

Лекция.

М.В. Жирякова, Л.А. Тифлова, С.Ю. Васильев, Н.М. Соколова, Е.В. Скокан.

«Электродвижущая сила электрохимической цепи». (см. pdf на сайте).

Гальванический элемент (электрохимическая ячейка).

Правильно разомкнутая цепь.

Правильно разомкнутая цепь – это последовательность соединенных друг с другом электрических проводников (см. рис. 1а,б). В цепочке обязательно должны быть проводники 1-ого рода (металлы), в нашем случае (рис. 1а) – это фазы (I),(III) и (IV) и 2-ого рода (растворы электролитов) – фаза (II). Фаза (II) на рис. 1а представляет собой раствор сильных электролитов CuSO_4 и ZnSO_4 . В фазах (I),(III) и (IV) переносчиками электрического заряда служат электроны, в фазе (II) – ионы. Крайние фазы (I) и (IV) являются проводниками первого рода и имеют одинаковый химический состав. На рис. 1а они сделаны из металлической меди, на рис. 1б – из платины. Наличие химически идентичных фаз по краям – обязательное условие. Это и есть «правильность» замыкания цепи.

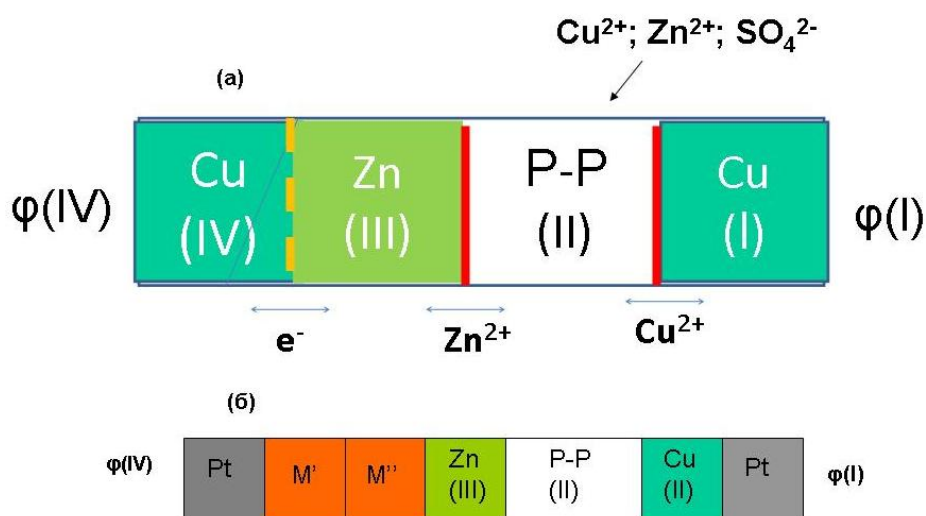


Рис.1. (а) Правильно разомкнутая цепь. Показаны фазы и границы их раздела. Внизу – заряженные частицы, для которых данная граница проницаема.

(б) «Удлиненная» правильно разомкнутая цепь.

В цепочке проводников на рис. 1а,б границы раздела фаз становятся как бы мембранами для определенных типов заряженных частиц. Так, границы фаз (I) и (II), (II) и (III) непроницаемы для электронов. Граница фаз (III) и (IV) непроницаема для ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} . Ионы SO_4^{2-} находятся только в фазе (II).

Если соединить фазы (I) и (IV) электрическим проводником, то по цепи может пройти электрический ток. В разных фазах он будет переноситься заряженными частицами разного типа.

Почему возможна правильно разомкнутая цепь?

