

К ВОПРОСУ ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА *

Совместно с М. И. Темкиным

[Журнал физической химии, 1955, т. 29, № 8, с. 1514—1516]

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА ОТ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА-КАТОДА

Наибольшее внимание уделяет О. М. Полтораку [1] вопросу о зависимости энергии активации разряда ионов водорода от природы металла.

В работе Дз. Хориути и М. Поляни [2] приведена трактовка, из которой следует, что при определенных упрощающих предположениях (параллельное перенесение потенциальных кривых) различие в энергиях активации разряда ионов водорода на двух металлах при одинаковом потенциале полностью определяется различием энергий связи атома водорода с поверхностью металла — увеличение энергии и связи на некоторую величину приводит к уменьшению энергии активации на долю α от этой величины¹. В приведенной формулировке термин «одинаковый потенциал» нужно понимать так, как он обычно понимается в электрохимии, т. е. в смысле равенства значений потенциалов электродов, измеренных по отношению к одному и тому же электроду сравнения. При соединении двух находящихся «при одинаковом потенциале» электродов металлическим проводником в нем не возникает тока².

* Статья посвящена дискуссии с О. М. Полтораком и в значительной части для современного читателя представляет лишь исторический интерес. Предлагаемые выдержки из статьи являются первым изложением А. Н. Фрумкинским вывода о независимости теплоты разряда иона от работы выхода электрона из материала электрода. Сам этот вывод был сделан в 1935 г. и опубликован в статье Дз. Хориути и М. Поляни [2]. Приводим дословно соответствующее место этой статьи: «В отношении отличающихся возрений, имеющих в литературе, а именно, что в этом случае (разряд иона H^+ на двух разных металлах.— *Редкол.*) должна дополнительно учитываться разность работ выхода, Фрумкин замечает следующее. Если два металла, находящиеся в вакууме, соединены друг с другом проводником, то между двумя точками, расположенными близко к их поверхностям, возникает разность потенциалов (Вольта-потенциал), которая, как известно, как раз равна разности работ выхода. В растворе электролита эта разность потенциалов компенсируется благодаря образованию двойных слоев, и поэтому с точки зрения энергетики безразлично, из какого из металлов происходит электрон, нейтрализующий заряд иона H^+ » [2, с. 524].— *Примеч редкол.*

¹ Увеличение энергии связи $Me-H$ так же влияет на энергию активации разряда иона водорода, как и повышение перенапряжения. В статье Дз. Хориути и М. Поляни величина этих двух эффектов выражается различными коэффициентами: α — в первом случае и $(1 - \alpha)$ во втором, что является ошибкой. Ошибка эта перешла и в некоторые более поздние работы зарубежных авторов, например [3].

² Заметим, что выполнение этого условия для двух металлов I и II не означает равенства потенциалов в двух точках, лежащих соответственно в металле I и в металле II. Потенциалы в этих точках должны отличаться на величину разности потенциалов (Гальвани-потенциала по терминологии международного комитета по электрохимической кинетике и термодинамике [4]) на границе металл I/металл II.

В основе вывода лежит следующее положение: разность тепловых эффектов разряда иона водорода на металлах, имеющих одинаковый потенциал, равна разности энергий связи атома водорода с поверхностью металла.

О. М. Полторак считает, что наряду с разностью энергий связи атома водорода с поверхностью металла должна быть учтена разность энергий выхода электрона из металла.

Это мнение отнюдь не ново — оно высказывалось неоднократно; в работе Дз. Хориути и М. Поляни оно уже было рассмотрено и была показана его ошибочность³. Как указывают Хориути и Поляни, эта часть их работы основана на соображениях, изложенных А. Н. Фрумкин. Вызывает удивление тот факт, что О. М. Полторак вообще не упоминает об этой части цитированной работы.

О. М. Полторак, следуя Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову, считает, что тепловой эффект разряда иона водорода с образованием адсорбированного на металле атома H определяется уравнением

$$Q = -W_{H^+} - \varphi_e + I_H + \varphi_{Me-H}, \quad (2)$$

где W_{H^+} — теплота гидратации протона; I_H — теплота ионизации атома водорода; φ_e — энергия выхода электрона из металла; φ_{Me-H} — энергия связи металла с водородом.

