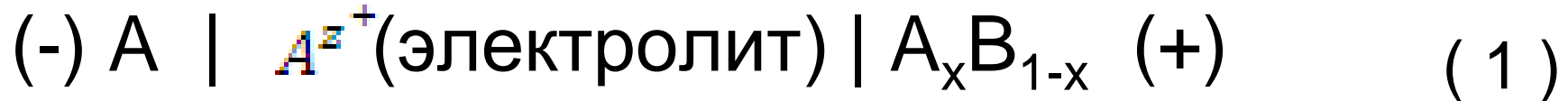


AB | электролит, содержащий ионы A | AC

концентрационный относительно электродов электрохимический  
элемент  
( $\mu_A^{AB} \neq \mu_A^{AC}$ )



A-более электроотрицательный элемент

$A_x B_{1-x}$  - фаза постоянного или переменного состава или двухфазная  
равновесная смесь  
( $\mu_A^A > \mu_A^{A_x B_{1-x}}$ )

Потенциалобразующий процесс – перенос A от левого электрода к правому.

На левом электроде:  $A - ze^- = A^{z+}$

На правом электроде:  $A^{z+} + ze^- = A$  (в  $A_x B_{1-x}$ )

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{z_A F} \ln \frac{a'_A}{a''_A} \quad \text{равновесный электродный потенциал}$$

где  $a'_A$  и  $a''_A$  термодинамические активности компонента А в электроде и электролите

F – число Фарадея,  $z_A$  – заряд иона А в электролите

ЭДС электрохимического элемента

$$E = \varphi_{A_x B_{1-x}} | \text{ЭЛЕКТРОЛИТ} - \varphi_A | \text{ЭЛЕКТРОЛИТ} = -E_{\text{внешн}}$$

Термодинамическое условие равновесия в системе, где возможны химические и электрические процессы, – равенство электрохимических потенциалов ( $\chi_i$ ) компонентов во всех точках системы

$$\chi_i = \mu_i + z_i F \varphi$$

Для переноса  $i$ -го компонента, имеющего заряд  $z_i$ , можно записать:

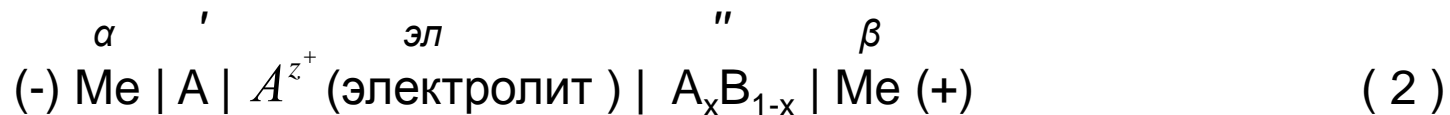
$$\Delta\chi_i = \Delta\mu_i + z_iFE$$

где  $z_iFE$  – электрическая работа, связанная с переносом заряда  $z_iF$  одним молем  $i$ -го компонента между точками с разностью потенциалов, равной  $E$

В условиях электрохимического равновесия ( $\Delta\chi_i = 0$ ) в элементе (1):

$$\Delta\mu_A = -z_AFE$$

Правильно разомкнутый элемент



$$\chi_e^{\text{Me}} = \chi_e^{\text{A}}; \quad \chi_{\text{A}}^{\text{A}} = \chi_{\text{A}}^{\text{эл}}; \quad \chi_{\text{A}}^{\text{эл}} = \chi_{\text{A}}^{\text{сплав}}; \quad \chi_e^{\text{Me}} = \chi_e^{\text{сплав}}$$

$$\begin{cases} F(\varphi^\alpha - \varphi') = \mu_\ominus^\alpha - \mu_\ominus' \\ zF(\varphi' - \varphi^{\ominus\pi}) = \mu_A' - \mu_A^{\ominus\pi} \\ zF(\varphi^{\ominus\pi} - \varphi'') = \mu_A^{\ominus\pi} - \mu_A'' \\ F(\varphi'' - \varphi^\beta) = \mu_\ominus'' - \mu_\ominus^\beta \end{cases}$$

