

ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРОНА В МЕТАЛЛЕ

Е. А. Каневский

В недавно опубликованной работе [1] был выяснен физический смысл электродного потенциала обратимого металлического электрода. Электродный потенциал характеризует электроны в металле, находящемся в равновесии с раствором, и представляет собой работу переноса электрона в бесконечность из такого металла, отнесенную к элементарному заряду.

В связи с новым определением физического смысла электродного потенциала возникла необходимость рассмотреть отношение между электродным потенциалом и другой величиной, характеризующей электроны в металле, — электрохимическим потенциалом электрона в металле.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Электрохимические потенциалы приобретают все большее значение в термодинамике многофазных систем, содержащих ионы и электроны. Вместе с тем в предыдущих работах мы избегали применения электрохимических потенциалов, так как имеются существенные расхождения в понимании смысла этих величин.

Сравним определение электрохимического потенциала в двух недавно опубликованных работах — в обзорной статье Херинга и Никольса [2], изданной в русском переводе в виде отдельной книги, и в статье Ланге [3], посвященной определению основных понятий электрохимии. В работе [2] дано следующее определение электрохимического потенциала электрона в металле:

$$\bar{\mu} = \mu - e\Phi_c, \quad (1)$$

где μ и e — соответственно химический потенциал и заряд электрона в металле, Φ_c — электростатический потенциал внутри проводника. Уточняя смысл последней величины, авторы указывают, что Φ_c представляет собою пространственное среднее микроскопического электростатического потенциала по объему, содержащему много атомов, но все же малому в макроскопическом смысле.

С другой стороны, Ланге дает общее определение электрохимического потенциала иона i в фазе 1, причем понятие «ион» является обобщенным и охватывает все частицы, имеющие электрический заряд, в том числе и электроны:

$${}_1\eta_i = {}_1\mu_i + {}_1\varphi z_i F = {}_1\mu_i + {}_1\psi z_i F + {}_1\chi z_i F, \quad (2)$$

где ${}_1\mu_i$ — химический потенциал иона i в фазе 1, ${}_1\varphi$ — внутренний электрический потенциал, ${}_1\psi$ — внешний электрический потенциал, ${}_1\chi$ — поверхностный потенциал фазы 1, z_i — число элементарных зарядов иона. На основании (2) электрохимический потенциал электрона в металле

$${}_m\eta_\omega = {}_m\mu_\omega - {}_m\varphi F = {}_m\mu_\omega - {}_m\psi F - {}_m\chi F. \quad (3)$$

Между этими определениями электрохимического потенциала имеются следующие различия: 1) согласно (2) электрохимический потенциал есть

величина, характеризующая определенный вид частиц в фазе. Определение (1) не связывает электрохимический потенциал с фазой, а считает его характерным для объема, малого в макроскопическом смысле; 2) согласно (2) электрическое слагаемое электрохимического потенциала само состоит из двух независимых слагаемых. Определение (1) не уточняет подобным образом смысл электрохимического потенциала.

Эти расхождения в понимании смысла электрохимического потенциала возникли давно. Известно, что понятие «электрохимический потенциал» ввели 23—24 года назад, независимо друг от друга, несколько авторов, причем с самого начала мнения Гуггенгейма [4], с одной стороны, Ланге и К. П. Мищенко [5], — с другой, разошлись в вопросе о том, имеют ли физический смысл отдельные слагаемые этой величины. По мнению Гуггенгейма [4, 6], физический смысл имеет только электрохимический потенциал, а разделение этой величины на слагаемые термодинамическим путем или на основании экспериментальных данных не может быть произведено. Не считая возможным такое разделение, Гуггенгейм утверждает, что термодинамическое определение контактной разности потенциалов невозможно ([6], стр. 132). Однако вопреки этому утверждению Гуггенгейма термодинамическое определение контактной разности потенциалов, данное другими авторами, получило широкое признание.

