

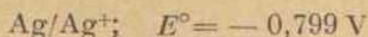
К ВОПРОСУ О ЗНАКЕ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ

Б. Н. Кабанов и М. И. Темкин

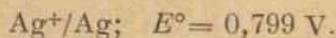
Как в советской, так и в зарубежной физико-химической литературе до сих пор нет единства в вопросе о знаке электродных потенциалов. Желательность унификации обозначений потенциалов признается всеми. Однако до сих пор не имеется предложений, которые были бы вполне приемлемы.

Комиссия Конгресса по чистой и прикладной химии (Стокгольм, 1953 г.) приняла решение по этому вопросу [1], сводящееся по существу к рекомендации системы обозначений, принятой в учебнике Дола [2].

Система записи, применяемая Долом, полностью совпадает с системой Льюиса и Рендала [3]. Различие лишь в наименованиях. Согласно Льюису и Рендалу можно писать, например,



или, с равным правом,



Льюис и Рендал обычно используют первую запись, Дол применяет вполне ей эквивалентную вторую.

Система обозначений Льюиса и Рендала страдает тем недостатком, что величина, называемая ими потенциалом электрода, является в действительности потенциалом раствора по отношению к электроду. В результате получается, например, что потенциал серебра в растворе его соли тем более отрицателен, чем больше концентрация положительных ионов серебра в растворе. Дол называет (в отличие от Льюиса) потенциалом электрода величину E , отвечающую записи границы в последовательности раствор — электрод. Естественно называть потенциал границы электрод — раствор потенциалом электрода (по отношению к раствору), а потенциал границы раствор — электрод — потенциалом раствора (по отношению к электроду), так что словоупотребление Дола приводит к путанице.

Мы полагаем, что полная ясность в обозначениях может быть достигнута, если применять терминологию, близкую к используемой в курсе И. Е. Тамма [4], именно: наряду с электродвижущей силой цепи как целого нужно ввести в рассмотрение электродвижущие силы отдельных границ фаз.

Мак-Дугал [5] подчеркнул целесообразность различения электродвижущей силы границы фаз и скачка потенциала на этой границе. Его изложение, однако, ошибочно, так как предполагает, что возникновение скачка потенциала на границе фаз обусловлено только накоплением свободных зарядов у границы, так что нуль заряда поверхности совпадает с нулевым скачком потенциала, как это принимал Нернст в своей «осмотической» теории электродвижущих сил. Как известно, несостоятельность теории Нернста давно показана А. Н. Фрумкиным.

Мы рассмотрим вкратце этот вопрос в соответствии с современными представлениями о механизме возникновения скачков потенциала на границах фаз.

В стационарном электрическом поле каждой точке пространства может быть приписано определенное значение электрического потенциала φ , так что при переносе воображаемого бесконечно малого заряда de (положительного) из точки 1 с потенциалом φ_1 в точку 2 с потенциалом φ_2 мы получаем, независимо от пути перехода, работу

$$dw = (\varphi_1 - \varphi_2) de. \quad (1)$$

Это равенство является определением понятия разности электрических потенциалов.

На границе фаз действуют различные химические и физические силы, приводящие к образованию двойных электрических слоев. Двойной электрический слой эквивалентен двум поверхностям, примыкающим к поверхности раздела и содержащим заряды противоположного знака в равном числе. Толщина его весьма мала по сравнению с протяженностью фаз. Заряды двойного слоя могут не быть свободными, например, в образовании двойного слоя могут участвовать ориентированные дипольные молекулы; тогда соответствующие (положительные и отрицательные) заряды двойного слоя будут неотделимы друг от друга. В случае границы двух проводников, в образовании двойного слоя, вообще говоря, участвуют и свободные заряды — ионы в раство-

ре, электроны в металле, которые могут быть подведены к границе фаз или удалены от нее при пропускании тока*. Когда заряд de , переходя из одной фазы в другую, пересекает двойной слой, он на весьма коротком пути подвергается действию интенсивного электрического поля и может произвести определенную работу. Таким образом, наличие двойного слоя приводит к скачкообразному изменению потенциала на границе фаз. Скачок потенциала границы А/В, φ_{AB} , есть разность потенциала какой-либо точки фазы А вблизи поверхности раздела, φ_A , и потенциала точки фазы В вблизи той же поверхности:

$$\varphi_{AB} = \varphi_A - \varphi_B.$$

Эту же величину можно называть потенциалом фазы А по отношению к фазе В. Очевидно, что если мы запишем границу так: В/А, то соответствующий скачок потенциала будет иметь обратный знак:

$$\varphi_{BA} = -\varphi_{AB}. \quad (3)$$

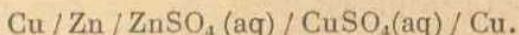
Совокупность сил, приводящих к образованию двойного слоя на границе фаз, назовем электродвижущей силой (э. д. с.) границы фаз; э. д. с. будем считать направленной в ту сторону, в которую она стремится сдвинуть положительное электричество: э. д. с. границы А/В, которую мы обозначим E_{AB} , положительна, если она стремится создать положительную поверхность двойного слоя, обращенную к В, и отрицательную, обращенную к А. Это условие легко запомнить — положительная э. д. с. заставляет положительное электричество смещаться в положительном направлении, т. е. слева направо (мы определяем положительное направление так, как это принято в аналитической геометрии).

