

ПРИРОДА ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ (АБСОЛЮТНАЯ) ШКАЛА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Е. А. Каневский

Дискуссия, посвященная термодинамической теории электродного потенциала, началась несколько лет назад, в связи с попыткой В. А. Плесскова [1] доказать неправильность вычисления абсолютных электродных потенциалов, выполненного Е. Н. Габона [2]. Мною было показано [3], что это «опровержение» работ Е. Н. Габона основано на ошибочном отождествлении В. А. Плессковым в духе теории Нернста электродного потенциала и межфазовой разности потенциалов металл — раствор. В связи с этим В. А. Плессков и Б. В. Эршлер выступили в дискуссии еще пять раз [4—8]. По существу все эти выступления моих оппонентов посвящены защите модернизированных вариантов двух положений теории Нернста — защите отождествления электродного потенциала и межфазовой разности потенциалов металл — раствор и отождествления электродного процесса с обратимым процессом перехода ионов из металла в раствор. Мнение, что основные положения теории Нернста правильны и в настоящее время, если их несколько модернизировать, выражено не только Б. В. Эршлером и В. А. Плессковым, но и рядом других авторов. Например, А. И. Бродский [9], в последнем издании своего курса физической химии, рассматривая теорию Нернста, указывает: «В результате новых исследований пришлось внести в нее существенные коррективы, но основы ее и сейчас остаются в силе».

Однако такая оценка современного значения теории Нернста не является общепринятой. Ряд других исследователей полагает, что в настоящее время нернстовская теория электродного потенциала представляет уже только исторический интерес. Естественно поэтому, что сделано много попыток развить новую термодинамическую теорию электродного потенциала. Этому вопросу посвящены работы Н. А. Изгарышева [10], Е. Н. Габона [2] и автора [3, 11—13], против которых Б. В. Эршлер и В. А. Плессков постоянно в течение нескольких лет выдвигают возражения с точки зрения «общепринятых» положений теории Нернста.

Возражения моих оппонентов, изложенные в их предыдущих четырех дискуссионных статьях [1, 4—6], уже рассмотрены мною [3, 11, 14]. Новые возражения [7, 8] показывают, что целесообразно более подробно показать ошибочность основных положений теории Нернста и ошибочность отождествления электродного потенциала с межфазовой разностью потенциалов металл — раствор, а, с другой стороны, более подробно рассмотреть некоторые основы новой термодинамической теории электродного потенциала.

Ошибочность основных положений теории Нернста

Как известно, Вольт и ряд других исследователей полагали, что так называемый вольт столб, т. е. в сущности батарея гальванических элементов, является регрессивным mobile. Это положение казалось некоторым физикам настолько очевидным, что даже была сделана попытка опровергнуть работы Майера, посвященные обоснованию закона сохранения энергии, на основании того, что они находятся в противоречии с этим «фактом» [15]. Противоположную позицию заняли в этом вопросе Фарадей, Оствальд и Нернст. Вольт пришел к неправильному выводу о том, что вольт столб является вечным двигателем, на основании представления о возникновении разности электрических потенциалов при соприкосновении различных металлов. Поэтому Фарадей, Оствальд и Нернст, избегая тех выводов, к которым пришел Вольт, доказывали, что источником работы, совершаемой гальваническим элементом, является реакция, которая происходит в этом элементе, а разность электрических потенциалов возникает только на тех границах раздела фаз, на которых происходят химические процессы. В связи с этим, по мнению Нернста и Оствальда, э. д. с. простейшего гальванического элемента, состоящего из двух различных металлов и одного общего раствора, определяется только разностью потенциалов металл — раствор

$$E = \Phi_{11} - \Phi_{21}. \quad (1)$$

Уравнение (1) выражает одно из основных положений нернстовской теории электродного потенциала. Сравнение уравнения (1) и уравнения, на основании которого

производится определение относительных электродных потенциалов по величине э. д. с.:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (2)$$

приводит к выводу:

$$e = \Phi_{ml} + k, \quad (3)$$

где k — постоянная. Согласно уравнению (3) относительный электродный потенциал ε представляет собой относительную величину разности потенциалов металл—раствор. Так как величина Φ_{ml} является абсолютной, то на основании (3) казалось возможным определить абсолютную величину отдельного электродного потенциала:

$$e_a = e - k = \Phi_{ml}. \quad (4)$$

Для этого, казалось, достаточно найти такой электрод, у которого величина Φ_{ml} была бы равна нулю. Под разностью потенциалов металл—раствор Нернст подразумевал разность потенциалов в ионном двойном слое на этой границе раздела фаз. Ионный двойной слой исчезает в точках нулевого заряда. Поэтому были сделаны многочисленные измерения электродных потенциалов точек нулевого заряда. Как известно, эти измерения привели к результатам, непонятным с точки зрения теории Нернста, — относительные электродные потенциалы точек нулевого заряда различных металлов не совпадают между собою*.

Совершенно ясно, почему нельзя таким путем определить абсолютные величины электродных потенциалов. Причиной этого является неправильное уравнение (1), ибо при работе гальванического элемента неизбежно возникает разность потенциалов между двумя различными металлами, которую Нернст ошибочно принял равной нулю. Естественно, что раз уравнение (1) неправильно, то неправильны и все выводы. Естественным, на основе применения этого уравнения, и, в частности, выражаемый уравнением (4) вывод о тождестве электродного потенциала и разности потенциалов в пернстовском двойном ионном слое.

Вторым основным положением теории Нернста являлось то, что электродный процесс на металлическом электроде заключается в обратимых переходах ионов из металла в раствор. Такое представление об электродных процессах было естественным в то время, когда не знали о существовании электронов. Однако в действительности процесс, происходящий в гальваническом элементе, заключается, как известно, не только в переходах ионов из металла в раствор на одном электроде и в переходах ионов из раствора в металл на другом, но также и в переходах электронов из одного металлического электрода в другой металлический электрод. Поэтому сумма двух «электродных процессов» Нернста не равна процессу, совершаемому гальваническим элементом. Это показывает, что Нернстом дано неправильное определение электродного процесса.

Большое значение электродных потенциалов определяется, в частности, тем, что э. д. с. любого гальванического элемента является алгебраической суммой электродных потенциалов, вследствие чего изучение весьма большого числа известных в настоящее время гальванических элементов сводится к изучению сравнительно небольшого числа электродов. С другой стороны, как величина э. д. с. гальванического элемента, так и величины электродных потенциалов определяются процессами, происходящими в гальваническом элементе и на электродах. Поэтому неоспоримой основой теории гальванических элементов и теории электродных потенциалов является то, что сумма электродных процессов должна быть равна процессу, совершаемому гальваническим элементом. Однако с этим бесспорным положением не согласуются представления Нернста об электродном процессе.

Третьим основным положением теории Нернста являлось объяснение механизма «электродного процесса», т.е. в сущности обратимых переходов ионов из металла в раствор при помощи гипотетической электролитической упругости растворения металла и осмотического давления ионов в растворе. Представление об электролитической и осмотической упругости растворения металла не казалось лишним в то время, когда была создана теория Нернста. Тогда, в частности, не было известно о существовании в металлах кристаллической решетки, состоящей из ионов. Однако представление об электролитической упругости растворения металла лишено всякого смысла в настоящее время**. Неправильны также представления Нернста о состоянии ионов в растворе. Нернст был противником гидратной теории растворов Д. И. Менделеева [16]. В своей книге «Теоретическая химия» [17] он в нескольких пренебрежительных словах «опроверг» гидратную теорию Д. И. Менделеева. Характерное для многих немецких ученых

* Среди работ, посвященных измерению потенциалов точек нулевого заряда, выдающиеся место занимают работы А. П. Фрумкина и его школы.

