

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ И ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЙ ФАКТОР ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

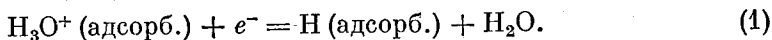
М. И. Темкин

Для процессов, скорость которых определяется необходимостью преодоления потенциального барьера, теоретическое вычисление скорости складывается из нахождения энергии активации и предэкспоненциального фактора. Каждая из этих величин может быть получена из опытных данных, относящихся к скорости процесса при различных температурах, с помощью уравнения Аррениуса, так что результаты теоретического рассмотрения энергии активации и предэкспоненциального фактора могут сопоставляться с опытными данными в известной мере независимо друг от друга.

Электрохимические реакции, т. е. реакции на границе электрод — раствор, в которых участвуют электроны, отличаются от обычных химических реакций тем, что их скорость зависит не только от концентраций и температуры, но также от скачка потенциала электрод — раствор φ .

Величина φ недоступна непосредственному измерению («проблема абсолютных потенциалов»), поэтому возникают значительные трудности при распространении на электрохимические реакции понятий «энергия активации» и «предэкспоненциальный фактор».

Мы проведем рассмотрение этого вопроса на примере наиболее изученной электрохимической реакции — разряда ионов водорода:



Эта реакция является лимитирующей стадией при выделении H_2 в кислых растворах на катодах с высоким перенапряжением (см. статью В. С. Багоцкого и И. Е. Яблоковой в настоящем сборнике, стр. 52).

1. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ*

Согласно А. Н. Фрумкину [2], энергия активации реакции (1) зависит от скачка потенциала электрод — раствор φ следующим образом:

$$W = W_0 + \alpha (\varphi - \zeta) F, \quad (2)$$

здесь W_0 и α — постоянные, причем $0 < \alpha < 1$, F — число Фарадея, ζ — падение потенциала в диффузной части двойного слоя.

Примем для упрощения, что $\zeta = 0$ (это отвечает присутствию в растворе избытка нейтральной соли). Величина W связана с плотностью тока i ,

* Более подробное изложение содержания этого раздела дано в ранее опубликованной статье [1].

отвечающей скорости разряда ионов H_3O^+ , уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\varphi} = \frac{W}{RT^2} \quad (3)$$

(R — газовая постоянная, T — температура).

Наряду с величиной W , которую было предложено [1] называть «идеальной» энергией активации, можно рассматривать величину «реальной» энергии активации A , которая определяется уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta} = \frac{A}{RT^2}. \quad (4)$$

Здесь η — перенапряжение;

$$\eta = \varphi_e - \varphi, \quad (5)$$

φ_e — равновесное значение φ .

Используя уравнение Тафеля, вытекающее из уравнения (2), нетрудно показать [1, 3], что

$$A = W - \alpha FT \frac{\partial \varphi_e}{\partial T}. \quad (6)$$

Как видно из уравнения (4), величина A может быть непосредственно получена из опытных данных.

Вычисление W требует знания $\frac{\partial \varphi_e}{\partial T}$. Эта величина, однако, не доступна непосредственному измерению.

Обозначим через ΔS изменение энтропии при электродном процессе:

$$\Delta S = -F \frac{\partial \varphi_e}{\partial T}, \quad (7)$$

поэтому

$$A = W + \alpha T \Delta S. \quad (8)$$

Произведение $T \Delta S$ есть скрытая теплота электродного процесса, которую мы обозначим через q . Таким образом

$$A = W + \alpha q. \quad (9)$$

Уравнения (8) и (9) устанавливают связь между значениями A и W при некотором данном электродном потенциале. При изменении потенциала меняется как W , так и A , причем естественно рассматривать A как функцию перенапряжения:

$$A = A_0 - \alpha (\eta + \zeta) F. \quad (10)$$

A_0 есть реальная энергия активации при равновесном потенциале. Она определяет зависимость от температуры тока обмена при равновесии электрода с раствором. Величина такого тока обмена может быть определена методом «меченых» атомов (см. статью В. А. Плескова и Н. Б. Миллер в настоящем сборнике, стр. 165).

Схематическое теоретическое вычисление энергии активации разряда ионов водорода может быть произведено путем нахождения точки пересечения потенциальных кривых атома H , входящего в ион H_3O^+ , и адсорбированного на электроде атома H [4]. При этом, чтобы получить идеаль-

ную энергию активации, разность уровней минимумов потенциальных кривых должна равняться тепловому эффекту процесса (1), т. е. величине $q + \lambda + F\eta$, где λ — теплота адсорбции половины граммoleкулы H_2 . Предполагается, что специфическая адсорбция H_3O^+ отсутствует, так что теплота адсорбции H_3O^+ равна нулю.

