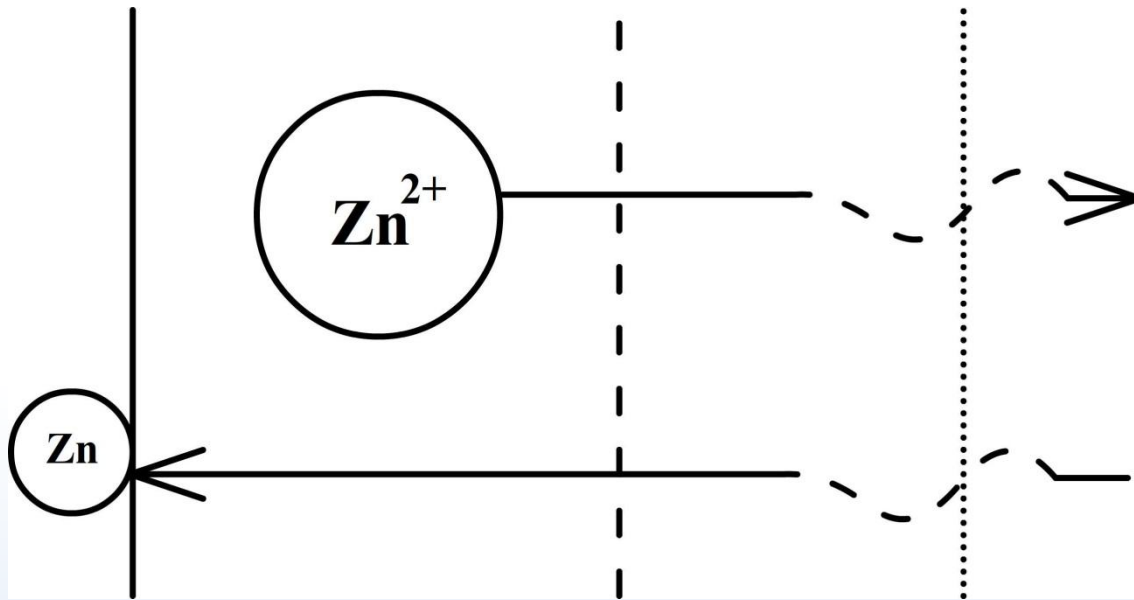
Электрод

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).

Электрод – основная единица в электрохимических системах

**Исходя из определения электрода, для того чтобы дать определение электроду необходимо описать проводник I рода и проводник II рода*

Потенциал электродный – разность электрохимических потенциалов на межфазных границах контактирующих между собой фаз



Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

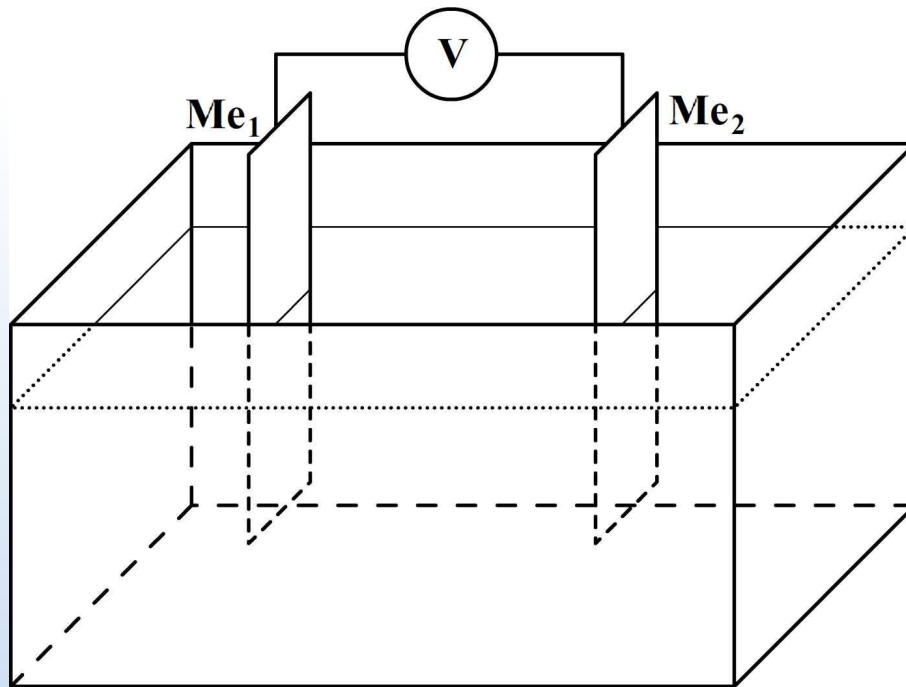
Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала

Электрохимический потенциал на границе раздела металла и электролита находящихся в равновесии называют Гальвани-потенциалом

Электрод необратимый - гальванический электрод, в котором не устанавливается электрохимическое равновесие при контакте с электролитом, а потенциал которого нельзя рассчитать по уравнению Нернста.

Электрод обратимый - 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.

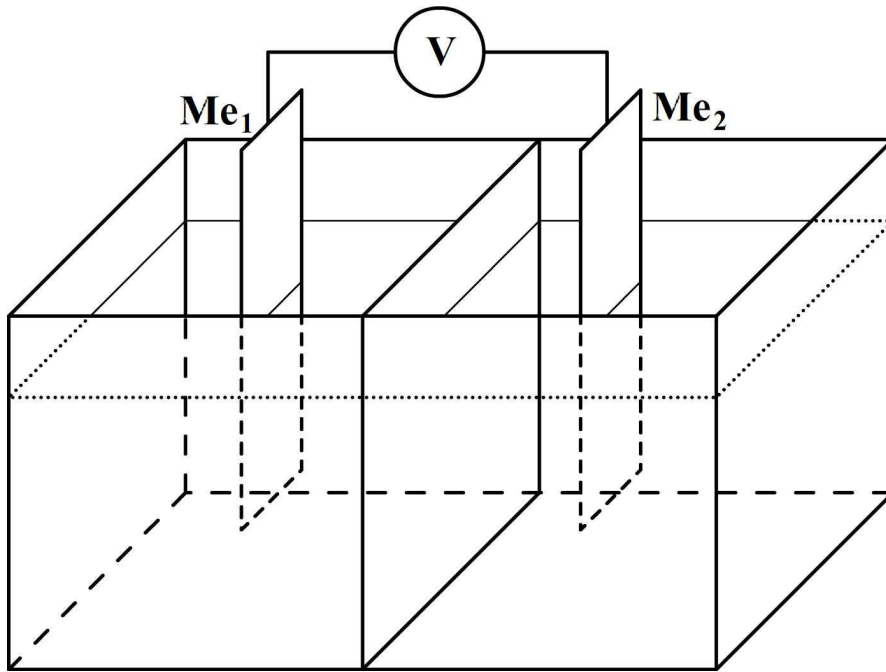
Гальванические элементы - химические источники тока, состоящие из нескольких находящихся в контакте и последовательно соединенных фаз, из которых не менее двух должны быть электронными проводниками (электродами), а остальные – электролитами. Простейший гальванический элемент состоит из двух металлических пластин, погруженных в раствор электролита.



Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w^* = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{нов}} - m \vec{g} \cdot d\vec{h} - \delta w''$$

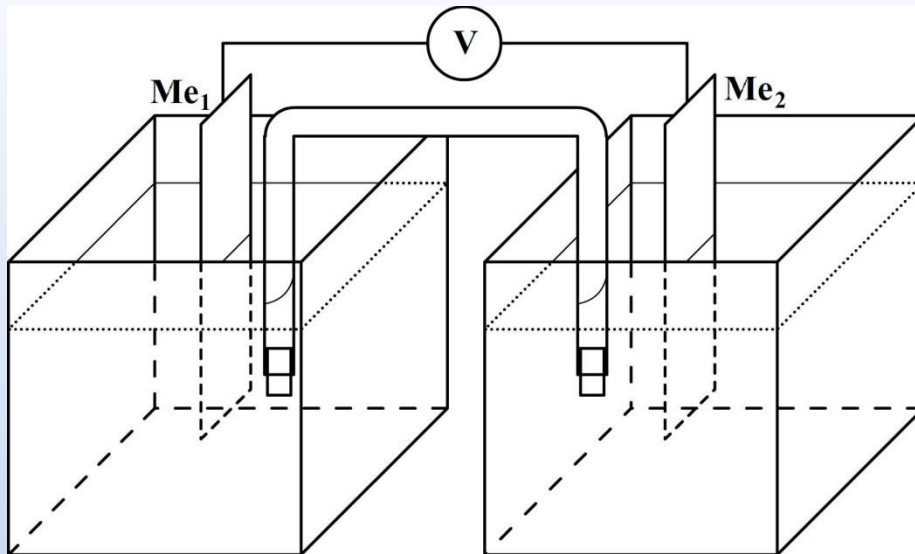
Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.



Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

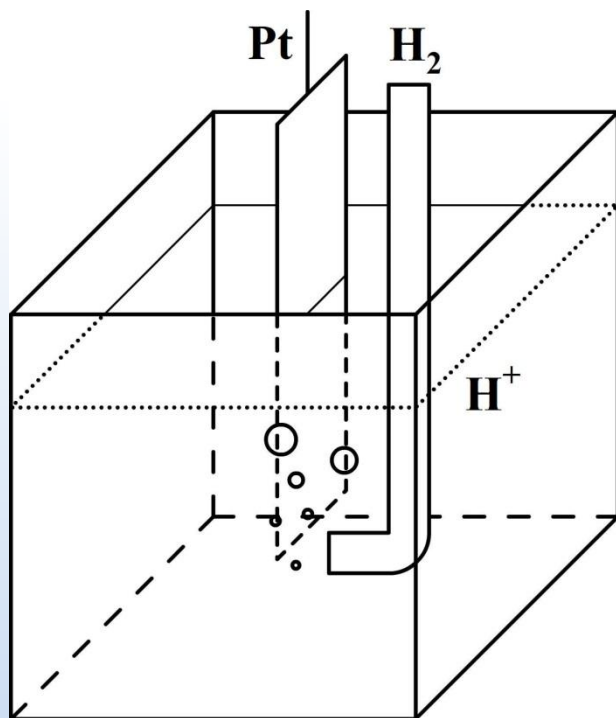
Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.



$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

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.

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.



Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \rho dq + \sigma dS_{\text{max}} - m \beta dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Условный потенциал стандартного водородного электрода принят за 0 В при любой температуре

Положительным электродом называют электрод с более высоким значением условного электродного потенциала. Такой электрод, в ходе самопроизвольного протекания электрохимической реакции принимает электрон. В записи гальванического элемента принято располагать положительный электрод справа.

ЭДС принято рассчитывать как разницу между условными электродными потенциалами положительного и отрицательного электрода (или разницу правого и левого электрода).

Исключением из этого правила является стандартный водородный электрод, который всегда располагается слева. При такой записи ЭДС всегда будет численно равен условному электродному потенциалу правого электрода.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp - \delta w' = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''\end{aligned}$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp - \delta w' = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''\end{aligned}$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp - \delta w' = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''\end{aligned}$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Уравнение Нернста можно получить несколько проще:

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp - \delta w' = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''\end{aligned}$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp - \delta w' = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''\end{aligned}$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp - \delta w' = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''\end{aligned}$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

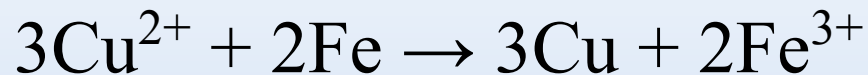
$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp - \delta w' = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''\end{aligned}$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp - \delta w' = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''\end{aligned}$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.