** Известно, что Лефелд еще в 1898 г. вынужден был внести коррективы в пернстовское представление об электролитической упругости растворения металла для того, чтобы сделать его более правдоподобным.

того времени высокомерие помешало Перисту увидеть возможность синтеза теории электролитической диссоциации в растворах и гидратной теории растворов. Поэтому представлению о гидратации ионов в растворе не было места в теории Периста и естественно, что Перисте пришел к неправильному представлению о роли осмотического давления ионов в растворе, как о «движущей силе» электродного процесса. Значение гидратации ионов для понимания процессов, происходящих в гальваническом элементе, было впервые убедительно доказано Н. А. Изгарыным [10].

Таким образом, все три основные положения теории Периста неправильны, а следовательно, неправильно все еще весьма распространенное мнение, что основы этой теории якобы и сейчас остаются в силе. Рассмотрим теперь «коррективы», которые были внесены в теорию Периста, т. е. современные, модернизированные варианты некоторых положений этой весьма устаревшей теории.

Ошибочность отождествления электродного потенциала и межфазовой разности потенциалов металл—раствор

Отождествление электродного потенциала и разности потенциалов металл—раствор и в настоящее время является весьма распространенным в специальной литературе, монографиях и учебниках. При этом в представления Периста внесены некоторые коррективы — электродный потенциал отождествляют не с разностью потенциалов в двойном ионном слое, а с межфазовой разностью потенциалов на этой границе. Согласно современным представлениям межфазовая разность электрических потенциалов металл — раствор состоит из нескольких слагаемых — разности потенциалов в двойном слое на поверхности металла между ионами и выступающими за пределы ионной решетки электронами, разности потенциалов в слое адсорбированных диольных молекул воды, разности потенциалов в двойном ионном слое металл — раствор*. Из всех этих слагаемых в точке нулевого заряда исчезает только разность потенциалов в двойном ионном слое. Поэтому, по мнению некоторых авторов, ошибка Периста заключалась именно в отождествлении электродного потенциала и разности потенциалов в двойном ионном слое. Напротив, полагают эти авторы, при отождествлении электродного потенциала и межфазовой разности потенциалов металл — раствор не возникает противоречия с экспериментальными фактами, ибо в точках нулевого заряда для различных металлов величина межфазовой разности потенциалов, конечно, является различной.

Такое объяснение сущности электродного потенциала дано, как уже упоминалось, в обзорной статье В. А. Плесскова [11]. Этот автор был настолько убежден в правильности своего понимания природы электродного потенциала, что даже объявил неправильным термодинамическое вычисление абсолютных потенциалов, выполненное Е. Н. Гапоном, только потому, что оно не согласуется с выведенным В. А. Плессковым уравнением, определяющим величину межфазовой разности потенциалов металл — раствор**. Можно привести большое число других примеров отождествления этих величин в современной специальной литературе и учебниках. В другом месте [14] я уже приводил в качестве примера сводку электродных потенциалов, составленную в 1947 г. большой группой английских электрохимиков под руководством Бокриса и Герингшоу. Приведу еще два примера, которые показывают, что даже авторы, работы которых отличаются большой ясностью и продуманностью изложения, отождествляют эти величины. А. В. Раковский [18] в своем «Курсе физической химии» дает следующее определение электродного потенциала: «Скачок потенциала на границе металл — раствор его соли называется электродным потенциалом». В монографии Адама [19] «Физика и химия поверхностей» указано: «Потенциал одного электрода, если под этой величиной понимать разность электрических потенциалов между точкой у самой поверхности металла и раствором, является определенной величиной, но он не может быть измерен простым замыканием цепи проводом или установкой потенциометра на повышение тока, так как при этом появляются новые фазовые границы». Приведенные примеры показывают насколько распространенным является отождествление электродного потенциала и межфазовой разности потенциалов металл — раствор.

Однако неправильно не только отождествление электродного потенциала и разности потенциалов в ионном двойном слое, но и отождествление электродного потен-

* Для развития этих представлений основное значение имели работы А. Н. Фрумкина и его школы.

** Понятка В. А. Плесскова [5] отрицать факт отождествления в его работе [11] электродного потенциала и межфазовой разности потенциалов металл — раствор легко разоблачена мною [14]. Приведенная мною цитата из указанной работы В. А. Плесскова неопровержимо доказывает отождествление им этих величин. После этого В. А. Плессков [6] признал факт отождествления электродного потенциала и разности потенциалов металл — раствор в его статье, но выразил мнение, что именно разность потенциалов металл — раствор является важнейшей составной частью электродного потенциала. Мною было показано [11], что и это утверждение, являющееся попыткой сохранить хотя бы частично привычные представления, необходимо.

циала с межфазовой разностью потенциалов металл — раствор. Это уже было показано в моей статье [3], но ввиду возражений В. А. Плесскова и Б. В. Эршлера целесообразно рассмотреть этот вопрос подробнее. Прежде всего необходимо еще раз указать, что относительные электродные потенциалы — это величины, вычисляемые по уравнению (2) на основе экспериментального измерения э. д. с. Поэтому уравнение (2) рассматривалось мною как первое исходное положение при выяснении зависимости между электродным потенциалом и межфазовой разностью потенциалов металл — раствор. Вторым исходным положением являлось известное уравнение

$$E = {}_1\varphi_1 - {}_2\varphi_1 + {}_1\varphi_2,$$

где ${}_1\varphi_1$ и ${}_2\varphi_1$ — межфазовые разности потенциалов металлов 1 и 2 и раствора*, ${}_1\varphi_2$ — межфазовая разность потенциалов металлов 1 и 2. Следует подчеркнуть основное различие уравнения (5) и ошибочного уравнения Пернста (1): в уравнении (5) учитывается межфазовая разность потенциалов ${}_1\varphi_2$, в то время как в уравнении (1) нет аналогичного слагаемого**. Кроме того, в уравнении (1) э. д. с. выражена через разности потенциалов в ионных двойных слоях, в то время как все слагаемые правой части уравнения (5) — межфазовые разности потенциалов. Однако этих двух исходных положений недостаточно для вывода аналитической зависимости между ϵ и ${}_m\varphi_1$. Третье исходное положение выражается также хорошо известным уравнением

$${}_1\varphi_2 = \frac{\mu_1^\omega - \mu_2^\omega}{\omega}, \quad (6)$$

где μ_1^ω и μ_2^ω — химические потенциалы электрона в металле, ω — заряд электрона. На основании этих трех исходных положений путем весьма простых алгебраических преобразований мною было выведено следующее уравнение:

$$\epsilon = {}_m\varphi_1 + \frac{\mu_m^\omega}{\omega} + k_1, \quad (7)$$

где k_1 — постоянная.