Особенно ясными являются термодинамические уравнения для контактной разности потенциалов, основанные на определении электрохимического потенциала, которое предложено Ланге и К. П. Мищенко. Одно из этих уравнений является определением внешней контактной разности потенциалов или вольта-потенциала по терминологии Шоттки, применяемой также в работах Ланге,

$${}_1\psi - {}_2\psi = \frac{{}_2\mu_i - {}_1\mu_i}{z_i F} + {}_2\chi - {}_1\chi, \quad (4)$$

где индексы 1 и 2 показывают, что данные величины относятся к фазам 1 и 2, индекс i — ион в обобщенном смысле. Второе уравнение является определением внутреннего контактного потенциала или гальвани-потенциала по терминологии Шоттки:

$${}_1\varphi - {}_2\varphi = \frac{{}_2\mu_i - {}_1\mu_i}{z_i F}. \quad (5)$$

Известно, что отсутствие четкого различия между внешним и внутренним контактным потенциалом явилось источником многих ошибок в электрохимии и теории поверхностных явлений. Уравнения (4) и (5), выведенные Ланге и К. П. Мищенко [5] из данного ими определения величины ${}_1\eta_i$, получившей позднее название электрохимического потенциала, имеют поэтому большое значение. Вместе с тем вывод подобных уравнений на основе определений электрохимического потенциала, данных Гуггенгеймом, Бренстедом и другими авторами, и в том числе на основе приведенного выше определения (1), невозможен, так как в этих определениях не уточнен или неправильно объяснен смысл электрического слагаемого электрохимического потенциала, не показано, что оно само состоит из двух слагаемых, одним из которых является внешний электростатический потенциал.

Уже одного этого достаточно, чтобы отдать предпочтение определению электрохимического потенциала, которое предложено Ланге и К. П. Мищенко. Вторым существенным преимуществом этого определения является четко указанная связь электрохимического потенциала с фазой, в которой находятся рассматриваемые частицы. Известно, что внешний электростатический потенциал характеризует фазу, которая

является электрическим проводником, в целом, а не некоторую часть этой фазы. То же относится и к внутреннему электрическому потенциалу. Характеристикой частиц в фазе, а не в некоторой ее части, является и химический потенциал. Поэтому определение электрохимического потенциала, введенное Ланге и К. П. Мищенко в феноменологическую термодинамику, должно сохраняться и в статистической термодинамике при рассмотрении фаз, являющихся электрическими проводниками и находящихся в состоянии термодинамического равновесия.

Однако терминология, предлагаемая Ланге [3] и фактически неиспользуемая другими авторами, является неудачной. Нельзя согласиться с предложением Ланге называть величину

$$\varphi = \psi + \chi \quad (6)$$

внутренним электрическим потенциалом фазы. Нецелесообразно называть внутренним электрическим потенциалом величину, составной частью которой является внешний электрический потенциал. Более рационально называть величину φ полным электрическим потенциалом фазы, а внутренним электрическим потенциалом называть величину, которую Ланге обозначает буквой χ . Последняя величина представляет собою разность электрических потенциалов, существующую в поверхностной области фазы и связанную с наличием двойных электрических слоев и ориентированных дипольных молекул. Впервые существование этой разности потенциалов было показано Я. И. Френкелем [7], причем этим автором было введено для нее название внутренний электрический потенциал. Это название является рациональным, так как внутренний электрический потенциал определяет величину электрической работы, которую необходимо затратить для удаления единичного заряда в бесконечность из внутренней области фазы.

Нельзя считать удачными также некоторые обозначения, применяемые Шоттки и Ланге. Для внешнего электростатического потенциала в весьма большом числе физических и физико-химических работ принято обозначение V . Нецелесообразно вместо этого обозначения применять другие обозначения, не имеющие никаких преимуществ. Нецелесообразно также применяемое Ланге обозначение χ так как буквой χ в теории электронной эмиссии часто обозначают работу выхода электрона [8], что может явиться источником недоразумений. Величина χ в работах Ланге совпадает с электрическим потенциалом фазы ψ , введенным нами на основании общих термодинамических соображений в другой работе [9]. Целесообразно сохранить это обозначение для внутреннего электрического потенциала фазы. Более удобно также указывать индексы с одной стороны символов.