Так как величина q неизвестна, то такое построение фактически неосуществимо*.

Осуществимо, однако, построение, дающее непосредственно реальную энергию активации A .

Действительно, для нахождения идеальной энергии активации W при некотором заданном перенапряжении η мы должны расположить потенциальную кривую H , входящего в состав H_3O^+ — кривая b , по отношению к потенциальной кривой адсорбированного H — кривая a , так, как показано пунктиром на рис. 1 (по оси абсцисс отложено расстояние от поверхности электрода, по оси ординат — энергия).

Сместим теперь кривую b по вертикали вниз на величину q , так что она займет положение, показанное сплошной линией. Разность ординат точки пересечения кривых и минимума кривой b при этом увеличится на q и, следовательно, по уравнению (9), станет равной A .

Таким образом, если расположить потенциальную кривую H в ионе H_3O^+ так, чтобы ее минимум был выше минимума кривой адсорбированного атома H на $\lambda + F\eta$, то положение точки пересечения кривых определяет непосредственно реальную энергию активации. В частности, A_0 получаем при разности уровней минимумов кривых, равной λ .

Мы видим, что при использовании реальных энергий активации теоретически вычисленные и опытные значения энергии активации могут непосредственно сравниваться друг с другом и необходимость определения идеальных энергий активации отпадает.

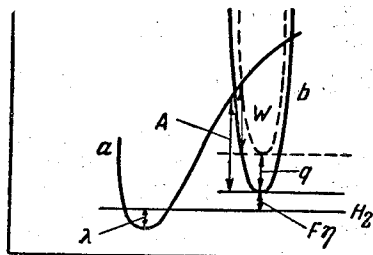


Рис. 1

II. КИНЕТИЧЕСКИЙ ФАКТОР АКТИВНОСТИ

При рассмотрении скорости разряда ионов водорода в концентрированных растворах возникает трудность, близкая по характеру трудностям, о которых упоминалось выше. Скорость разряда иона должна зависеть от его активности. Между тем, как известно, в концентрированных растворах не могут быть определены активности отдельных ионов, а лишь их произведения, отвечающие электронейтральной комбинации ионов. Определение активностей отдельных ионов было бы возможно, если бы могли быть определены отдельные скачки потенциала электрод — раствор, таким образом, проблема активностей отдельных ионов связана с проблемой абсолютных потенциалов.

Путь выхода из этой трудности был указан в весьма важной работе А. Н. Фрумкина и З. А. Иофа [6].

* Гориути и Поляни [4] принимали, что минимумы кривых при $\phi = 0$ лежат на одном уровне. Батлер [5] считал, что минимумы кривых лежат на одном уровне при $\eta = 0$. И то и другое ошибочно.

Выражение для скорости разряда при данном φ содержит множитель — кинетический фактор активности $\frac{\gamma_{H^+}}{\gamma_a}$, где γ_{H^+} — коэффициент активности иона водорода, γ_a — коэффициент активности активированного комплекса, отвечающего процессу разряда. А. Н. Фрумкин и З. А. Иофа рассматривают величины $RT \ln \gamma_{H^+}$ и $RT \ln \gamma_a$ как изменения энергии сольватации иона водорода и активированного комплекса при переходе от разбавленного раствора к концентрированному; они принимают, что

$$RT \ln \gamma_a = \beta' RT \ln \gamma_{H^+}, \quad (11)$$

где β' — постоянная.

Таким образом, кинетический фактор активности равен $\gamma_{H^+}^{\alpha'}$, где $\alpha' = 1 - \beta'$.

Учитывая зависимость равновесного потенциала от γ_{H^+} , находим отсюда, что при данном перенапряжении скорость разряда пропорциональна $\gamma_{H^+}^{\alpha'-\alpha}$.