Очевидно, для того чтобы показать неправильность уравнения (7), необходимо было бы или опровергнуть исходные положения, на которых основан вывод этого уравнения, или показать неправильность тех алгебраических преобразований, при помощи которых выведено это уравнение. Однако мои оппоненты избрали другой путь. Не имея возможности возразить что-либо по существу, они утверждают [7], что сделанные мною выводы о природе электродного потенциала, вытекающие из уравнения (7), якобы неправильны, так как: «В действительности электродный потенциал имеет электростатическую природу и поэтому попытки придавать этой величине какой-то иной (неэлектростатический) смысл противоречат физической сущности этой величины». Мы уже знаем, какой «электростатический смысл» имеет электродный потенциал в работах В. А. Плесскова, ошибочно отождествлявшего электродный потенциал с межфазовой разностью электрических потенциалов ${}_m\varphi_1$. С такой «физической сущностью» электродного потенциала действительно нельзя согласовать уравнение (7).

Непосредственно ясно, что согласно уравнению (7) межфазовая разность потенциалов ${}_m\varphi_1$ является только одной из составных частей относительного электродного потенциала. Однако сопоставление относительной, условной величины электродного потенциала и абсолютной величины ${}_m\varphi_1$ недостаточно, необходимо сравнить абсолютную величину электродного потенциала и абсолютную величину ${}_m\varphi_1$.

Очевидно для условного нулевого электрода, т. е. при $\epsilon = 0$:

$$k_1 = - \left[({}_m\varphi_1)_0 + \frac{(\mu_m^\omega)_0}{\omega} \right], \quad (8)$$

где $({}_m\varphi_1)_0$ и $(\mu_m^\omega)_0$ — межфазовая разность потенциалов металл — раствор и химический потенциал электрона в условном нулевом электроде. Следовательно, (7) можно переписать так:

$$\epsilon = \left[{}_m\varphi_1 + \frac{\mu_m^\omega}{\omega} \right] - \left[({}_m\varphi_1)_0 + \frac{(\mu_m^\omega)_0}{\omega} \right]. \quad (9)$$

* Рассматривается простейший гальванический элемент, состоящий из двух различных металлов и одного общего раствора.

** В связи с этим вызывает удивление утверждение Б. В. Эршлера и В. А. Плесскова [7] о том, что мною якобы сделана попытка сохранить ошибочную формулу Пернста (1). Очевидно, эти авторы не заметили, что уравнение (5), правильность которого они доказывают, является одним из исходных положений моей статьи [3].

Подобно тому как относительная высота какой-либо точки на местности представляет собой разность абсолютных высот над уровнем океана, относительная величина электродного потенциала ϵ представляет собой разность абсолютных величин электродных потенциалов, — определяемого ϵ_a и того электрода, который выбран в качестве условного нулевого (ϵ_a)₀;

$$\epsilon = \epsilon_a - (\epsilon_a)_0. \quad (10)$$

Сравнение уравнений (9) и (10) приводит к выводу, что

$$\epsilon_a = m\varphi_l + \frac{\mu_m^\omega}{\omega} + k_2, \quad (11)$$

где k_2 — постоянная величина, которая (в отличие от величины постоянной k_1) не зависит от выбора условного нулевого электрода*. Из уравнения (11) совершенно ясно, что абсолютная величина электродного потенциала ϵ_a не равна абсолютной величине межфазовой разности потенциалов $m\varphi_l$ и, следовательно, что отождествление электродного потенциала с межфазовой разностью потенциалов металл — раствор является ошибочным.

Вместе с тем легко убедиться, что основное возражение, выдвинутое против моих работ в дискуссионной статье Б. В. Эршлера и В. А. Плесскова [7], основано именно на этой ошибке. Эти авторы утверждают, что: «Попытка Е. А. Каневского разложить э. д. с. на двалагаемых, 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». Что представляет собой уравнение (3) в дискуссионной статье Б. В. Эршлера и В. А. Плесскова, показывает следующее место этой статьи: «напомним, что задача разложения э. д. с. именно на двалагаемых или два абсолютных потенциала исторически связано с теорией э. д. с. Нернста — Оствальда, принимавшей, что в образовании э. д. с. участвуют только два скачка потенциала ϵ_1 и ϵ_2 на границе обоих электродов с раствором: э. д. с. = $\epsilon_1 - \epsilon_2$ (3)».

Из последней цитаты** совершенно ясно, что уравнение (3) статьи Б. В. Эршлера и В. А. Плесскова [7] совпадает с рассмотренным выше уравнением (1) настоящей статьи. Вместе с тем, как уже указывалось, связь э. д. с. и межфазовой разности потенциалов в простейшем гальваническом элементе выражена в моих работах правильным уравнением (5). На чем же тогда основан вывод моих оппонентов, что мною якобы сделана попытка сохранить для абсолютных потенциалов ошибочную формулу Нернста? Повидимому этот вывод основан на том, что уравнение (2) при учете уравнения (10) можно переписать так:

$$E = \epsilon_{a1} - \epsilon_{a2}, \quad (12)$$

где ϵ_{a1} и ϵ_{a2} — абсолютные величины отдельных электродных потенциалов. Так как Б. В. Эршлер и В. А. Плессков продолжают применять устаревшую терминологию Оствальда и называют абсолютным электродным потенциалом разность потенциалов металл — раствор, то они снова ошибочно отождествили ϵ_{a1} и Φ_{1l} , ϵ_{a2} и Φ_{2l} и на основе этой ошибки сделали ошибочный вывод о тождестве уравнений (12) и (1). Однако из рассмотренного выше отношения между электродным потенциалом и разностью потенциалов металл — раствор [уравнение (11)] совершенно ясно, что уравнения (12) и (1) не имеют ничего общего. Кроме того, уравнение (12), подобно уравнению (2), не находится в противоречии с уравнением (5), так как электродный потенциал и межфазовая разность потенциалов металл — раствор — это различные величины, и поэтому нет никакого противоречия между тем, что э. д. с. простейшего гальванического элемента равна алгебраической сумме двух электродных потенциалов, а, с другой стороны, равна алгебраической сумме трех межфазовых разностей потенциалов***.

* Мною показано [11], что $k_2 = -l\varphi_0$, где $l\varphi_0$ — разность электрических потенциалов на границе фаз раствор — вакуум или раствор — индифферентный газ.

** Сохранены обозначения, принятые в статье Б. В. Эршлера и В. А. Плесскова.

*** Приведенная выше цитата и рассмотрение действительного смысла этого «возражения» Б. В. Эршлера и В. А. Плесскова еще раз показывают, что критика моих работ, так же как работ И. А. Изгарышева и Е. П. Гапова в дискуссионных статьях Б. В. Эршлера и В. А. Плесскова, основана на поверхностном ознакомлении с этими работами и стремлении во что бы то ни стало доказать свою непогрешимость. Это стремление заставляет Б. В. Эршлера и В. А. Плесскова выдвигать «контровывинения», подобные рассмотренному выше. Таким образом школа А. П. Фрумкина вместо признания своих ошибок старается запутать вопрос о защите ею устаревших представлений Нернста в теории электродного потенциала.

