**Лекция 8. Термодинамические характеристики обратимых электрохимических процессов.**

**Цель: дать теоретические и прикладные аспекты термодинамики обратимых электрохимических процессов.**

Работа какого-либо обратимого процесса при определенных ограничениях, налагаемых на условия осуществления процесса, например при постоянстве температуры и давления, будет максимальной полезной работой, поэтому термодинамический расчет ЭДС возможен только в случае обратимых гальванических элементов. Зависимость максимальной полезной работы химической реакции в гальваническом элементе от температуры можно связать с уравнениями Гиббса-Гельмгольца:





Максимальная полезная работа электрохимической реакции равна

Ар=ЕpnF= - ΔG

Av=EvnF= - Δ F

Подставляя в уравнения Гиббса-Гельмгольца вместо ΔG и ΔF их значения, выраженные через ЭДС, можно получить эти уравнения в форме, связывающей ЭДС с тепловым эффектом реакции и температурой:

Ер=-(ΔН/nF)+Т(∂Е/∂T)р

Ev=-(ΔU/nF)+Т(∂Е/∂T)v

где ∂Е/∂T – температурный коэффициент, который показывает во сколько раз изменяется ЭДС при увеличении температуры на 1 К.

Или, учитывая, что -ΔН=Qp – тепловой эффект реакции при постоянном давлении, а -ΔU=Qv - тепловой эффект реакции при постоянном объеме, можно получить уравнения Томсона, являющиеся частным случаем уравнений Гиббса-Гельмгольца:

Ер=(Qp/nF)+Т(∂Е/∂T)р

Ev=(Qv/nF)+Т(∂Е/∂T)v

В том случае, когда ЭДС гальванического элемента не зависит от температуры, т.е. (∂Е/∂T)р=0 или (∂Е/∂T)v=0, эти уравнения переходят в:

Ер=Qp/nF

 Ev=Qv/nF

Если ∂Е/∂T > 0, то  и гальванический элемент работает с поглощением тепла, т.е. элемент охлаждается.

А если ∂Е/∂T < 0, то Аmax < Qи гальванический элемент работает с выделением тепла, т.е. элемент нагревается.

Изменение энтропии при электрохимической реакции, протекающей в гальваническом элементе, определяют по формуле:

,

а изменение энтальпии реакции рассчитывают по следующему уравнению:



Связь константы равновесия химической реакции и стандартной Е0 выражается соотношением:

 или  при Т=2980 К,

где электродный потенциал ε20 больше электродного потенциала ε10.

Теплоемкость определяют: .