Фазы на краях правильно разомкнутой цепи должны быть химически тождественны. Если фаза имеет электрический потенциал (речь идет о внутреннем потенциале фазы, Гальвани-потенциале), то должна иметь и определенный электрический заряд. Заряд определяется суммарной концентрацией заряженных частиц. У химически тождественных фаз эти концентрации обязаны быть одинаковыми. Строго говоря, фазы (I) и (IV) (рис. 1а) всегда должны иметь одинаковый потенциал. Возможность существования фаз (I) и (IV) с разными электрическими потенциалами связана с тем, что нужные нам потенциалы, порядка 1-10 вольт, создаются очень маленькими электрическими зарядами. Можно сделать такую грубую оценку. Если фаза с характерным размером 1 мм состоит из катионов A^+ и B^- , для создания отрицательного потенциала этой фазы, равного 10 вольтам, она должна иметь состав $A_1^+ B_{1+x}^-$ где x равно 10^{-18} . В фазе на $\sim 10^{18}$ частиц A^+ должно приходиться $\sim (10^{18} + 1)$ частиц B^- . С химической точки зрения подобная фаза неотличима от фазы, в которой концентрации A^+ и B^- строго равны друг другу. Однако, эти две фазы имеют различные электрические потенциалы. Если мы запишем электрохимические потенциалы электрона в фазах (I) и (IV), то получим

$$\widetilde{\mu}_e(I) = \mu_e(I) - F\varphi(I); \quad \widetilde{\mu}_e(IV) = \mu_e(IV) - F\varphi(IV);$$

$$\mu_e(I) = \mu_e(IV)$$

Химические потенциалы электрона μ_e в химически тождественных фазах равны, а электрохимические $\widetilde{\mu}_e$ и электрические потенциалы φ - могут при этом быть разными (речь идет об электрических Гальвани потенциалах фаз).

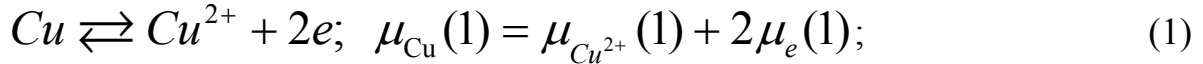
Условия равновесия для правильно разомкнутой цепи.

Правильно разомкнутая цепь – это система с мембранами. В состоянии равновесия здесь установятся гомогенные равновесия в каждой из фаз и фазовые равновесия для частиц, способных пересекать границы раздела, проходить сквозь «мембраны». Пока цепь разомкнута, эти равновесия не смогут установиться, но записать их условия мы можем.

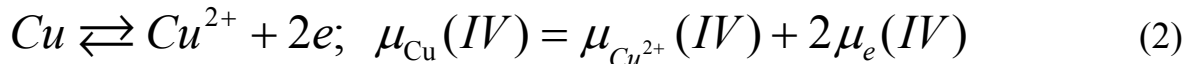
Запишем условия равновесий для правильно разомкнутой цепи на рис. 1а.

Гомогенные равновесия.

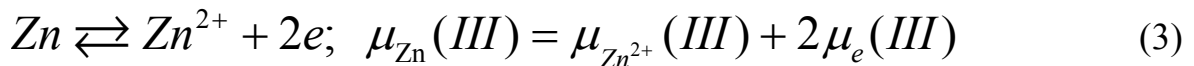
В фазе (I):



В фазе (IV)



В фазе (III)



Условия равновесия здесь записываются через «чисто» химические потенциалы. Слагаемые, связанные с электрическим потенциалом, сокращаются (см. Лекцию 6).

Фазовые равновесия.

Эти равновесия следует записать для компонентов (частиц), которые могут пересекать границы раздела фаз (проходить через «мембраны»).

На границе фаз (I) и (II):

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{Cu^{2+}}(I) &= \tilde{\mu}_{Cu^{2+}}(II); \\ \mu_{Cu^{2+}}(II) + 2F\varphi(II) &= \mu_{Cu^{2+}}(I) + 2F\varphi(I) \end{aligned} \quad (4)$$

На границе фаз (II) и (III):

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{Zn^{2+}}(II) &= \tilde{\mu}_{Zn^{2+}}(III); \\ \mu_{Zn^{2+}}(II) + 2F\varphi(II) &= \mu_{Zn^{2+}}(III) + 2F\varphi(III) \end{aligned} \quad (5)$$

На границе фаз (III) и (IV):

$$\tilde{\mu}_e(III) = \tilde{\mu}_e(IV); \quad \mu_e(III) - F\varphi(III) = \mu_e(IV) - F\varphi(IV) \quad (6)$$

Комбинируем теперь выражения (1-6). Записываем алгебраическую сумму [(4)-(5)] – [(1)-(3)]

$$\mu_{Cu^{2+}}(II) - \mu_{Cu}(I) + \mu_{Zn}(III) - \mu_{Zn^{2+}}(II) = 2(\tilde{\mu}_e(IV) - \tilde{\mu}_e(I)) \quad (7)$$