А. Н. Фрумкин и З. А. Иофа сравнивают зависимость перенапряжения от плотности тока на ртутном катоде в двух растворах: 1) 3,8 м LiCl + 0,2 м HCl; 2) 3,8 м KCl + 0,2 м HCl (м — моляльность). В первом растворе средний коэффициент активности ионов $(\gamma_{H^+} \gamma_{Cl-})^{\frac{1}{2}} = 1,82$; во втором — $(\gamma_{H^+} \gamma_{Cl-})^{\frac{1}{2}} = 0,98$. Можно считать несомненным, что это различие не обусловлено лишь различием γ_{Cl-} в этих растворах, таким образом, γ_{H^+} в них должен быть неодинаков. Между тем скорость разряда при данном перенапряжении в обоих растворах в точности одинакова. Это возможно только, если $\alpha' = \alpha$, так как тогда

$$\gamma_{H^+}^{\alpha'-\alpha} = 1.$$

Таким образом

$$RT \ln \gamma_a = \beta RT \ln \gamma_{H^+}, \quad (12)$$

где $\beta = 1 - \alpha$, и для расчета скорости разряда ионов в концентрированных растворах нет надобности знать коэффициент активности отдельного иона.

III. ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЙ ФАКТОР

Метод активированного комплекса в применении к разряду ионов H_3O^+ дает следующее выражение для плотности тока i :

$$i = \kappa \frac{kT\epsilon}{h} \epsilon e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{W}{RT}} n_{H_3O^+}. \quad (13)$$

Здесь κ — коэффициент прохождения (для адиабатических процессов $\kappa = 1$, для неадиабатических $\kappa \ll 1$), k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, ϵ — заряд электрона, $\Delta S^\ddagger$ — стандартное изменение энтропии при активации, $n_{H_3O^+}$ — число ионов H_3O^+ , адсорбированных в гельмгольцевском слое на 1 см² поверхности электрода*.

* Уравнение (13) содержит множитель e , происхождение которого следующее. Изменение теплосодержания при активации $\Delta H^\ddagger$ не включает средней энергии, приходящейся на координату «путь реакции», которая составляет RT на 1 моль

активированных комплексов [7]. Поэтому $\Delta H^\ddagger = W - RT$ и $e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = e \cdot e^{-\frac{W}{RT}}$.

Обозначим через $N_{H_3O^+}$ молярную долю ионов H_3O^+ . Мы принимаем, что специфическая адсорбция ионов не происходит, поэтому

$$\frac{n_{H_3O^+}}{n_{H_2O}} = e^{-\frac{\zeta F}{RT}} N_{H_3O^+}; \quad (14)$$

здесь n_{H_2O} — число молекул воды, покрывающих 1 см^2 поверхности электрода.

Уравнение (13) не пригодно для теоретического вычисления скорости разряда не только потому, что величина W , как мы видели выше, не может быть найдена без определения $\frac{\partial \Phi_e}{\partial T}$ для отдельного электрода. Чтобы вычислить величину $\Delta S^\ddagger$, требуется знать энтропию иона H_3O^+ и активированного комплекса. Задачу нахождения энтропий отдельных ионов можно считать эквивалентной задаче определения $\frac{\partial \Phi_e}{\partial T}$ для соответствующего электрода, она, таким образом, также входит в круг вопросов, примыкающих к проблеме абсолютных потенциалов.

При помощи уравнений (8), (10) и (14) уравнение (13) преобразуется в следующее:

$$i = \kappa \frac{kTe}{h} \varepsilon e^{-\frac{\Delta S_r^\ddagger}{R}} e^{-\frac{A_s}{RT}} e^{\frac{\alpha n F}{RT}} e^{-\frac{\beta \zeta F}{RT}} N_{H_3O^+}^\beta n_{H_2O}. \quad (15)$$

Здесь введено обозначение

$$\Delta S_r^\ddagger = \Delta S^\ddagger + \alpha \Delta S^0, \quad (16)$$

причем ΔS^0 есть стандартное изменение энтропии при электродном процессе, связанное с ΔS уравнением

$$\Delta S = \Delta S^0 - R \ln N_{H_3O^+}. \quad (17)$$

Величину $\Delta S_r^\ddagger$ можно назвать реальной энтропией активации процесса разряда, поскольку она определяет величину предэкспоненциального фактора в уравнении, содержащем в экспоненте реальную энергию активации. Уравнение (16) сходно с уравнением (9).

Если раствор содержит только сильную кислоту с одновалентным анионом (напр. HCl) и не содержит других электролитов, то, по А. Н. Фрумкину [2],

$$\zeta = \frac{RT}{F} \ln \frac{N_{H_3O^+}}{N_{H_3O^+}^0}; \quad (18)$$

здесь $N_{H_3O^+}^0$ — постоянная. Вычисления Фрумкина, основанные на теории Штерна, дают $N_{H_3O^+}^0 = 0,03$ (что отвечает $1,6 \text{ m}$ раствору). Уравнение (18) верно при $N_{H_3O^+} \ll N_{H_3O^+}^0$.

