

УДК 541.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. Н. ФРУМКИН, Б. Б. ДАМАСКИН

**РЕАЛЬНАЯ СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СОЛЬВАТАЦИИ ЭЛЕКТРОНА
ПРИ РАВНОВЕСИИ ЭЛЕКТРОДА С РАСТВОРОМ**

Длительное время большое внимание уделялось вопросу об абсолютном значении отдельного электродного потенциала. Предполагалось, что разность таких значений для двух металлов M_1 и M_2 равна измеряемой разности потенциалов E на концах цепи M_1 и M_1'

$$M_1 / \text{раствор электролита } S / M_2 / M_1'$$

и что разностью гальванипотенциалов φ_2 на границе M_2/M_1' можно пренебречь (M_1' это M_1 в соприкосновении с M_2). Со временем выяснилось, однако, что величину E можно выразить только через три гальванипотенциала

$$E = {}_1\varphi_2 - {}_S\varphi_2 + {}_S\varphi_1 \quad (1)$$

(${}_S\varphi_1$, ${}_S\varphi_2$ — гальванипотенциалы на границе металл/раствор соответственно для M_1 и M_2 , в общем случае ${}_S\varphi_M$) или же через электродные потенциалы E_1 и E_2 , измеренные против некоторого электрода сравнения, например стандартного водородного

$$E = E_1 - E_2, \quad (2)$$

где величины E_1 и E_2 , однако, уже не имеют значения абсолютных электродных потенциалов. Выяснилось также, что методы, предложенные для определения отдельных «абсолютных» значений потенциала, в действительности дают значение потенциала, отнесенное к потенциалу нулевого заряда (п.н.з.) соответствующего электрода, при котором, однако, ${}_S\varphi_M \neq 0$.

Эти вопросы были недавно вновь подняты Трасатти ⁽¹⁾. Трасатти, основываясь на работе Якушевского ⁽²⁾, предлагает ввести некоторую величину ϵ_T (наше обозначение), которую он называет абсолютным термодинамическим потенциалом электрода и которая определяется соотношением

$$E = (\epsilon_T)_1 - (\epsilon_T)_2. \quad (3)$$

Основанием для этого предположения служит то обстоятельство, что величина ϵ_T выражает свободную энергию некоторого процесса, происходящего на одном изолированном электроде и моделирующего по представлению Трасатти электродный процесс.

Согласно Трасатти и Якушевскому, величина абсолютного термодинамического электродного потенциала определяется уравнением

$$\epsilon_T = {}_S\varphi_M - \mu_e^{(M)} / F, \quad (4)$$

где $\mu_e^{(M)}$ — химический потенциал электрона в металле. Отметим, что величина, определяемая уравнением (4), была предложена в качестве «абсолютного» значения потенциала значительно ранее Якушевского Каневским ⁽³⁾. Позже ⁽⁴⁾ Каневский дал несколько другое выражение для величины абсолютного потенциала, а именно

$$\epsilon_K = \epsilon_T + {}_0\varphi_S, \quad (5)$$

где ${}_0\varphi_S$ (или χ_S) — поверхностный потенциал раствора.

Работы Каневского подверглись критическому разбору со стороны Плесскова и Эршлера ⁽⁵⁾.

Целью настоящей статьи не является критический разбор концепции Трасатти, а выяснение физического смысла величины ϵ_T . Будем учитывать сольватированный электрон, как компонент раствора, независимо от его концентрации. Из условия равновесия по электрону на границе М/С следует

$$\bar{\mu}_e^{(S)} = \bar{\mu}_e^{(M)}, \quad (6)$$

где $\bar{\mu}_e^{(S)}$ и $\bar{\mu}_e^{(M)}$ — электрохимические потенциалы электрона соответственно в растворе и в металле. Переходя от электрохимических потенциалов к химическим, из (6) получаем

$$s\varphi_M = (\mu_e^{(M)} - \mu_e^{(S)})/F, \quad (7)$$

где $\mu_e^{(S)}$ — химический потенциал электрона в растворе. Из (4) и (7) следует

$$\epsilon_T = -\mu_e^{(S)}/F. \quad (8)$$

Таким образом, ϵ_T равно выраженному в электрических единицах и взятому с обратным знаком химическому потенциалу электрона в растворе или, иначе говоря, взятой со знаком плюс химической (идеальной) свободной энергии сольватации электрона при переходе его из вакуума в раствор, находящийся в электронном равновесии с металлом электрода. Из (5) следует, что ϵ_K выражает взятую со знаком плюс реальную энергию сольватации для того же электронного перехода, которую можно было бы также назвать работой выхода электрона из указанного раствора.