Полный дифференциал энергии Гиббса

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp - \delta w' = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''\end{aligned}$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Классификация электродов

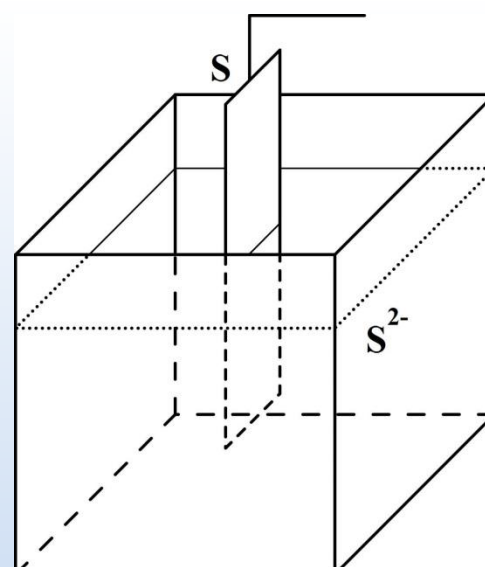
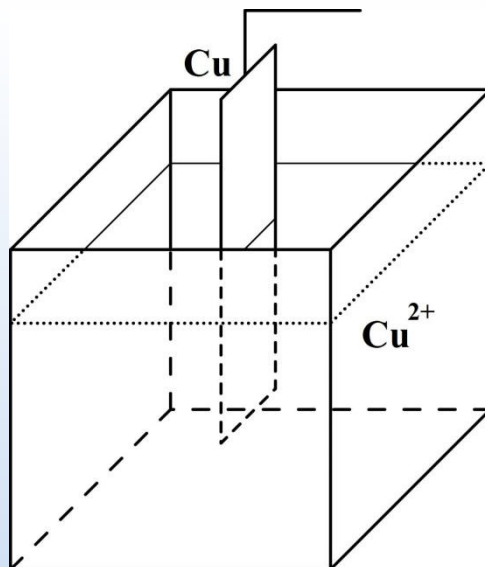
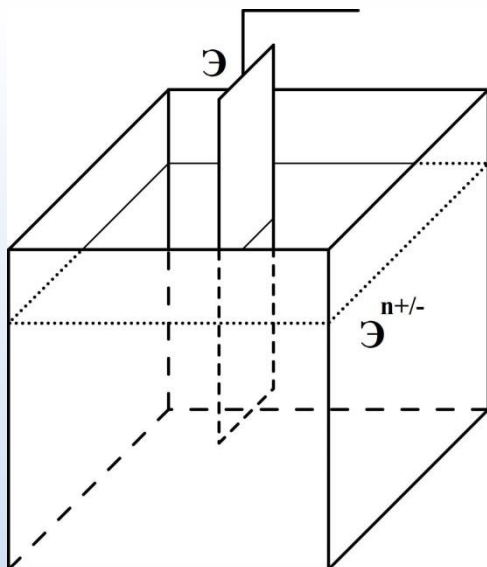
Электрод первого рода

Обратимый электрод образованный химическим элементом, контактирующим с раствором соответствующей соли.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq + \epsilon dS_{пов} - m \int g dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.



