К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

II. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Е. А. Каневский

Классическая термодинамическая теория гальванического элемента дала, как известно, решение основных энергетических вопросов электрохимии. Важнейшим ее достижением является точное определение зависимости между электродвижущей силой элемента и изменением термодинамического потенциала при химической реакции, совершаемой элементом. Это сделало измерение электродвижущей силы элементов важным орудием изучения химических реакций.

Напротив, теория отдельного электродного потенциала не была разработана сколько-нибудь удовлетворительно. В настоящее время совершенно очевидна неправильность так называемой осмотической теории Нернста. Эта теория основана на ошибочном отождествлении электродного процесса и обратимых переходов ионов из металла в раствор и на ошибочном отождествлении электродного потенциала и разности электрических потенциалов на границе раздела фаз металл — раствор.

Термодинамические работы Гуггенгейма в области электрохимии [1], несмотря на формальную строгость выводов этого автора, практически ничего не дали для построения термодинамической теории отдельного электродного потенциала прежде всего потому, что Гуггенгейм не выяснил термодинамического смысла понятия «отдельный электродный потенциал».

В качестве примера противоречия между работами различных авторов можно привести обсуждение вопроса о термодинамическом определении контактных потенциалов. Гуггенгейм в результате рассмотрения этого вопроса [1] пришел к выводу, что контактные потенциалы вообще не поддаются термодинамическому определению. Напротив, Ланге [2] и некоторые другие авторы дают термодинамическое определение этих величин, не заметив трудностей, указанных Гуггенгеймом и не дав опровержения его ошибочных рассуждений и выводов.

Ввиду неудовлетворительного состояния термодинамической теории электродного потенциала настоящее сообщение посвящено разработке некоторых вопросов этой теории.

Изменение термодинамического потенциала при межфазовых переходах вещества

Термодинамический потенциал системы в общем случае является функцией ряда величин:

$$\Phi = \Phi(p, T, n_{1\,\mathrm{I}}, n_{2\,\mathrm{I}}, \ldots, n_{1\,\mathrm{II}}, \quad n_{2\,\mathrm{II}}, \ldots, z_{\mathrm{I}}, z_{\mathrm{II}}, \ldots,$$

$$i_{\mathrm{I}}, i_{\mathrm{II}}, \ldots, s_{\mathrm{I\,II}}, \ldots), \qquad (1)$$

где p — давление, T — температура, $n_{1\,\mathrm{I}}$, $n_{2\,\mathrm{I}}$, $n_{1\,\mathrm{II}}$, $n_{2\,\mathrm{II}}$ и т. д. числа молей компонентов 1, 2, ... в фазах I, II, ... системы, z_{I} и z_{II} — свободные электрические заряды указанных фаз, i_{I} и i_{II} — намагниченность (число единиц количества магнетизма) тех же фаз, $s_{\mathrm{I\,II}}$ — величина поверхности раздела указанных фаз.

Поэтому

$$d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial p}dp + \frac{\partial\Phi}{\partial T}dT + \frac{\partial\Phi}{\partial n_{1\,\mathrm{I}}}dn_{1\,\mathrm{I}} + \frac{\partial\Phi}{\partial n_{2\,\mathrm{I}}}dn_{2\,\mathrm{I}} + \cdots + \frac{\partial\Phi}{\partial n_{1\,\mathrm{II}}}dn_{1\,\mathrm{II}} +$$

$$+ \frac{\partial\Phi}{\partial n_{2\,\mathrm{II}}}dn_{2\,\mathrm{II}} + \cdots + \frac{\partial\Phi}{\partial z_{\mathrm{I}}}dz_{\mathrm{I}} + \frac{\partial\Phi}{\partial z_{\mathrm{II}}}dz_{\mathrm{II}} + \cdots + \frac{\partial\Phi}{\partial s_{\mathrm{I\,II}}}ds_{\mathrm{I\,II}} + \cdots \qquad (2)$$

Естественно, что величину Ф согласно (1) и величину $d\Phi$ согласно (2) определяют не только переменные, общие для всей системы, как p и T, но и такие переменные, которые характеризуют отдельные фазы. При этом, если в определенной фазе одновременно находятся несколько компонентов, имеющих различные химические потенциалы, то Ф является функцией $n_{1\,\mathrm{I}}$, $n_{2\,\mathrm{I}}$ и т. д.

