

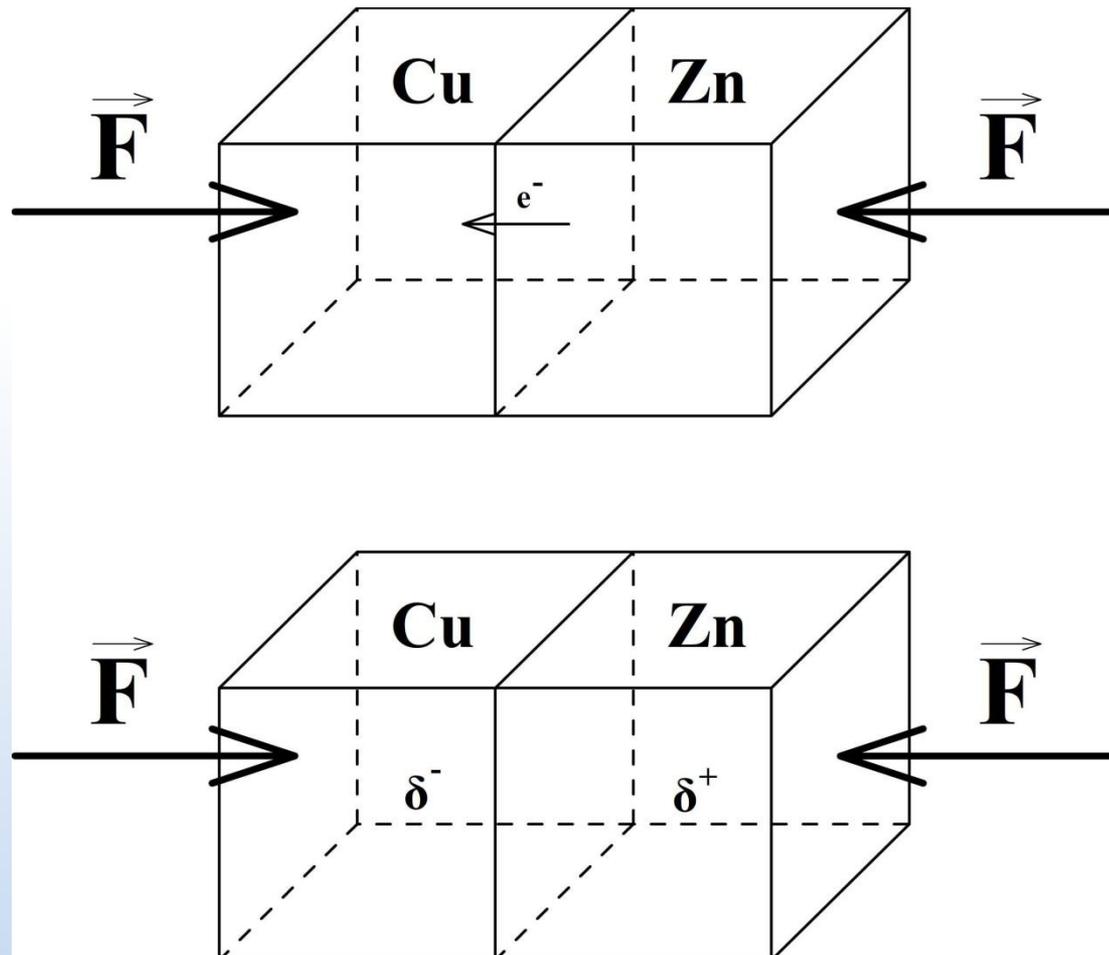
# Электрохимические системы

Полный дифференциал энергии Гиббса

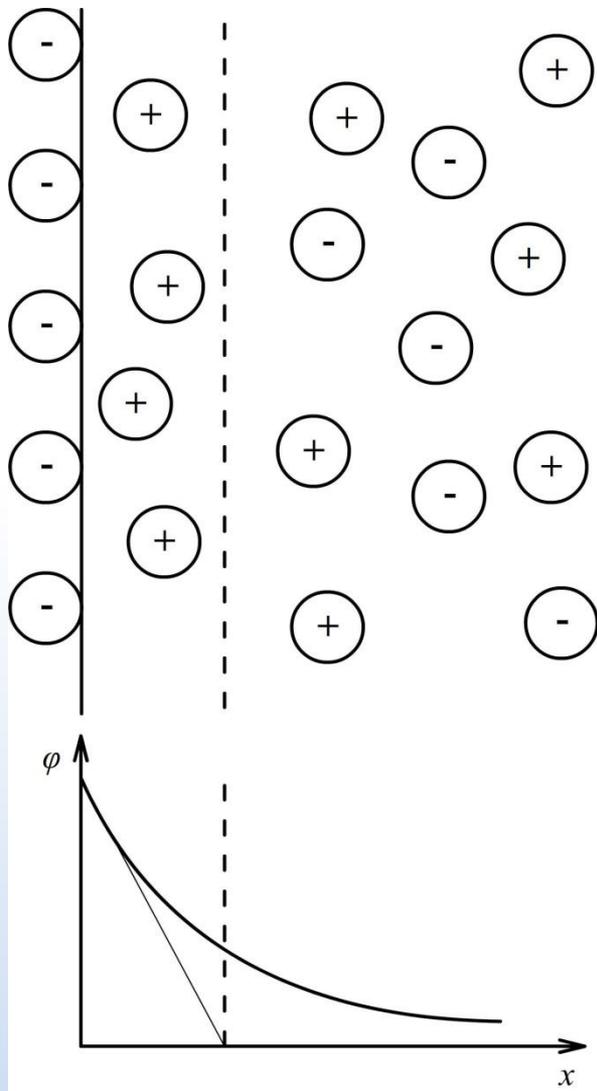
$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp - \delta w' = \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{\text{пов}} - m \vec{g} dh - \delta w''\end{aligned}$$

