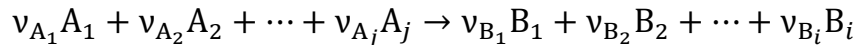


Запишем уравнение реакции, протекающей в химическом гальваническом элементе в обобщённой форме ($A_1, A_2 \dots A_j$ – исходные вещества; $B_1, B_2 \dots B_i$ – продукты, ν – стехиометрические коэффициенты):



Для реакции в гальваническом элементе, как и для любой другой, мы можем записать ряд известных термодинамических выражений, в том числе температурную производную изменения энергии Гиббса:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S \quad (1)$$

уравнение Гиббса–Гельмгольца с подстановкой $-\Delta_r S$ по (1) :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S = \Delta_r H + T \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_p \quad (2)$$

уравнение изотермы Вант-Гоффа в общем виде:

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln \frac{\prod a_{B_i}^{\nu_{B_i}}}{\prod a_{A_j}^{\nu_{A_j}}} \quad (3)$$

и в частном случае для условий равновесия, когда $\Delta_r G_{p,T} = 0$ и выражение под логарифмом становится термодинамической константой равновесия K_a :

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_a \quad (4)$$

Все эти выражения мы можем переписать в электрохимической форме с использованием ЭДС гальванического элемента E . Для этого нам потребуется важнейшее уравнение, которое можно назвать мостом, соединяющим термодинамику и электрохимию. Оно выводится очень легко.

Вспомним, что изменение энергии Гиббса в процессе при $p = const$ равно взятой с обратным знаком максимальной полезной работе обратимого равновесного процесса W' :

$$\Delta_r G_{p,T} = -W' \quad (5)$$

Процесс в гальваническом элементе можно сколь угодно приблизить к обратимому равновесному, почти полностью компенсируя ЭДС элемента близкой к ней ЭДС внешнего источника. А полезная работа в гальваническом элементе – работа переноса электрического заряда, которую можно выразить как произведение перенесённого заряда на разность потенциалов. Заряд, соответствующий уравнению реакции равен nF , где n – число электронов, сократившихся при суммировании полуреакций в ходе составления уравнения реакции, F – постоянная Фарадея (заряд 1 моль электронов). А разность потенциалов – это

ЭДС гальванического элемента E . С учётом сказанного для полезной работы процесса можем записать

$$W' = nFE \quad (6)$$

Подставляя выражение (6) в уравнение (5), получаем то самое важнейшее уравнение связи электрохимии с термодинамикой:

$$\Delta_r G_{p,T} = -nFE \quad (7)$$

Такое же уравнение обычно записывают и для процесса в стандартных условиях:

$$\Delta_r G_T^\circ = -nFE^\circ \quad (8)$$

Используя эти уравнения (7) и (8) мы можем легко представить уравнения (1) – (4) в электрохимической форме.

$$\begin{cases} \Delta_r G_T^\circ = -nFE^\circ \\ \Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_a \end{cases} \Rightarrow nFE^\circ = RT \ln K_a \Rightarrow$$

зная значение стандартной ЭДС, можно рассчитать константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$\ln K_a = \frac{nFE^\circ}{RT} \quad (9)$$

Подставив (7) и (8) в уравнение (3), получим уравнение Нернста, которое, по существу, является изотермой Вант-Гоффа в электрохимической форме:

$$\begin{aligned} -nFE &= -nFE^\circ + RT \ln \frac{\prod a_{B_i}^{v_{B_i}}}{\prod a_{A_j}^{v_{A_j}}} \\ E &= E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{B_i}^{v_{B_i}}}{\prod a_{A_j}^{v_{A_j}}} \end{aligned} \quad (10)$$

Под логарифмом в уравнении Нернста стоит отношение произведений активностей продуктов реакции и исходных веществ, взятых в степенях стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции. Таким образом, по уравнению Нернста, составленному по суммарной химической реакции, во многих случаях можно рассчитать нестандартную¹ ЭДС элемента E . Можно

¹ То есть ЭДС при данных активностях продуктов и реагентов, когда хотя бы одна из них равна 1. Слова «во многих случаях» относятся к ситуациям, когда при суммировании полуреакций не сокращались вещества или ионы, присутствующие в растворах катода и анода в различных концентрациях. Если же последнее имеет место, то лучше сначала рассмотреть уравнения Нернста для потенциала каждого электрода, а уже затем вычислить ЭДС.

также составить уравнение Нернста для электродного потенциала по уравнению электродной полуреакции восстановления.

Из уравнения (1) можем легко получить изменение энтропии в реакции по данным о температурной производной ЭДС:

$$\Delta_r S = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial (-nFE)}{\partial T} \right)_p = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (11)$$

Из уравнения (2) получим уравнение Гиббса-Гельмгольца в электрохимической форме и выражение для изменения энтальпии в реакции:

$$-nFE = \Delta_r H - TnF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (12)$$

$$\Delta_r H = TnF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - nFE = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right] \quad (13)$$

Выражения, подобные (11) – (13), часто записывают и для процессов в стандартных условиях:

$$\Delta_r S^\circ = nF \frac{dE^\circ}{dT} \quad (14)$$

$$\Delta_r H^\circ = nF \left[T \frac{dE^\circ}{dT} - E^\circ \right] \quad (15)$$

Таким образом, имея уравнение температурной зависимости ЭДС элемента, зная уравнение протекающей в нём реакции и число электронов n , можно рассчитать основные термодинамические характеристики этой реакции.