Подстановка уравнения (18) в (15) дает

$$i = \kappa \frac{kTe}{h} \varepsilon e^{-\frac{\Delta S_r^\ddagger}{R}} e^{-\frac{A_s}{RT}} e^{\frac{\alpha n F}{RT}} (N_{H_3O^+}^0)^\beta n_{H_2O}. \quad (19)$$

Мы теперь покажем, что предположение, близкое к сделанному З. А. Иофа и А. Н. Фрумкиным при трактовке перенапряжения в

концентрированных растворах, освободит ΔS_r^* от недоступных измерению слагаемых.

В соответствии с допущением об отсутствии специфической адсорбции, мы считаем, что $S_{H_3O^+}^0 = S_{H_3O^+}^0(\text{адс})$ ($S_{H_3O^+}^0$ — стандартная парциальная молярная энтропия H_3O^+). Поэтому на основании уравнения (16)

$$\Delta S_r^* = S_a^0 - \beta(S_e^- + S_{H_3O^+}^0) - \alpha\left(S_{H_2O}^0 + \frac{1}{2}S_{H_2}^0\right). \quad (20)$$

Здесь S_a^0 — стандартная парциальная молярная энтропия активированных комплексов, S_e^- — энтропия электронов в электроде.

По идее А. Н. Фрумкина и З. А. Иофа переход от разбавленного раствора соли к концентрированному есть переход к другому растворителю, связанный с изменением энергии сольватации. Поэтому, опираясь на их результат, можно принять, что стандартное измерение свободной энергии при переносе иона H_3O^+ из одного растворителя в другой, близкий по свойствам, $\Delta G_{H_3O^+}^0$ связано с соответствующей величиной для активированного комплекса ΔG_a^0 уравнением

$$\Delta G_a^0 = \beta \Delta G_{H_3O^+}^0. \quad (21)$$

Воду при температуре T и воду при $T + \Delta T$ можно рассматривать как два различных, близких по свойствам растворителя. Такое рассмотрение оправдывается тем, что уравнения, определяющие потенциалы на границе растворов разной температуры, вполне аналогичны соответствующим уравнениям на границе двух растворителей.

Применяя уравнение (21) к переносу H_3O^+ и активированного комплекса из воды при $T + \Delta T$ в воду при T и считая ΔT бесконечно малой, получаем

$$\frac{\partial \mu_a^0}{\partial T} = \beta \frac{\partial \mu_{H_3O^+}^0}{\partial T}, \quad (22)$$

где μ_a^0 и $\mu_{H_3O^+}^0$ — стандартные химические потенциалы. Отсюда

$$S_a^0 = \beta S_{H_3O^+}^0. \quad (23)$$

Так как электронный газ в металлах почти полностью вырожден, энтропия электронов в металле S_e^- практически равна нулю.

Мы, таким образом, получаем из уравнения (20)

$$\Delta S_r^* = -\alpha\left(S_{H_2O}^0 + \frac{1}{2}S_{H_2}^0\right). \quad (24)$$

Несколько неожиданно, что в уравнении (24) полностью отсутствуют какие-либо величины, характеризующие активированный комплекс и разряжающиеся ионы H_3O^+ . Этот результат можно объяснить тем, что уравнение (23) относится, скорее, не к полным значениям парциальной молярной энтропии, а лишь к той части, которая обусловлена взаимодействием с растворителем. Активированный комплекс и ион H_3O^+ в растворе (а также адсорбированный ион H_3O^+) обладают только колебательными степенями свободы, причем т. к. их частоты колебаний велики, соответствующие слагаемые в энтропии можно считать равными нулю. Это приближение отвечает способу расчета предэкспоненциального фактора для гетерогенных каталитических процессов и процессов адсорбции, предложенному автором [8] и подтвержденному на ряде примеров Лейд-

лером, Глессоном и Эйрингом [9]. Уравнение (24) следует считать справедливым в указанном приближении.

Уравнение (19) дает для предэкспоненциального фактора при выделении H_2 из раствора HCl :

$$B = \kappa \frac{kT_e}{h} \varepsilon e^{-\frac{\Delta S_r^\ddagger}{R}} (N_{H_3O^+}^0)^\beta n_{H_2O}. \quad (25)$$

Нет оснований считать процесс разряда иона H_3O^+ неадиабатическим, поэтому примем $\kappa = 1$.

