

ДИСКУССИЯ

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Е. А. Каневский

В этом журнале недавно помещены возражения В. А. Плескова [1] против некоторых положений моей статьи [2] «К теории электродного потенциала».

1) Плесков утверждает, что в обзоре, опубликованном в другом месте [3], он не отождествлял понятия «электродный потенциал» и «скачок потенциала металл — раствор». Вместе с тем на стр. 267 В. А. Плесков пишет: «Имеется много попыток вычисления нормальных потенциалов по различным физическим данным, характеризующим электрод и растворитель; можно указать на работы Изгарышева, Гейровского, Ухара, Голста, Гиппеля, Бродского, Коха, Макишима, Гапона и др. Уравнение (16) ясно показывает, что могут дать и чего нельзя ожидать от подобных попыток». Однако в указанном уравнении *

$$i\varphi_l = \left(\frac{Z \cdot i\alpha_0^e - S_1 - I_1}{zF} + i\varphi_0 \right) - \frac{A_p}{zF} - i\varphi_0 \quad (16)$$

нет интересующей нас величины — электродного потенциала. Приходится допустить, что Плесков отождествляет понятия «электродный потенциал» и «скачок потенциала металл — раствор» ($i\varphi_l$) и тогда на основе (16) «доказана» невозможность вычисления электродных потенциалов по имеющимся в настоящее время данным. Если же эти понятия не являются тождественными, то непонятно, каким образом «уравнение (16) ясно показывает, что могут дать и чего нельзя ожидать от подобных попыток»... вычисления нормальных потенциалов.

Характерно также, что, указывая на наличие ряда ошибок в упоминаемых им термодинамических работах и перечисляя важнейшие ошибки [3], В. А. Плесков вместе с тем ничего не говорит об основной ошибке многих из этих работ — отождествлении разности потенциалов металл — раствор и электродного потенциала. Не случайно и то, что после появления моей статьи [2] понадобилось вторичное опровержение [4] работ Е. Н. Гапона [5], так как сослаться на уравнение (16) стало уже невозможным. Вместе с тем я не «приписывал» В. А. Плескову сознательного отождествления рассматриваемых двух понятий. В статье указано: «При этом Плесков фактически отождествляет понятия «электродный потенциал» и «скачок потенциала металл — раствор». Утверждение Плескова, что «этот вывод основан, очевидно, на недоразумении» [1], неубедительно.

Вопрос об отождествлении скачка потенциала металл — раствор и электродного потенциала представляет интерес потому, что эта ошибка встречается не только в работах отдельных авторов, но и в новейших обзорах (например [7]), учебных руководствах и т. д. По моему мнению это было связано с отсутствием четкого определения сущности электродного потенциала. Известно, что экспериментальные работы А. Н. Фрумкина и его сотрудников доказали неправильность точки зрения Оствальда о тождественности электродного потенциала и разности потенциалов металл — раствор. Вместе с тем в работах А. Н. Фрумкина и его сотрудников отсутствует новое, ясное определение сущности электродного потенциала. Поэтому значительная часть моей статьи [2] посвящена определению сущности электродного потенциала.

2) Второе возражение В. А. Плескова относится к предложенному аналитическому выражению электродного потенциала. В. А. Плесков утверждает, что в выведенном мною уравнении относительного электродного потенциала

$$\varepsilon = i\varphi_m - \frac{\mu_m^w}{\omega} + \text{const} \quad (5)$$

необходимо принять $\text{const} = 0$ для того, чтобы получить уравнение абсолютного электродного потенциала

* Сохранены нумерация и обозначения В. А. Плескова.

$$\epsilon_a = i\varphi_m - \frac{\mu_m^w}{w}. \quad (10_2)$$

Очевидно, это основано на недоразумении, так как в моей статье совершенно ясно указано, что постоянная в уравнении (5) не равна нулю. В статье дано следующее уравнение для этой постоянной:

$$\text{const} = -\epsilon_a^0, \quad (9_1)$$

где ϵ_a^0 — абсолютный потенциал условного нулевого электрода. Само собой разумеется, что абсолютный потенциал условного нулевого электрода не равен нулю.

3) Помнению В. А. Плескова «Каневским показано далее, что для вычисления ϵ_a^0 в отличие от $i\varphi_m$ достаточно было бы знания лишь химической энергии сольватации иона или, что то же самое, скачка потенциала на границе раствор/вакуум $i\varphi_0$ ». Нельзя согласиться с тем, что „знание“ «химической энергии сольватации иона Ax и разности потенциала $i\varphi_0$ на границе раствор—вакуум это одно и то же, хотя по прямому смыслу приведенной цитаты это «то же самое». Повидимому, В. А. Плесков хотел сказать, что вычисление Ax невозможно, так как неизвестна величина $i\varphi_0$, ибо

$$A_x = A_p + i\varphi_0 \cdot zF.$$

где A_p — реальная энергия гидратации.

Однако вычисление A_x на основе теории гидратации возможно, конечно, и при отсутствии данных для $i\varphi_0$. Кроме того, химические теплоты гидратации девяти ионов уже вычислены на основе экспериментальных данных [6]. Это дает основание надеяться, что вычисление A_x на основе экспериментальных данных также будет выполнено в ближайшее время. Тогда появится возможность установить точность вычисления абсолютных потенциалов ряда электродов, произведенного Е. Н. Гапоном [5]. Особое место работ Е. Н. Гапона среди других термодинамических работ, посвященных вычислению абсолютных электродных потенциалов, определяется тем, что Е. Н. Гапон впервые применил правильное уравнение для вычисления ϵ_a , совпадающее с уравнением, выведенным мною позднее [2] и иным путем.

В частности, в отличие от В. А. Плескова и Б. В. Эршлера [1, 3, 4] Е. Н. Гапон ясно понимает, что для вычисления абсолютного потенциала нет необходимости знать величину $i\varphi_0$.

Государственный институт
редких и малых металлов
Москва

Поступила
15.IV.1949.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Плесков, Журн. физ. хим., **23**, 104, 1949.
2. Е. А. Каневский, Журн. физ. хим., **22**, 1397, 1948.
3. В. А. Плесков, Усп. химии, **16**, 254, 1947.
4. В. А. Плесков и Б. В. Эршлер, Журн. физ. хим., **23**, 101, 1949.
5. Е. Н. Гапон, Журн. физ. хим., **20**, 1025, 1209, 1946.
6. Е. А. Каневский, Журн. физ. хим., **23**, 723, 1949.
7. J. Boskris a. J. Herringham, Discussions, Far. Soc., **1**, 328, 1947.