

## К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

*Е. А. Каневский*

В опубликованных работах [1] нами показано, что электродный потенциал металлического электрода представляет собою не разность потенциалов металл—раствор, а электрохимический потенциал электрона в металлической фазе полуэлемента, отнесенный к заряду электрона. Кроме того, в [1] и в ранее опубликованных работах было уточнено определение электродного процесса, протекающего на металлическом электроде. Можно ли распространить эти выводы на окислительно-восстановительные электроды, газовые электроды и электроды второго рода? Рассмотрение этого вопроса является задачей настоящего сообщения.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА

Реакция, протекающая в любом гальваническом элементе, состоит, как известно, из трех процессов: два из них происходят на границе фаз металл — раствор, а третий заключается в переходе электронов из металлической фазы одного полуэлемента в металлическую фазу другого полуэлемента. Последний процесс в реальных гальванических элементах не разделен на части, относящиеся к электродам, т. е. реакция, происходящая в реальных гальванических элементах, не разделена на отдельные электродные процессы.

Вместе с тем в технической и теоретической электрохимии весьма большую роль играют представления об электродных процессах и очень широко используются электродные потенциалы, которые являются количественной характеристикой именно электродных процессов, а не процессов, протекающих на границе фаз металл — раствор [1]. Поэтому точное определение электродных процессов представляет значительный интерес.

Для того чтобы дать определение отдельных электродных процессов, необходимо разделить процесс перехода электрона из металлической фазы одного полуэлемента в металлическую фазу другого полуэлемента на такие части, каждая из которых относилась бы только к одному из полуэлементов. Такое разделение действительно может быть произведено, как показано нами в другой работе [2]. Ввиду важности этого вопроса целесообразно рассмотреть его более подробно и в доступной форме\*.

Переход электрона из металлической фазы 1 одного из полуэлементов в металлическую фазу 2 другого полуэлемента может быть необратимым, если мы, например, соединим металлы 1 и 2 коротким металлическим проводником. Однако при измерении э. д. с. и отдельных электродных потенциалов всегда создают условия, при которых этот процесс становится обратимым. Поэтому только этот случай представляет для нас интерес.

Из термодинамики известно, что величина максимальной работы обратимого процесса зависит только от начального и конечного состояния и

\* Это соответствует пожеланию, выраженному при обсуждении работы [2] и в письмах, полученных нами через редакцию Журнала физической химии. Более подробное рассмотрение вопроса целесообразно также в связи с замечаниями Б. В. Эршлера [3].

не зависит от пути, по которому идет процесс. Поэтому с термодинамической точки зрения не должна иметь значения химическая природа металлического проводника 3, соединяющего фазы 1 и 2, — этим проводником может быть любой металл. Хорошо известно, что величина э. д. с. действительно не зависит от состава этого проводника. Больше того, с термодинамической точки зрения мы имеем право заменить реальный процесс перехода электрона из металла 1 в металл 2 через металлический проводник любым другим процессом при условии, что этот процесс будет обратимым и что в начальном состоянии электрон находится в металле 1, а в конечном — в металле 2.

Попробуем разделить процесс перехода электрона из металла 1 в металл 2 через металлический проводник 3 на такие части, которые соответствовали бы отдельным электродным процессам. Можно, конечно, найти такую область или точку металла 3, в которой электрическое поле и химический потенциал электрона, т. е. его электрохимический потенциал, не были бы изменены ни под влиянием металла 1, ни под влиянием металла 2, а имели бы такую же величину, как в изолированном металле 3, и разделить процесс перехода электрона из металла 1 в металл 2:

$$\omega(1) \rightleftharpoons \omega(2)_0, \quad (1)$$

на части, соответствующие переходу электрона из 1 в такую область (точку) металла 3 и из нее в металл 2. Однако при этом каждая из частей, на которые мы разделим процесс (1), окажется связанной с металлом 3, ибо в любом металле электрохимический потенциал электрона представляет собою определенную конечную величину, различную для разных металлов. Очевидно, такое разделение процесса (1) на части, соответствующие электродным процессам, нельзя считать удовлетворительным, так как оно или свяжет все электродные процессы с определенным металлом 3, для чего нет оснований, или не позволит сравнивать электродные процессы между собою, если металл 3 — различный для разных электродных процессов.