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

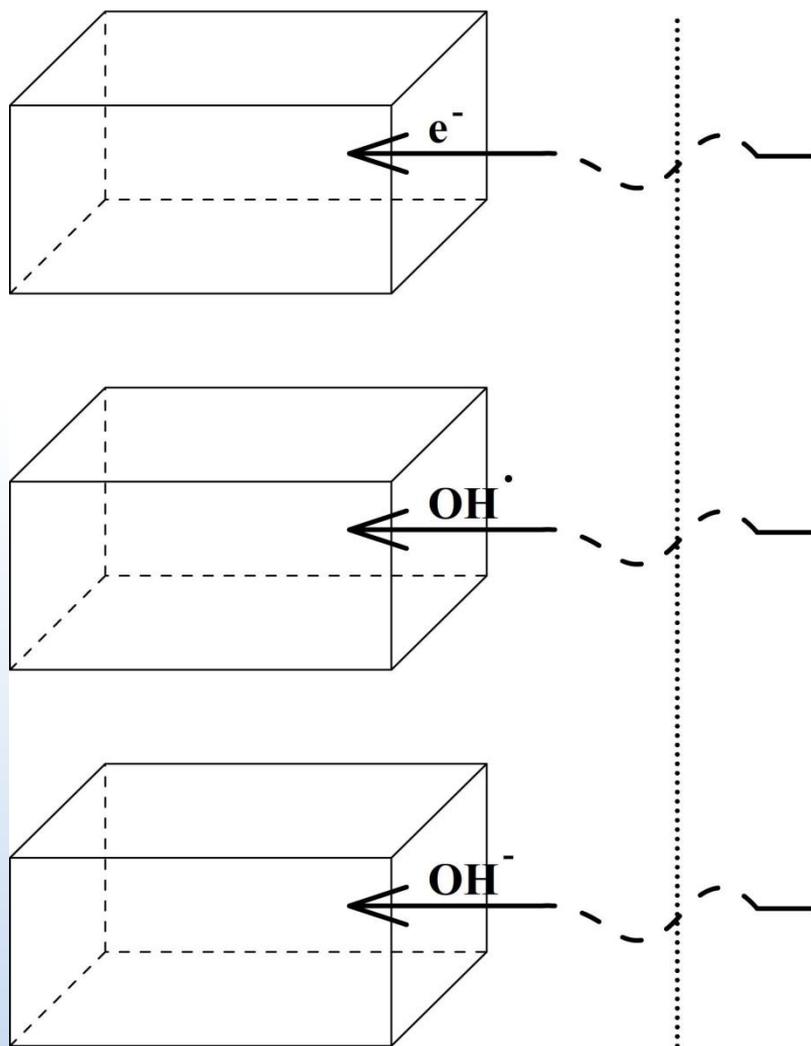


Строение двойного  
электрического слоя (ДЭС)  
по Гуи-Чепману

# 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

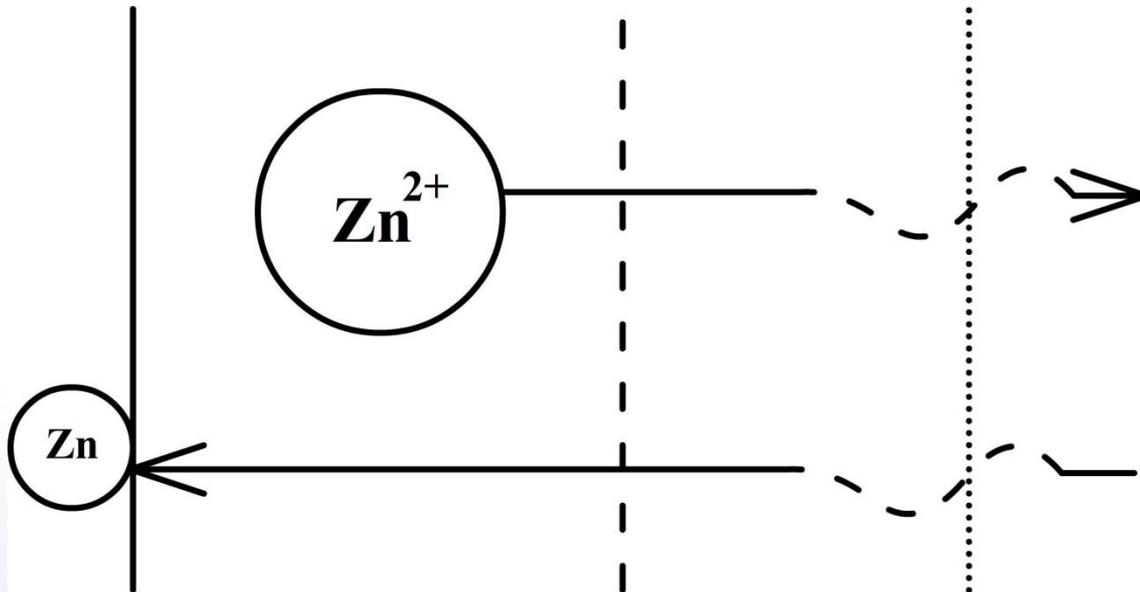