Электрод первого рода

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

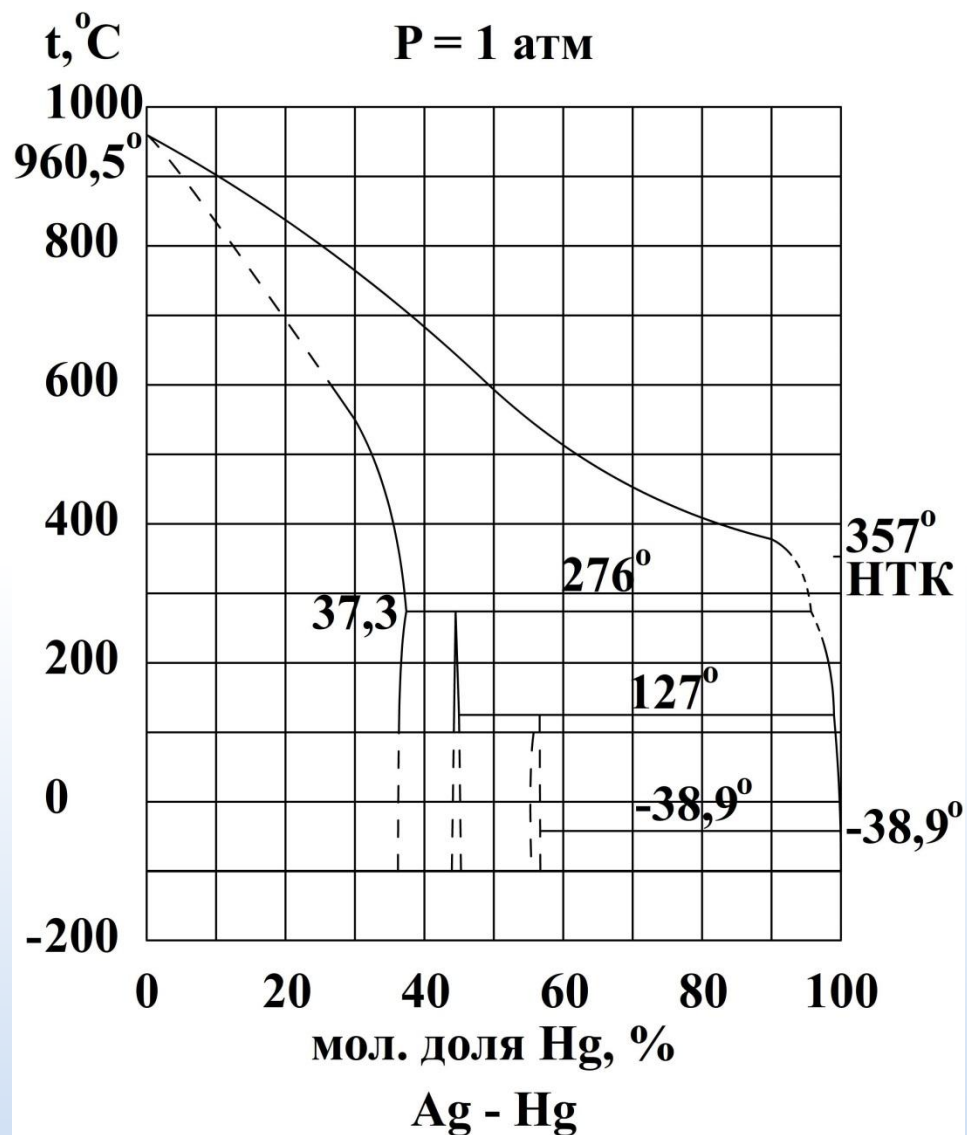
Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Амальгамы



Амальгамные электроды

Разновидность электрода первого рода, в котором амальгама какого-либо металла М находится в контакте с жидким (обычно водным) раствором, содержащим ионы этого металла. 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 соотношения активностей катиона в водном растворе и металла в амальгаме.

Полный дифференциал энергии Гиббса

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \bar{g} dh - \delta w''$$

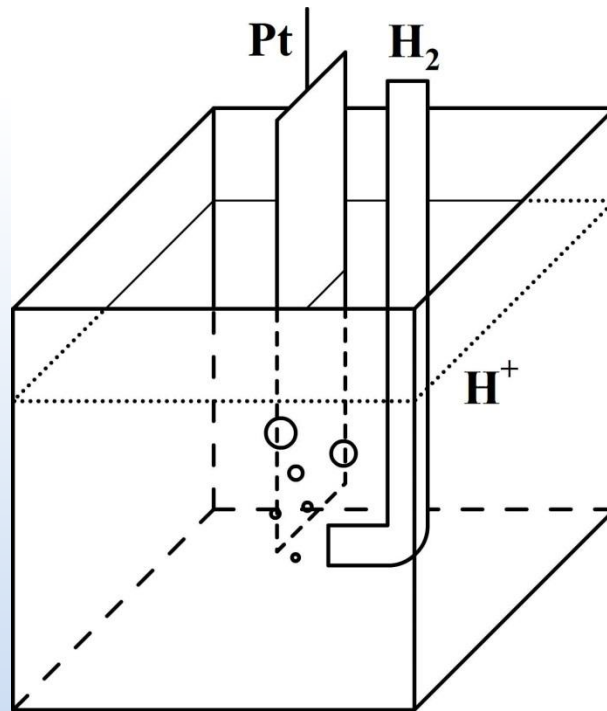
Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \bar{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Электроды газовые

Состоят из инертного металла – токоподвода (часто – платины), к поверхности которого подается поток газа (например, водород, хлор). Молекулы газа адсорбируются на поверхности металла, и участвуют непосредственно в электродном процессе.



