ДИСКУССИЯ

ОБ «АБСОЛЮТНОЙ» ШКАЛЕ ПОТЕНЦИАЛОВ Е. А. КАНЕВСКОГО

Б. В. Эршлер и | *В. А. Плесков*

В своей последней статье [1] Е. А. Каневский вновь поднимает вопрос о предложенной им шкале абсолютных электродных потенциалов. Признавая наличие ошибки в своих прежних рассуждениях, сводящейся к тому, что в уравнении для абсолютного (по его определению) электродного потенциала

$$\varepsilon_a = {}_l\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{{}^{m}\alpha_0^{\omega}}{\omega} + \text{const} \qquad (1)$$

const была им неправильно принята равной нулю, он утверждает, однако, что ошибка эта не является существенной. Для доказательства этого он определяет величину const, сравнивая уравнение (1) с термодинамическим соотношением:

$$\varepsilon_a = \frac{{}^{m}\alpha_0^{i} - {}^{l}\alpha_0^{i}}{(-z\,\omega)} - \frac{{}^{m}\alpha_0^{\omega}}{\omega}, \qquad (2)$$

полученным из рассмотрения элементарного электродного процесса. Последний состоит, как пишет Е. А. Каневский, из перехода иона из металла в раствор с одновременным выходом из металла эквивалентного числа электронов.

Рассмотрим, однако, при каких условиях верно уравнение (2). Оно, очевидно, неверно для наиболее естественного случая — для металла, погруженного в раствор своих ионов и находящегося с ними в равновесии, так как ясно, что при наличии такого равновесия изменение свободной энергии при переходе иона из металла в раствор равно нулю, а не первому члену правой части уравнения (2). Оно неверно и для любого другого случая, за исключением того, когда металл находится вне раствора в таком состоянии (молчаливо принимаемом Е. А. Каневским за стандартное), что разность потенциалов φ между ним и раствором равна нулю, так как лишь в этом случае работа переноса иона из металла в раствор действительно равна разности ${}_m\alpha_0^i - {}_l\alpha_0^i$, как этого требует уравнение (2).

Таким образом вывод Е. А. Каневского о том, что в уравнении (1)

$$\text{const} = -{}_l\varphi_0$$

предполагает, что $\varphi = 0$.

Но очевидно, что именно наличие условия $\varphi = 0$ предопределяет произвольность «абсолютной» шкалы потенциалов Е. А. Каневского. По существу выбор величины φ в данном случае эквивалентен выбору электрода сравнения. Такой электрод сравнения получится из металла, для которого контактный потенциал с раствором равен φ, а работа выхода электрона равна нулю. Действительно, построив цепь из упомянутого электрода сравнения и испытуемого электрода, легко убедиться, что ее эдс при любом выборе величины φ равна «абсолютному» потенциалу Е. А. Каневского.*

Таким образом, новое предложение Е. А. Каневского состоит в выборе некоторого электрода сравнения и не может иметь отношения к проблеме абсолютного потенциала. «Абсолютный» потенциал Е. А. Каневского практически идентичен «абсолютному потенциалу» Е. Н. Гапона [2], который, как было нами показано [3], также близок к разности между контактным потенциалом металл — раствор и работой выхода электрона из металла.

---

* Электрод сравнения Е. А. Каневского представляет металл, для которого сумма контактного потенциала с раствором и работы выхода электрона равна φ.

Здесь мы считаем необходимым уточнить терминологию, ввиду той неясности, которая возникла в связи с предложением Е. А. Каневского. Для этого напомним, что задача разложения эдс именно на два слагаемых, или два абсолютных потенциала, исторически связана с теорией эдс Нернста — Оствальда, принимавшей, что в образовании эдс участвуют только два скачка потенциала ε_1 и ε_2 на границе обоих электродов с раствором

$$\text{эдс} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2. \tag{3}$$

Такая задача не могла возникнуть, например, в теории эдс Вольта, поддержанной в наше время Лангмюром [4], согласно которой эдс обусловлена только одним скачком потенциала ${}_1\varepsilon_2$ на границе контакта двух металлов. Для развития современной теории эдс существенны были работы А. Н. Фрумкина и его школы, доказавшие одновременное участие границы металл/раствор и металл/металл в образовании эдс и тем самым подчеркнувшие, что два абсолютных потенциала не составляют еще эдс, так как на самом деле

$$\text{эдс} = \varepsilon_1 + {}_1\varepsilon_2 - \varepsilon_2. \tag{4}$$

Хотя таким образом выяснилась ошибочность попыток разложения эдс на два слагаемых (поскольку таких слагаемых в действительности три), тем не менее задача измерения величин ε сохранила свой прежний ясный физический смысл, как задача отыскания фактических составляющих эдс. Эта задача сейчас, как и прежде, составляет содержание проблемы абсолютного потенциала. Поэтому правильно попрежнему называть величины ε абсолютными потенциалами, а обычным потенциалом электрода считать его эдс, измеренную против некоторого электрода сравнения. При этом не нужно забывать ошибочность взглядов Нернста — Оствальда о связи между эдс и величинами ε, т. е. ошибочность уравнения (3).