С другой стороны, химические потенциалы, например, $Na^+_{(aq)}$, $K^+_{(aq)}$, $Rb^+_{(aq)}$ в растворе определенной концентрации являются различными, так как различно взаимодействие этих ионов с растворителем и другими ионами, но электрический заряд фазы, обусловленный наличием одного и того же избытка указанных ионов в растворе, идентичен. Следовательно, термодинамическое значение имеет только суммарный электрический заряд фазы, определяющий ее электрический потенциал, т. е. Ф является функцией z_{I}, z_{II} и т. д.

Величина $d\Phi$, в отличие от Ф, точно определена, если при данном процессе происходит изменение только некоторых переменных, в то время как остальные остаются неизменными. В частности, при электрохимических процессах неизменными остаются величины p, T, внутриатомные силы и т. д.; практически не наблюдается изменение намагниченности фаз, изменение величины $s_{\mathrm{I\,II}}$*. Можно пренебречь изменением Ф под влиянием перемещения масс в гравитационном поле и т. д., поэтому

$$d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial n_{1\,\mathrm{I}}}\,dn_{1\,\mathrm{I}} + \frac{\partial\Phi}{\partial n_{2\,\mathrm{I}}}\,dn_{2\,\mathrm{I}} + \cdots + \frac{\partial\Phi}{\partial n_{1\,\mathrm{II}}}\,dn_{1\,\mathrm{II}} + \\ + \frac{\partial\Phi}{\partial n_{2\,\mathrm{II}}}\,dn_{2\,\mathrm{II}} + \cdots + \frac{\partial\Phi}{\partial z_{\mathrm{I}}}\,dz_{\mathrm{I}} + \frac{\partial\Phi}{\partial z_{\mathrm{II}}}\,dz_{\mathrm{II}} + \cdots \qquad (3)$$

Уравнение (3) применимо к гальваническому элементу в целом и к отдельным процессам межфазового перехода вещества в элементе. Рассмотрим, например, изменение термодинамического потенциала при переходе ионов из металла в раствор. Согласно (3) в этом случае

$$d\Phi_{i(m\to l)} = \frac{\partial\Phi}{\partial n_{im}}\,dn_{im} + \frac{\partial\Phi}{\partial n_{il}}\,dn_{il} + \frac{\partial\Phi}{\partial z_m}\,dz_m + \frac{\partial\Phi}{\partial z_l}\,dz_l, \qquad (4)$$

где n_{im} — число молей данного иона в металле, n_{il} — в растворе, z_m — свободный электрический заряд металла, z_l — раствора.

Согласно известному определению химического потенциала

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n_{im}} \equiv \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n_{im}}\right)_{p,\,T,\,n_{il},\,z_m,\,z_l\,\cdots} = \mu_{im}, \qquad (5)$$

где μ_{im} — химический потенциал данного иона в металле

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n_{il}} \equiv \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n_{il}}\right)_{p,\,T,\,n_{im},\,z_m,\,z_l\,\cdots} = \mu_{il}, \qquad (6)$$

где μ_{il} — химический потенциал того же иона в растворе.

По размерности и физическому смыслу последние слагаемые уравнения (4) представляют собою электрическую работу, а так как электрическая работа есть произведение заряда на электрический потенциал, то

$$\frac{\partial\Phi}{\partial z_m} \equiv \left(\frac{\partial\Phi}{\partial z_m}\right)_{p,\,T,\,n_{im},\,n_{il},\,z_l\,\cdots} = \psi_m \qquad (7)$$

и

$$\frac{\partial\Phi}{\partial z_l} \equiv \left(\frac{\partial\Phi}{\partial z_l}\right)_{p,\,T,\,n_{im},\,n_{il},\,z_m\,\cdots} = \psi_l \qquad (8)$$

* За исключением некоторых особых систем.