Этот пример, а таких примеров можно привести много, показывает, что применение терминологии Оствальда мешает развитию теории электродных потенциалов и является источником недоразумений. Вместе с тем Б. В. Эршлер и В. А. Плесков [7] настаивают на сохранении этой терминологии. В связи с ошибочным отождествлением абсолютной величины электродного потенциала и абсолютной величины разности потенциалов металл — раствор Оствальд называл величину разности потенциалов металл — раствор абсолютным электродным потенциалом. Эта терминология потеряла в настоящее время всякий смысл, и естественно, что в моих работах, так же как в работах Е. Н. Гапола [2] и ряда других авторов, применяется другая терминология — «абсолютный электродный потенциал» является в этих работах сокращенным названием абсолютной величины отдельного электродного потенциала. Не обратив внимания на применение этой терминологии рядом других авторов, мои оппоненты называют эту правильную терминологию «предложением Е. А. Каневского» и заявляют, что они считают «необходимым уточнить терминологию, ввиду той неясности, которая возникла в связи с предложением Е. А. Каневского» [7]. По их мнению, «правильно по-прежнему называть величину ϵ абсолютным потенциалом, а обычным потенциалом электрода называть его э. д. с., измеренную против электрода сравнения». Напомним, что буквой ϵ Б. В. Эршлер и В. А. Плесков обозначают разность потенциалов металл — раствор. Следовательно, они предлагают называть разность потенциалов металл — раствор «абсолютным потенциалом». Предлагаемое ими «уточнение» терминологии заключается в том, что они предлагают называть разность потенциалов металл — раствор не «абсолютным электродным потенциалом», а «абсолютным потенциалом»; это «уточнение» должно скрыть явную неправомерность терминологии. Однако и в таком, исправленном виде применение терминологии Оствальда нецелесообразно. Поскольку $m\Phi_1$ не является электродным потенциалом, совершенно очевидно, что необходимо называть «абсолютным потенциалом» не абсолютную величину $m\Phi_1$, а абсолютную величину отдельного электродного потенциала. Едва ли в угоду электрохимикам, которые привыкли к неправильной терминологии Оствальда, целесообразно отказаться от правильной терминологии и «попрежнему» применять неправильную терминологию немецкой электрохимической школы*.

Итак, отождествление электродного потенциала и межфазовой разности потенциалов металл — раствор является ошибочным, а следовательно, ошибочны и все выводы, сделанные на основе отождествления этих величин, в том числе и некоторые возражения В. А. Плескова и Б. В. Эршлера против моих работ и работ Е. Н. Гапола, посвященных теории электродного потенциала. Ввиду ошибочности отождествления электродного потенциала и разности потенциалов металл — раствор непринемлемо также предложение Б. В. Эршлера и В. А. Плескова «попрежнему» называть межфазовую разность потенциалов металл — раствор «абсолютным потенциалом».

Определение электродного процесса и вычисление абсолютной величины электродного потенциала

Выше уже было указано, что пернстовское определение электродного процесса неправильно, так как сумма двух «электродных процессов» Пернета не равна процессу, совершаемому гальваническим элементом. Однако до сих пор ряд авторов продолжает применять модернизированный вариант пернстовского определения электродного процесса, — по мнению этих авторов, электродный процесс заключается в переносе ионов из металла в раствор, но при этом ион гидратируется (сольватизируется). Такое определение электродного процесса дано, например, В. А. Плесковым в 1937 г. в написанной им главе русского перевода** курса электрохимии Дола [21]: «Величина нормального электродного потенциала, определяемая свободной энергией перехода иона из электрода в раствор, зависит не только от природы электрода, но и от растворителя. Действительно, можно мысленно разложить процесс перехода на две стадии: 1) отрыв электрона от атома металла и испарение полученного иона в вакуум и 2) перенесение иона в данный растворитель». В обзорной статье В. А. Плескова [1], написанной позднее на 10 лет, снова дано это определение электродного процесса: «нормальный потенциал определяется величиной изменения свободной энергии, связанной с переходом иона из металла в раствор». Аналогичное определение электродного процесса дано во многих других специальных работах и учебниках.

* Следует также отметить, что обозначая буквой ϵ разность потенциалов металл — раствор, Б. В. Эршлер и В. А. Плесков содействуют отождествлению электродного потенциала и разности потенциалов металл — раствор, так как в электрохимической литературе, в том числе в учебных руководствах по электрохимии (например, [20]) обычно буквой ϵ обозначают электродный потенциал.

** Общее редактирование перевода осуществлено А. И. Фрумкинским. Поэтому нельзя оспаривать, что А. И. Фрумкин считал правильным приведенное ниже определение электродного процесса. Нельзя оспаривать также, что и в настоящей дискуссии В. А. Плесков выражал в основных вопросах точку зрения А. И. Фрумкина и его школы.

В приведенных выше цитатах указано, что свободная энергия электродного процесса определяет величину нормального электродного потенциала. Это является неточным, в действительности свободная энергия электродного процесса определяет не относительную, а абсолютную величину электродного потенциала и притом не только в стандартных (нормальных) условиях, но и при любых других условиях, если только процесс является обратимым. В этом легко убедиться. Обозначим максимальную работу процесса, совершаемого гальваническим элементом, A_E , а максимальные работы электродных процессов A_{e1} и A_{e2} . Тогда

$$A_E = A_{e1} + A_{e2} \quad (13)$$

или

$$\frac{A_E}{zF} = \frac{A_{e1}}{zF} + \frac{A_{e2}}{zF} \quad (14)$$

С другой стороны, э. д. с. гальванического элемента

$$E = \varepsilon_{t1} + \varepsilon_{t2} = \frac{A_E}{zF}, \quad (15)$$

где ε_{t1} и ε_{t2} — электродные потенциалы. Поэтому естественно на основании уравнений (14) и (15) сделать вывод, что величины $A_{e1} : zF$ и $A_{e2} : zF$ представляет собой электродные потенциалы. Однако величины максимальных молярных работ электродных процессов A_{e1} и A_{e2} являются абсолютными, поэтому электродные потенциалы, определяемые уравнениями

$$\varepsilon_{t1} = \frac{A_{e1}}{zF} \quad (16)$$

и

$$\varepsilon_{t2} = \frac{A_{e2}}{zF}, \quad (17)$$

которые мы назовем термодинамическими электродными потенциалами*, нет оснований считать относительными, условными величинами.

Уравнения (16) и (17) можно записать в следующей общей форме:

$$\varepsilon_t = \frac{A_e}{zF}. \quad (18)$$

Из (18) ясно, что термодинамическое вычисление абсолютных величин электродных потенциалов сводится к вычислению максимальной работы электродного процесса. Такие вычисления были выполнены в ряде работ, но дали отрицательный результат, так как при этом использовали неправильное, перистовское определение электродного процесса. Ограничусь рассмотрением двух, наиболее характерных примеров. Макишима [22] с большой тщательностью выполнил вычисление «абсолютных электродных потенциалов» ряда электродов, но при этом принимал, что электродный процесс заключается в обратимых переходах ионов из металла в раствор и, конечно, получил неправильный результат: вычисленные им «абсолютные электродные потенциалы» не согласуются с рядом напряжений, т. е. вообще не являются электродными потенциалами. Латимер, Питцер и Сланский [23] пытались вычислить абсолютную величину электродного потенциала нормального каломельного электрода, также опираясь на перистовское определение электродного процесса, и получили величину — 1.495 V, которая, по мнению этих авторов: «находится в разумном согласии со старой величиной — 0,56 V, полученной при помощи ртутно-капельного электрода». В действительности это «разумное согласие» с результатами прежних, ошибочных измерений «абсолютного электродного потенциала» сразу показывает, что расчет Латимера, Питцера и Сланского неверен и это естественно, так как эти авторы принимали неправильное определение электродного процесса**.