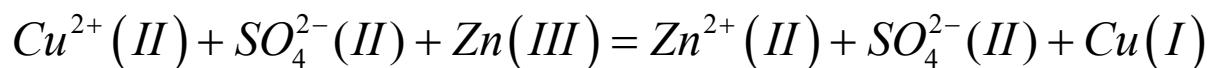
а, затем подставляем в получившееся выражение условие (6). Вспоминаем, что наша система является правильно разомкнутой цепью. Фазы (I) и (IV) имеют одинаковый химический состав, поэтому для электрохимических потенциалов электрона в этих фазах можно записать

$$\tilde{\mu}_e(IV) - \tilde{\mu}_e(I) = 2F(\varphi(I) - \varphi(IV)) \quad (8)$$

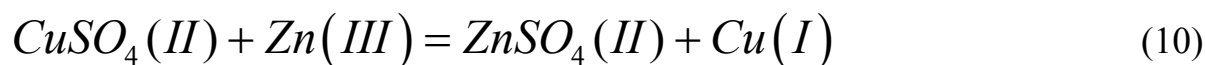
Получили выражение для разности потенциалов на краях правильно разомкнутой цепи, между фазами (IV) и (I)

$$\begin{aligned} -(\mu_{Cu}(I) + \mu_{Zn^{2+}}(II) - \mu_{Cu^{2+}}(II) - \mu_{Zn}(III)) = \\ 2F(\varphi(IV) - \varphi(I)) = 2F(\varphi(I) - \varphi(IV)) \end{aligned} \quad (9)$$

В левой части (9) – изменение энергии Гиббса, выраженное через «чисто» химические потенциалы, в правой - разность электрических потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи при установлении всех равновесий в этой системе. Поскольку в растворе, фаза (II), сульфаты меди и цинка полностью диссоциированы, можно считать, что в левой части (9) стоит изменение энергии Гиббса, $-\Delta G$, гетерогенной химической реакции:



или



Действительно,

$$-\Delta G_{хим}(10) = 2F(\varphi(I) - \varphi(IV)); \quad (11)$$

Как видим, в момент равновесия всей системы в целом, т.е. выполнения всех условий равновесия (1)-(6) разность электрических потенциалов определяется энергией Гиббса химического процесса. Важно, что эта энергия может быть выражена через чисто химические потенциалы. В этом смысл обозначения $\Delta G_{хим}$ в уравнении (11). Уравнение (10) в нашем случае соответствует гетерогенной химической реакции. На самом деле, это скорее сумма двух пространственно разделенных гетерогенных реакций,

происходящих на границы фаз (I) и (III), соответственно, с раствором (II). Если в этом химическом процессе достигнуто равновесие, и

$\Delta G_{\text{Хим}}(10) = 0$, то становится равной нулю и разность электрических потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи. Соотношение (11) называется уравнением Нернста. Если мы «удлиним» правильно разомкнутую цепь, добавив в нее какие-либо новые металлические фазы (см. рис. 1б), уравнение (11), по-прежнему, будет справедливо. Важно только, чтобы цепь оставалась правильно разомкнутой, и в нее не добавлялись новые фазы – растворы электролитов. Не важно – какие конкретно одинаковые металлические фазы расположены на краях цепи. Назовем эти крайние металлические фазы *клеммами*. Будем всегда считать их, например, платиновыми, как на рис. 1б.

Вывод уравнения Нернста в общем случае.

Рассмотрим произвольную правильно разомкнутую цепь. Если мы запишем все условия химических и фазовых равновесий в системе, то всегда получим уравнение Нернста. Можно предложить следующее обобщенное (не конкретно математическое) рассуждение. Оно принадлежит автору первых публикаций по термодинамике электрохимических систем, Е. Гуггенгейму. Пусть в правильно разомкнутой цепи (например, в цепях на рис. 1а,б) происходит перенос nF электронов из фазы I в фазу IV. Будем считать потенциал фазы I более положительным.