Так как состояние электрона в металлах 1 и 2 полностью характеризуется электрохимическим потенциалом, то представляется естественным разделить процесс (1) на такие части, которые соответствовали бы переходу электрона из металла 1 в область или точку, в которой его электрохимический потенциал равен нулю, а оттуда в металл 2. Известно, что электрохимический потенциал электрона равен нулю в вакууме или в индифферентном газе в области, достаточно удаленной от тел, которые в них находятся. Поэтому необходимо установить, можно ли обратимо провести процесс (1) путем переноса электрона через индифферентный газ или вакуум.

Возможность обратимого переноса (выхода) электрона из металла в область вакуума вблизи его поверхности доказана обширным экспериментальным материалом термоэлектронной и фотоэлектронной эмиссии. Экспериментальным путем доказано также, что работа выхода электрона в гелий, аргон и азот, т. е. в индифферентные газы, такая же, как работа выхода в вакуум [4]. Однако переход электрона из металла 1 в металл 2 нельзя отождествить с суммой фотоэлектрического или термоэлектрического выхода электрона из металла 1 и противоположного процесса на металле 2. К этим процессам необходимо еще добавить перенос электрона в вакууме или индифферентном газе с поверхности металла 1 к поверхности металла 2.

Процесс перемещения электрона в пределах одной фазы может быть, конечно, и необратимым, например, если он протекает самопроизвольно и с конечной скоростью. Но этот процесс путем наложения электростатического поля может быть проведен обратимо, подобно процессу перехода электрона в металлическом проводнике, соединяющем металлы 1 и 2 при измерении э. д. с. компенсационным методом. Следовательно, обрати-

мый перенос электрона из металла 1 в металл 2 через вакуум или индифферентный газ осуществим.

Известно, что величины э. д. с. и электродных потенциалов зависят от внешнего давления. Эта зависимость в большинстве случаев не имеет практического значения, однако при общем рассмотрении процессов, происходящих в гальванических элементах, и электродных процессов мы не можем пренебречь ею и должны принять, что гальванический элемент находится не в вакууме, а в индифферентном газе.

Переход электрона из металла 1 в металл 2 через индифферентный газ можно провести, в частности, и так, чтобы электрон, обратимо перенесенный из металла в 1 в область индифферентного газа вблизи его поверхности, затем при помощи обратимого процесса был перенесен в такую область индифферентного газа, в которой электрохимический потенциал электрона равен нулю, и из этой области обратимо перенесен в металл 2.

Таким образом мы заменим обратимый процесс перехода электрона из металла 1 в металл 2, т. е. процесс (1), суммой двух обратимых процессов:

$$\omega(1) \rightleftharpoons \omega(\text{иг})_0, \quad (2)$$

и

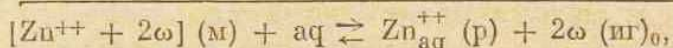
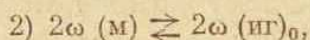
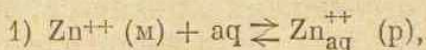
$$\omega(\text{иг})_0 \rightleftharpoons \omega(2), \quad (3)$$

где  $(\text{иг})_0$  — показывает, что электрон переходит в область индифферентного газа, в которой электрохимический потенциал электрона равен нулю.

Работа процесса (2) равна сумме работы выхода электрона из металла 1 и работы переноса электрона от поверхности металла в область индифферентного газа с нулевым электрохимическим потенциалом. Первое слагаемое связано только с металлом 1, второе — с величиной электростатического потенциала у поверхности металла 1, т. е. также не имеет отношения к металлу 2 и полуэлементу, составной частью которого он является. С другой стороны, работа процесса (3) связана только с металлом 2 и полуэлементом, составной частью которого он является. Итак, мы разделили единый в гальваническом элементе процесс (1) на две части (2) и (3), каждая из которых относится только к одному из электродов.