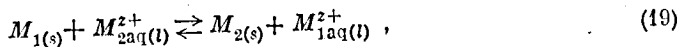
Впервые термодинамическое вычисление абсолютных электродных потенциалов в стандартных условиях дало величины, согласующиеся с рядом напряжений, в работах Е. Н. Гапона [2]. В работах Е. Н. Гапона, в отличие от многочисленных работ других авторов, термодинамическое вычисление абсолютных электродных потенциалов основано не на вычислении свободной энергии перистовского «электродного процесса», а на вычислении свободной энергии более сложного процесса. Этот процесс фактически заключается в переходе иона из металла в раствор и в одновременном выходе эквивалентного числа электронов из металла. Вместе с тем в одной из указанных работ Е. Н. Гапона, очевидно под влиянием традиции, указано, что работа выхода электрона

* Это название было предложено Е. Н. Гапоном.

** Работа Латимера, Питцера и Сланского была подробно критически рассмотрена А. Н. Фрумкин [24], который, однако, не указал этой главной ошибки трех американских авторов.

из металла якобы не входит в выражение для свободной энергии электродного процесса, а во второй работе вопрос о выходе электрона из металла при электродном процессе вообще не рассматривается. Аналогичное определение электродного процесса уже не фактически, а в ясной форме предложено в моих работах. Однако В. А. Илесков и Б. В. Эршлер и в этом вопросе выступили в защиту привычных представлений. Для того чтобы подчеркнуть, что процесс, рассматриваемый мною как электродный процесс, в действительности не является электродным процессом, эти авторы предлагают называть его «процессом Е. А. Каневского». Вместе с тем легко убедиться, что данное мною определение электродного процесса вытекает из весьма простых и вместе с тем неоспоримых положений.

Как известно, процесс, происходящий в гальваническом элементе*, выражается реакцией:

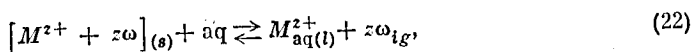


$M_{1(s)}$ и $M_{2(s)}$ обозначают металлы, $M_{1aq(l)}^{z+}$ и $M_{2aq(l)}^{z+}$ — соответствующие гидратированные ионы. Процесс (19) представляет собою сумму двух электродных процессов



Реакцию (20) часто рассматривают как процесс ионизации, а реакцию (21) как процесс разряда ионов на электроде. Однако такое истолкование электродных процессов (20) и (21) является весьма упрощенным. При реакции (20) атом металла не только ионизуется, но происходит также гидратация образующихся ионов; кроме того, в отличие от обыкновенной ионизации атомов, в этом случае образующиеся ионы и электроны находятся в различных фазах — ион в растворе, электрон не в данном металле (ибо тогда вообще нельзя было бы говорить об ионизации) и не в растворе, а в какой-то третьей фазе; наконец, отождествление металла с металлическим атомом также неправильно. Следовательно, процесс (20) не является процессом ионизации — этот процесс является значительно более сложным.

В уравнении, выражающем электродный процесс, необходимо указать, что в этом процессе участвует вода (в общем случае — растворитель), а также определить фазу, в которую переходят электроны. Кроме того, необходимо указать, что металл состоит не из отдельных атомов, а из ионов и электронов. Поэтому реакцию (20) правильно записать так:



где индекс ig показывает, что электроны выходят в индифферентный газ [12]. Из уравнения (22) ясно, что электродный процесс состоит из двух одновременно протекающих процессов:

- 1) перехода иона из металла в раствор, причем ион в растворе гидратируется



- 2) выхода эквивалентного числа электронов из металла



Таким образом, данное мною определение электродного процесса является прямым выводом из уравнения (20), является более точной и более подробной формулировкой сущности процесса, выражаемого общезвестным уравнением (20), правильность которого ни у кого не вызывает сомнений. В связи с этим считаю необходимым отметить, что уравнение (20) в качестве уравнения электродного процесса было предложено и широко применялось Л. В. Писаржевским [25] в его книге «Электроны в химии растворов и в электрохимии», опубликованной в 1923 г.

Само собой разумеется, что определение электродного процесса является существенным вопросом теории электродного потенциала. Поэтому термодинамическое вычисление абсолютного электродного потенциала, поскольку оно неразрывно связано с уточнением определения электродного процесса, также несомненно представляет теоретический интерес. Мы уже рассмотрели важнейшие основы этого вычисления — уравнение (18) и определение электродного процесса. Теперь необходимо показать, что максимальную работу электродного процесса можно вычислить по экспериментальным данным на основании уравнений, выведенных термодинамическим путем**.

* Рассматривается элемент, состоящий из двух твердых металлических электродов и одного водного раствора, и для простоты принимается, что ионы имеют одинаковую валентность.

** Этот вопрос уже рассмотрен в двух моих статьях [12, 13], но возражения Б. В. Эршлера и В. А. Илескова [7, 8] показывают, что целесообразно еще более подробно рассмотреть принципиальные основы этого вычисления.

Рассмотрим работу простейшего гальванического элемента, состоящего из двух металлических электродов, погруженных в один (общий) раствор, а затем работу той же термодинамической системы, но при условии, что между фазами нет контакта. Первый случай иллюстрируется схемой *A* на рис. 1. При этом переходы ионов из металла *1* в раствор и из раствора в металл *2*, обозначенные на рис. 1, *A* буквами *a* и *б*, происходит без совершения работы. Следовательно, работа, совершаемая гальваническим элементом в расчете на один грамм-эквивалент:

$$\frac{A_E}{z} = a_1 - {}_{11}V_{21} F - a_2, \quad (25)$$

где a_1 и a_2 — работы выхода N (число Авогадро) электронов из металлов, обозначенных индексами, т. е. работы процессов *б* и *з*, ${}_{11}V_{21}$ — контактный потенциал между металлами *1* и *2* в данных условиях*.

На основе очевидного соотношения (см. рис. 1)

$${}_{11}V_{21} = {}_1V_1 + {}_1V_1 = {}_1V_1 - {}_2V_1 \quad (26)$$

уравнение (24) можно переписать так

$$\frac{A_E}{z} = (\varphi_2 + {}_2V_1) F - (\varphi_1 + {}_1V_1) F, \quad (27)$$

где φ_1 и φ_2 — потенциалы выхода электрона из соответствующих материалов, ${}_1V_1$ и ${}_2V_1$ — контактные потенциалы металл — раствор.

Проведем теперь тот же процесс, но при условии, что металлы находятся вне раствора и все фазы до проведения процесса являлись электронейтральными. Тогда работа совершается при проведении процессов *a*, *б*, *з* и *д* (схема *B* на рис. 1), т. е. при переходе иона из металла *1* в раствор, при выходе электрона в индифферентный газ из металла *1*, при входе электрона в металл *2* и при переходе иона из раствора в металл *2*. Вместе с тем переход электрона от поверхности металла *1* к поверхности металла *2* не сопровождается совершением работы, ибо в этом случае не существует контактной разности потенциалов между металлами.

Следовательно:

$$\frac{A_E}{z} = \left(\frac{a_{i1} - a_{il}}{z} + a_1 \right) - \left(\frac{a_{i2} - a_{il}}{z} + a_2 \right), \quad (28)$$

где a_{i1} и a_{i2} — работы выхода ионов из металлов *1* и *2*, a_{il} молярная работа выхода ионов из раствора, z — число элементарных зарядов иона.

