О СВЯЗИ МЕЖДУ ПОТЕНЦИАЛОМ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ МЕТАЛЛОВ

В. М. Новаковский, Е. А. Укше и А. Н. Левин

Работами А. Н. Фрумкина и его сотрудников [1], а также других исследователей [2] показано, что для правильного понимания кинетики и механизма электродных реакций необходимо, наряду с равновесным и стационарным потенциалом, учитывать также знак и величину отклонений этих потенциалов от точки нулевого заряда электрода.

Разность между нормальным потенциалом φ^* и потенциалом нулевого заряда φ^0 является существенной характеристикой металлического электрода [1] и возможность ее вычисления представляет безусловный интерес для теоретической электрохимии. Некоторым достижением в этом направлении являются две работы Р. М. Васенина [3].

В первой из них автор выводит полуэмпирическое уравнение, связывающее потенциалы нулевых зарядов с работами выхода электронов. Во второй он пытается обосновать названное уравнение теоретически. Однако при этом Р. М. Васенин повторяет ошибку Латимера, Питцера и Сланского [4] и совершенно необоснованно принимает, что свободная энергия перехода ионов металла из решетки в раствор определяет не контактный скачок потенциала металл — раствор, как это имеет место в действительности [5], а потенциал ионного двойного слоя. Кроме того, вычисляя, как он считает, разность $(\varphi^* - \varphi^0)$, Р. М. Васенин не останавливается на самостоятельном значении этого параметра и использует полученные результаты лишь для малоубедительного подтверждения точности выведенного ранее уравнения *, а также для неубедительной оценки [2] положения абсолютного нуля потенциалов.

Несмотря на указанные недостатки, цитированные работы Р. М. Васенина бесспорно заслуживают внимания.

В настоящем сообщении делается попытка показать, что теоретическое уравнение, идентичное уравнению Р. М. Васенина и позволяющее рассчитать значение разности $(\varphi^* - \varphi^0)$, может быть выведено достаточно строго, исходя из представлений о природе э. д. с. гальванического элемента, развитых А. Н. Фрумкиным.

Рассмотрим простейший элемент, состоящий из двух металлов 1 и 2, которые погружены в раствор l, содержащий ионы обоих металов:

$$M_1 \mid \text{раствор } l \mid M_2,$$

э. д. с. такого элемента определяется равенством:

$$_1E_2 = {}_1V_l + {}_2V_1 - {}_2V_l, \qquad (1)$$

где $_1V_l$, $_2V_l$ — контактные разности потенциалов электрод—раствор; $_2V_1$ — контактная разность потенциалов между двумя металлами.

Если измерить э. д. с. между незаряженным i-м электродом и таким же электродом, находящимся в нормальных условиях, то, очевидно,

$$_iE_0 = \varphi^* - \varphi^0 = {}_iV_l^* - {}_iV_l^0, \qquad (2)$$

где значок* отвечает нормальному потенциалу, а ^{0} — нулевой точке.

Как показал А. Н. Фрумкин [5, 2], контактный скачок потенциала металл—раствор в нулевой точке $(_iV_l^0)$ нельзя считать априори равным

* Подтверждения неубедительны потому, что рассчитанные по двум уравнениям значения φ^0 сравниваются не с опытными данными, а между собой. Разброс точек при этом весьма велик.

нулю, так как вследствие различной ориентации дипольных молекул растворителя на границах с металлом и с газом внутренний скачок потенциала на границе металл—раствор может отличаться от суммы внутренних скачков потенциала на границах металл—газ и газ—раствор. Подтверждением этого служат опыты [6, 4], на основании которых А. Н. Фрумкин оценил контактный скачок потенциала между ртутным электродом, лишенным заряда, и раствором NaCl в 0,33V.