Электроды газовые

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

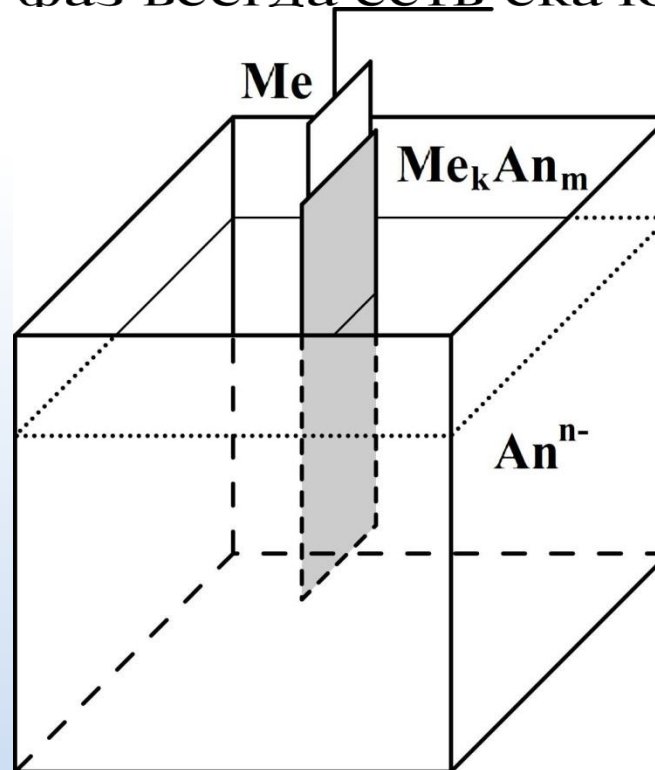
Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Электроды второго рода

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp - \delta w' = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''\end{aligned}$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.



Электроды второго рода

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

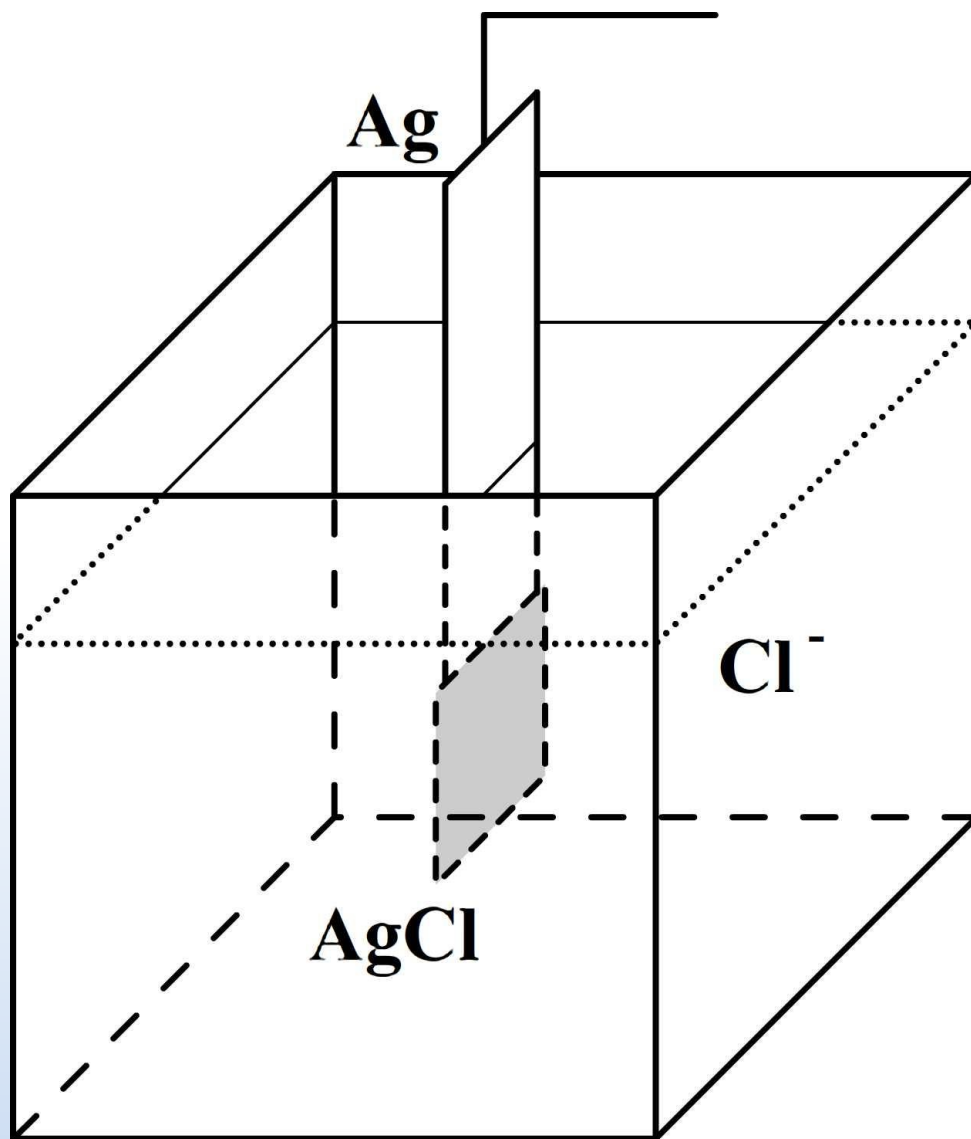
Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Электроды второго рода