мы назовем электрическими потенциалами данных фаз — металла и раствора.

Следует указать, что величины ψ_m, ψ_l и т. п. не совпадают с электрическим потенциалом какой-либо точки данных фаз,— это электрические потенциалы фаз в целом, так же как μ_{im}, μ_{il} и т. д.— химические потенциалы данного компонента в фазе, а не в определенной точке фазы.

На основе уравнений (5), (6), (7), (8) и очевидных уравнений:

$$dn_{im} = -dn_{il} \tag{9}$$

и

$$dz_m = -dz_l, \tag{10}$$

уравнение (4) можно переписать в виде:

$$d\Phi_{i(m\to l)} = (\mu_{il} - \mu_{im})\, dn_{il} + (\psi_l - \psi_m)\, dz_l. \tag{11}$$

Уравнение (11) останется справедливым, если бесконечно малые величины $d\Phi_i$, dn_{il}, dz_l мы заменим достаточно малыми конечными величинами $\delta\Phi_i$, δn_{il} и δz_l, например, если δn_{il} мы будем рассматривать, как изменение числа молей данного иона в растворе при переходе одного иона из металла в раствор. В последнем случае:

$$\delta\Phi_{i(m\to l)} = (\mu_{il} - \mu_{im})\, \delta n_{il} + (\psi_l - \psi_m)\, \delta z_l = \\ = (\mu_{il} - \mu_{im})\, \frac{1}{N} + (\psi_l - \psi_m)\, \frac{zF}{N}, \tag{12}$$

где z — число элементарных зарядов иона, F — число Фарадея, N — число Авогадро.

При переходе электронов из произвольного металла I в произвольный металл II имеют место аналогичные условия; следовательно, в этом случае согласно (3) изменение термодинамического потенциала системы

$$d\Phi_{\omega(\mathrm{I}\to\mathrm{II})} = (\mu_{\omega\,\mathrm{II}} - \mu_{\omega\,\mathrm{I}})\, dn_{\omega\,\mathrm{II}} + (\psi_{\mathrm{II}} - \psi_{\mathrm{I}})\, dz_{\mathrm{II}}, \tag{13}$$

откуда изменение термодинамического потенциала при указанном переходе одного электрона:

$$\delta\Phi_{\omega\,(\mathrm{I}\to\mathrm{II})} = (\mu_{\omega\,\mathrm{II}} - \mu_{\omega\,\mathrm{I}})\, \frac{1}{N} + (\psi_{\mathrm{I}} - \psi_{\mathrm{II}})\, \frac{F}{N}. \tag{14}$$

Таким же образом на основе уравнения (2) легко вывести уравнения, определяющие изменение термодинамического потенциала системы в других случаях межфазного перехода вещества.

Абсолютный (термодинамический) электродный потенциал металлического электрода

На основании уравнения, имеющего общее значение:

$$d\Phi = -dA, \tag{15}$$

где dA — максимальная полезная работа процесса, изменение термодинамического потенциала электрода при проведении элементарного электродного процесса:

$$\delta\Phi_e = -\delta A_e, \tag{16}$$

где δA_e — максимальная полезная работа элементарного электродного процесса.

Рассматривая δA_e как электрическую работу, мы можем написать

$$\delta A_e = \varepsilon_a \delta z_e , \tag{17}$$

где ε_a — абсолютный электродный потенциал, δz_e — абсолютная величина заряда, переносимого ионом или электронами при электродном процессе.