# Электрод

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

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

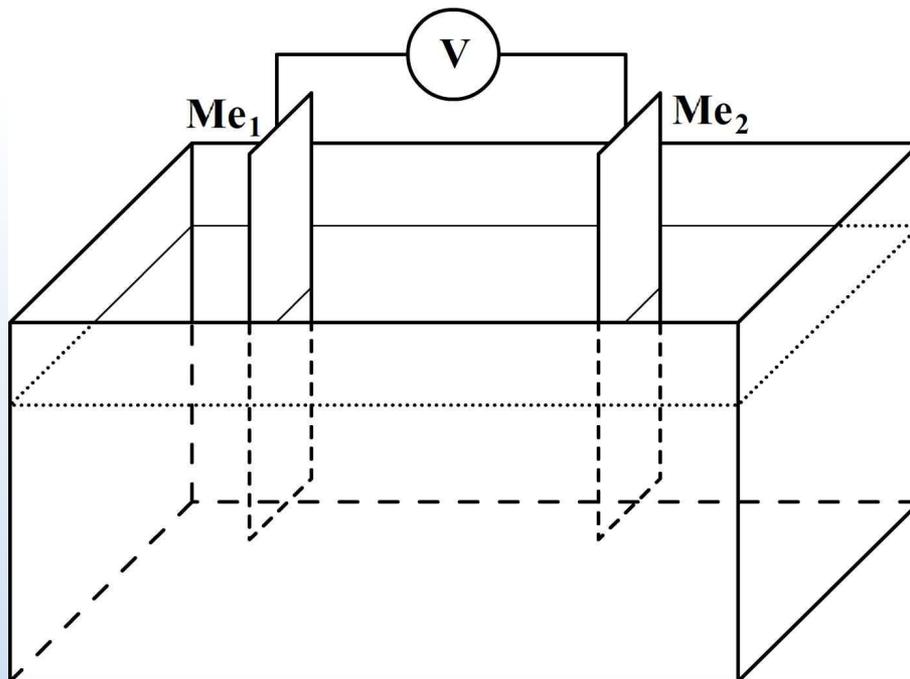
Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала

*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.