Вместе с тем, по А. Н. Фрумкину и Б. В. Эршлеру [2], величина этого скачка для разных электродов в первом приближении может считаться постоянной, т. е.

$$_iV_l^0 \approx \text{const}. \tag{3}$$

Что же касается контактного скачка потенциала $_iV_l^*$ для электрода в нормальном растворе, то он определяется свободной энергией перехода ионов из металлической решетки в нормальный раствор его ионов, иначе говоря, разностью «работ выхода» иона из металлической решетки ($U_м$) и из раствора (U_l) [6].

$$_iV_l^* = \frac{U_м - U_l}{z}. \tag{4}$$

Пренебрегая взаимодействием металлического иона в растворе с анионами, можно принять, что U_l определяется реальной энергией гидратации, которая, в свою очередь, равна [7] сумме химической энергии гидратации ΔF_h и электрической работы прохождения иона через межфазную границу газ—раствор $z\xi$

$$U_l = \Delta F_h + z\,\xi, \tag{5}$$

где ξ — скачок потенциала на границе газ—раствор.

Значения $U_м$ можно определить из простейшего термодинамического цикла [2, 6]

$$U_м = \Delta F_\sigma + \Delta F_i - z\psi, \tag{6}$$

где ΔF_σ — стандартная свободная энергия сублимации металла; ΔF_i — стандартная свободная энергия ионизации металла; ψ — работа выхода электрона, z — заряд иона металла.

Из (3), (4), (5), (6) следует, что

$$\varphi^* - \varphi^0 = \frac{\Delta F_\sigma + \Delta F_i - \Delta F_h}{z} - \xi - \psi - \text{const}. \tag{7}$$

Таким образом, разность $(\varphi^* - \varphi^0)$ меняется линейно с величиной $(U_м - U_l)$, причем угловой коэффициент прямой равен единице.

К сожалению, проверка уравнения (7) представляет известные трудности в связи с тем, что для большинства металлов неизвестны численные значения свободной энергии процессов ионизации и сублимации, а также ξ-потенциала. Неизвестно и значение константы в уравнении (7).

Поэтому мы для расчетов пользовались следующим уравнением:

$$\varphi^* - \varphi^0 = \frac{\Delta H_\sigma + \Delta H_i - \Delta H_h - T\Delta S}{z} - \psi - \text{const}_1, \tag{8}$$

где ΔS — разность энтропий иона в кристаллической решетке металла и в растворе; T — абсолютная температура; $\text{const}_1 = \xi + \text{const}$; ΔH_σ, ΔH_i, ΔH_h — стандартные теплоты соответствующих процессов.

В табл. 1 приводятся результаты сравнения этого уравнения с опытом. При этом значения стандартных потенциалов φ^* и потенциалов нулевого заряда φ^0 взяты нами по [8], значения ΔH_σ, ΔH_i и ΔH_h — по сводке

Таблица 1

Физико-химические характеристики металлов и результаты сравнения уравнения (8) с опытными данными

Me	z	ΔH_σ ккал	ΔH_i ккал	ΔS ккал/град.	$T\Delta S$ ккал	ΔH_h ккал	ψ eV	$z\psi$ ккал	$\frac{1}{z}\Sigma F$ eV	$\varphi^\bullet$ V	$\varphi^\bullet$ V	$\Delta\varphi$ V	$\frac{1}{z}\Sigma F - \Delta\varphi$ V
Ag	1	69,1	174,0	7,46	2,2	116,5	4,73	109,0	0,67	+0,80	—0,05	0,85	—0,18
Cu	2	81,5	643,2	—31,6	—9,4	506,5	4,80	220,8	0,15	+0,34	—0,034	0,38	—0,23
Zn	2	31,2	628,2	—35,4	—10,5	492,5	4,25	196,0	—0,40	—0,76	—0,63	—0,13	—0,27
Cd	2	26,8	594,7	—26,9	—8,0	436,0	4,01	185,0	0,19	—0,40	—0,90	0,50	—0,31
Hg	2	14,5	670,3	—23,9	—7,1	442,1	4,53	209,0	0,88	+0,86	—0,21	1,07	—0,19
Pb	2	46,5	515,5	—10,4	—3,1	359,1	4,15	191,4	0,32	—0,13	—0,69	0,56	—0,24
Sn	2	78,0	503,6	—18,2	—5,4	384,0	4,38	202,0	0,02	—0,14	—0,35	0,21	—0,19
Al	3	67,5	1223,6	—81,7	—24,3	1102,8	4,25	294,0	—1,18	—1,67	—0,50	—1,17	0,01
Ga	3	52,0	1317	—93,2	—27,8	1098	4,20	290,5	0,11	—0,52	—0,60	0,08	0,03
Tl	3	42,8	1293,2	—57,4	—17,1	1003,0	3,68	254,0	1,39	+0,72	—0,80	1,52	—0,13
Bi	3	47,8	1126,0	—35,0	—10,1	850,0	4,4	304,5	0,42	+0,23	—0,40	0,63	—0,21