Соотношение между э. д. с. границы фаз и скачком потенциала на этой границе определяется тем, что э. д. с. после полного сформирования двойного слоя уравновешивается противоположно направленными электрическими силами, создаваемыми двойным слоем. Скачок потенциала, устанавливающийся на границе, нейтрализует действие э. д. с. и прекращает дальнейшее развитие двойного слоя.

Будем измерять э. д. с. в тех же единицах, что и разности потенциалов, например, в вольтах. Тогда, на основании изложенного, при равновесии на границе фаз э. д. с. и скачок потенциала равны по абсолютной величине и противоположны по знаку:

$$E_{AB} = -\varphi_{AB}. \quad (4)$$

Методов измерения отдельных скачков потенциала на границе фаз не существует. Доступны измерению только разности потенциалов различных точек в одной и той же среде. При измерении э. д. с. гальванического элемента фактически измеряется, как отмечал уже Гиббс, разность потенциалов двух кусков одинакового металла, присоединенных к электродам**. Например, при измерении э. д. с. элемента Даниеля измеряется разность потенциалов медного электрода и медного провода, присоединенного к цинковому электроду. Чтобы это отметить, запишем элемент Даниеля следующим образом:



Электродвижущая сила гальванической цепи есть сумма э. д. с. отдельных границ фаз, имеющих в этой цепи. Например для элемента Даниеля его э. д. с., E , дается уравнением

$$E = E_{\text{Cu, Zn}} + E_{\text{Zn, ZnSO}_4(\text{aq})} + E_{\text{ZnSO}_4(\text{aq}), \text{CuSO}_4(\text{aq})} + E_{\text{CuSO}_4(\text{aq}), \text{Cu}}.$$

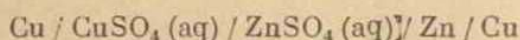
Условие для определения знака э. д. с. цепи отвечает приведенному выше условию для отдельных границ: э. д. с. цепи выражает суммарный эффект химических сил, застав-

* Так как ионный двойной слой имеет наибольшее значение для электрохимии, электрохимии иногда называют его для краткости просто двойным слоем. Свободные заряды фаз у поверхности раздела называются просто зарядами поверхности. Надо ясно понимать при этом, что в отсутствие свободного заряда на поверхности металла, погруженного в раствор (т. е. в отсутствие ионного двойного слоя), на границе все же имеется двойной слой, образованный электронами металла, смещенными относительно решетки положительных ионов, дипольными молекулами воды, ориентированными на поверхности и т. д.

** Контактная разность потенциалов в вакууме (вольта-потенциал) — это разность потенциалов точки в вакууме у поверхности одного металла и точки в вакууме у поверхности другого металла, находящегося в контакте с первым. Таким образом, при измерении контактных разностей потенциалов также измеряется разность потенциалов точек в одной и той же среде.

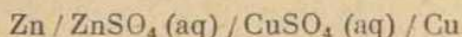
Контактную разность потенциалов металлов следует отличать от недоступного непосредственному измерению скачка потенциала на границе металлов.

ляющих положительное электричество двигаться в положительном направлении, т. е. слева направо. Таким образом, э. д. с. положительна, если при замыкании элемента ток идет в нем самопроизвольно слева направо. Если э. д. с. элемента положительна (как у написанного выше элемента Даниеля), то очевидно, что под действием э. д. с. правый электрод примет положительный потенциал по отношению к левому. Итак, при положительной э. д. с. правый полюс элемента положителен, левый отрицателен. Можно записать элемент Даниеля и так:



В этом случае его э. д. с. будет отрицательна.

В цепи, составленной только из металлов, начинающейся и кончающейся одним и тем же металлом, например, в цепи $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Pt}/\text{Cu}$, э. д. с. отдельных границ всегда компенсируется и э. д. с. цепи равна нулю (при условии, что вся цепь находится при одинаковой температуре). Это положение является следствием принципов термодинамики. Поэтому можно условно не принимать во внимание э. д. с. на границах металлов, включая их в э. д. с. границ металл — раствор. Так обычно и поступают, в соответствии с чем записывают элемент Даниеля следующим образом:



и для его э. д. с. пишут, опуская слагаемое $E_{\text{Cu,Zn}}$

$$E = E_{\text{Zn, ZnSO}_4(\text{aq})} + E_{\text{ZnSO}_4(\text{aq}), \text{CuSO}_4(\text{aq})} + E_{\text{CuSO}_4(\text{aq}), \text{Cu}}$$

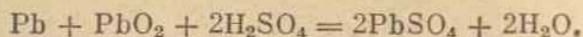
Если гальванический элемент функционирует обратимо, его э. д. с. может быть вычислена на основе термодинамики. Для этого надо знать уравнение химической реакции, происходящей в элементе при прохождении тока.