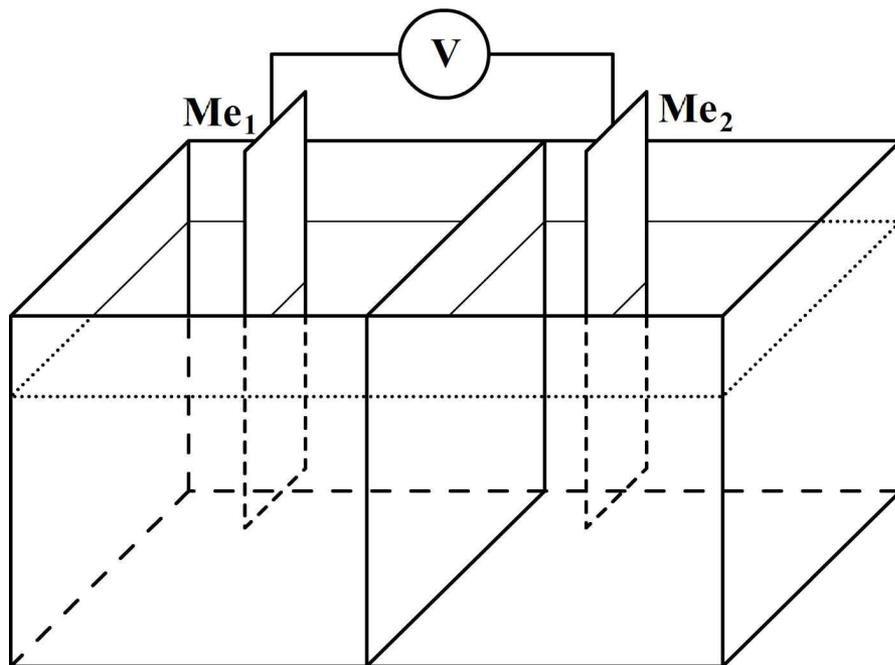
Гальванические элементы - химические источники тока, состоящие из нескольких находящихся в контакте и последовательно соединенных фаз, из которых не менее двух должны быть электронными проводниками (электродами), а остальные – электролитами. Простейший гальванический элемент состоит из двух металлических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



Полный дифференциал энергии Гиббса

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

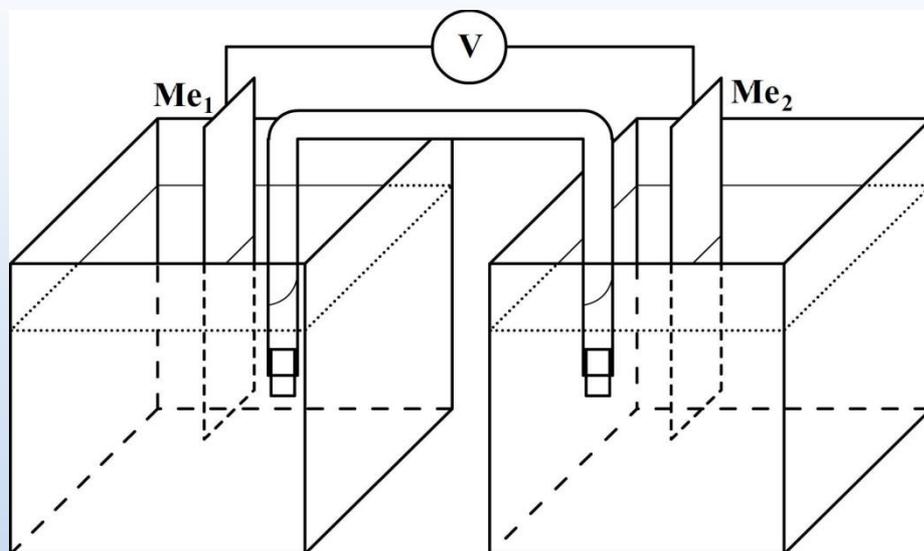
Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.



Полный дифференциал энергии Гиббса

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

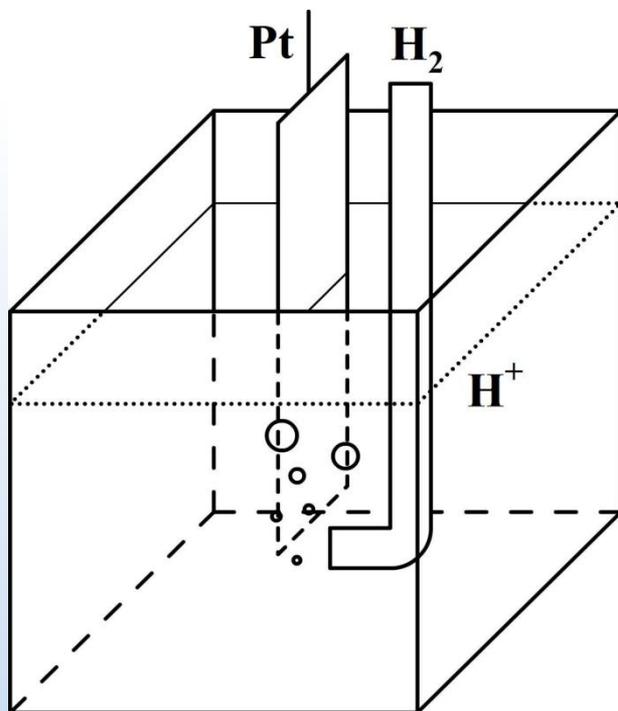
Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.



