

OXIDATION, REDUCTION, AND ELECTRODE POTENTIALS—OXIDATION AND REDUCTION AFFINITIES

P. VAN RYSSELBERGHE

Department of Chemistry, University of Oregon, U.S.A.

At the 1950 meeting of C.I.T.C.E. in Milan I proposed to call *oxidation potential* the relative electrode potential (with the 'European' sign) at which an irreversible oxidation actually begins at that electrode, and *reduction potential* the relative electrode potential (with the 'European' sign) at which an irreversible reduction actually begins at that electrode. These potentials will differ, in opposite directions, from the theoretical reversible electrode potential of the reaction under study, the oxidation potential being higher and the reduction potential being lower than this reversible potential. In the case of reversibility in both directions this reversible potential is logically called oxidation-reduction or perhaps 'redox' potential. Oxidation and reduction potentials of irreversible electrode processes should be given with at least estimates of the reaction velocities or of the currents corresponding to the actual detection of the occurrence of these reactions.

Although my 1950 recommendation has not been incorporated into the successive versions of the report of Commission 2 of C.I.T.C.E., I wish to repeat it at this time. The 1953 recommendation of I.U.P.A.C. concerning the expression *relative electrode potential* or briefly *electrode potential* removes any ambiguity as to the directions in which oxidation and reduction potentials move away from the reversible potential and completely settles the question of sign.

However, under the influence of G. N. Lewis and of his school, the expressions oxidation potential and reduction potential are used to designate concepts quite different from those defined above. An oxidation potential (as in Latimer's book for instance) is equal to minus the free enthalpy change of the oxidation reaction by H^+ at activity 1 going to H_2 at 1 atm divided by the number of faradays involved in the reaction. For a reaction which is spontaneous in this direction the free-enthalpy change is negative and the oxidation potential is positive. Similarly, a reduction potential is positive when the free-enthalpy change of the reduction reaction by H_2 at 1 atm going to H^+ at activity 1 is negative.

For reasons which will be discussed in detail elsewhere I propose the expression *oxidation affinity per faraday* for the Latimer oxidation potentials and *reduction affinity per faraday* for the reduction potentials. I also suggest that oxidation affinities per faraday be regarded as the electromotive forces of the corresponding cells, and that the relative electrode potentials, identical

with reduction affinities per faraday, thus be taken as equal to minus these electromotive forces.

DISCUSSION

M. POURBAIX: Je voudrais soutenir fortement les propositions de Van Rysselberghe d'appeler 'tension d'oxydation' la tension d'électrode au dessus de laquelle une réaction électrochimique s'accomplit avec une vitesse sensible dans le sens de l'oxydation: d'appeler 'tension de réduction' la tension d'électrode en dessous de laquelle la réaction s'accomplit avec une vitesse sensible dans le sens de la réduction. Dans le cas de réactions pratiquement réversibles, ces tensions d'oxydation et de réduction présentent pratiquement une même valeur, appelée 'tension d'oxydo-réduction' laquelle est égale à la tension d'équilibre.

E. LANGE: Dem Vorschlag, neben dem reversiblen Wert der Bezugsspannung U_h einer Bezugszelle noch eine besondere 'Oxydationsspannung' und 'Reduktionsspannung' für bestimmte Mindeststromstärken einzuführen, dürften wesentliche Bedenken entgegenstehen.

So hat es der Entwicklung der Theorie der Wasserstoff-Überspannung geschadet, daß man lange Zeit glaubte, eine sogenannte 'Mindestüberspannung' angeben zu müssen, bis sich zeigte, daß es sich dabei bloß um eine relativ nebensächliche Folge einer von ziemlich zufälligen Nebenumständen abhängenden Stromdichte handelte, bei der die auch schon bei geringeren Stromdichten elektrolytisch abgeschiedenen H_2 -Molekeln beginnen, sichtbare Gasblasen zu entwickeln. Ferner ist z.B. die in einer Zelle $Pt/Fe^{+2}, Fe^{+3}/H^+/H_2, Pt$ bei positiver Stromrichtung, mit einer positiven Zellreaktions-Ladungszahl $z = +1$, ablaufende Zellreaktion $Fe^{+2} + H^+ \rightarrow Fe^{+3} + 1/2H_2$ aus einer Reduktions-Teilreaktion $e + H^+ \rightarrow 1/2H_2$ und einer Oxydations-Teilreaktion $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e$ zusammengesetzt.

So wichtig für die praktische Beobachtbarkeit eine gewisse Mindest-Geschwindigkeit einer Reduktion oder einer Oxydation sein mag, so wenig grundsätzlich charakteristisch wäre eine besondere 'Oxydationsspannung' oder 'Reduktionsspannung'. Ich glaube, daß es gerade praktisch und theoretisch begrüßenswert ist, daß man sich heute im allgemeinen auf die Angabe der reversiblen Spannungswerte beschränkt und—als Belastungskennzeichen—die Funktionen $\Delta g = f(t)_s$; $\bar{J} = f(t)_{\Delta g}$; $\Delta g_{stat} = f(\bar{J})_{stat}$ verwendet.