Полный дифференциал энергии Гиббса

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp - \delta w' = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''\end{aligned}$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Такой электрод будет вести себя как электрод второго рода

Электроды сравнения

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.

Электроды сравнения

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \bar{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \bar{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \bar{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \bar{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \bar{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \bar{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

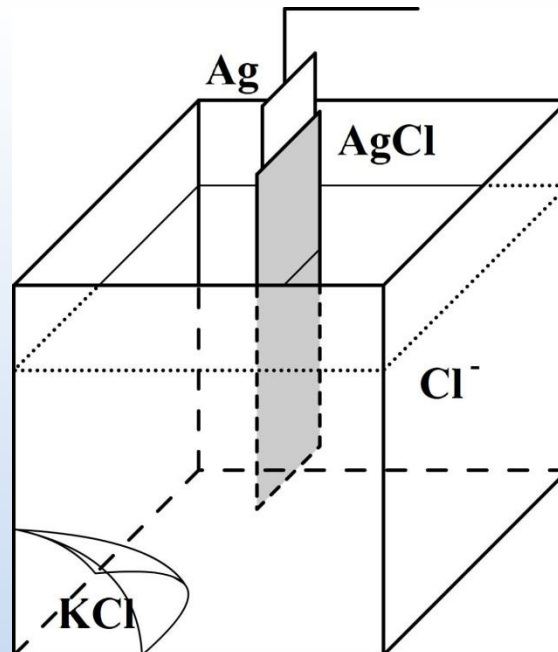
$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \bar{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

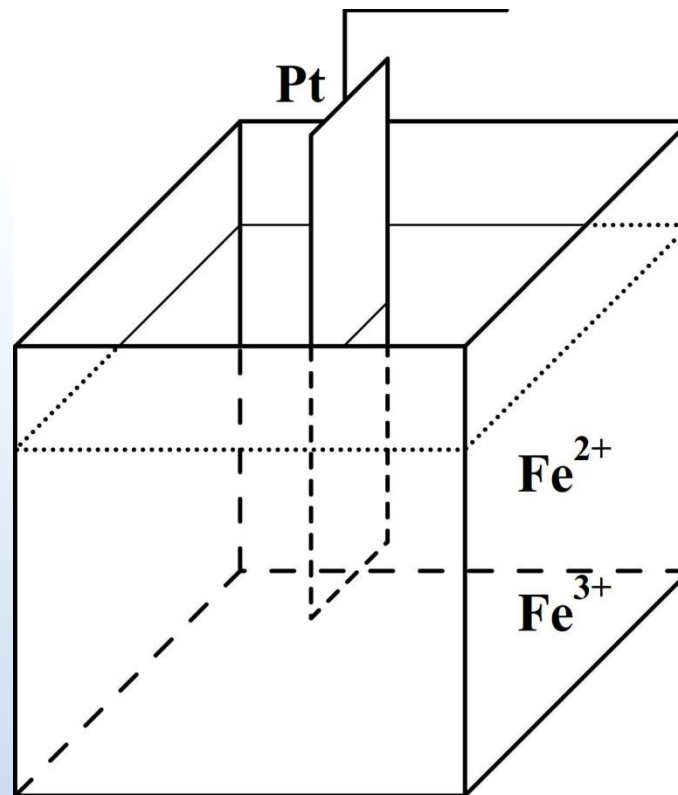
$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \bar{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.