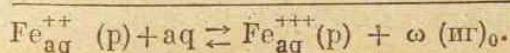
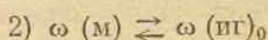
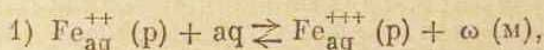
Помимо процессов (2) и (3) в гальваническом элементе происходят, как мы знаем, равновесные процессы на границе фаз металл—раствор. Соответствующие процессы в сочетании с процессами (2) и (3) и образуют электродные процессы, протекающие в элементе в противоположных направлениях. Рассмотрим типичные примеры электродных процессов.

Типичный пример электродного процесса на обратимом металлическом электроде:

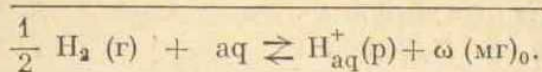
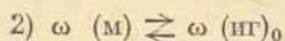
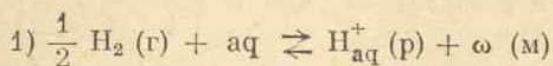


где (м) означает металлическую фазу, (р) — раствор, индекс аq показывает, что ион гидратирован.

Типичный пример окислительно-восстановительного электродного процесса:

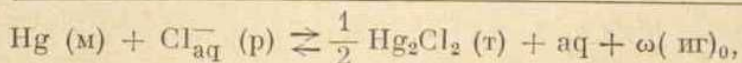
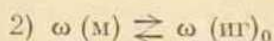
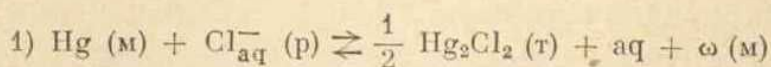


Типичный пример электродного процесса на газовом электроде:



где (г) означает газовую фазу полуэлемента.

Типичный пример электродного процесса на электроде второго рода



где (т) означает твердую фазу полуэлемента.

Таким образом, элементарный электродный процесс на любом обратимом электроде состоит из двух процессов: 1) равновесного процесса на границе фаз металл — раствор; 2) обратимого перехода одного или нескольких электронов из металлической фазы полуэлемента в область индифферентного газа, в которой электрохимический потенциал электрона равен нулю\*.

### ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРОНА В МЕТАЛЛЕ

В течение десятилетий электродный потенциал отождествляли с разностью потенциалов металл — раствор. Однако такое понимание смысла электродного потенциала оказалось не совместимым с экспериментальными фактами, в частности с величинами электродных потенциалов в точках нулевого заряда, полученными А. Н. Фрумкиным и его школой [7]. Неправильность отождествления электродного потенциала и разности потенциалов металл — раствор стала ясной также вследствие неудачи многочисленных попыток термодинамического вычисления абсолютных величин электродных потенциалов. Бесплодность этих попыток, как показано нами [4, 8], была обусловлена именно отождествлением электродного потенциала с разностью потенциала металл — раствор и ошибочным отождествлением электродного процесса с равновесным процессом на границе фаз металл — раствор.

На основе уточнения определения процесса, происходящего на обратимом металлическом электроде, не только стало возможным вычисление абсолютной величины электродного потенциала [6, 9], но было также развито новое представление о том, что электродный потенциал характеризует электроны в металлической фазе полуэлемента (электроде). Поэтому можно ожидать, что рассмотренное в предыдущем разделе уточненное определение электродного процесса на различных обратимых

\* По мнению Герни [5], окислительно-восстановительные процессы и другие электрохимические процессы можно рассматривать, как изменение валентности иона в растворе. Это представление об электродных процессах чрезмерно преувеличивает физическую сторону электрохимических явлений, оставляя для химических изменений при электродных процессах второстепенную роль налагающегося, вторичного явления. Вместе с тем следует отметить, что по мнению Герни в результате окислительно-восстановительной реакции электрон удаляется из иона, находящегося в растворе, в вакуум. В этом отношении работы Герни, Е. Н. Гапона [6] и автора являются работами одного направления — отрицающего правильность представления Нернста о тождестве электродного процесса и равновесного процесса на границе фаз металл — раствор.