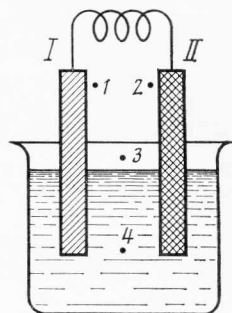
Уравнение (1), однако, неправильно, так как при его выводе не было принято во внимание, что газовая среда является изолятором и разные точки этой среды при электростатическом равновесии, вообще говоря, находятся при различном потенциале.

Рассмотрим два различных металла I и II, погруженных в раствор кислоты и функционирующих как водородные электроды (см. рисунок); над раствором — атмосфера водорода. Пусть оба электрода имеют одинаковый потенциал, а именно — потенциал обратимого водородного электрода, отвечающий данному давлению водорода и данной концентрации кислоты; таким образом, система находится в равновесии, которое, согласно сказанному выше, не нарушится, если мы установим между обоими металлами проводящее металлическое соединение. Мы можем провести разряд иона водорода с образованием атома, адсорбированного на металле I, следующим путем (все энергетические величины выражены в электроновольтах):

1. Переводим протон из точки в растворе 4 в точку над раствором у его поверхности 3⁴. При этом поглощается тепло, равное теплоте гидратации W_{H^+} .

2. Переводим электрон из металла I в точку у поверхности этого металла I. При этом поглощается тепло (φ_e)_I.

3. Переводим протон из точки у поверхности раствора 3 в точку у поверхности первого металла I. Величина потенциала в этих точках различна. Разность потенциалов между точкой у поверхности металла, находящегося в равновесии с раствором, и точкой у поверхности раствора мы будем называть в соответствии с терминологией, рекомендованной международным комитетом по электрохимической кинетике и термодинамике [4], Вольта-потенциалом



³ См. подстрочное примечание на стр. 524 их работы [2].

⁴ Термин «у поверхности» означает, что расстояние между рассматриваемой точкой и границей раздела мало по сравнению с геометрическими размерами системы, но велико по сравнению с радиусом действия молекулярных сил и сил электрического изображения.

металл—раствор⁵. Обозначим ее для случая металла I V_{IS} . При указанном переносе протона мы, следовательно, затрачиваем работу, равную V_{IS} . Такое же количество работы мы затратили бы, если бы перевели электрон из точки I в точку 3. На основании формулы Гиббса—Гельмгольца количество поглощенного тепла равно $(V_{IS} - TdV_{IS}/dT)$.

4. Теперь у нас протон и электрон находятся рядом и мы можем их соединить в атом H. При этом выделяется тепло I_H .

5. Атом H адсорбируем на металле I, что дает тепловой эффект $(\varphi_{Me-H})_I$ ⁶. Суммарное количество полученной энергии Q_I определяется равенством

$$Q_I = -W_{H^+} - (\varphi_e)_I - \left(V_{IS} - T \frac{dV_{IS}}{dT} \right) + I_H + (\varphi_{Me-H})_I. \quad (3)$$

Проводя аналогично процесс разряда иона водорода с образованием атома H, адсорбированного на металле II, получим энергию

$$Q_{II} = -W_{H^+} - (\varphi_e)_{II} - \left(V_{IIS} - T \frac{dV_{IIS}}{dT} \right) + I_H + (\varphi_{Me-H})_{II}. \quad (4)$$

Здесь V_{IIS} — Вольта-потенциал металл II—раствор, т. е. разность потенциалов в точке 2 у поверхности металла II и в точке 3 у поверхности раствора.

Отсюда

$$Q_{II} - Q_I = (\varphi_{Me-H})_{II} - (\varphi_{Me-H})_I - [(\varphi_e)_{II} - (\varphi_e)_I] - (V_{IIS} - V_{IS}) + T \left(\frac{dV_{IIS}}{dT} - \frac{dV_{IS}}{dT} \right). \quad (5)$$

Как известно, разница энергий выхода электронов из металлов равна Вольта-потенциалу между этими металлами. Поэтому

$$(\varphi_e)_{II} - (\varphi_e)_I = V_{II-I}, \quad (6)$$

где V_{II-I} — Вольта-потенциал между металлами II и I, т. е. разница потенциалов в точках 2 и 1.