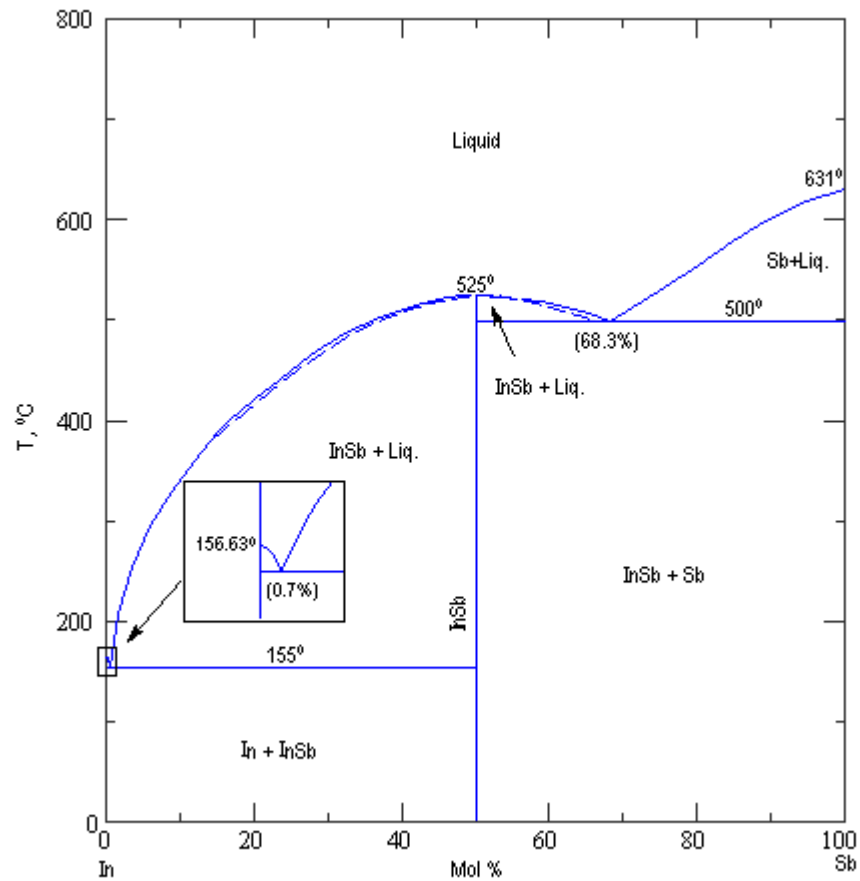
$$\Delta\mu_A = -z_A F E$$

$$\Delta \overline{S}_A = -\left(\frac{\partial \Delta\mu_A}{\partial T}\right)_p = z_A F \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta \overline{H}_A = \Delta\mu_A + T\Delta \overline{S}_A = z_A F [T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E]$$

$$\Delta\Phi = (1-x) \int_0^{x/(1-x)} \Delta \overline{\Phi}_i d\left(\frac{x}{1-x}\right)$$

(-) In | (KCl + LiCl), In<sup>+</sup> | InSb, Sb (+)



На левом электроде устанавливается равновесие:  $\text{In} = \text{In}^+ + e^-$

На правом электроде:  $\text{In}^+ + e^- + \text{Sb} = \text{InSb}$

Суммарный потенциалобразующий процесс:  $\text{In} + \text{Sb} = \text{InSb}$

$$\Delta\mu_{\text{In}} = \mu_{\text{In}}'' - \mu_{\text{In}}' = -zFE$$

$$\mu_{\text{In}}' = \mu_{\text{In}}^0 \quad (\text{чистый индий в стандартном состоянии})$$

$$\mu_{\text{In}}'' = G_{\text{InSb}} - \mu_{\text{Sb}} \quad \text{т.к. } G_{\text{InSb}} = \mu_{\text{In}} + \mu_{\text{Sb}},$$

$$\text{Тогда} \quad \mu_{\text{In}}'' - \mu_{\text{In}}' = G_{\text{InSb}} - \mu_{\text{Sb}} - \mu_{\text{In}}^0$$

$$\text{т.к.} \quad \mu_{\text{Sb}} = \mu_{\text{Sb}}^0 + RT \ln a_{\text{Sb}} = \mu_{\text{Sb}}^0$$