электродах позволит дать новое, правильное решение вопроса о природе электродного потенциала не только металлического, но и других обратимых электродов.

Согласно определению электродного процесса на обратимых электродах, которое дано в предыдущем разделе, вся работа отдельного электродного процесса совершается именно во второй его части — при обратимом переходе электрона из металла в область индифферентного газа, достаточно удаленную от тел, находящихся в нем, ибо работа первой части равновесного процесса на границе фаз металл—раствор равна нулю. Следовательно, не только в случае обратимых металлических электродов, но и для всех других электродов, если процесс на границе фаз металл—раствор является равновесным, максимальная молярная работа электродного процесса

$$A_e = Nz(\alpha_{\omega m})_{\infty} = -z(\eta_{\omega m})_e, \quad (4)$$

где  $N$  — число Авогадро,  $(\alpha_{\omega m})_{\infty}$  — работа переноса электрона из металла в бесконечность,  $(\eta_{\omega m})_e$  — электрохимический потенциал электрона в металлической фазе (электроде),  $z$  — число электронов, выходящих из металла при элементарном электродном процессе.

Кроме этого положения при рассмотрении вопроса о природе электродного потенциала металлического электрода [1] мы опирались еще на второе положение, заключающееся в том, что электродный потенциал является мерой способности электродного процесса производить работу:

$$\varepsilon_t = \frac{A_e}{zF} = -\frac{\Delta\Phi_e}{zF}, \quad (5)$$

где  $\varepsilon_t$  — термодинамический (абсолютный) электродный потенциал,  $\Delta\Phi_e$  — свободная энергия электродного процесса\*.

Уравнение (5) представляет собою вывод из следующих исходных положений [1]: 1) процесс, происходящий в гальваническом элементе, равен сумме электродных процессов, поэтому максимальная работа гальванического элемента

$$A_E = A_{e1} + A_{e2}, \quad (6)$$

где  $A_{e1}$  и  $A_{e2}$  — максимальные работы электродных процессов; 2) э. д. с. гальванического элемента  $E$  является мерой способности процесса, протекающего в нем, производить работу

$$E = \frac{A_E}{zF}, \quad (7)$$

3) э. д. с. гальванического элемента равна алгебраической сумме электродных потенциалов

$$E = \varepsilon_{t1} + \varepsilon_{t2}, \quad (8)$$

где  $\varepsilon_{t1}$  и  $\varepsilon_{t2}$  — термодинамические (абсолютные) электродные потенциалы.

Положения, выражаемые уравнениями (6), (7) и (8), справедливы, конечно, не только для обратимых металлических электродов, но и для всех других обратимых электродов, поэтому уравнение (5), являющееся выражением термодинамического смысла электродного потенциала, справедливо для всех обратимых электродов.

\* По другой терминологии — изменение изобарного потенциала при электродном процессе.

Из уравнений (4) и (5) следует, что

$$\varepsilon_t = \frac{(\eta_{\omega m})_{\infty}}{(-F)} = \frac{(\eta_{\omega m})_e}{N} \frac{1}{\omega}, \quad (9)$$

т. е. что электродный потенциал любого обратимого электрода характеризует электроны в металлической фазе полуэлемента и представляет собою работу переноса электрона из этой фазы в бесконечность, отнесенную к элементарному заряду. Так как эта работа равна электрохимическому потенциалу электрона в металле, взятому с обратным знаком, то второй, эквивалентной формулировкой смысла электродного потенциала является определение его, приведенное в введении для обратимого металлического электрода: электродный потенциал любого обратимого электрода представляет собой электрохимический потенциал электрона в металлической фазе полуэлемента, отнесенный к заряду электрона.

Величина  $(\eta_{\omega m})_e$  характеризует моль электронов, а  $\omega$  — заряд одного электрона, поэтому целесообразно переписать уравнение (9) так:

$$\varepsilon_t = \frac{\bar{\mu}_{\omega e}}{\omega}, \quad (10)$$

где  $\bar{\mu}_{\omega e}$  — электрохимический потенциал одного электрона в металлической фазе полуэлемента (электроде).