Окислительно-восстановительные электроды

Инертный электронный проводник (I рода), контактирующий с раствором или с расплавом электролита, содержащим окисленную и восстановленную формы одного и того же элемента.



Окислительно-восстановительные электроды

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Стеклянный электрод

Разновидность мембранных электродов, в которых мембрана выполнена из специального электродного стекла. Обычно стеклянным электродом называют следующий гальванический элемент:

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp - \delta w' = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''\end{aligned}$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Условная запись электрохимической цепи

полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{пов} - m \bar{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{пов} - m \bar{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{пов} - m \bar{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{пов} - m \bar{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на

Без переноса: ,

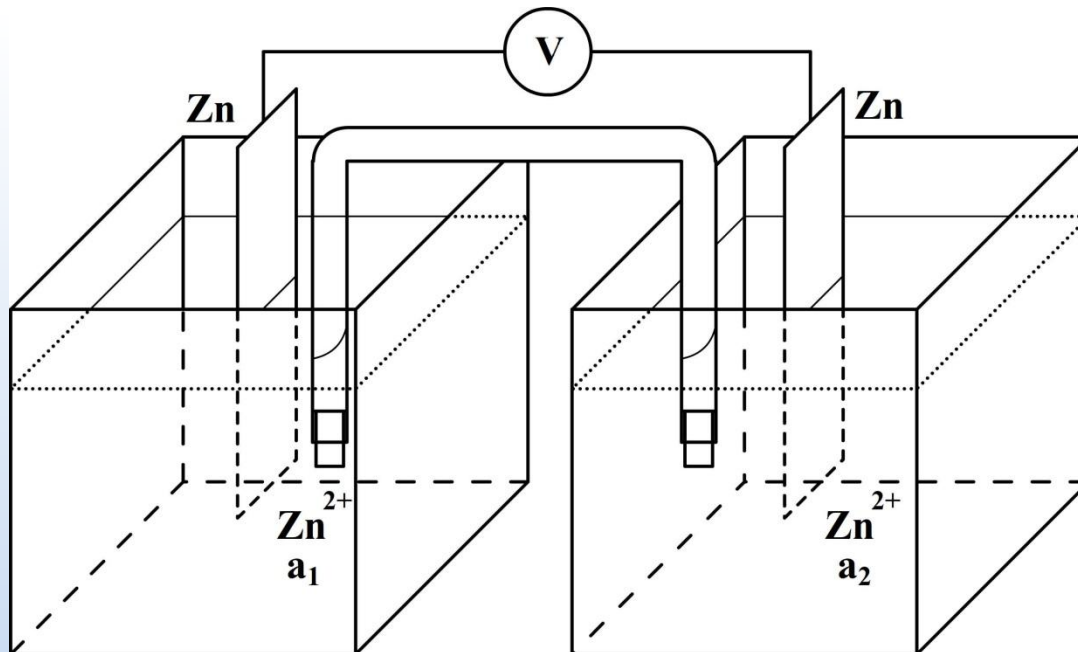
Перенос через мембрану:

Перенос через солевой мостик: ||

1. Выберите тип соединения электродов и запишите соответствующий символ
2. Справа запишите положительный располагая фазы в порядке приведённом в таблице
3. Слева запишите отрицательный электрод располагая фазы в обратном порядке
4. Правильно разомкните элемент – он должен начинаться и заканчиваться одним и тем же металлом

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

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''$$

Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Диффузионный потенциал

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.