Как известно,

$$\frac{a_{i1} - a_{il}}{zF} = {}_1V_1 \quad (29)$$

и

$$\frac{a_{i2} - a_{il}}{zF} = {}_2V_1 \quad (30)$$

Легко убедиться, что подстановка соответствующих величин из уравнений (29) и (30) в уравнение (28) снова приводит к уравнению (27). Следовательно, максимальная работа процесса, совершаемого гальваническим элементом, не зависит от того, имеется ли контакт между фазами.

Это объясняется тем, что для установления равновесия между фазами межфазовые переходы совершает настолько малое число ионов и электронов, в сравнении с числом Авогадро, что работа, совершаемая системой при установлении равновесия, является пренебрежимо малой величиной в сравнении с A_E **.

* Контактный потенциал между металлами, погруженными в раствор, обозначен ${}_{11}V_{21}$, чтобы показать отличие этой величины от контактного потенциала ${}_1V_2$ между металлами, находящимися в непосредственном соприкосновении.

** Поэтому в известных работах Н. А. Изгарышева [10] были получены правильные величины относительных электродных потенциалов на основе термодинамического расчета без допущения о наличии равновесия между металлом и раствором. Не понимая этого, В. А. Плесков [1] поставил указанные работы Н. А. Изгарышева, имеющие весьма большое значение для термодинамической теории электродного потенциала, в один ряд с явно ошибочными работами Гиппеля и других авторов на том основании, что якобы во всех этих работах игнорируется контактная разность потенциалов, возникающая при установлении равновесия между фазами.

мальная работа электродного процесса A_e не зависит от того, имеется ли контакт между фазами. Следовательно, для вычисления термодинамических (абсолютных) электродных потенциалов по уравнению (18) можно рассматривать проведение электродного процесса в системе, в которой металл находится вне раствора, и тем не менее полученные величины будут характеризовать и так называемые равновесные электроды. Именно такой метод вычисления термодинамических (абсолютных) электродных потенциалов применен в моих работах [12, 13] и в работах Е. Н. Гапова [2]. Тот факт, что вычисленные в этих работах абсолютные величины электродных потенциалов находятся в весьма хорошем согласии со стандартными электродными потенциалами, подтверждает принципиальную правильность вычисления этих величин. Однако последние

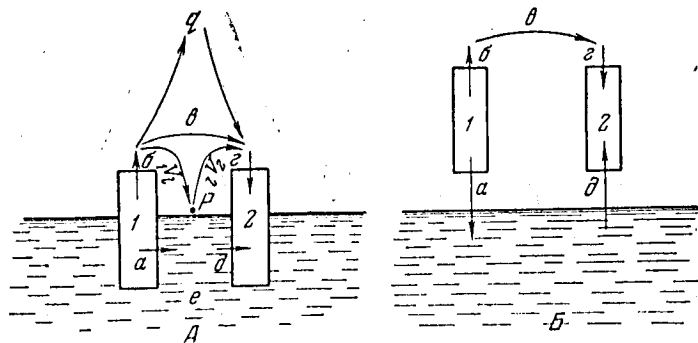


Рис. 1

дискуссионные статьи Б. В. Эршлера и В. А. Плесскова [7, 8] снова поднимают вопрос о возможности термодинамического вычисления работы электродного процесса, поэтому целесообразно более подробно показать, что максимальная работа этого процесса не зависит от наличия или отсутствия равновесия между фазами.

Проведем сначала электродный процесс при наличии равновесия между металлом и раствором, т. е. перенесем в этих условиях грамм-эквивалент ионов из металла в раствор и эквивалентное число электронов из металла в индифферентный газ. Электростатический потенциал металла останется при проведении этого процесса неизменным, независимо от объема металла, так как суммарный электрический заряд ионов и электронов, удаляемых из металла, равен нулю. Напротив, электростатический потенциал раствора изменится, поскольку в него перейдут заряды одного знака, если только объем раствора не является бесконечно большим. Так как э. д. с. и электродный потенциал, а также молярные максимальные работы процессов, определяющих эти величины, не зависят от объема фаз, а только от их состава, то при термодинамическом вычислении максимальной работы электродного процесса объем фаз можно выбирать произвольно. Примем, что объем металла является конечным, а объемы раствора и индифферентного газа — бесконечно большими. Работа перехода ионов из металла в раствор при наличии равновесия между ними равна нулю; следовательно, вся работа электродного процесса сводится к работе, совершаемой при выходе электронов из металла.

Для того чтобы определить величину этой работы, необходимо указать, в какую точку индифферентного газа переходят электроны, ибо электростатический потенциал различных точек индифферентного газа не является одним и тем же. На рис. 1, А показано, что точка, в которую переходит электрон, будь то точка p или q или какая-либо другая точка, должна быть одной и той же для обоих электродных процессов. Это условие является прямым следствием того, что процесс, совершаемый гальваническим элементом, равен сумме двух электродных процессов: если бы точки, в которые переходят электроны при электродных процессах, не совпадали, то работа, совершаемая гальваническим элементом, помимо работы двух электродных процессов, состояла бы еще из электрической работы, совершаемой при переходе электрона между этими точками*. Необходимо подчеркнуть, что рассмотренный выше гальванический элемент,

* Именно эту ошибку допускают Б. В. Эршлер и В. А. Плессков — эти авторы произвольно приняли, что при электродном процессе, называемом ими «процессом Е. А. Каневского», электрон переходит в точку, находящуюся непосредственно вблизи поверхности металла. При таком неправильном допущении работа гальванического элемента, помимо работ двух электродных процессов, состоит еще из работы переноса электронов от поверхности одного металла к поверхности другого металла, которая равна $e\Delta\varphi_{12}$. Эта ошибка привела моих оппонентов к ряду неправильных выводов и, в частности, к ошибочному выводу, будто некоторые выведенные мною уравнения справедливы только в том случае, когда металл находится вне раствора.

работа которого иллюстрируется рис. 1, А, состоит из двух произвольных обратимых металлических электродов. Следовательно, точка, в которую переходит электрон из металла, должна быть общей для всех обратимых электродов. Нет оснований допустить, что в этой точке электростатический потенциал имеет какую-то конечную величину. Напротив, допущение, что в точке, в которую переходит электрон, электростатический потенциал равен нулю, является естественным. Этому условию в равной мере удовлетворяют точки p и q , ибо раствор является электронейтральным (его объем бесконечно велик), и, следовательно, электростатический потенциал точки p , расположенной непосредственно вблизи поверхности раствора, равен нулю, а точку q мы считаем настолько удаленной от поверхности металла, что электростатический потенциал в этой точке также можно считать равным нулю.

Непосредственно ясно, что равная $A_{e1} : z$ максимальная работа переноса N электронов из металла в точку p определяется уравнением

$$\frac{A_{e1}}{z} = a_1 - {}_1V_1 F, \quad (31)$$

где A_{e1} — работа электродного процесса в расчете на моль. В общей форме уравнение (31) можно переписать так:

$$\frac{A_e}{z} = a_m - mV_1 F, \quad (32)$$

где a_m — работа выхода N электронов из металла в индифферентный газ.