Подставляя численные значения ($T = 298$, $n_{H_2O} = 10^{15}$ и т. д.) и принимая $\beta = \frac{1}{2}$, получаем

$$B = 1 \cdot 10^5 \text{ а / см}^2. \quad (26)$$

IV. СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТА ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОГО ФАКТОРА С ОПЫТНЫМИ ДАННЫМИ

Пост и Хиски [10] в недавней работе получили, измеряя водородное перенапряжение на ртутном катоде с 0,1 н. HCl , $B = 10^4 \text{ а / см}^2$.

З. А. Иофа и К. П. Микулин [11] ранее провели аналогичные измерения также с ртутным катодом и с двумя электролитами: 1) 0,25 н. H_2SO_4 и 2) 0,25 н. $H_2SO_4 + 1$ н. Na_2SO_4 . Из приведенных в работе З. А. Иофа и К. П. Микулина значений $\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_i$ может быть вычислено B по уравнению

$$\lg B = \lg i - \frac{\alpha F}{2,30 R} \left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_i. \quad (27)$$

По их данным $\alpha = \frac{1}{2}$. Величины, вычисленные из данных, относящихся к разным плотностям тока, обнаруживают хорошее постоянство:

Раствор 1				
$\lg i$	—3	—4	—5	—6
$\lg B$	3,30	3,26	3,24	3,30
Раствор 2				
$\lg i$	—3	—4	—5	—6
$\lg B$	1,92	1,97	1,93	1,94

В среднем для раствора 1 $B = 2 \cdot 10^3$ и для раствора 2 $B = 0,9 \cdot 10^2$.

Поскольку вторая ступень диссоциации H_2SO_4 мала, можно считать раствор 1 содержащим ионы H^+ и HSO_4^- , так что соответствующее значение B можно сравнивать с теоретической величиной (26).

В растворе 2 имеется избыток индифферентного электролита, поэтому можно принять $\zeta = 0$. Для расчета скорости процесса надо применять

общее уравнение (15). Следует учесть, что концентрация ионов водорода в этом растворе, определяемая равновесием



меняется с температурой. Реакция (28) сопровождается выделением 5200 кал [12], соответственно этому степень диссоциации иона HSO_4^- уменьшается при повышении температуры. Учитывая это, получаем теоретическое значение $B = 4 \cdot 10^2$.

Правильность этой трактовки подтверждается значением энергии активации. Пересчет данных З. А. Иофа и К. П. Микулина для раство-

ра 2 дает среднее значение $A_0 = 19100$ кал. Так как $(N_{\text{H}_3\text{O}^+})^{\frac{1}{2}}$ пропорциональна $(e^{\frac{5200}{RT}})^{\frac{1}{2}}$, т. е. $e^{\frac{2600}{RT}}$, то истинное значение $A_0 = 19100 + 2600 = 21700$ кал. Эта величина совпадает с полученной Постом и Хиски из измерений с раствором HCl. Эти авторы получили также близкое значение A_0 из данных З. А. Иофа и К. П. Микулина для раствора 1.

Таким образом, опытные значения предэкспоненциального фактора меньше вычисленных в 5—50 раз. Это расхождение не выходит за пределы точности теоретического расчета предэкспоненциального фактора, а также близко к степени точности его экспериментального определения, поскольку изменение B в 10 раз соответствует изменению A_0 на 1400 кал (при $T = 298^\circ$).

Если все же считать это расхождение реальным, то его можно истолковать с помощью предположения, что в процессе разряда иона H_3O^+ играет некоторую небольшую роль эффект квантово-механического просачивания протона сквозь потенциальный барьер, так называемый туннель-эффект. Этот эффект должен снижать как предэкспоненциальный фактор, так и энергию активации по сравнению со значениями, которые имели бы место в отсутствие туннель-эффекта [13]. Поскольку с увеличением массы туннель-эффект резко уменьшается, для разряда иона D_3O^+ он должен играть меньшую роль, чем для иона H_3O^+ . Поэтому, если верно, что туннель-эффект играет роль при разряде иона водорода, предэкспоненциальный фактор при выделении дейтерия из растворов кислот в тяжелой воде должен быть больше, чем при выделении водорода из обычных растворов*.

Рассмотренные данные относятся к ртути. Имеющиеся в литературе опытные данные по температурной зависимости перенапряжения на других катодах недостаточно точны и не могут быть использованы. Получение точных данных такого рода представило бы большой интерес.

В. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Глессон, Лейдлер и Эйринг [14] для того, чтобы сделать возможным применение метода активированного комплекса к электролитическому выделению водорода, постулировали, что скорость выделения водорода определяется не потенциалом электрода, а лишь разностью этой величины и равновесного значения потенциала, т. е. перенапряжением. Такой постулат, очевидно, сразу устраняет все трудности, связанные с проблемой абсолютных потенциалов. Обоснованием его является, согласно цити-

* *Примечание при корректуре.* Пост и Хиски [B. Post, C. F. Hiskey, J. Amer. Chem. Soc. 73, 161 (1951)] получили для разряда D_3O^+ $B = 2 \cdot 10^4$ а/см², что согласуется с предположением, высказанным в разделе IV.

руемым авторам, опытный факт независимости водородного перенапряжения от концентрации кислоты. Чтобы придать исходному постулату физический смысл, ими была развита сложная картина строения двойного слоя и механизма выделения водорода, не имеющая никакого обоснования, кроме указанного. Критика этих представлений была дана А. Н. Фрумкиным [15].

Здесь отметим лишь, что независимость перенапряжения от концентрации кислоты, наблюдающаяся в действительности лишь для разбавленных растворов кислот в отсутствие индифферентного электролита, была объяснена А. Н. Фрумкиным [2] с помощью представлений о механизме перенапряжения, положенных в основу данной работы. Это объяснение было приведено выше [из уравнения (19) видно, что i при данном η не зависит от концентрации H_3O^+]. Правильность его убедительно доказывается тем, что оно позволяет полностью объяснить также изменения перенапряжения при введении в раствор нейтральных солей (см. статью В. С. Багоцкого и И. Е. Яблоковой в настоящем сборнике, стр. 52). Опытные данные по влиянию нейтральных солей на перенапряжение противоречат исходным положениям американских авторов.

Эйринг и его соавторы получили теоретически значение $B = 30$ и считали его согласующимся с опытом, на основе старых экспериментальных данных, собранных Боуденом и Агаром, которые приводили к значению B около 10^2 . Как указано выше, новые точные измерения дают $B = 10^4$, так что согласие расчетов Эйринга и его соавторов с опытом было случайным.

Таким образом, следует считать применение метода активированного комплекса к электрохимическим процессам в той форме, как это было сделано американскими авторами, в корне ошибочным.

Проведенное выше, на примере процесса разряда иона H_3O^+ , рассмотрение факторов, определяющих кинетику электрохимической реакции, показывает, что как энергия активации, так и абсолютная величина скорости таких реакций, в принципе могут быть вычислены теоретически без решения проблемы абсолютных потенциалов и примыкающих к ней задач определения температурного коэффициента отдельного скачка потенциала электрод—раствор, энтропии сольватации отдельных ионов, активностей отдельных ионов в концентрированных растворах.

Если бы перечисленные задачи были решены, это никак не повлияло бы на результаты теоретического расчета скорости электрохимической реакции, т. к. величины, связанные с проблемой абсолютных потенциалов, входят лишь в промежуточные выражения для скорости электрохимической реакции и выпадают в окончательных результатах.

Этот результат отнюдь не самоочевиден. Хорошо известно, что термодинамическая трактовка электродвижущих сил обратимых гальванических цепей не требует знания отдельных скачков потенциала. Это не удивительно, потому что термодинамика оперирует непосредственно доступными измерению величинами и не нуждается в знании механизма процессов.

В противоположность этому, кинетика процессов определяется их механизмом. На первый взгляд кажется, что, поскольку скорость разряда иона на электроде определяется скачком потенциала на границе данного электрода с раствором, теоретический расчет скорости разряда иона требует знания этого скачка потенциала. Таким образом, можно было бы ожидать, что трактовка электродвижущих сил в необратимых гальванических цепях, т. е. при наличии перенапряжения, потребует решения проблемы абсолютных потенциалов.

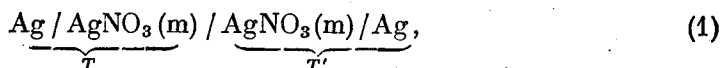
Мы убедились, что в действительности это не так. В связи с этим интересно отметить, что проблема о соотношении между контактными потенциалами и электродвижущими силами гальванических элементов, так называемая проблема Вольты, которую в течение долгого времени не отличали от проблемы абсолютных потенциалов, как показал А. Н. Фрумкин, в действительности также решается независимо от проблемы абсолютных потенциалов [16].