Изменение энергии Гиббса при этом процессе равно

$$\Delta G_{\text{Перенос}} = \widetilde{\mu}_{\text{эл}}(IV) - \widetilde{\mu}_{\text{эл}}(I) = nF(\varphi(I) - \varphi(IV))$$

Этот процесс переноса обязательно сопровождается некоторым чисто химическим процессом, протекающим в системе. Энергия Гиббса этого процесса равна $\Delta G_{\text{Хим}}$. Рассмотрим изменение энергии Гиббса всей системы при переносе бесконечно малого заряда $d\xi_e$ из I и в IV

$$dG_{\text{Сист.}} = (\Delta G_{\text{Перенос}} + \Delta G_{\text{Хим}}) d\xi_e$$

При равновесном протекании процесса $dG_{\text{Сист.}} = 0$. Отсюда и следует уравнение Нернста,

$$dG_{\text{Сист.}} = 0; \quad \Delta G_{\text{Перенос}} = -\Delta G_{\text{Хим}}; \quad E = \frac{-\Delta G_{\text{Хим}}}{nF} \quad (12)$$

Гальванический элемент (электрохимическая ячейка).

Гальванический элемент – это закрытая система, состоящая из нескольких последовательно соединенных фаз. Все фазы – электрические проводники. Хотя бы одна из фаз в последовательности – проводник второго рода. Крайние фазы – химически тождественные проводники первого рода. Любая фазовая граница в гальваническом элементе проницаема хотя бы для одной заряженной частицы.

Гальванический элемент – это «правильно разомкнутая цепь», в которой крайние, химически идентичные фазы соединены проводником. В цепи возникает электрический ток за счет химического процесса в системе. Рассмотрим цепь на рис.2. Соединим крайние фазы, клеммы, металлическим проводником, платиновой проволокой. Если крайние фазы замкнуты накоротко в системе потечет электрический ток и пойдет химический процесс (см. рис. 2а). Обычно правую фазу (I) считают более положительно заряженной, и ток по внешней цепи пойдет от фазы (IV) к фазе (I). Ток будет течь до тех пор, пока в химическом процессе не будет достигнуто равновесие, и разность электрических потенциалов между фазами (IV) и (I) не станет равной нулю. Другой вариант – химический процесс может прекратиться, если реагенты будут полностью израсходованы. В нашем примере (уравнение (10)) весь Zn может раствориться, или вся медь, Cu^{2+} – восстановиться. Для того, чтобы измерить равновесную разность потенциалов между платиновыми клеммами на рис. 2б нужно, чтобы ток шел по внешней цепи квазистатически, т.е. при равенстве нулю разности электрических потенциалов на левом и правом краю. (Вспомним квазистатическое расширение идеального газа против внешнего давления равного внутреннему!). Осуществить подобный квазистатический процесс можно, подав на платиновые клеммы постоянный потенциал, Φ , равный, но противоположный по знаку разности потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи:

$$-\Phi = E = (\varphi(I) - \varphi(IV))$$

Это можно сделать с помощью потенциометра, который одновременно позволит измерить величину E (см. рис. 2б). (Для квазистатического процесса нужно, чтобы Φ отличалось от E на бесконечно малую, при этом движение зарядов и химический процесс в системе можно направить в прямом и обратном направлении). Величина E называется электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента.