Проведем теперь электродный процесс при условии, что металл не погружен в раствор. В этом случае работу электродного процесса можно выразить следующим уравнением:

$$\frac{A_e}{z} = \frac{a_{11} - a_{11}}{z} + a_1. \quad (33)$$

При этом безразлично, в какую точку переходит электрон, если только эта точка находится дальше 10^{-3} см от поверхности металла, т. е. за пределами действия «зеркальных сил» или «сил изображения», ибо во всех таких точках электростатический потенциал равен нулю. По той же причине разность потенциалов между точками, расположенными вблизи поверхности металла и раствора, равна нулю, если между этими фазами нет контакта и обе фазы электронейтральны*. Следовательно, в данном случае величина максимальной работы электродного процесса определяется однозначно. Подстановка соответствующих величин из уравнения (29) в (33) снова приводит для $A_e : z$ к уравнению (31). Следовательно, максимальная работа электродного процесса не зависит от того, имеется ли равновесие между металлом и раствором.

Из уравнений (18) и (31) следует, что термодинамический электродный потенциал

$$\epsilon_{11} = -({}_1V_1 + \varphi_1), \quad (34)$$

где φ_1 — потенциал выхода электрона из металла 1.

Уравнение (34), как это ясно из вывода этого уравнения, характеризует электродный процесс, выраженный уравнением (22). Однако, в то время как на одном электроде протекает процесс (22), на втором электроде гальванического элемента протекает процесс, имеющий противоположное направление. Однако процесс, происходящий в галь-

* Б. В. Эршлер и В. А. Плесков [7] обозначили эту разность потенциалов буквой φ . По мнению этих авторов, величина φ может быть выбрана произвольно, так как нельзя точно указать, на каком расстоянии от поверхности фаз находится рассматриваемые две точки. Однако это мнение неправильно: контактная разность потенциалов между металлом и раствором имеет определенную величину, и это накладывает ограничение на выбор «точек вблизи поверхности фаз» — эти точки должны быть выбраны так, чтобы при установлении контактного равновесия между фазами разность электрических потенциалов в этих точках была равна контактной разности потенциалов. Естественно, что при отсутствии контакта между нейтральными фазами разность потенциалов между такими точками равна нулю. Здесь я вынужден еще раз отметить уже доказанное мною [11] рядом цитат несомненное сходство рассуждений Б. В. Эршлера и В. А. Плескова с известными агностическими рассуждениями Гуггенгейма. Голословное отрицание этого факта в последней дискуссионной статье моих оппонентов ничего не может изменить, так же как и данное ими неправильное изложение моей точки зрения в этом вопросе. Естественно, что на основе произвольного выбора величины φ мои оппоненты сделали ряд ошибочных выводов, в том числе и весьма своеобразный вывод о существовании и свойствах так называемого «электрода сравнения Е. А. Каневского», который следовало бы назвать «электродом сравнения Б. В. Эршлера по имени автора, предложившего этот «электрод сравнения».

ваническом элементе, можно рассматривать не только как сумму двух электродных процессов, имеющих противоположное направление, но и как разность двух процессов одного направления. В последнем случае уравнение (14) можно переписать так:

$$E = \frac{A_{e1}}{zF} - \left(\frac{-A_{e2}}{zF} \right). \quad (35)$$

Этот несколько искусственный прием получил, однако, весьма широкое применение в электрохимии, так как сравнение относительных электродных потенциалов возможно только при условии, что они характеризуют процессы одного направления. Для того чтобы применить этот прием к абсолютным электродным потенциалам, введем специальное обозначение для термодинамических электродных потенциалов, характеризующих процесс (22), а именно обозначим их ϵ_a . Тогда (35) приводит к уравнению (12), уже рассмотренному нами в предыдущем разделе:

$$E = \epsilon_{a1} - \epsilon_{a2},$$

а уравнение (34) можно переписать так:

$$\epsilon_a = -(mV_l + \varphi_m). \quad (36)$$

Не приходится доказывать, что все сделанные выше выводы, в том числе и уравнение (36), справедливы не только для электродов в водных растворах, но и для любых других растворителей, если только электродный процесс в данном растворителе можно рассматривать как обратимый. Уравнение (36) подробно исследовано мною в другой работе [13]. Здесь мне хотелось бы только еще раз указать, что это уравнение создает возможность выразить в единой шкале электродные потенциалы водных растворов, неводных растворов, расплавов и твердых электролитов. Например, для определения электродных потенциалов в расплавах необходимо только измерить контактную разность потенциалов металл — расплав, а это несомненно осуществимо. Не связано с какими-либо принципиальными затруднениями также и измерение контактной разности потенциалов металл — неводный раствор и металл — твердый электролит. Таким образом, новая термодинамическая теория электродного потенциала дает решение задачи, давно интересовавшей электрохимиков, — позволяет выразить обратимые электродные потенциалы для всех растворителей и сред в единой шкале [13]. Это оказывается возможным потому, что обратимые электродные потенциалы согласно уравнениям (18) и (36) определяются по величине максимальной работы электродного процесса, которая не зависит от разности потенциалов на границе между различными растворителями. Как известно, в настоящее время еще не разработаны методы измерения таких разностей потенциалов, поэтому предлагаемое решение вопроса о создании единой шкалы электродных потенциалов для всех растворителей и сред, позволяющее обойти это затруднение, представляет практический интерес.

Таким образом, более подробное рассмотрение нового определения электродного процесса показывает, что это определение основано на весьма простых и вместе с тем неоспоримых положениях. Более подробное рассмотрение принципа термодинамического вычисления абсолютных величин электродных потенциалов, произведенного Е. П. Ганомом и автором, подтверждает принципиальную правильность этого вычисления.

Физический смысл электродного потенциала

Из уравнения (18) ясно, что термодинамический (абсолютный) электродный потенциал был бы равным нулю в том случае, если бы максимальная работа электродного процесса $A_e = 0$. Эта нулевая точка термодинамической (абсолютной) шкалы электродных потенциалов в некоторых отношениях аналогична нулевой точке термодинамической (абсолютной) шкалы температур. Подобно температуре абсолютного нуля, абсолютный нулевой электродный потенциал может быть выражен при помощи относительной шкалы. На основании данных, приведенных в другой моей работе [13]*, легко убедиться, что эта величина по водородной шкале электродных потенциалов равна $+4,39 \pm 0,02$ В. Аналогия с температурой абсолютного нуля заключается также и в том, что возможность теоретического вычисления абсолютного нулевого электродного потенциала отнюдь не означает возможности экспериментального осуществления такого электрода. Вместе с тем, в отличие от условной нулевой точки любой относительной шкалы электродных потенциалов, абсолютный нулевой электродный потенциал имеет совершенно ясный физический смысл ($A_e = 0$), так же как температура абсолютного нуля.

* В указанной работе на стр. 635 содержится ошибка. Мною указано, что максимальная работа элемента равна 109,5 ккал/г-экв. следует читать 25,4 ккал/г-экв.

Физический смысл термодинамического (абсолютного) электродного потенциала ясен также и для любого реального электрода. Согласно уравнению (36) термодинамический электродный потенциал равен сумме контактной разности потенциалов металл — раствор и работы (потенциала) выхода электрона из металла. Сумма этих двух величин равна отнесенной к абсолютной величине заряда электрона работе переноса электрона в бесконечность из металла, находящегося в равновесии с раствором, причем объем раствора бесконечно велик. Применяя терминологию, используемую некоторыми авторами при рассмотрении работы выхода электрона с нитристой поверхности, эту величину можно назвать полной работой выхода электрона из металла, находящегося в равновесии с раствором. Следует подчеркнуть, что это определение физического смысла электродного потенциала значительно яснее привычного, но неправильного определения электродного потенциала, как разности потенциалов металл — раствор. К сожалению, привычные представления всегда кажутся ясными, но эта «ясность» привычного представления означает только то, что мы не задумываемся больше над его физическим смыслом. Вместе с тем точно определить физический смысл понятия «разность потенциалов металл — раствор» и даже физический смысл межфазовой разности потенциалов металл — раствор значительно труднее, чем определить физический смысл полной работы выхода электрона из металла.