Согласно (16) и (17)

$$\varepsilon_a = \frac{\delta A_e}{\delta z_e} = -\frac{\delta \Phi_e N}{zF} . \tag{18}$$

Уравнение (18) является общим термодинамическим определением абсолютного электродного потенциала, в равной мере пригодным для металлического и для неметаллического электрода. Элементарный процесс на металлическом электроде, как было показано нами [3], заключается в одновременном переходе иона из металла в раствор и выходе эквивалентного по заряду числа электронов из металла, поэтому

$$\delta \Phi_{em} = \delta \Phi_{i(m \to l)} + z \delta \Phi_{\omega} . \tag{19}$$

Очевидно, что для определения $\delta \Phi_{em}$ нам необходимо только установить, какие аргументы определяют величину $\delta \Phi_{\omega}$, так как изменение термодинамического потенциала при переходе иона из металла в раствор уже было рассмотрено. Применяя для этого уравнение (3), мы не можем дать решения вопроса до тех пор, пока остается неопределенным состояние, в котором находится электрон после выхода из металла.

В самом деле, величина э. д. с. гальванического элемента зависит только от начального и конечного состояний системы; следовательно, с термодинамической точки зрения, мы можем заменить промежуточную металлическую фазу, соединяющую электроды, газовой фазой или даже вакуумом. Напротив, величина $\delta \Phi_{em}$ зависит от того, где находится электрон после его выхода из металла.

Относительно состава фазы, в которую выходит электрон из металла, ясно, что эта фаза должна быть одной и той же для всех электродов, так как она идентична для двух электродов в произвольном гальваническом элементе. Если мы выберем в качестве этой фазы какой-либо реальный металл или газ, то свяжем все электродные процессы с одним и тем же конкретным веществом, что, конечно, не является целесообразным. Обычно работа гальванических элементов происходит при постоянном, конечном давлении газовой фазы, хотя последняя не принимает непосредственного участия в процессе, совершаемом гальваническим элементом, поэтому выбор вакуума в качестве «фазы», в которую выходит электрон из металла, также не оправдан.

Так как по существу всегда предполагают, что гальванический элемент работает в атмосфере индиферентного газа, то наиболее естественным представляется следующее определение элементарного процесса на металлическом электроде: при электродном процессе на металлическом электроде положительный ион, имеющий z элементарных зарядов, переходит из металла в раствор и подвергается там гидратации (сольватации) и одновременно z электронов выходят из металла в индиферентный газ ($\overset{\circ}{\mathrm{g}}$), т. е. происходит следующий процесс:

$$[M^{z+} + z\omega]_{(s)} \rightleftarrows M^{z+}_{(aq)} + z\omega_{(\overset{\circ}{\mathrm{g}})} . \tag{20}$$

Полагая, что газ, в который выходят электроны, химически индиферентен, мы тем самым допускаем, что он индиферентен и в отношении

электрона, т. е. что $\mu_{\omega\overset{\circ}{g}} = 0$. Следовательно, при принятом нами определении электродного процесса, согласно (3)

$$\delta\Phi_{\omega\,(m\to\overset{\circ}{g})} = -\mu_{\omega m}\frac{1}{N} + (\psi_m - \psi_{\overset{\circ}{g}})\frac{F}{N}. \tag{21}$$

При подстановке соответствующих величин в уравнение (19) получаем

$$\delta\Phi_e = \frac{1}{N}[\mu_{il} - \mu_{im} - z\mu_{\omega m} + (\psi_l - \psi_{\overset{\circ}{g}})\,zF], \tag{22}$$

откуда на основании (18)

$$\varepsilon_{am} = \frac{\mu_{im} - \mu_{il} + z\mu_{\omega m} + (\psi_{\overset{\circ}{g}} - \psi_l)\,zF}{zF}. \tag{23}$$

Итак, мы установили, что величину абсолютного электродного потенциала металлического электрода определяют: μ_{im}, μ_{il}, $\mu_{\omega m}$, ψ_l и $\psi_{\overset{\circ}{g}}$.

Необходимо разъяснить смысл названия «абсолютный электродный потенциал». Возможность выбора фазы, в которую выходит электрон из металла, свидетельствует о некоторой неопределенности электродного процесса. Но если эта фаза выбрана, то ε_{am} превращается в абсолютную величину, такую же, как изменение термодинамического потенциала или тепловой эффект при химической реакции. Только в этом смысле величина ε_{am} является абсолютным электродным потенциалом.