С другой стороны, поскольку работа процесса и изменение термодинамического потенциала при обратном процессе имеют одинаковые знаки, уравнение (2) не нуждается в уточнении в этом смысле. С учетом этих замечаний мы принимаем определение электрохимического потенциала, введенное Ланге и К. П. Мищенко, как наиболее точное из данных до сих пор определений. Таким образом электрохимический потенциал частицы i в фазе f

$$\eta_{if} = \mu_{if} + z_i F(V_f + \psi_f) = \mu_{if} + z_i F\varphi_f, \quad (7)$$

где μ_{if} — химический потенциал частицы i в фазе f , z_i — число элементарных зарядов (положительное или отрицательное) частицы i , V_f — внешний электростатический потенциал, ψ_f — внутренний электростатический потенциал, φ_f — полный электростатический потенциал фазы f .

Электрохимический потенциал электрона в металле и электродный потенциал

Электрохимический потенциал был введен для заряженных частиц, как обобщение химического потенциала, который представляет собою частную производную термодинамических потенциалов по числу частиц или числу молей нейтральных частиц j в фазе f :

$$\mu_{jf} = \frac{\partial \Phi}{\partial n_{jf}} = \frac{\partial H}{\partial n_{jf}} = \frac{\partial F}{\partial n_{jf}} = \frac{\partial U}{\partial n_{jf}}. \quad (8)^*$$

Для электрохимического потенциала считается правильным аналогичное уравнение

$$\eta_{if} = \frac{\partial \Phi}{\partial n_{if}} = \frac{\partial H}{\partial n_{if}} = \frac{\partial F}{\partial n_{if}} = \frac{\partial U}{\partial n_{if}}, \quad (9)$$

где n_{if} означает число молей заряженных частиц i в фазе f .

Из уравнения (9) ясно, что электрохимический потенциал представляет собою изменение термодинамических потенциалов при увеличении n_{if} на единицу. Поэтому работа, затрачиваемая для удаления частицы i из фазы f в бесконечность,

$$(\alpha_{if})_{\infty} = -\frac{1}{N} \frac{\partial \Phi}{\partial n_{if}} = -\frac{\eta_{if}}{N}, \quad (10)$$

где N —число Авогадро. На основании общего уравнения (10) работа удаления электрона из металла в бесконечность

$$(\alpha_{\omega m})_{\infty} = -\frac{1}{N} \frac{\partial \Phi}{\partial n_{\omega m}} = -\frac{\eta_{\omega m}}{N}. \quad (11)$$

В том случае, когда металл является электронейтральным, уравнение (11) можно переписать так:

$$\frac{\eta_{\omega m}}{N} = -\alpha_{\omega m}, \quad (12)$$

где $\alpha_{\omega m}$ —обычная работа выхода электрона из металла, под которой подразумевают работу, затрачиваемую для переноса электрона из внутренней области металла в точку индифферентного газа или вакуума, расположенную непосредственно вблизи поверхности металла. В этом случае величина электрохимического потенциала электрона в металле известна, ибо работы выхода электрона из металлов измерены экспериментальным путем. Уравнение (12) в различных формах приводится в ряде работ, в том числе в уже упоминавшейся работе Л. Н. Добрецова [8].