Легко видеть, что

$$V_{IIS} - V_{IS} = V_{II-I}. \quad (7)$$

Величина V_{II-I} , как известно, практически не зависит от температуры (как и величины φ_e); поэтому из уравнения (6) следует, что $dV_{IIS}/dT = dV_{IS}/dT$.

Таким образом,

$$Q_{II} - Q_I = (\varphi_{Me-H})_{II} - (\varphi_{Me-H})_I, \quad (8)$$

что согласуется с трактовкой, приведенной в статье Дз. Хориути и М. Поляни.

Ошибка О. М. Полторака, как можно видеть из сопоставления применяемого им уравнения (2) с правильными уравнениями (3) и (4), произошла вследствие неучета Вольта-потенциалов металл—раствор.

Для полноты укажем, что теплота гидратации W_{H^+} включает в себя два слагаемых — энергию взаимодействия растворенного протона с окружающими

⁵ Предполагается, что φ_{Me-H} включает, наряду с энергией связи $Me-H$, также разность теплот смачивания водой поверхности металла, покрытой водородом, и чистой поверхности металла.

⁶ Величины эти часто называются также контактными разностями потенциалов. Однако мы не будем здесь пользоваться этим обозначением, так как в термин «контактная разность потенциалов» вкладывается иногда и другое содержание.

его молекулами воды и изменение энергии при прохождении заряда протона сквозь двойной слой на границе раствор—газовая фаза. Таким образом, W_{H^+} есть так называемая реальная теплота гидратации. (Первое из указанных слабых называют иногда «идеальной» теплотой гидратации, оно недоступно измерению.)

Уравнение, эквивалентное правильному уравнению (3) (но без члена TdV/dT), было впервые опубликовано в трудах конференции, происходившей в 1929 г., в докладе И. А. Казарновского^{1*} [5] со ссылкой на сообщение А. Н. Фрумкина. Уравнение, приведенное И. А. Казарновским, отличается от уравнения (2) тем, что относится к иону металла, поэтому в нем вместо величины ϕ_{Me-H} фигурирует теплота сублимации металла. При этом уже было подчеркнуто, что величина W_{Me^+} , фигурирующая в уравнении, является реальной теплотой гидратации в разъясненном выше смысле, а также, что уравнение содержит Вольта-потенциал металл/раствор, а не скачок потенциала на границе металл/раствор.

Необходимость учета Вольта-потенциалов при энергетических расчетах электрохимических величин, в которые входят энергии гидратации ионов и работы выхода электронов, неоднократно подчеркивалась в современной литературе (см., например, [6]).

Поступила 26 февраля 1955 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полтораки О. М. — Журн. физ. химии, 1954, т. 28, № 10, с. 1845—1854.
2. Horiuti J., Polanyi M. — Acta physicochim. URSS, 1935, vol. 2, N 4, p. 505—532.
3. Evans M., Hish N. — J. chim. phys., 1952, vol. 49, N 2, p. C159—C171.
4. Rysselberghe P. van. — Ztschr. Elektrochem., 1954, Bd. 58, N 7, S. 530—540.
5. Казарновский И. А. — В кн.: Свойства растворов электролитов: Конф. по физ.-хим. вопросам. Л.: Науч. хим.-техн. изд-во, 1930, с. 187—211.
6. Эршлер Б. В. — Успехи химии, 1952, т. 21, № 2, с. 237—249; Klein O., Lange E. — Ztschr. Elektrochem., 1937, Bd. 43, N 8, S. 570—585.

^{1*} В докладе И. А. Казарновского [5] отмечается, что А. Н. Фрумкин указал на то, что экспериментально определяемые реальные энергии гидратации включают скачок потенциала на границе раствор/газ и для их вычисления необходимо знание Вольта-потенциала металл/раствор. В связи с этим критикуется работа О. Кёнига и Е. Ланге (Koenig O., Lange E. — Ztschr. Elektrochem., 1929, Bd. 35, N 9, S. 686—695), в которой делается попытка определения энергии гидратации через абсолютный скачок потенциала на границе металл/раствор, отождествляемый с потенциалом относительно максимума электрокапиллярной кривой. Эта критика была впоследствии учтена в работе Е. Ланге и К. П. Мищенко (Lange E., Mišenko K. P. — Ztschr. phys. Chem., 1930, Bd. 149, N 1/2, S. 1—41). — Примеч. редкол.