Рассмотрим на основе уравнения (23) вопрос о принципиальной возможности вычисления ε_{am} по экспериментальным данным.

О возможности вычисления абсолютного (термодинамического) электродного потенциала по экспериментальным данным

Величины отдельных слагаемых уравнения (23) в настоящее время неизвестны. Вместе с тем нетрудно показать, что эти слагаемые могут быть заменены суммой других слагаемых, величины которых известны или принципиально доступны экспериментальному измерению.

Из уравнения (3) следует, что изменение термодинамического потенциала при переходе ионов из газовой фазы в раствор

$$d\Phi_{i(g\to l)} = (\mu_{il} - \mu_{ig})\,dn_{il} + (\psi_l - \psi_g)\,dz_l, \tag{24}$$

откуда изменение термодинамического потенциала при переходе одного иона из газа в раствор

$$\delta\Phi_{i(g\to l)} = (\mu_{il} - \mu_{ig})\frac{1}{N} + (\psi_l - \psi_g)\frac{zF}{N}. \tag{25}$$

Если газовая фаза представляет собою индиферентный газ, то

$$\delta\Phi_{i(\overset{\circ}{g}\to l)} = \frac{\mu_{il}}{N} + (\psi_l - \psi_{\overset{\circ}{g}})\frac{zF}{N}; \tag{26}$$

следовательно,

$$-\mu_{il} + (\psi_{\overset{\circ}{g}} - \psi_l)\,zF = -\delta\Phi_{i(\overset{\circ}{g}\to l)}N = -\Delta\Phi_{hm}, \tag{27}$$

где $\Delta\Phi_{hm}$ — изменение термодинамического потенциала при гидратации моля ионов, т. е. по терминологии некоторых авторов — свободная энергия гидратации иона. С другой стороны, согласно (3) изменение термодинамического потенциала системы при одновременном переходе иона и эквивалентного по заряду числа электронов из металла в индиферентный газ:

$$\delta\Phi_{(i+z\omega)} = \mu_{im}\delta n_{im} + \mu_{\omega m}\delta n_{\omega m} + \mu_{i\overset{\circ}{g}}\delta n_{i\overset{\circ}{g}} + \mu_{\omega\overset{\circ}{g}}\delta n_{\omega\overset{\circ}{g}} + \psi_m\delta z_m + \psi_{\overset{\circ}{g}}\delta z_{\overset{\circ}{g}}. \tag{28}$$

Так как химические потенциалы иона и электрона в индиферентном газе μ_{ig}° и $\mu_{\omega g}^{\circ}$ равны нулю, а δz_m и δz_g° также равны нулю вследствие одновременного перехода равного числа зарядов противоположного знака, то

$$\delta\Phi_{(i+z\omega)} = -\mu_{im}\frac{1}{N} - \mu_{\omega m}\frac{z}{N}, \tag{29}$$

ибо

$$\delta n_{im} = -\frac{1}{N}, \text{ а } \delta n_{\omega m} = -\frac{z}{N},$$

откуда

$$-(\mu_{im} + z\mu_{\omega m}) = N\delta\Phi_{(i+z\omega)} = \Delta\Phi_{(i+z\omega)}. \tag{30}$$

Изменение термодинамического потенциала, как известно, не зависит от пути, по которому идет процесс, а только от начального и конечного состояния. Вместе с тем в результате последовательного проведения сублимации металла и ионизации атомов в индиферентном газе мы получим те же начальное и конечное состояния, как и в процессе, выражаемом уравнением (30); следовательно,

$$\Delta\Phi_{(i+z\omega)} = \Delta\Phi_{\sigma m} + \Delta\Phi_{+j}, \tag{31}$$

где $\Delta\Phi_{\sigma m}$ и $\Delta\Phi_{+j}$, соответственно,— изменения термодинамического потенциала при процессах сублимации и ионизации, отнесенные к одному молю вещества.