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

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

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

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

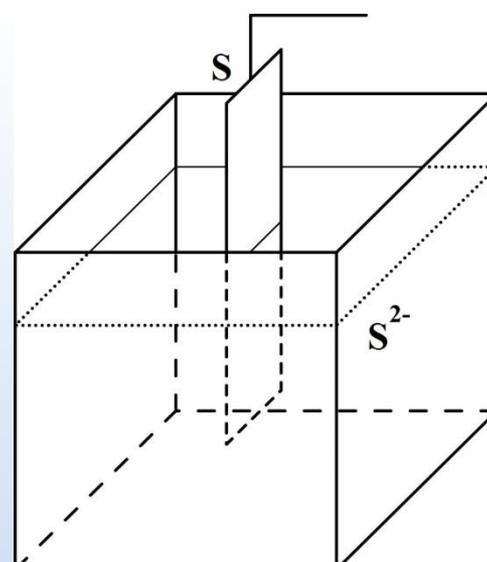
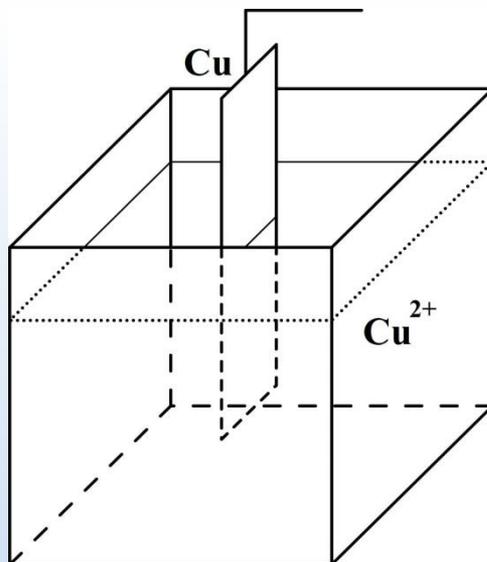
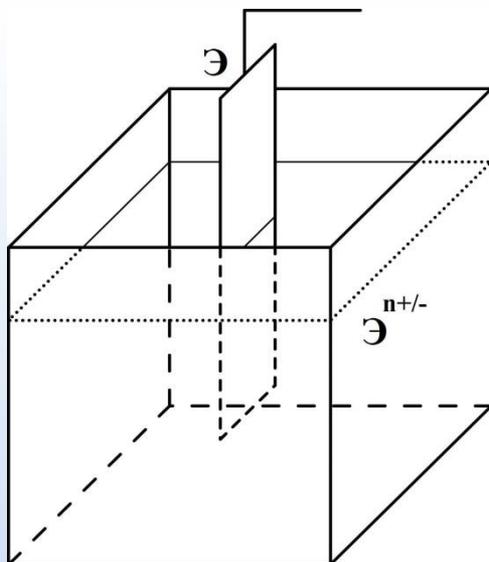
## Электрод первого рода

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

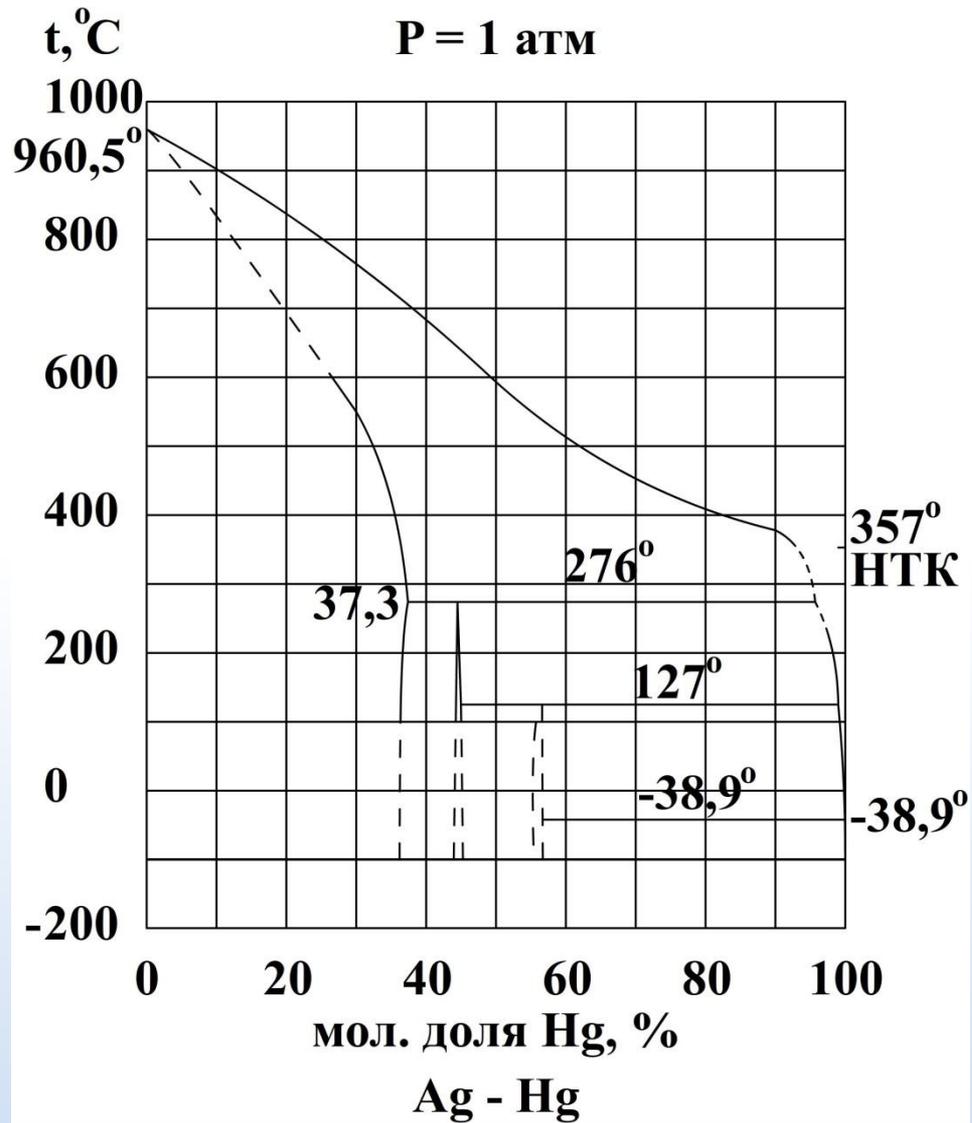
Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