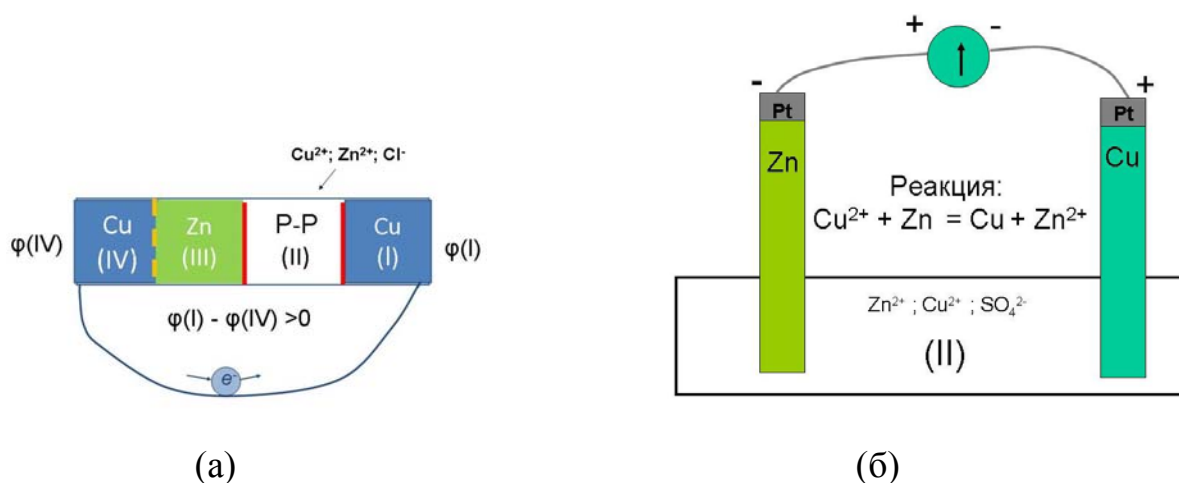


Рис. 2. Электрохимическая ячейка.

а) Концы правильно разомкнутой цепи соединены накоротко. В ячейке происходит неравновесный процесс. б) Ячейка, в которой происходит квазистатический процесс.

Связь термодинамических величин для химической реакции с величинами ЭДС.

Предполагается использовать гальванический элемент для измерения термодинамических величин. В левой части уравнения Нернста (11) и (12) стоит термодинамическая величина $\Delta G_{\text{Хим}}$. Считаем, что она относится к химической реакции, протекающей в гальваническом элементе. Уравнение Нернста связывает $\Delta G_{\text{Хим}}$ с измеряемой величиной ЭДС. Подставляя

$\Delta G_{\text{Хим}}$ в известные термодинамические соотношения, получим соответствующие соотношения для ЭДС. Из уравнения изотермы химической реакции получаем

$$\frac{\Delta G_{\text{Хим}}}{nF} = \frac{\Delta G_{\text{Хим}}^0 + RT \ln Q}{nF} = -E^0 - \frac{RT \ln Q}{nF};$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G_{\text{Хим}}^0}{nF} = \frac{RT \ln K}{nF}$$
(13)

E^0 - стандартное значение ЭДС гальванического элемента. Стандартное значение ЭДС гальванического элемента соответствует стандартной энергии Гиббса химической реакции. Стандартные значения E^0 могут быть измерены в условиях, когда величины $Q=1$. В растворах сильных электролитов при

определении $\Delta G_{\text{Хим}}^0$ нужно использовать стандартные химические потенциалы μ^\ominus , определенные в бесконечно-разбавленном растворе.

Продифференцируем уравнение (13) по температуре:

$$\frac{1}{nF} \left(-\frac{\partial \Delta G_{\text{Хим}}^0}{\partial T} \right) = \frac{\partial E^0}{\partial T} = \frac{\Delta S_{\text{Хим}}^0}{nF} \quad (14)$$

Объединяя (13) и (14), получаем

$$\Delta H_{\text{Хим}}^0 = \Delta G_{\text{Хим}}^0 - T \Delta S_{\text{Хим}}^0 = - \left(nE^0 - T \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right) \right) \quad (15)$$

Абсолютное значение и температурная зависимость ЭДС позволяют вычислить стандартную энергию Гиббса, энтропию и энтальпию химического процесса, происходящего в гальваническом элементе, определить константу равновесия химической реакции.

Потенциал отдельного электрода.

Реальный гальванический элемент состоит из двух металлических электродов, погруженных в раствор электролитов. На концах электродов – (платиновые) клеммы. Между клеммами можно измерить ЭДС элемента (см. рис. 2б).

Для описания гальванических элементов полезно знать разности потенциалов между платиновыми клеммами (электродами) и фазой раствора электролита. Это – потенциалы полуэлементов или электродов. Формально электрохимическая ячейка разбивается на два полуэлемента, правый и левый. ЭДС гальванического элемента можно представить как комбинацию электрических потенциалов

$$E = \left[(\varphi_{Pt}(0) - \varphi(I)) + (\varphi(I) - \varphi(II)) \right] - \left[(\varphi_{Pt}(IV) - \varphi(III)) + (\varphi(III) - \varphi(II)) \right] = E_{\text{П}} - E_{\text{Л}}$$

(16)

Первая квадратная скобка – это потенциал правого электрода, E_{II} ; вторая – потенциал левого, E_{II} . Измерить абсолютные значения E_{II} и E_{II} нельзя, измеримой величиной является только их разность, ЭДС ячейки, величина E .