Из (30) и (31) следует

$$\mu_{im} + z\mu_{\omega m} = -(\Delta\Phi_{\sigma m} + \Delta\Phi_{+j}). \tag{32}$$

Теперь на основании (27) и (32) мы можем переписать уравнение (23) следующим образом:

$$\varepsilon_{am} = -\frac{\Delta\Phi_{\sigma m} + \Delta\Phi_{+j} + \Delta\Phi_{hm}}{zF}. \tag{33}$$

Величина $\Delta\Phi_{\sigma m}$ (свободная энергия сублимации при постоянном давлении) в настоящее время известна для ряда металлов. Величина $\Delta\Phi_{+j}$ может быть вычислена на основе экспериментальных данных для потенциала ионизации атома. Нетрудно показать, что $\Delta\Phi_{hm}$ представляет собою так называемую реальную энергию гидратации иона, т. е. величину, которую по мнению Ланге, А. Н. Фрумкина и других авторов также можно измерить экспериментальным путем.

В самом деле, согласно (15) уравнение (24) может быть переписано так:

$$d\Phi_{i(g\to l)} = -dA_{i(g\to l)} = (\mu_{il} - \mu_{ig})\,dn_{il} + (\psi_l - \psi_g)\,dz_l. \tag{34}$$

Так как максимальная полезная работа процесса равна сумме всех видов работ, совершенных им, то

$$dA_{i(g\to l)} = dA_x + dA_E, \tag{35}$$

где A_x — максимальная полезная химическая работа, A_E — максимальная полезная электрическая работа, совершаемая при данном процессе. Все величины в (34) и (35) абсолютные, поэтому, в частности,

$$(\psi_l - \psi_g)\,dz_l = -dA_E \tag{36}$$

или в случае индиферентного газа

$$(\psi_l - \psi_g^{\circ})\,dz_l = -dA_E. \tag{37}$$

Следовательно,

$$(\psi_l - \psi_g^{\circ})\,\delta z_l = (\psi_l - \psi_g^{\circ})\frac{zF}{N} = -\delta A_E, \tag{38}$$

откуда

$$(\psi_g^\circ - \psi_l)\, zF = N\delta A_E. \tag{39}$$

Обозначим $N\delta A_E = \Delta A_E$. Очевидно, ΔA_E представляет собой электрическую работу, совершаемую при переходе моля ионов из индиферентного газа в раствор. Теперь мы можем переписать уравнение (27) так

$$\Delta\Phi_{hm} = \mu_{il} - \Delta A_E. \tag{40}$$

Из (40) совершенно ясно, что $\Delta\Phi_{hm}$ — это реальная энергия гидратации, так как согласно определению реальная энергия гидратации, в отличие от химической энергии гидратации иона, включает электрическую работу, совершаемую при переходе иона из газа (или вакуума) в раствор*.

О вычислении абсолютного потенциала неметаллических электродов

Уравнение (33) можно обосновать следующим образом. Очевидно, изменение термодинамического потенциала электрода при электродном процессе

$$\Delta\Phi_e = \Delta\Phi_{\sigma m} + \Delta\Phi_{+j} + \Delta\Phi_{hm}, \tag{41}$$

так как согласно определению при электродном процессе имеет место переход моля z — валентных электронов из металла в раствор и одновременно выход z молей электронов из металла в индиферентный газ, а конечный результат процессов сублимации металла, ионизации атомов металла в индиферентном газе и гидратации образовавшихся ионов (причем электроны остаются в индиферентном газе) совершенно тот же.

Так как согласно (18)

$$\varepsilon_a = -\frac{\Delta\Phi_e}{zF}, \tag{42}$$

то

$$\varepsilon_a = -\frac{\Delta\Phi_{\sigma m} + \Delta\Phi_{+j} + \Delta\Phi_{hm}}{zF}.$$

Необходимо подчеркнуть, что при замене электродного процесса процессами сублимации, ионизации и гидратации при последнем процессе, конечно, имеет место переход ионов через границу раздела фаз газ — раствор, в связи с чем величина $\Delta\Phi_{hm}$ в уравнении (41) означает реальную энергию гидратации иона.