Таким образом, проблема абсолютных потенциалов, которой уделялось много внимания, теряет свое значение для электрохимии.

ПРИЛОЖЕНИЕ

В докладе содержится утверждение, что величина $\frac{\partial \varphi_e}{\partial T}$, т. е. температурный коэффициент равновесного скачка потенциала электрод — раствор, недоступна непосредственному измерению. Это утверждение нуждается в пояснениях.

Казалось бы, $\frac{\partial \varphi_e}{\partial T}$ можно определить, составив цепь из двух одинаковых электродов, погруженных в раствор одинакового состава, но различной температуры, и измерив разность потенциалов электродов. Например, электродвижущая сила цепи



деленная на разность температур $(T' - T)$, должна дать величину $\frac{\partial \varphi_e}{\partial T}$ для границы $\text{Ag}/\text{AgNO}_3(m)$.

В сущности цепь (1) представляет собой термопару, подобную хорошо известным металлическим термопарам, применяемым для измерения температур; отличие лишь в том, что цепь (1) содержит не два проводника первого рода, как металлическая термопара, а проводник первого рода и проводник второго рода. Цепи, подобные (1), поэтому можно называть гальваническими термопарами, а их электродвижущую силу при разности температур равной одному градусу, как и в случае металлических термопар — термоэлектродвижущей силой (термо-эдс)*.

Наивное представление, согласно которому термо-эдс равна температурному коэффициенту скачка потенциала на границе фаз, из которых составлена термопара, оказывается ошибочным как в случае металлических, так и в случае гальванических термопар. При функционировании термопары к скачку потенциалов на границе фаз прибавляются разности потенциалов, возникающие в проводниках, благодаря наличию градиента температуры.

Разность потенциалов на границе растворов разной температуры создается термической диффузией ионов (эффект Людвиг и Соре). Благодаря тому, что способность к термической диффузии зависит от природы иона и, следовательно, не одинакова у анионов и катионов данного электролита, стационарная термическая диффузия электролита, как целого, с соблюдением электронейтральности, может осуществляться лишь при наличии некоторого градиента потенциала, действие которого, присоединяясь к действию градиента температуры, заставляет анионы и катионы перемещаться с одинаковой скоростью.

* По порядку величины значения термо-эдс для гальванических термопар примерно в 100 раз больше, чем для металлических, и составляют около 1 мВ/град.

В отличие от обычных диффузионных потенциалов, потенциалы указанного рода, которые можно назвать термодиффузионными, не могут быть вычислены (или элиминированы с помощью какого-либо экспериментального приема) даже в разбавленных растворах, т. к. не существует свободного от допущений способа определения коэффициентов термической диффузии отдельных ионов (вычисление диффузионных потенциалов возможно потому, что известны подвижности отдельных ионов).

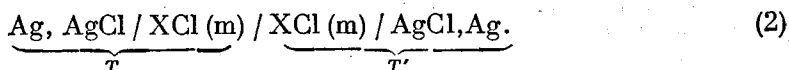
Механизм образования разности потенциалов в металле при наличии разности температур сходен с описанным и обусловлен термической диффузией электронов.

Нетрудно убедиться на опыте в существовании термодиффузионных потенциалов. Для этого достаточно заметить, что термо-эдс гальванических термопар, даже в случае разбавленных растворов, зависит не только от концентрации иона, определяющего потенциал электрода [например, иона Ag^+ в случае цепи (1)], но также от природы и концентрации других ионов, присутствующих в растворе.

Так, например, измерения, проведенные А. В. Хорошиным и автором, показали, что при 25° для термопары (1) с $0,01 \text{ m AgNO}_3$ термо-эдс $\epsilon = -0,63$ мв/град (ϵ считается положительной, если при замыкании цепи ток идет самопроизвольно в холодной границе от электрода к раствору). Если раствор содержит $0,01 \text{ m AgNO}_3$ и $0,01 \text{ m HNO}_3$, то $\epsilon = -0,88$ мв/град.

Изменение термо-эдс при добавлении в раствор HNO_3 , очевидно, обусловлено участием добавленных ионов в создании термодиффузионного потенциала.

Другим примером могут служить гальванические термопары типа



Для электролита $0,01 \text{ m HCl}$ мы получили $\epsilon = 0,30$ мв/град, для $0,01 \text{ m KCl}$ $\epsilon = 0,67$ мв/град, для $0,01 \text{ m LiCl}$ $\epsilon = 0,71$ мв/град. Зависимость термо-эдс цепи (2) от природы катиона необъяснима без введения представления о термодиффузионном потенциале*.

