

ДИСКУССИЯ

К ВОПРОСУ О ВЫЧИСЛЕНИИ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ИЗ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

В. Плесков и Б. Эрилер

В этом журнале были опубликованы две работы Е. Н. Гапона [1], посвященные вычислению абсолютных значений электродных потенциалов по спектроскопическим и термохимическим данным.

Рассматриваемые расчеты основаны на использовании уравнений:

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S^0 \quad (1)$$

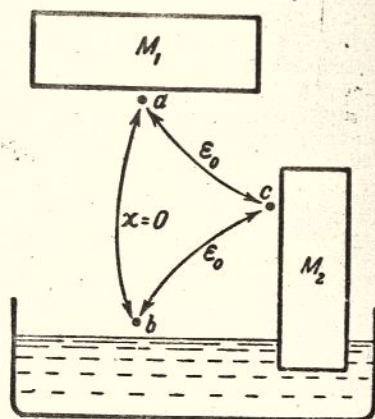
$$\Delta G^0 = nF\varepsilon^0, \quad (2)$$

из которых первое дает зависимость между стандартной свободной энергией ΔG^0 реакции, ее теплотой ΔH и стандартной энтропией ΔS^0 .

Если реакция проводится обратимо в гальваническом элементе, то уравнение (2) определяет его стандартную э. д. с., равную ε^0 (F —число Фарадея, n —валентность). В упомянутых работах уравнения (1) и (2) применяются к процессу, идущему на отдельном электроде, и находящая из них величина ε^0 отождествляется с нормальным потенциалом отдельного электрода. Однако физический смысл величины ε^0 , получаемой при этом, может быть различным в зависимости от того, что понимается под ΔH и ΔS^0 . Для выяснения этого рассмотрим процесс, идущий на отдельном электроде, например переход ионов из металла в раствор, и будем под ΔH подразумевать теплоту, а под ΔS^0 —энтропию, отвечающую такому переходу в случае, когда металл и раствор находятся в своих стандартных состояниях. Для выбора последних возьмем кусок металла M_1 , не соприкасающийся с раствором (рис. 1).

Работа переноса иона из M_1 в раствор (а следовательно, и другие величины, входящие в (1)) зависит не только от внутренних свойств обеих фаз, но и от разности потенциалов χ между их внешними поверхностями (между точками a и b на рис. 1, находящимися в непосредственной близости от обеих поверхностей), которую можно менять произвольно. Поэтому, чтобы сделать стандартное состояние определенным, необходимо задать величину χ , причем естественно выбрать $\chi = 0$. Величины ΔH и ΔS^0 , определяемые таким образом, можно назвать полными или реальными теплотой и энтропией; они, по крайней мере в принципе, могут быть найдены из спектроскопических и термохимических данных.

Вывясним физический смысл величины ε^0 , вычисляемой из уравнения (2) после подстановки в него этих величин. Для этого опустим в раствор другой кусок того же металла M_2 , который очевидно уже не будет в стандартном состоянии, так как он, приди в равновесие с раствором, приобретет электрический заряд. Вследствие этого между свободной (не контактирующей с жидкостью) поверхностью этого металла и поверхностью стандартного металла, т. е. между точками c и a на рис. 1, возникнет некоторая разность потенциалов ε^0 , причем, по нашему условию об отсутствии разности потенциалов между точками a и b , такая же разность ε^0 возникнет между точками c и b . Отсюда видно, что свободная энергия ΔG^0 перехода иона из металла M_1 в металл M_2 равна $nF\varepsilon^0$, а так как M_2 находится в равновесии с раствором и, следовательно, свободная энергия перехода ионов из M_2 в раствор равна нулю, то $nF\varepsilon^0$ и есть свободная



энергия перехода иона из стандартного металла в раствор. Таким образом, подставляя в (1) и (2) реальные величины ΔH и ΔS° для процесса перехода иона из металла в раствор, мы можем найти вольтовую разность потенциалов ϵ° , возникающую при контакте металла с раствором, которая расположена не на границе соприкосновения этих фаз, а в третьей фазе — газобразной. Величина эта доступна и прямому измерению, но, зная ее, мы еще не можем, как известно, найти отдельный скачок потенциала на границе электрод/раствор.