Аналогичным путем легко получить уравнения для вычисления абсолютных электродных потенциалов неметаллических электродов, для чего достаточно заменить электродный процесс термодинамически эквивалентным процессом и подставить соответствующие величины в уравнение (42).

Для фторного и хлорного электродов, на которых происходят следующие процессы:

$$\begin{aligned} F^-_{(aq)} &\rightleftarrows \frac{1}{2} F_{2(g)} + \omega^\circ_{(g)}, \\ Cl^-_{(aq)} &\rightleftarrows \frac{1}{2} Cl_{2(g)} + \omega^\circ_{(g)}, \end{aligned} \tag{43}$$

* Необходимо указать, что в первом сообщении [3] мы подобно ряду других авторов [4, 5, 6] пришли к неправильному выводу, что для вычисления электродного потенциала необходимо знать величину химической энергии гидратации иона.

абсолютный электродный потенциал

$$\varepsilon_{ax} = \frac{1}{F}\left(\frac{1}{2}\Delta\Phi_d + \Delta\Phi_{-j} + \Delta\Phi_{hx}\right), \qquad (44)$$

где $\Delta\Phi_d$ — изменение термодинамического потенциала при диссоциации молекул F_2 или Cl_2 (свободная энергия диссоциации), $\Delta\Phi_{-j}$ — изменение термодинамического потенциала при ионизации моля атомов F или Cl (присоединение электрона), $\Delta\Phi_{hx}$ — изменение термодинамического потенциала при гидратации ионов $F^-_{(\overset{\circ}{g})}$ или $Cl^-_{(\overset{\circ}{g})}$.

Для бромного электрода, на котором происходит процесс:

$$Br^-_{(aq)} \rightleftarrows \frac{1}{2} Br_{2(l)} + \omega_{(\overset{\circ}{g})}; \qquad (45)$$

$$\varepsilon_{ax} = \frac{1}{F}\left(\Delta\Phi_{\sigma x} + \frac{1}{2}\Delta\Phi_d + \Delta\Phi_{-j} + \Delta\Phi_{hx}\right), \qquad (46)$$

где $\Delta\Phi_{\sigma x}$ — изменение термодинамического потенциала при испарении жидкого брома. Для иодного электрода, на котором происходит процесс:

$$J^-_{(aq)} \rightleftarrows \frac{1}{2} J_{2(s)} + \omega_{(\overset{\circ}{g})}, \qquad (47)$$

$$\varepsilon_{ax} = \frac{1}{F}\left(\Delta\Phi_{\sigma x} + \frac{1}{2}\Delta\Phi_d + \Delta\Phi_{-j} + \Delta\Phi_{hx}\right), \qquad (48)$$

где $\Delta\Phi_{\sigma x}$ — изменение термодинамического потенциала при сублимации твердого иода. Абсолютный потенциал водородного электрода:

$$\varepsilon_{ax} = \frac{1}{F}\left(\frac{1}{2}\Delta\Phi_d + \Delta\Phi_{+j} + \Delta\Phi_h\right), \qquad (49)$$

где $\Delta\Phi_d$ — изменение термодинамического потенциала при диссоциации $H_{2(g)}$, $\Delta\Phi_{+j}$ — изменение термодинамического потенциала при ионизации атома H (отрыв электрона), $\Delta\Phi_h$ — изменение термодинамического потенциала при гидратации иона $H^+_{(\overset{\circ}{g})}$.