Уравнения (5) и (10) выражают различные особенности обратимых электродных потенциалов. При рассмотрении природы электродного потенциала металлического электрода [1] мы указывали, что уравнение (5) выражает термодинамический смысл электродного потенциала, а уравнение (9) — его физический смысл. Теперь, когда мы выяснили, что уравнения (5) и (10) справедливы для всех обратимых электродов, можно в еще более ясной форме показать различие и взаимосвязь особенностей электродного потенциала, выражаемых этими уравнениями.

Известно, например, что окислительно-восстановительные процессы могут протекать без участия металлической фазы. С другой стороны, количественной характеристикой окислительно-восстановительных процессов являются, как известно, окислительно-восстановительные потенциалы, которые измеряются обычным электрохимическим путем — при помощи гальванического элемента, на одном из электродов которого происходит окислительно-восстановительный процесс, но уже в виде электродного процесса.

Уравнение (5) выражает ту особенность обратимых электродных потенциалов, в частности окислительно-восстановительных потенциалов, что все они являются мерой свободной энергии электродного процесса, независимо от механизма протекания этого процесса, являются термодинамическими величинами, характеризующими электродную реакцию, так же как ее характеризует, например, теплота реакции. Именно поэтому окислительно-восстановительные электродные потенциалы, измеренные в специальных условиях — в гальваническом элементе и при помощи электрода сравнения, могут быть использованы для количественной характеристики окислительно-восстановительных процессов, протекающих вне гальванического элемента и без участия металлической фазы (электрода).

С другой стороны, уравнение (10) показывает, что термодинамические (абсолютные) электродные потенциалы, однозначно характеризующие электродные процессы, действительно являются в известном смысле потенциалами электродов. Например, потенциал любой окислительно-восстановительной системы при проведении соответствующего процесса с участием индифферентного металла получает следующее конкретное выражение: электрохимический потенциал электрона в этом металле (электроде) становится рав-

ным свободной энергии окислительно-восстановительного процесса, протекающего с его участием в качестве передатчика электронов. То же самое имеет место согласно уравнению (10) и при любом другом обратимом электродном процессе — при всем разнообразии роли металлической фазы в этих процессах и глубоком различии ряда других их особенностей.

Уравнение (10) показывает, таким образом, что любой обратимый электродный потенциал характеризует электроны в металлической фазе полужлемента (электроре), и именно это мы имеем в виду, когда говорим, что уравнение (10) является определением физического смысла обратимого электродного потенциала.

### ВЫВОДЫ

1. Показано, что электродный процесс на любом обратимом электроре состоит из двух процессов: 1) равновесного процесса на границе фаз металл — раствор; 2) обратимого перехода электрона из металла (электроре) к нулевому уровню электрохимического потенциала в индифферентном газе.

2. Показано, что все обратимые электродные потенциалы имеют один и тот же термодинамический и физический смысл. Все они являются мерой способности электродного процесса производить работу и все характеризуют электроны в металлах (электрорах), а именно, представляют собою электрохимический потенциал электрона в металле (электроре), отнесенный к заряду электрона.

Поступила  
5.X.1953

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 27, 296, 1953; 28, 1228, 1954.
2. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 25, 854, 1951.
3. Б. В. Эршлер, Успехи химии, 21, 237, 1952.
4. А. Юз и Л. Дюбридж. Фотоэлектрические явления, ОНТИ, 1936.
5. Р. Герни, Ионы в растворе, ГОНТИ, 1938.
6. Е. Н. Гапон, Журн. физ. химии, 20, 1025, 1209, 1946; ДАН, 56, 707, 1947.
7. А. Н. Фрумкин и А. Городецкая, Zs. phys. Chem., 136, 215, 451, 1928; А. Н. Фрумкин и Ф. Сервис, Журн. физ. химии, 1, 52, 1930.
8. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 22, 1397, 1948.
9. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 26, 633, 1952.