Полный дифференциал энергии Гиббса

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

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

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

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

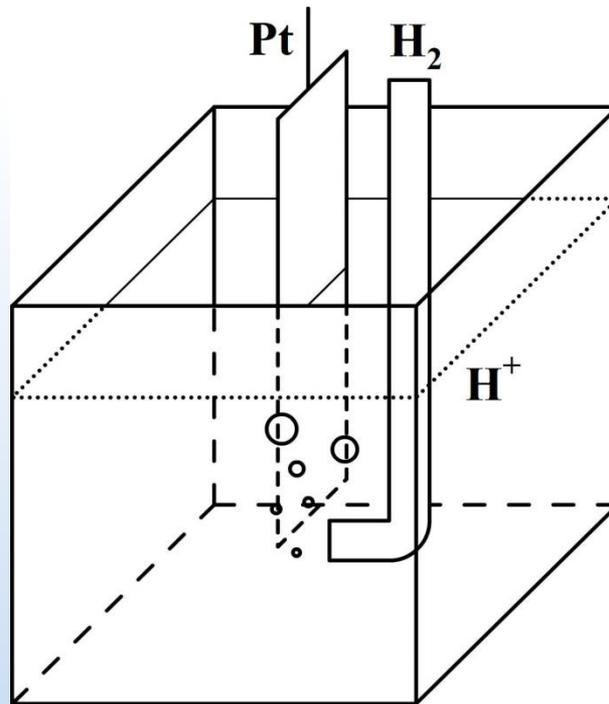
Полный дифференциал энергии Гиббса

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

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

## 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

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

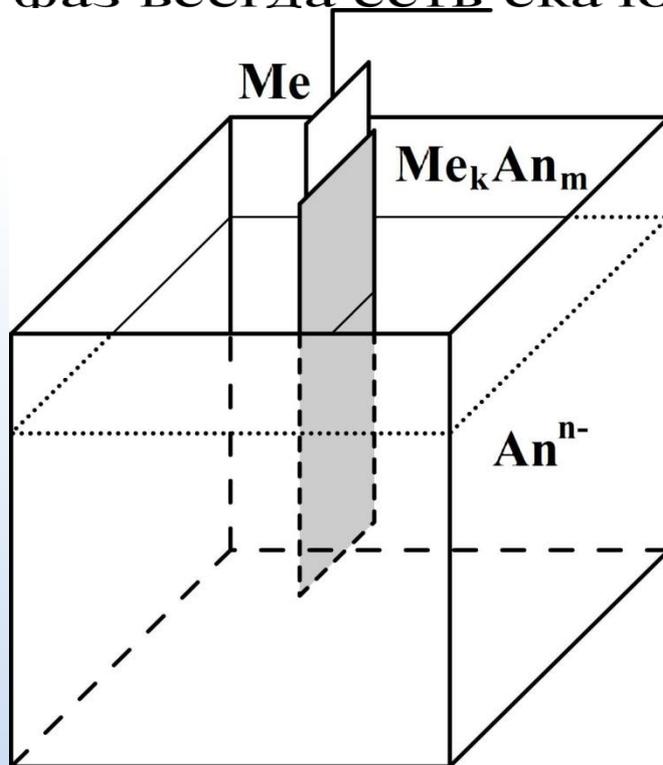
Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