В связи с данным выше выводом уравнения (33) и аналогичным выводом уравнений для вычисления абсолютного электродного потенциала неметаллических электродов может возникнуть вопрос о том, почему мы привели в данной работе не только последний вывод уравнения (33), но и первый — значительно более сложный. Это объясняется прежде всего тем, что в уравнении (33) электродный процесс заменен термодинамически эквивалентным процессом, в то время как уравнение (23) отображает не эквивалентный процесс, а сам электродный процесс. Поэтому теоретическое значение уравнения (23) очевидно, вывод уравнения (23) необходим, и было бы, конечно, неправильно выводить уравнение (23) из уравнения (33).

Выводы

1. На основе общего уравнения термодинамического потенциала системы установлена необходимость введения понятия «электрический потенциал фазы». Например, если система состоит из металла и раствора и возможен переход ионов из одной фазы в другую, то электрический потенциал металлической фазы

$$\psi_m = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial z_m}\right)_{p,\,T,\,z_l,\,n_{im},\,n_{il}\ldots},$$

где Φ — термодинамический потенциал системы, z_m — свободный электрический заряд металла, z_l — заряд раствора, n_{im} и n_{il} — соответственно числа молей ионов в металле и растворе.

2. Показано, что изменение термодинамического потенциала системы при межфазовых переходах иона и электрона в гальваническом элементе определяется следующими уравнениями:

$$\delta\Phi_{i(m\to l)} = (\mu_{il} - \mu_{im})\frac{1}{N} + (\psi_l - \psi_m)\frac{zF}{N},$$

$$\delta\Phi_{\omega(\mathrm{I}\to\mathrm{II})} = (\mu_{\omega\,\mathrm{II}} - \mu_{\omega\,\mathrm{I}})\frac{1}{N} + (\psi_{\mathrm{I}} - \psi_{\mathrm{II}})\frac{F}{N},$$

где μ_{il} и μ_{im} — химические потенциалы иона в металле и растворе, $\mu_{\omega\,\mathrm{I}}$ и $\mu_{\omega\,\mathrm{II}}$ — химические потенциалы электрона в металлах I и II, ψ_l, ψ_m, ψ_{I} и ψ_{II} — электрические потенциалы соответствующих фаз.

3. Предложено следующее определение процесса, происходящего на металлическом электроде: при процессе на отдельном металлическом электроде один z валентный ион переходит из металла в раствор и одновременно z электронов выходят из металла в индиферентный газ.

4. При этом определении электродного процесса абсолютный (термодинамический) электродный потенциал металлического электрода:

$$\varepsilon_{am} = \frac{\mu_{il} - \mu_{im} + z\mu_{\omega m}}{zF} + (\psi_g^\circ - \psi_l),$$

где ψ_g° — электрический потенциал индиферентного газа.

5. Показано, что

$$\varepsilon_{am} = -\frac{\Delta\Phi_{\sigma m} + \Delta\Phi_{+j} + \Delta\Phi_{hm}}{zF},$$

где $\Delta\Phi_{\sigma m}$ — изменение термодинамического потенциала при сублимации металла (молярная свободная энергия сублимации), $\Delta\Phi_{+j}$ — свободная энергия ионизации моля атомов в индиферентном газе, $\Delta\Phi_{hm}$ — свободная энергия гидратации ионов («реальная» энергия гидратации). Все величины правой части этого уравнения в настоящее время известны или могут быть вычислены на основе экспериментальных данных.

6. Выведены уравнения для вычисления абсолютного электродного потенциала неметаллических электродов: фторного, хлорного, бромного, иодного и водородного.

Москва

Поступила
5 VII 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Гуггенгейм, Современная термодинамика, Госхимиздат, 122, 132, 1941; E. A. Guggenheim, Journ. Phys. Chem., **33**, 842, 1929.
2. E. Lange, Handb. d. Experimentalphysik, XII/2, 274, 1933.
3. Е. А. Каневский, Журн. физ. хим., **22**, 1397, 1948.
4. J. M. Bijvoet, Chemisch Weekblad, **37**, 689, 1940.
5. Е. Н. Гапон, Журн. физ. хим., 20, 1209, 1946; ДАН СССР, 56, 707, 1947.
6. В. А. Плесков, Успехи химии, **16**, 254, 1947.