Придадим теперь величинам ΔH и ΔS° другой смысл и будем подразумевать под ними только часть теплоты (соответственно энтропии) реакции, не включающую электрических слагаемых, обусловленных переносом заряда иона сквозь скачки потенциала на границах фаз или в электрическом поле, существующем в вакууме между фазами. Такие величины называют иногда идеальными (или химическими); они могут быть получены из реальных теплот (энтропий) путем вычитания членов, зависящих от поверхностных скачков потенциала. Они могут быть также вычислены на основе определенных модельных представлений о структуре фаз. Величина ΔG° , находящаяся при подстановке в (1) идеальной теплоты и энтропии, дает нам только «химическую» часть работы переноса иона из металла в раствор, которая не изменится и после установления равновесия между металлом и раствором при их контакте. Поскольку полная работа переноса иона после установления равновесия металл/раствор должна стать равной нулю, то электрическая часть работы переноса, обусловленная прохождением заряда иона через скачок потенциала, возникший на границе металл/раствор, очевидно, будет равна $-\Delta G^\circ$. Таким образом, при подстановке идеальных значений теплоты и энтропии в (1) и (2) величина ϵ° в уравнении (2) дает скачок потенциала на границе металл/раствор, но с обратным знаком.

Из приведенного рассмотрения видно, что при пользовании термохимическими и спектроскопическими данными с помощью (1) и (2) можно найти только вольтовую разность потенциалов металл/раствор, для нахождения же скачка потенциала на границе соприкосновения этих фаз необходимо знать «идеальные» величины, недоступные измерению в прямом опыте.

В работе Е. Н. Гапона [1а] уравнения (1) и (2) применяются не к процессу перехода иона из металла в раствор, а к некоторому усложненному процессу. Для уяснения физического смысла найденных в этом случае величин ϵ° заметим, что этот усложненный процесс состоит из следующих стадий: 1) испарение металла, 2) ионизация атома металла, 3) перевод получившегося иона в раствор.

В итоге ион переходит из металла в раствор, как и в рассмотренном нами процессе, но, помимо этого, n электронов (n — валентность иона) переходят из металла в газовую фазу, на что расходуется дополнительная работа $nF\pi$, где π — работа выхода электрона из металла. Таким образом, свободная энергия усложненного процесса $(\Delta G^\circ)'$ отличается от рассмотренной выше свободной энергии процесса перехода ионов из металла в раствор ΔG° на величину $nF\pi$, и, следовательно, вычисляемые из нее на основе (1) значения $(\epsilon^\circ)'$ отличаются от найденных нами ранее значений ϵ° на величину π .*

Резюмируя, можно сказать, что величины электродных потенциалов, вычисленные Гапоном из уравнения (1) могут иметь двойной физический смысл: они являются либо вольтовой разностью потенциалов металл/раствор плюс работа выхода электрона из металла, либо скачком потенциала на границе металл/раствор плюс работа выхода. Для выбора между этими двумя возможностями необходимо установить, являются ли величины ΔH и ΔS° , подставляемые им в (1), реальными или идеальными. Однако это сделать затруднительно, так как автор для теплоты гидратации иона берет идеальную величину, а для других слагаемых ΔH берет реальные значения; также и энтропии ионов, используемые Гапоном, по смыслу являются идеальными величинами. Поскольку, однако, основные слагаемые ΔH в его расчете являются реальными величинами, то найденная им величина, которую он называет абсолютным электродным потенциалом, должна быть близка к сумме вольтовой разности потенциалов металл/раствор с работой выхода электрона из металла. Обе составляющие этой суммы, как известно, измерялись в прямом опыте, и поэтому представляет интерес сопоставление вычисленных значений с экспериментальными. Подобное сопоставление дано в табл. 1, в которой приведены значения работы выхода электрона, а также контактной разности потенциалов металл/раствор, заимствованные из работы Клейна и Ланге [2].