Рассмотрим процессы, протекающие возле каждого из электродов в цепи, изображенной на рис. 1-2. Вычтем из уравнения (4) уравнение (1). Получаем, у правого электрода:

$$\begin{aligned}
 Cu^{2+} + 2e &\rightleftharpoons Cu; \quad \widetilde{\mu}_{Cu^{2+}}(II) + 2\widetilde{\mu}_e(I) = \mu_{Cu}(I) \\
 \widetilde{\mu}_e(I) &= \widetilde{\mu}_e(Pt, 0) \\
 \mu_{Cu}(I) &= \mu_{Cu^{2+}, хим}(II) + 2\mu_{e, хим}(Pt, 0) + 2F(\varphi(II) - \varphi(0)); \\
 E_{II} = (\varphi(0) - \varphi(II)) &= \frac{\mu_{Cu}(I) - \mu_{Cu^{2+}, хим}(II) - 2\mu_{e, хим}(Pt, 0) -}{2F} = -\frac{\Delta G_n}{2F}
 \end{aligned} \tag{17}$$

Гетерогенная химическая реакция у электрода записывается в восстановительной форме. Получаем разность потенциалов между правой платиновой клеммой и раствором.

У левого электрода, таким же способом получаем:

$$\begin{aligned}
 Zn^{2+} + 2e &\rightleftharpoons Zn; \quad \widetilde{\mu}_{Zn^{2+}}(II) + 2\widetilde{\mu}_e(III) = \mu_{Zn}(III); \\
 \widetilde{\mu}_e(III) &= \widetilde{\mu}_e(Pt, IV) \\
 \mu_{Zn}(III) &= \mu_{Zn^{2+}, хим}(II) + 2\mu_{e, хим}(Pt, IV) + 2F(\varphi(II) - \varphi(Pt, IV)); \\
 E_{II} = (\varphi(IV) - \varphi(II)) &= \frac{\mu_{Zn}(III) - (\mu_{Zn^{2+}, хим}(II) + 2\mu_{e, хим}(Pt, IV))}{2F} = -\frac{\Delta G_{II}}{2F}
 \end{aligned} \tag{18}$$

Для построения относительной шкалы электродных потенциалов выбран электрод сравнения, для которого стандартное E^0 полу-реакции по договоренности считается равной нулю. Пользуясь такой договоренностью, с помощью измерений стандартных ЭДС гальванических ячеек определены относительные стандартные электродные потенциалы других электродов. Построены таблицы стандартных электродных потенциалов.

Стандартный водородный электрод.

В качестве электрода сравнения выбран водородный электрод, изображенный на рис. 3а