# 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

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

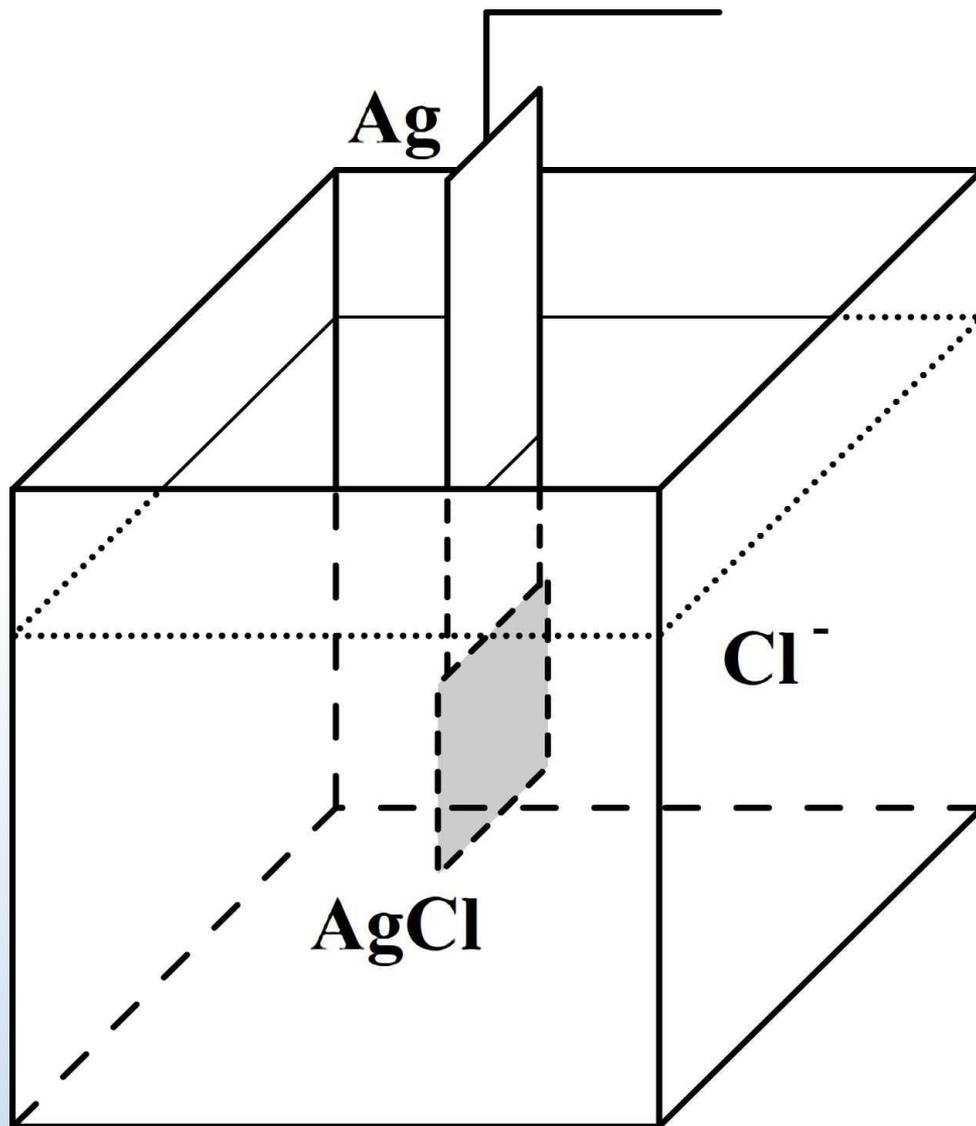
Потенциалы различных фаз, за редким исключением, будут различны. В т.ч. и электрический. Поэтому на границе раздела фаз всегда есть скачок потенциала.

## 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

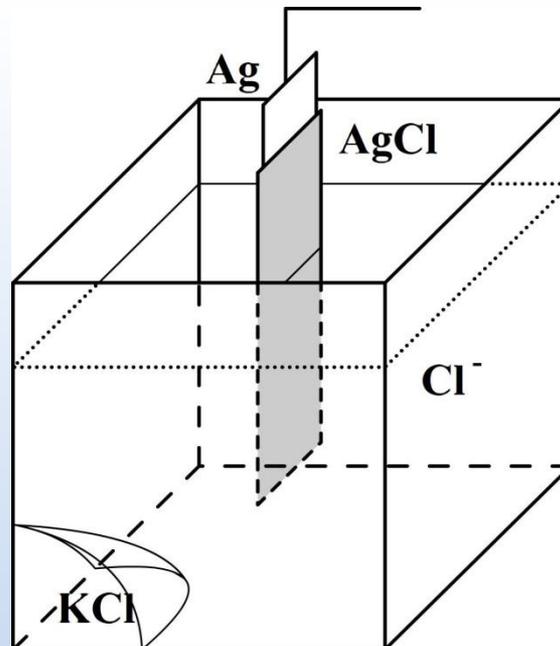
$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{пов} - m \bar{g} dh - \delta w''$$