Если металл не является электронейтральным, а имеет внешний электростатический потенциал V_m , то

$$(\alpha_{\omega m})_{\infty} \neq \alpha_{\omega m},$$

ибо помимо работы переноса электрона из внутренней области металла на его поверхность, т. е. помимо работы выхода электрона из металла, в этом случае $(\alpha_{\omega m})_{\infty}$ состоит еще из работы, связанной с переносом электрона с поверхности металла в бесконечность

$$(\alpha_{\omega m})_{\infty} = \alpha_{\omega m} - V_m e, \quad (13)$$

* Для краткости мы не указываем в уравнениях (8) и (9), что все остальные переменные, определяющие величины Φ , H , F и U , остаются неизменными.

где ω — заряд электрона. На основании (11) и (13) электрохимический потенциал одного электрона в металле, имеющем внешний электростатический потенциал V_m :

$$\frac{\eta_{\omega m}}{N} = -\alpha_{\omega m} + V_m \omega. \quad (14)$$

Легко убедиться, что уравнение (14) вытекает также из общего определения электрохимического потенциала, введенного Ланге и К. П. Мищенко. Действительно, согласно (7) при $V_m = 0$

$$\frac{\eta_{\omega m}}{N} = \frac{\mu_{\omega m}}{N} + \psi_m \omega, \quad (15)$$

а в том случае, когда $V_m \neq 0$,

$$\frac{\eta_{\omega m}}{N} = \frac{\mu_{\omega m}}{N} + \psi_m \omega + V_m \omega. \quad (16)$$

Следовательно, наличие внешнего электростатического потенциала приводит к появлению добавочного слагаемого в уравнении, выражающем величину электрохимического потенциала электрона в металле, и притом такого же слагаемого, какое появляется при $V_m \neq 0$ в уравнениях (13) и (14), являющихся следствием уравнения (10). Необходимо отметить, что из других определений электрохимического потенциала, в том числе из приведенного выше определения, выражаемого уравнением (1), этот вывод не вытекает, т. е. возникает противоречие между уравнением (10), правильность которого неоспорима, и определением электрохимического потенциала.

Из уравнения (14) ясно, что при $V_m \neq 0$ электрохимический потенциал электрона в металле не является физико-химической постоянной, однозначно характеризующей данный металл, а зависит от внешнего электростатического потенциала металла, который можно произвольно изменять.

При контактном равновесии разность внешних электростатических потенциалов фаз (контактная разность потенциалов) представляет собою, как известно, вполне определенную величину, не зависящую от геометрических размеров фаз. Эта величина V_{1-2} связана с внешними электростатическими потенциалами фаз 1 и 2, находящихся в равновесии $(V_1)_r$ и $(V_2)_r$, уравнением

$$U_{1-2} = (V_1)_r - (V_2)_r. \quad (17)$$

Из электростатических соображений следует, что

$$(V_1)_r = \frac{q}{c_1} \quad (18)$$

и

$$(V_2)_r = -\frac{q}{c_2}, \quad (19)$$

где q — количество электричества, переходящее, например, в фазу 1 из фазы 2 при установлении контактного равновесия, c_1 и c_2 — электрические емкости фаз, указанных индексами.

На основании уравнений (17), (18) и (19) легко показать, что

$$(V_1)_r = \frac{V_{1-2}}{1 + \frac{c_1}{c_2}} \quad (20)$$

и

$$(V_2)_r = -\frac{V_{1-2}}{1 + \frac{c_2}{c_1}}, \quad (21)$$

откуда ясно, что величины внешних электростатических потенциалов фаз, находящихся в равновесии, зависят от всех факторов, определяющих электрическую емкость фаз, в том числе от их геометрических размеров. При учете этого из уравнения (14) следует, что электрохимический потенциал электрона в металлах, находящихся в контактном равновесии в отношении электронов, не представляет собою физико-химической постоянной, однозначно характеризующей один из металлов или данную пару металлов.

Металлическая фаза полуэлемента (электрод) также находится в контактном равновесии с другой фазой — с раствором или расплавом. Поэтому электрохимический потенциал электрона в металле зависит от внешнего электростатического потенциала металлической фазы, появляющегося при установлении контактного равновесия. Однако данный случай существенно отличается от контактного равновесия двух металлов. Во-первых, внешний электростатический потенциал металлической фазы полуэлемента определяется контактным равновесием в отношении ионов, а не электронов. Во-вторых, объем одной из фаз, а именно раствора (расплава), является бесконечно большим.