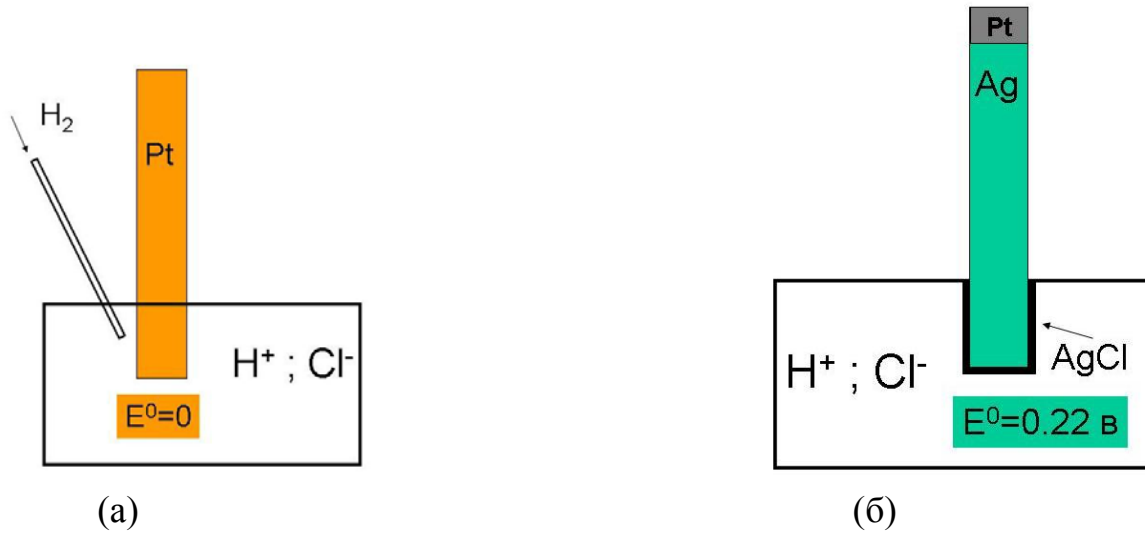


Рис. 3. а) Нормальный водородный электрод. б) Хлорсеребряный электрод.

По определению этого электрода, платиновый стержень (пластина), покрытый платиновой чернью должен быть погружен в идеально разбавленный водный раствор H^+ . На электрод подается газообразный водород. Стандартный потенциал такого электрода, измеренный при давлении $p_{H_2} = 1 \text{ бар}$ и активности $a_{H^+} = 1$ считается равным нулю при всех температурах. Стандартные потенциалы других электродов в этом случае равны стандартной ЭДС гальванических элементов, в которых водородный электрод стоит слева, а испытываемый электрод – справа. Работа водородного электрода описывается следующими соотношениями:

$$\begin{aligned}
 2H^+(II) + 2e(I, Pt) &\rightleftharpoons H_2(\text{газ}); \\
 2\widetilde{\mu}_{H^+}(II) + 2\widetilde{\mu}_e(I, Pt) &\rightleftharpoons \mu(H_2, \text{газ}); \\
 \mu_{H_2}(\text{газ}) - 2\mu_{H^+}(II) - 2\mu_e(I, Pt) &= \varphi(II) - \varphi(I); \quad (19) \\
 -\frac{\Delta G}{2F} = \varphi(I) - \varphi(II) &= -\frac{\Delta G^0}{2F} - RT \ln \frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^0 a_{H^+}^2}; \\
 -\frac{\Delta G^0}{2F} &= [\varphi(I) - \varphi(II)]^0 = 0
 \end{aligned}$$

Составление электрохимических ячеек с помощью таблицы стандартных электродных потенциалов.

Таблица 1. Стандартные потенциалы некоторых электродов.

| № | Электродная реакция | E^0 , В |
|---|-----------------------------------|-----------|
| 1 | $H^+ + e \rightarrow 1/2 H_2$ | 0 |
| 2 | $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$ | -0,767 |
| 3 | $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ | 0,337 |
| 4 | $AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$ | 0,22 |
| 4 | $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ | 0,771 |

Существуют простые правила составления электрохимических ячеек. Из таблицы стандартных электродных потенциалов (Таблица 1) выбирают два электрода. Электрод с большим E^0 делают правым (П), с меньшим – левым (Л) электродом в ячейке. Разность $E_{П}^0$ и $E_{Л}^0$ из таблицы даст стандартную ЭДС ячейки. Во второй колонке таблицы 1 записаны соответствующие электродные реакции в восстановительной форме. Вычитая из реакции у правого электрода реакцию у левого, получаем уравнение, описывающее химический процесс в ячейке. Стандартная энергия Гиббса этого процесса связана со стандартной ЭДС ячейки уравнением Нернста. Существует определенная форма описания (записи) электрохимической ячейки. Фазы, составляющие ячейку, отделяются друг от друга вертикальными сплошными линиями. Например, элемент Якоби записывается так

$Pt | Zn | П, p - p, H^+, SO_4^{2-} | Cu | Pt$, крайние фазы, клеммы, часто

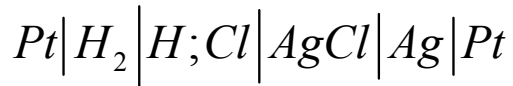
исключают из записи. Тогда ячейка выглядит так

$Zn | П, p - p, H^+, SO_4^{2-} | Cu$.

Гальванический элемент для измерения pH.