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

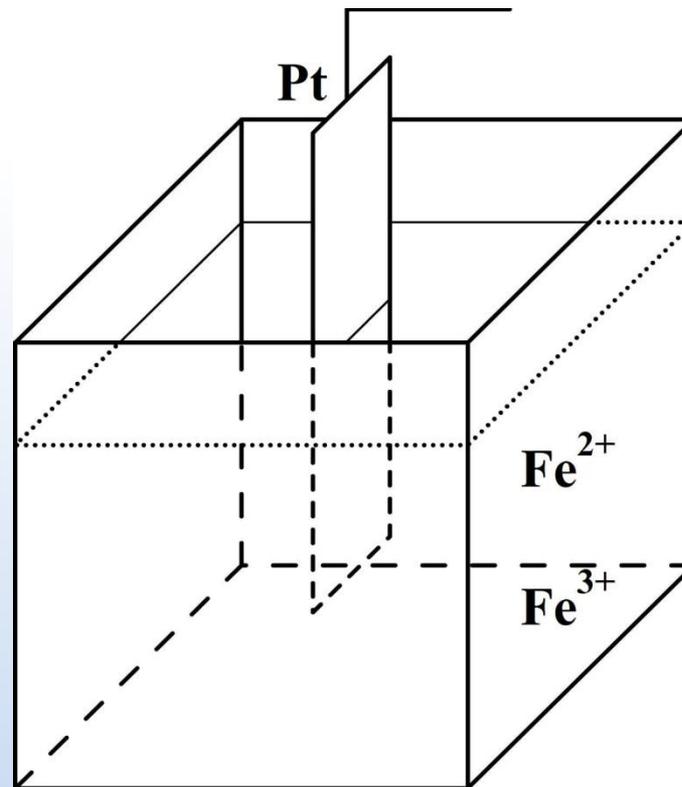
$$dG = -SdT + Vdp - \delta w' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma dS_{пов} - m \bar{g} dh - \delta w''$$

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: ,

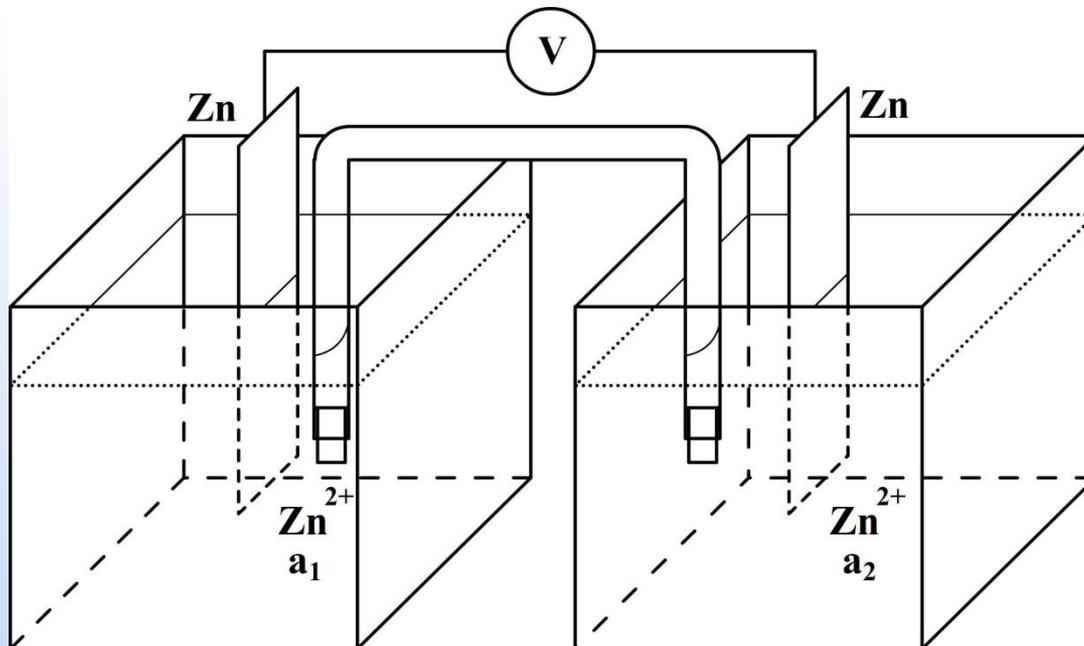
Перенос через мембрану:

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.