Следует также подчеркнуть, что фигурирующая в докладе величина q — скрытая теплота электродного процесса, связанная с $\frac{\partial \phi_e}{\partial T}$ уравнением

$$q = -FT \frac{\partial \phi_e}{\partial T}, \quad (3)$$

не совпадает с доступной непосредственному измерению электролитической теплотой Пельтье для рассматриваемой границы электрод — раствор.

Электролитическая теплота Пельтье π , рассчитанная на 1 фарадей электричества, связана с q уравнением К. П. Мищенко и Ланге [18]

$$\pi = -q - \sum \frac{t_i}{z_i} Q_i^* - Q_e^*, \quad (4)$$

где Q_i^* — теплоты переноса ионов в растворе [19], Q_e^* — теплота переноса электронов в металле электрода, t_i — числа переноса и z_i — валентность ионов (π считается положительным, если на границе электрод — раствор выделяется тепло при направлении тока от электрода к раствору;

* Это представление было высказано Нернстом [17], который осуществил первые измерения термо-эдс гальванических термопар. В дальнейшем такие измерения проводились рядом авторов.

поэтому q , т. е. тепло, поглощаемое при электродном процессе, входит слагаемым в π со знаком —).

Задача определения теплот переноса отдельных ионов эквивалентна задаче определения коэффициентов термической диффузии отдельных ионов; таким образом, измерения теплоты Пельтье на границе электрод — раствор не создают новых возможностей для определения q или $\frac{\partial \varphi_e}{\partial T}$ по сравнению с измерениями термо-эдс гальванических термопар. Это, впрочем, и непосредственно следует из уравнения Томсона

$$\varepsilon = \frac{\pi}{FT}, \quad (5)$$

применимость которого к гальваническим термопарам подтверждается прямыми измерениями. В нижеприводимой таблице значения ε для термопар типа (2) при 25°, по измерениям А. В. Хорошина и автора, сопоставлены со значениями ε , вычисленными при помощи уравнения (5) из величин π , найденных Ланге и Гессе [20].

Электролит	π мккал	ε мв/град. вычисл.	ε мв/град. опытн.
0,1 m KCl	2,97	0,43	0,45
0,1 m LiCl	3,88	0,49	0,49
0,1 m HCl	0,72	0,10	0,10

Аналогия между уравнениями (3) и (5) способствовала тому, что $\frac{\partial \varphi}{\partial T}$ смешивали с ε и — q с π [21].

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Темкин. ЖФХ, 22, 1081 (1948).
2. А. Н. Фрумкин. Z. phys. Chem., A 164, 121 (1933).
3. J. N. Agar. Disc. Far. Soc., № 1, Electrode Processes, 1947, p. 81.
4. J. Horvut, M. Polanyi. Acta Physicochim. URSS, 2, 505 (1935).
5. J. A. Butler. Proc. Roy. Soc., A, 157, 423 (1936).
6. З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин. ЖФХ, 18, 268 (1944).
7. М. И. Темкин. ЖФХ, 14, 1054 (1940).
8. М. И. Темкин. ЖФХ, 11, 169 (1938).
9. K. Leidler, S. Glasstone, H. Eyring. J. Chem. Phys., 8, 659, 667 (1940).
10. B. Post, C. F. Hisey. J. Amer. Chem. Soc., 72, 4203 (1950).
11. З. А. Иофа и К. П. Микулин. ЖФХ, 18, 137 (1944).
12. H. Harned, B. B. Owen. The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, New York, 1943, p. 430.
13. R. P. Bell. Proc. Roy. Soc., A, 139, 466 (1933).
14. S. Glasstone, K. Leidler, H. Eyring. The Theory of Rate Processes. New York, 1941.
15. А. Н. Фрумкин. Acta Physicochim. URSS, 12, 481 (1940).
16. М. И. Темкин. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 235 (1946).
17. W. Nernst. Z. Phys. Chem., 4, 129 (1889).
18. E. Lange, K. Мищенко. Z. phys. Chem., A 149, 1 (1930).
19. E. Eastman, J. Amer. Chem. Soc., 48, 1482 (1926).
20. E. Lange, Th. Hesse. Z. Electrochem. 39, 374 (1933).
21. М. И. Темкин и А. В. Хорошин. ЖФХ, 26, 500, 773 (1952).