Такой элемент может быть собран, например, из хлорсеребряного и водородного электродов, № 4 и №1, соответственно, в таблице 1. Он

изображен на рис. 4 и может быть записан как



Построим ячейку по описанным выше правилам. Ячейка изображена на рис. 4. Хлорсеребряный электрод, №4 в Таблице 1, ставим правым, поскольку его потенциал более положителен.

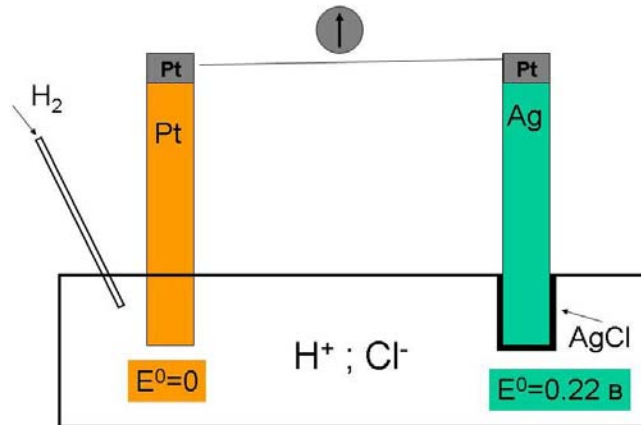
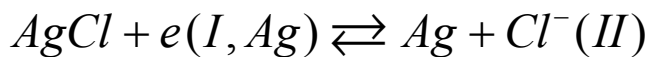


Рис. 4 Электрохимическая ячейка для измерения рН.

Работа хлорсеребряного электрода описывается с помощью условий равновесия



$$\mu_{AgCl} + 2\tilde{\mu}_e(Ag) = \mu_{Ag} + \tilde{\mu}_{Cl^-}(II);$$

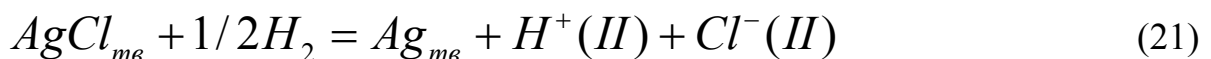
$$\tilde{\mu}_e(Ag) = \tilde{\mu}_e(Pt, 0)$$

(20)

$$\mu_{AgCl} + \mu_e(Pt, 0) - \mu_{Ag} - \mu_{Cl^-, хим} = (\varphi(Pt, 0) - \varphi(II))$$

$$E = E_{II} = -\frac{\Delta G_{II}}{2F} = \varphi(Pt, 0) - \varphi(II) = -\frac{\Delta G^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cl^-} a_{Ag}}{a_{AgCl}};$$

Вычитаем из реакции у правого электрода реакцию у левого (см. Таблицу 1 и рис.4). Химическая реакция, обеспечивающая возникновение ЭДС в ячейке на рис.4, это



Уравнение Нернста

$$-\frac{\Delta G(21)}{F} = E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-} a_{H^+} (p_{H_2}^0) a_{Ag}}{a_{AgCl} p_{H_2}};$$

Считая активности AgCl (тв) и Ag (тв) равными единице, получаем

$$E = E^0 + RT \ln \frac{a_{H^+} a_{Cl^-} (p_{H_2}^0)}{p_{H_2}};$$

Соляная кислота является сильным электролитом, поэтому ее активность выражается через активность средне-ионную (см. файл «Активность сильных электролитов»),

$$a(HCl) = (a(H^+) \times a(Cl^-)) = (a_{\pm})^2; \quad a(H^+) = (a_{\pm})$$

В результате, при давлении водорода 1 бар

$$E - E^0 = \frac{RT}{F} \ln a_{\pm}^2$$

и

$$\frac{1}{2} \times \frac{F}{RT} (E - E^0) = \ln a_{\pm} = \ln a(H^+);$$

$$-\frac{1}{2} \times \frac{F}{RT} (E - E^0) = \ln a(H^+) = \frac{1}{2,303} pH$$

Электрохимическая ячейка на рис.4 способна измерять рН растворов.

Существуют и другие ячейки, обладающие подобным свойством.

В курсе электрохимии будут рассмотрены разнообразные электрохимические ячейки. Будет показано, что химический процесс, приводящий к возникновению разности потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи, может быть не только химической реакцией.