К. Б. Яцимирского [9], значения ΔS рассчитаны на основании данных, приводимых в книге В. Латимера [10], работы выхода электрона — на основании сопоставления сводок Б. М. Царева [11], К. Херинга и М. Никольса [12] и [8], а $T = 298°$ К.

Если обозначить

$$-z\psi + \Delta H_\sigma + \Delta H_i - \Delta H_h - T\Delta S = \Sigma F \tag{9}$$

и

$$\varphi^* - \varphi^0 = \Delta\varphi, \tag{10}$$

то

$$\Delta\varphi = \frac{1}{z}\Sigma F + 0{,}22. \tag{11}$$

Как следует из данных табл. 1, почти все экспериментальные точки, за исключением алюминия и галлия, хорошо укладываются в это уравнение. Отсюда следует также, что

$${}_iV_l^0 + \xi = \text{const}_1 = -0{,}22\ \text{V}, \tag{12}$$

т. е. что суммарное значение контактного скачка потенциала незаряженный металл — раствор и раствор — вакуум примерно постоянно и равно — 0,22 V.

Таким образом теоретическое уравнение, выведенное на базе представлений А. Н. Фрумкина о природе э.д.с. гальванического элемента, правильно отражает количественную связь между физико-химическими свойствами металла и отклонением его нормального потенциала от нулевой точки $\Delta\varphi$ *.

Указанные представления позволяют вывести и уравнение, непосредственно связывающее потенциал нулевого заряда с работой выхода электрона.

Из уравнения (1) следует, что э.д.с. элемента, составленного из какого-либо незаряженного электрода (i) и другого электрода в стандартных условиях (k), равна

$$\varphi_k^* - \varphi_i^0 = {}_kV_l^* + {}_iV_k - {}_iV_l^0.$$

Полагая ${}_iV_l^0 = \text{const}$ и выражая ${}_iV_k$ через разность работ выхода электро-

---

* Добавим, что сочетание уравнений (1) и (4) позволяет наглядно выявить составляющие э.д.с. гальванического элемента. Для ячейки, состоящей из двух металлов, погруженных в растворы своих ионов, пренебрегая диффузионными потенциалами на жидкостных границах, найдем

$${}_1E_2 = (\psi' - \psi'') + \frac{U'_\text{м} - U'_l}{z'} - \frac{U''_\text{м} - U''_l}{z''} = (\psi' - \psi'') + \left(\frac{\Delta F'}{z'} - \frac{\Delta F''}{z''}\right), \tag{13}$$

где $\Delta F'$ — стандартная свободная энергия перехода из раствора в решетку ионов первого металла, а $\Delta F''$ — второго металла. Иначе, каждая из этих величин может быть охарактеризована как работа, затрачиваемая на вывод соответствующих ионов из решетки в раствор. Тогда, представив уравнение (13) в виде:

$${}_1E_2 = \left(\frac{\Delta F'}{z'} + \psi'\right) - \left(\frac{\Delta F''}{z''} + \psi''\right), \tag{14}$$

легко видеть, что э. д. с. гальванического элемента определяется разностью между работой, которую в пересчете на единичный заряд нужно затратить на удаление иона в раствор, а электрона в вакуум из первого металла, и такой же работой для второго металла. Это еще, однако, не доказывает, что каждую из этих работ в отдельности целесообразно принять за абсолютный потенциал соответствующего электрода, как это делает, например, Е. А. Каневский [2].