Как видно, значения $\epsilon^\circ + \pi$ и $(\epsilon^\circ)'$, не совпадают, однако между ними имеется явный параллелизм. Расхождение может объясняться, с одной стороны, неточностью данных Клейна и Ланге, с другой — упомянутой выше неоднородностью величин, выбранных при вычислениях по уравнению (1).

* Хотя в цитируемых работах утверждается, что «если одновременно вести процесс на другом электроде, то электроны, полученные на первом электроде, перейдут во второй электрод через вакуум, и работа выхода не войдет в выражение теплового эффекта на электроде...», но формулы, применяемые для расчета, соответствуют именно тому процессу, который рассмотрен нами, т. е. переходу иона из металла в раствор и одновременно электрона из металла в вакуум.

Таблица 1

Электрод	Контактная разность ϵ^0 металл/ра- створ	Работа выхода π	$\epsilon^0 + \pi$	$(\epsilon^0)'$ по Гапону
Rb/Rb·	— 0,67	2,16	1,49	1,00
K/K·	— 0,63	2,12	1,49	0,91
Na/Na·	— 0,59	2,29	1,70	1,12
Mg/Mg·	— 0,82	3,68	2,86	1,61
Zn/Zn·	— 0,08	3,57	3,65	2,98
Pt, H ₂ /H·	— 2,05	6,45	4,40	3,97

Так, мы уже отметили, что при расчете ΔH Гапон пользуется «химическими» энергиями гидратации Бернала и Фаулера [4], при вычислении которых учитывалось лишь взаимодействие иона с окружающими молекулами воды, в то время как здесь следовало бы взять реальные энергии гидратации, включающие член, зависящий от скачка потенциала на границе раствор/газ. Реальные энергии гидратации ионов могут быть, в отличие от химических, вычислены по опытным данным относительно контактных потенциалов металл/раствор. Попытка подобного вычисления была сделана Клейном и Ланге. Найденные ими величины реальных энергий гидратации катионов, как правило, выше значений Бернала и Фаулера, и это соответствует тому, что величины $(\epsilon^0)'$ табл. 1 ниже опытных значений $\epsilon^0 + \pi$.

В заключение несколько слов о возможности нахождения действительной величины скачка потенциала на границе электрод/раствор. Как известно, этот скачок φ_{ml} связан с вычисляемым термодинамически и доступным измерению контактным потенциалом металл/раствор ϵ уравнением

$$\epsilon = \varphi_{ml} - \varphi_{mo} + \varphi_{lo}, \quad (3)$$

где φ_{mo} и φ_{lo} суть скачки потенциала на границе металл/вакуум и раствор/вакуум. Для того чтобы стало возможным вычисление φ_{ml} , необходимо знание этих последних (3). Хотя термодинамический расчет или какой-либо простой эксперимент не в состоянии дать нам значения φ_{mo} и φ_{lo} , а следовательно, и φ_{ml} , тем не менее реальность существования всех этих скачков представляется нам несомненной, и можно с уверенностью предполагать, как указывалось Фрумкиным, что развитие теории металлов, с одной стороны, и теории жидкого состояния — с другой, позволит создать детальную картину соответствующих поверхностей раздела и вычислить скачки потенциала на них.

Физико-химический институт
им. Карпова
Москва

Поступила
29.IV.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Гапон. Журн. физ. хим., 20, 1025, 1946.
2. Е. Гапон. Журн. физ. хим., 20, 1209, 1946.
3. O. Klein u. E. Lange, Z. Elektrochem., 43, 570, 1937.
4. A. Frumkin. J. Chem. Phys., 7, 552, 1939.
5. J. Bernal u. R. Fowler, J. Chem. Phys., 1, 515, 1933.