С другой стороны, из уравнения (18) ясно, что термодинамический электродный потенциал ϵ_e можно рассматривать, как некоторый электростатический потенциал, который, будучи умноженным на zF , дает величину максимальной молярной работы электродного процесса

$$\epsilon_e \cdot zF = A_e, \quad (37)$$

т. е. ϵ_e — это электростатический потенциал точки, при переносе из которой в бесконечность заряда zF совершается работа A_e . Естественно возникает вопрос — существует ли в гальваническом элементе такая точка и где она находится? По мнению некоторых авторов, электродные потенциалы представляют собой электростатические потенциалы металлов II и II' (рис. 2) в правильно разомкнутом гальваническом элементе.

Действительно, работа гальванического элемента, изображенного на рис. 2, в расчете на грамм-эквивалент

$$\frac{A_E}{z} = a_{II'} - II'V_{II}F - a_{II} = -II'V_{II}F = (V_{II} - V_{II'})F, \quad (38)$$

где $V_{II'}$ и V_{II} — электростатические потенциалы точек m и n и вместе с тем, по принятым в настоящее время представлениям, электростатические потенциалы кусков металла одного состава, у поверхности которых находится эти точки. Согласно (15) и (38)

$$E = V_{II} - V_{II'}. \quad (39)$$

Сравнение уравнений (39) и (12) показывает, что

$$\epsilon_a = V + \text{const.} \quad (40)$$

Однако легко убедиться, что постоянная в уравнении (40) не равна нулю. В самом деле

$$V_{II'} = II'V_I + V_I = II'V_I + IV_I + V_I = II'V_I + IV_I, \quad (41)$$

ибо $V_I = 0$ (объем раствора бесконечно велик).

С другой стороны,

$$V_{II} = II'V_I + V_I = II'V_I. \quad (42)$$

Уравнения (41) и (42) можно переписать так:

$$V_{II'} = IV_I + \varphi_I - \varphi_{II'} = -\epsilon_{a1} - \varphi_{II'} = -\epsilon_{a1} - \varphi_{II}, \quad (43)$$

$$V_{II} = II'V_I + \varphi_{II} - \varphi_{II} = -\epsilon_{a2} - \varphi_{II}, \quad (44)$$

т. е. электростатические потенциалы $V_{II'}$ и V_{II} не тождественны с ϵ_{a1} и ϵ_{a2} , а отличаются от них на величину работы (потенциала) выхода электрона из данного металла*.

Легко убедиться также, что э. д. с. гальванического элемента равна разности электростатических потенциалов между точками m и n , расположенными на концах бесконечно

* Следовательно, из электростатических потенциалов точек m и n в правильно разомкнутых гальванических элементах нельзя построить ряда напряжений, т. е. эти величины нельзя рассматривать даже как относительные электродные потенциалы.

длинного проводника, соединяющего электроды (рис. 3), ибо в этом случае работа процессов a , b , g и d равна нулю, и, следовательно, работа элемента равна электрической работе, совершаемой при переходе электронов из n в m . Однако определение абсолютной величины электрических потенциалов точек n и m является в настоящее

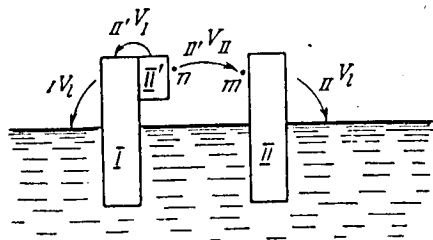


Рис. 2

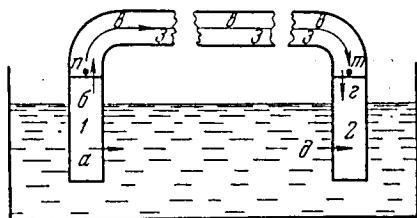


Рис. 3

время не разрешенной задачей. Следовательно, в настоящее время единственным ясным определением физического смысла электродного потенциала является то, что эта величина представляет собой относительную к элементарному электрическому заряду работу переноса в бесконечность электрона из металла, находящегося в равновесии с раствором.

Заключение

Б. В. Эршлер и В. А. Плесков шесть раз выступали в печати с возражениями против работ Н. А. Изгарышева, Е. Н. Галона и автора, посвященных разработке новой термодинамической теории электродного потенциала. В предыдущих двух ответах на эти дискуссионные статьи и более подробно в настоящей статье показано, что возражения Б. В. Эршлера и В. А. Плескова опираются на модернизированные варианты некоторых положений перистовской теории электродного потенциала; показано, что основные положения теории Нернста неправильны, и неправильны также модернизированные варианты отдельных положений этой весьма устаревшей теории. В связи с выдвинутыми возражениями более подробно рассмотрены также некоторые сходные положения и выводы новой термодинамической теории электродного потенциала и показано, что эта теория основана на весьма простых и вместе с тем неоспоримых положениях.

Поступила
6.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Плесков, Успехи химии, 16, 254, 1947.
2. Е. П. Галон, Журн. физ. химии, 20, 1209, 1946; ДАН, 56, 707, 1947.
3. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 22, 1397, 1948.
4. В. А. Плесков и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 23, 101, 1949.
5. В. А. Плесков, Журн. физ. химии, 23, 104, 1949.
6. В. А. Плесков, Жур. физ. химии, 24, 379, 1950.
7. Б. В. Эршлер и В. А. Плесков, Журн. физ. химии, 25, 1258, 1951.
8. Б. В. Эршлер, Успехи химии, 21, 237, 1952.
9. А. И. Бродский, Физическая химия, Госхимиздат, 1948, стр. 707.
10. Н. А. Изгарышев, ЖРФ-ХО, 58, 1175, 1926; 34, 128, 1928.
11. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 24, 1511, 1950.
12. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 25, 854, 1951.
13. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 26, 633, 1952.
14. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 24, 254, 1950.
15. Р. Майер, Закон сохранения и превращения энергии, ГТТИ, 1933.
16. Д. И. Менделеев, Основы химии, изд. 13-е, Госхимиздат, М.—Л., 1947; Исследования водных растворов по удельному весу, Избранные сочинения, т. III, Госхимтехиздат, Л., 1934.
17. W. Nernst, Theoretische Chemie, 3. Aufl., Stuttgart, 1900 (стр. 491).
18. А. В. Раковский, Курс физической химии, Госхимиздат, 1939, стр. 411.
19. П. К. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, 1947, стр. 410.
20. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, 1951.
21. М. Дол, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, ОНТИ, 1937.
22. S. Makishima, Zs. Elektrochem., 41, 697, 1935.
23. W. Latimer, K. Pitzer, S. Slansky, Journ. Chem. Phys., 7, 108, 1939.
24. А. Н. Фрумкин, Journ. Chem. Phys., 7, 552, 1939.
25. Л. В. Писаржевский, Электрон в химии растворов и в электрохимии, ГИЗ Украины, Харьков, 1923.