на [12], можно написать

$$\varphi^0 = (\varphi_k^* - {}_kV_l^* - \psi_k + \text{const}) + \psi_i. \qquad (15)$$

Член этого уравнения, заключенный в скобках, легко рассчитать для любого из металлов, представленных в табл. 1, поскольку все его слагаемые (экспериментальные значения φ^* и ψ и расчетные значения ${}_kV_l^* - \text{const} = \frac{1}{z}\Sigma F - \text{const}_2$) в этой таблице приводятся. Воспользовавшись этими данными, нетрудно показать, что сумма

$$\varphi^* - \psi - \frac{1}{z}\Sigma F - 0{,}22$$

действительно остается примерно постоянной для разных металлов (исключение составляют галлий и таллий) и равна в среднем $-4{,}78$ V (табл. 2).

Таблица 2

Расчетные данные для различных металлов

Me	$\varphi^*-\psi-\frac{1}{z}\Sigma F-0{,}22$	Me	$\varphi^*-\psi-\frac{1}{z}\Sigma F-0{,}22$
Ag	—4,80	Al	—4,83
Cu	—4,81	Ga	—5,00
Zn	—4,81	Tl	—4,55
Cd	—4,80	Bi	—4,79
Hg	—4,75		
Pb	—4,80		
Sn	—4,74	Среднее	—4,78

Таким образом

$$\varphi^0 = \psi - 4{,}78. \qquad (16)$$

Это уравнение несколько отличается от выведенной Р. М. Васениным [3] эмпирической зависимости

$$\varphi^0 = 0{,}86\,\psi - 4{,}25. \qquad (17)$$

Однако правильность этой последней вызывает сомнения уже хотя бы потому, что Р. М. Васенин при определении постоянных коэффициентов своего уравнения, повидимому, не провел соответствующих расчетов и ограничился лишь графическим построением. Кроме того, в числе данных по работам выхода и нулевым точкам, которыми пользовался Р. М. Васенин для своих выводов, встречаются весьма ненадежные (например, работа выхода электрона из платины и др.).

Уравнение (17) противоречит линейной зависимости между $\Delta\varphi$ и $(U_M - U_l)$, которая была получена и самим Р. М. Васениным. Поэтому мы, воспользовавшись методом наименьших квадратов, рассчитали эмпирические значения интересующих нас коэффициентов на основе данных о ψ и φ^0, приведенных в табл. 1. Расчет по всем точкам дает значение постоянных соответственно 0,92 и —4,40. При этом из общей зависимости (видимо, вследствие заниженного значения работы выхода) сильно выпадает точка, соответствующая таллию. Если указанную точку из расчетов исключить, то для остальных десяти металлов эмпирическое уравнение принимает вид:

$$\varphi^0 = 1{,}02\,\psi - 4{,}88. \qquad (18)$$

Уравнение (18) хорошо совпадает с уравнением (16), полученным на основании теоретических соображений. Это обстоятельство можно рас-