Если бы раствор имел конечный объем, то переход в него (при электродном процессе) ионов одного знака вызывал бы появление весьма большого внешнего электростатического потенциала. Такое протекание электродного процесса принципиально отличалось бы от электродных процессов, происходящих в гальванических элементах, при обратимой работе которых внешние электростатические потенциалы всех фаз изменяются незначительно — только в связи с изменением концентрации ионов в растворе. Вместе с тем величины э. д. с. гальванического элемента и отдельных электродных потенциалов не зависят от геометрических размеров фаз, поэтому при термодинамическом рассмотрении отдельных электродных потенциалов мы не только вынуждены, но и имеем право принять, что объем раствора (расплава) является бесконечно большим.

Из уравнения (20) следует, что, если металлическая фаза имеет конечный объем, а объем раствора, находящегося с ней в равновесии, бесконечно велик, то внешний электростатический потенциал металлической фазы

$$(V_m)_r = V_{ml}, \quad (22)$$

где V_{ml} — контактная разность потенциалов металл—раствор, т. е. в этом случае внешний электростатический потенциал металлической фазы равен контактной разности потенциалов металл — раствор.

На основании (14) и (22) электрохимический потенциал электрона в металлической фазе полуэлемента

$$\frac{(\eta_{\omega m})_e}{N} = -\alpha_{\omega m} + V_{ml}\omega. \quad (23)$$

Величины $\alpha_{\omega m}$ и V_{ml} являются физико-химическими постоянными, характеризующими металл и данную систему, поэтому согласно (23) электрохимический потенциал электрона в металлической фазе отдельного полуэлемента является физико-химической постоянной, однозначно характеризующей данный полуэлемент.

Сопоставим эту величину с электродным потенциалом, который также является физико-химической постоянной, характеризующей полуэлемент. Как уже упоминалось выше, недавно дано новое определение физического смысла электродного потенциала [1], согласно которому электродный потенциал представляет собою работу переноса электрона в бесконечность из металлической фазы полуэлемента, отнесенную к элементарному электрическому заряду

$$\varepsilon_a = \frac{(\alpha_{\omega m})_{\infty}}{-\omega}. \quad (24)$$

Из уравнений (13), (22), (23) и (24) следует, что

$$\varepsilon_a = - \frac{(\eta_{\omega m})_e}{F} = \frac{(\eta_{\omega m})_e}{N} \frac{1}{\omega}. \quad (25)$$

Таким образом, абсолютная величина электродного потенциала обратимого металлического электрода равна электрохимическому потенциалу электрона в металлической фазе данного полуэлемента, отнесенному к заряду электрона.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что наиболее точным является определение электрохимического потенциала, данное Ланге и К. П. Мищенко.

2. Показано, что электродный потенциал металлического электрода представляет собою электрохимический потенциал электрона в металлической фазе полуэлемента, отнесенный к заряду электрона.

Поступила
11.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 27, 296, 1953.
2. К. Херинг и М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, ИИЛ, 1950, Revs. of Mod. Phys., 21, 185, 1949.
3. E. Lange, Zs. Elektrochem., 56, 94, 1952.
4. E. A. Guggenheim, Journ. Phys. Chem., 33, 842, 1929.
5. E. Lange, К. П. Мищенко, Zs. phys. Chem., (A), 149, 1, 1930.
6. Э. Гуггенгейм, Современная термодинамика, Госхимиздат, 1941.
7. Я. И. Френкель, ЖРФ-ХО, 49 (физ. отд.), 100, 1918.
8. Л. Н. Добрецов, Электронная и ионная эмиссия, Гостехиздат, 1950.
9. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 25, 854, 1951.