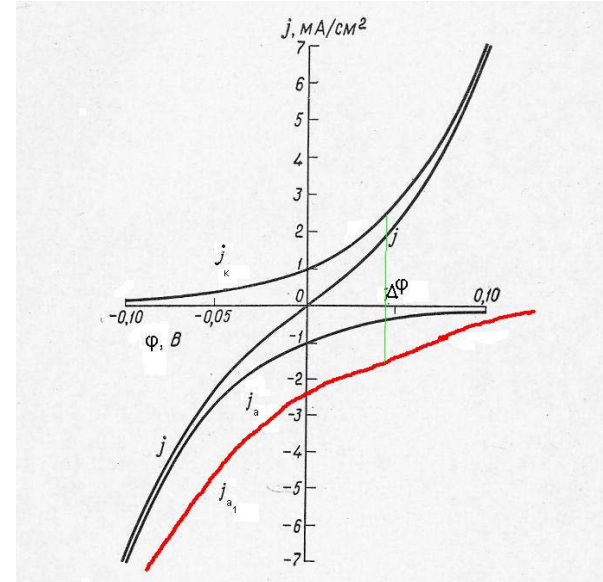
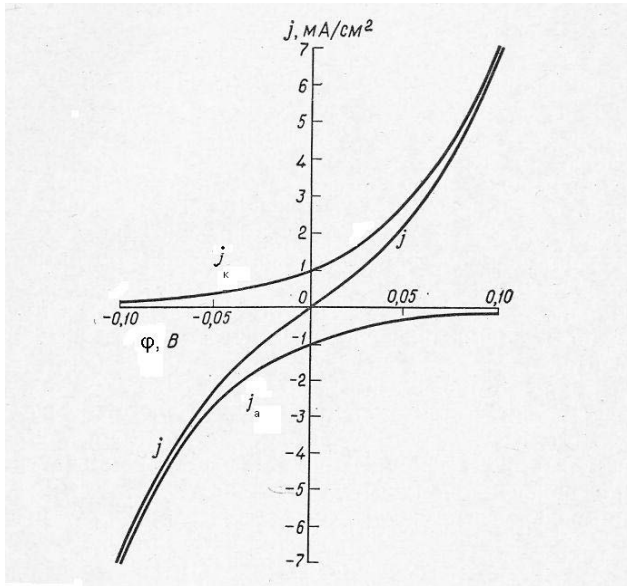
$$\text{то} \quad \Delta\mu_{\text{In}} = G_{\text{InSb}} - \mu_{\text{Sb}}^0 - \mu_{\text{In}}^0 = \Delta G_f^0 (\text{InSb}) = -zFE$$

### **Условия корректного применения метода эдс:**

- Равновесие между электродами и электролитом. Только тогда измеряется величина эдс, а не разность электродных потенциалов. Устранение побочных реакций в системе;
- Надежное установление потенциалобразующей реакции электрохимического элемента.
  - а) Отсутствие неконтролируемых реакций
  - б) Отсутствие обменных реакций
  - в) Надежные данные о заряде потенциалобразующего иона
- Отсутствие саморазряда ячейки в процессе эксперимента

### **Практические критерии корректности равновесия в системе:**

- Постоянство эдс при постоянной температуре
- Воспроизводимость эдс при подъеме и понижении температуры
- Восстановление эдс при пропускании тока в обоих направлениях
- Воспроизводимость в параллельных экспериментах
- Независимость величины эдс от таких параметров, как толщина электролита, форма ячейки и пр.



$$j_k = j_a = j_0$$

Поляризация электрода  $\Delta\phi$

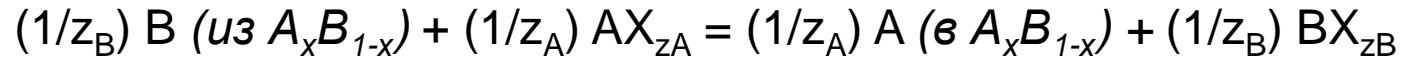
Обратимость работы электрода тем лучше, чем выше плотность тока обмена.



## Электрохимические элементы с жидкими катионпроводящими электролитами

Электролиты – смеси расплавленных солей неокислородных кислот или неводные растворы полярных электролитов.

### Обменные реакции



Уравнение Вагнера и Вернера:

$$\varepsilon = \frac{z_B}{z_A} \left( \frac{y^0}{\gamma_A} \right)^{z_B/z_A} \left( \frac{1}{x} \right)^{1+z_B/z_A} \times \left( \frac{D^0}{D} \right)^{1/2} \frac{v'_m}{v''_m} \exp \left( - \frac{z_B E^0 F}{RT} \right)$$

где  $\gamma_A$  – коэффициент активности компонента А,  $y^0$  – мольная доля соли А в расплаве,  $D^0$  и  $D$  – коэффициенты диффузии соли  $BX_{z_B}$  в электролите и компонента А в сплаве,  $E^0$  – разность стандартных электродных потенциалов компонентов А и В,  $v'_m$  и  $v''_m$  – мольные объемы сплава и электролита.

Ионы разного заряда в электролите :  $A^{n+}$  и  $A^{m+}$

$$\Delta\mu_A = - \frac{mC'_m + nC'_n}{C'_m + C'_n} FE$$

где  $C'_m$  и  $C'_n$  – концентрации ионов  $A$  валентностей  $m$  и  $n$  в равновесии с электродом  $A_xB_{1-x}$

диспропорционирование:  $m A^{n+} = (m-n) A + n A^{m+}$

и, как следствие, неконтролируемый перенос вещества  $A$