сматривать как еще одно подтверждение правильности исходных положений настоящего исследования. Тем не менее уравнения (16) и (12) могут быть использованы лишь для приближенной оценки нулевых точек различных металлов, но не для точного их расчета. Последнее связано с ненадежностью имеющихся в настоящее время в литературе данных по энтропиям гидратированных ионов, теплотам гидратации и, особенно, по работам выхода электрона [12]. Уравнение (18) может быть получено из независимых соображений. Для этого рассмотрим э. д. с. цепи, составленной из любого незаряженного и нормального водородного электрода. Эта э. д. с., которая и принимается за потенциал нулевого заряда i-го электрода, равна

$$\varphi_i^0 = {}_iV_l^0 + {}_{Pt}V_i - {}_{Pt-H_2}V_l^*.$$

Как и раньше, принимаем ${}_iV_l^0 = \text{const}$, а

$${}_{Pt}V_i = \psi_i - \psi_{Pt}.$$

Контактный скачок потенциала между платино-водородным электродом и раствором, очевидно, определяется свободной энергией перехода водорода из газообразного состояния в состояние гидратированного иона, с оставлением электрона в платине*, т. е.

$${}_{Pt-H_2}V_l^* = {}^1/_2 D_{H_2} + I - H_H - T\Delta S_{H_2-H_3O^+} - \xi - \psi_{Pt},$$

где $D_{H_2} = 103{,}22$ ккал — теплота диссоциации молекулы водорода [13]; $I = 312{,}23$ ккал — ионизационный потенциал Н-атома [9]; H_H — теплота гидратации H^+-иона (264,0 ккал) [9]; $\Delta S_{H_2-H_3O^+}$ изменение энтропии при переходе $H_2 \rightarrow H_3O^+$ (— 31,2) [10]. Подставляя указанные значения, найдем

$${}_{Pt-H_2}V_l^* = -(109 + \xi + \psi_{Pt})\ \text{ккал} = -(4{,}68 + \xi + \psi_{Pt})\ \text{вольт},$$

и если учесть, что ${}_iV_l^0 + \xi = -0{,}22$ вольт, то получим

$$\varphi_i^0 = \psi_i - 4{,}90. \qquad (19)$$

Таким образом, постоянный член в уравнениях (16) — (19) с точностью до суммы ${}_iV_l^0 + \xi$ равен свободной энергии превращения газообразного водорода в гидратированный H^+-ион.

Из уравнения (16) и (7) следует, кроме того, что

$$\frac{1}{Z}(\Sigma F - \Delta F^*) = {}^{4{,}56}_{4{,}68} - \psi, \qquad (20)$$

где $\Delta F^* = z\varphi^*$ — стандартная свободная энергия электродной реакции [10]. Легко показать, что опытные данные действительно укладываются в уравнение (20).

ВЫВОДЫ

1. На основании современной теории электродных потенциалов найдены уравнения, связывающие потенциал нулевого заряда с другими физико-химическими характеристиками.

2. Выяснен физической смысл постоянных, входящих в уравнения (11) и (16).

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова.
Уральский химический институт
Свердловск

Поступила
15.II.1955

* При этом предполагается, что между адсорбированным водородом и водородом газообразным имеет место равновесие, т. е. что $\mu_{H\ адс} = \mu_{H_2\ газ}$ (где μ — химические потенциалы).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во Моск. ун-та, 1952.
2. Б. В. Эршлер, Труды совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 357; Л. И. Антропов, там же, стр. 380.
3. Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 878, 1953; 28, 1672, 1872, 1954.
4. W. Latimer, K. Pitzer, K. Slansky, Journ. Chem. Phys., 7, 108, 1939.
5. А. Н. Фрумкин, Journ. Chem. Phys., 7, 552, 1939.
6. O. Klein, E. Lange, Zs. Elektrochem., 43, 570, 1937.
7. К. П. Мищенко, Э. И. Квят, Журн. физ. химии, 28, 1451, 1954.
8. Справочник химика, т. 1, Гостехиздат, М.—Л., 1952.
9. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд-во АН СССР, М., 1954; Журн. физ. химии, 25, 221, 1951.
10. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИИЛ, М., 1954.
11. Б. М. Царев, Контактная разность потенциалов, Гостехиздат, М, 1949.
12. К. Херинг и М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, ИИЛ, 1950.
13. А. Гейдон, Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИИЛ, М., 1949.