

ДИСКУССИЯ

ОТВЕТ НА ВОЗРАЖЕНИЯ Е. А. КАНЕВСКОГО «К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА» [1]

В. А. Плесков

В связи с возражениями Е. А. Каневского против моих критических замечаний [2] я должен сказать следующее.

1. Надо еще раз указать, что ни в одной из моих работ, в частности и в цитируемом Е. А. Каневским обзоре [3], не содержится утверждения о тождественности электродного потенциала и скачка потенциала на границе металл/раствор. Однако скачок φ_m является важнейшей составной частью электродного потенциала и именно поэтому уравнение (16) моего обзора, на которое ссылается Е. А. Каневский, имеет существенное значение для выяснения вопроса о том, что могут и чего не могут дать попытки термодинамического вычисления нормального потенциала.

2. В уравнении (5) Е. А. Каневского для относительного электродного потенциала

$$\varepsilon = \varphi_m - \frac{\mu_m^w}{\omega} + \text{const}$$

постоянная равна, как это указано в его статье,

$$\text{const} = - \left[\varphi_m + m\varphi_0 - \frac{m\alpha_1}{\omega} \right]_0.$$

Вывод этот является, однако, тривиальным, так как следует непосредственно из определения шкалы относительных потенциалов. Но предположение Каневского о том, что

$$\text{const} = - \varepsilon_a^0,$$

где ε_a^0 — абсолютный потенциал «нулевого» электрода, совершенно произвольно. В действительности уравнение (5) является общим, справедливым и для абсолютных потенциалов ε_a , однако величина входящей в него константы является, в этом случае, неопределенной и не может быть из уравнения исключена. Шкала «абсолютных» потенциалов Е. А. Каневского является поэтому лишь относительной шкалой.

3. Совершенно очевидно, что скачок потенциала на границе раствор/вакуум (φ_0) может быть найден, если будет известна теплота сольватации потенциалопределяющего иона (A_x). Однако ни та, ни другая величина не могут быть найдены, как это утверждает Е. А. Каневский, на основе термодинамических данных. Вычисления их возможно в принципе при помощи тех или иных модельных представлений о строении пограничного слоя или о механизме сольватации, однако точность всех таких расчетов пока еще совершенно недостаточна, поскольку ошибка в 2 калории уже дает ошибку в 0,1 В.

Физико-химический институт
им. Л. И. Карпова
Москва

Поступила
15. VI. 1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Каневский, ЖФХ
2. В. А. Плесков, Журнал физ. хим., 23, 104, 1949.
3. В. А. Плесков, Успехи химии 16, 254 1947.