Попытка Е. А. Каневского разложить эдс на два слагаемых, сохранив для абсолютных потенциалов ошибочную формулу (3) (для чего предлагается даже, якобы, «новое» понятие сущности электродного потенциала)*, показывает, что автор, заявляя о своем превосходстве над другими исследователями в понимании природы электродного потенциала, на деле оказался в плену отживших взглядов немецкой школы электрохимиков.

Несколько слов о современном состоянии проблемы абсолютного потенциала (межфазового скачка потенциала) и о философской трактовке ее трудностей.

В итоге почти полуторавековой экспериментальной и теоретической работы над этой проблемой выяснилось, что величина ε не может быть найдена путем строго термодинамических вычислений (без применения моделей) и путем прямого измерения, например, при помощи вольтметра или другого электроизмерительного прибора, присоединенного к обеим контактирующим фазам. Этому факту некоторые западные ученые дали идеалистическое толкование, утверждая, что измерение ε принципиально невозможно, так как якобы само понятие об этой величине лишено физического смысла. Ошибочность и бесплодность такой трактовки упомянутого факта самоочевидны, так как сомнение в реальном существовании величин ε равносильно сомнению в существовании эдс, состоящей из этих величин. Противоположную, но не менее порочную и бесплодную позицию по отношению к указанному факту, занял Е. А. Каневский, объявивший сам факт не существующим на том основании, что последний, по его мнению, противоречит принципам диалектического материализма. Такое противоречие, однако, существует только в представлении Е. А. Каневского.

Действительно, неудачи попыток прямого измерения и термодинамического вычисления абсолютных потенциалов указывают только, что проблему эту нельзя решать методами термодинамики, т. е. методами по самой своей сути игнорирующими конкретную молекулярную структуру вещества, оперирующими с макроскопически измеряемыми величинами.

Правильность этого подтверждается теми успехами в выяснении природы абсолютного потенциала и величин отдельных его составляющих, которые были достигнуты именно при изучении молекулярной структуры межфазовой границы, в то время как термодинамические расчеты до сих пор не позволили продвинуться вперед в этом вопросе.

Так, в результате структурных исследований выяснено, что скачок на границе металл/раствор сам состоит, по крайней мере, из трех слагаемых.

1. Скачка в двойном ионном слое; эту величину удалось теперь точно измерить.

2. Скачка потенциала, возникающего в ориентированном слое адсорбированных на электроде молекул воды. Для определения этой величины достаточно будет выяснить степень ориентации молекул воды, их поляризацию и их количество. Эта составляющая абсолютного скачка пока ориентировочно оценена А. Н. Фрумкиным [5] в 0,4 V.

---

* В действительности электродный потенциал имеет электростатическую природу, и поэтому попытки придавать этой величине какой-то иной (неэлектростатический) смысл противоречат физической сущности этой величины.

3. Скачка потенциала на границе металла. Эта величина в теории металлов пока оценивается в 1 V [6], однако современное состояние этой теории заставляет считать эту цифру только грубым приближением.

Таким образом, величины всех составляющих абсолютного потенциала в той или иной степени уже оценены, причем эти оценки, как мы видим, получены именно на основе изучения молекулярной структуры межфазовой границы. Поэтому нет сомнений в том, что развитие теории металлов, с одной стороны, и теории жидкого состояния, с другой, позволит, в конечном итоге, точно определить структуру межфазовой границы, а вместе с ней и величину абсолютного потенциала на границе металл/раствор.

Поступила
31.XII.1950

Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Каневский, Журн. физ. хим., 24, 1511, 1950.
2. Е. Н. Гапон, Журн. физ. хим., 20, 1025, 1209, 1946.
3. В. А. Плесков и Б. В. Эршлер, Журн. физ. хим., 23, 101, 1949.
4. J. Langmuir, Trans. Amer. Elktroch. Soc., 29, 125, 1916.
5. А. Н. Фрумкин, Journ. Chem. Phys., 7, 552, 1939. См. также М. И. Темкин, Изв. АН СССР, ОХН, 235, 1946.
6. J. Bardeen, Phys. Rev., 49, 653, 1936. См. также Я. И. Френкель, ZS. f. Phys., 51, 232, 1928.