Реакция записывается в соответствии с направлением тока в элементе слева направо.

Например, в свинцовом аккумуляторе



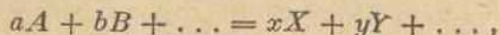
при прохождении тока протекает реакция



Число фарадеев электричества, проходящих через элемент, когда вещества вступают в реакцию в мольных количествах, отвечающих уравнению, обозначим через n . В нашем примере, когда реагирует 1 грамм-атом Pb , 1 моль PbO_2 и т. д., через цепь проходит количество электричества, равное $2F$, т. е. $n = 2$. Если реакция сопровождается изменением свободной энергии ΔG (функцию $G = U - TS + pV$ называют также изобразительным потенциалом), то

$$\Delta G = -nFE. \quad (5)$$

Самопроизвольная реакция характеризуется убылью свободной энергии. Таким образом, если реакция в элементе может протекать самопроизвольно, то ΔG отрицательно и E положительна. В общем случае, если в элементе протекает реакция



то ΔG зависит от активностей исходных веществ (A), (B) и т. д. и продуктов реакции (X), (Y) и т. д. следующим образом:

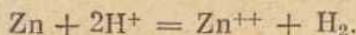
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(X)^x (Y)^y \dots}{(A)^a (B)^b \dots},$$

поэтому уравнение (5) дает

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(X)^x (Y)^y \dots}{(A)^a (B)^b \dots}, \quad (6)$$

где E° — нормальная э. д. с. данного элемента.

Потенциалы электродов всегда измеряются против какого-либо электрода сравнения. В качестве исходного электрода сравнения в водных растворах в настоящее время принят нормальный водородный электрод, т. е. водородный электрод при активности газообразного водорода, равной единице (при летучести, равной 1 атм), и активности ионов водорода, равной единице; э. д. с. электрода есть э. д. с. элемента, составленного из данного электрода (слева) и нормального водородного электрода (справа). Например, цепи, служащей для определения э. д. с. цинкового электрода, отвечает реакция



На основании уравнения (6)

$$\text{Zn} / \text{Zn}^{++}; E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln (\text{Zn}^{++}).$$

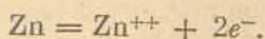
(H⁺), (H₂) и (Zn) не входят в уравнение, так как они равны единице. Здесь E° — нормальная э. д. с. цинкового электрода.

На основании уравнения (4).

$$\text{Zn} / \text{Zn}^{++}; \varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{2F} \ln (\text{Zn}^{++});$$

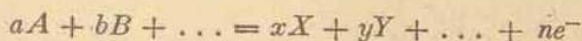
здесь φ означает потенциал цинкового электрода, измеренный по отношению к нормальному водородному электроду, φ° — нормальный потенциал цинкового электрода.

Поскольку при любом определении электродного потенциала по нормальному водородному электроду (H₂) = 1 и (H⁺) = 1, можно не включать (H₂) и (H⁺) в уравнение реакции, характеризующее электрод, и, например, для цинкового электрода Zn/Zn⁺⁺ писать электродную реакцию следующим образом:



Так обычно и поступают.

Общее правило для записи зависимости э. д. с. электрода от активностей участников электродной реакции дается уравнением (6), причем для случая э. д. с. электрода n есть число электронов в уравнении электродной реакции



Соответствующее уравнение для равновесного электродного потенциала имеет следующий вид:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(X)^x (Y)^y \dots}{(A)^a (B)^b \dots} \quad (7)$$

Подведем итоги. Мы принимаем естественное условие, что э. д. с. гальванического элемента положительна, если протекающая в нем химическая реакция самопроизвольна. Э. д. с. цепи далее рассматривается как сумма э. д. с. отдельных границ фаз. Потенциал электрода φ принимается равным по величине и противоположным по знаку э. д. с. этого электрода E (т. е. э. д. с. границы электрод — раствор). Таким образом, величину, называемую Льюисом и Рендалем (по нашему мнению, неудачно) потенциалом электрода, мы называем э. д. с. электрода. Потенциалом же электрода, в соответствии с физическим определением потенциала и в согласии с распространенной у советских электрохимиков номенклатурой, мы называем величину противоположного знака.

Поступила
27.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Latimer, Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 1200, 1954.
2. М. Дол, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, ОНТИ, 1937, стр. 223.
3. Г. Н. Льюис и М. Рендал. Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936.
4. И. Е. Тамм, Основы теории электричества, ОГИЗ, стр. 196, 1946.
5. F. H. Mac Dugall, Physical Chemistry, New York, 1936.