Величину ϵ_K можно сопоставить с работой выхода электрона из металла в вакуум W_e . Очевидно

$$\epsilon_K = W_e + m\psi_s, \quad (9)$$

где $m\psi_s$ — вольта-потенциал (внешний потенциал) между поверхностью раствора и металлом. Подводя энергетический баланс кругового процесса испарения атома металла, его ионизации, перевода иона к поверхности раствора, его сольватации и возвращения электрона в металл через границу металл/вакуум, а иона в металл через границу металл/раствор, находим известное из литературы соотношение

$$\Delta G_{\text{субл}} + \Delta G_{\text{ион}} + (m\psi_s)z_i F + \Delta G_{\text{сольв}}^{(\text{реал})} + z_i F W_e = 0,$$

откуда, учитывая (9),

$$\epsilon_K = -[\Delta G_{\text{субл}} + \Delta G_{\text{ион}} + \Delta G_{\text{сольв}}^{(\text{реал})}]/z_i F, \quad (10)$$

где $\Delta G_{\text{субл}}$, $\Delta G_{\text{ион}}$ и $\Delta G_{\text{сольв}}^{(\text{реал})}$ — соответственно стандартные свободные энергии сублимации атома металла, его ионизации и стандартная реальная свободная энергия сольватации катиона M^{z_i} . Подобным же образом находим

$$\epsilon_T = -[\Delta G_{\text{субл}} + \Delta G_{\text{ион}} + \Delta G_{\text{сольв}}^{(\text{хим})}]/z_i F, \quad (11)$$

где $\Delta G_{\text{сольв}}^{(\text{хим})}$ — стандартная химическая (идеальная) свободная энергия сольватации иона M^{z_i} . В случае стандартного водородного электрода уравнение (11), как легко убедиться, следует заменить на

$$(\epsilon_T)_{H^+, H_2} = -[1/2 \Delta G_{\text{дисс}} + \Delta G_{\text{ион}} + \Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})}]/F, \quad (12)$$

где $\Delta G_{\text{дисс}}$ — стандартная свободная энергия диссоциации H_2 ; $\Delta G_{\text{ион}}$ — стандартная свободная энергия ионизации атома H и $\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})}$ — стандартная свободная химическая энергия гидратации протона, и соответственно для

$$(\epsilon_K)_{\text{H}^+, \text{H}_2} = -[1/2 \Delta G_{\text{дисс}} + \Delta G_{\text{ион}} + \Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{реал})}] / F. \quad (13)$$

Уравнение (12) было выведено Трасатти ⁽¹⁾, который получил на его основе значение «абсолютного» потенциала стандартного водородного электрода $(\epsilon_T)_{\text{H}^+, \text{H}_2} = 4,31 \pm 0,04$. В расчет величины $\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})}$ входит величина $\phi_s = \chi_{\text{H}_2\text{O}}$, которая не может быть найдена из опыта. На основании модельных представлений, на которых мы здесь не будем останавливаться, Трасатти принимает ϕ_s равным $0,13 \pm 0,02$. Используя результат численного расчета Трасатти и исходящая с помощью уравнения (13) величину ϕ_s из расчета, находим $(\epsilon_K)_{\text{H}^+, \text{H}_2} = 4,44$ для величины работы выхода электрона из раствора, который находится в электронном равновесии со стандартным водородным электродом. Подобным же образом для любого электрода, потенциал которого против стандартного водородного электрода равен ϕ , находим

$$(\epsilon_K)_\phi = (\epsilon_K)_{\text{H}^+, \text{H}_2} + \phi = 4,44 + \phi. \quad (14)$$

Потенциал ϕ может определяться присутствием редокс-системы в растворе. При п.н.з. ртути $\phi = -0,19$ и следовательно $(\epsilon_K)_{\text{п.н.з.}}^{\text{Hg}} = 4,25$. Это значение может быть непосредственно получено из уравнения (9), так как $(W_e)_{\text{Hg}} = 4,51$, а $\mu\phi_s$ при п.н.з. ртути по измерениям Рэндльса ⁽⁶⁾ равно $-0,26$. Сопоставление величин 4,51 и 4,25 представляет некоторый интерес, поскольку при нашем предположении об электронном равновесии между металлом и раствором величину ϵ_K можно рассматривать так же, как работу выхода из металла в вакуум, но не непосредственно, а через уравновешенный по электрону раствор, и при том в точку у поверхности раствора вне его. Этот процесс можно разбить на две части, вырвав сначала электрон из металла в раствор с помощью кванта света, для чего при п.н.з. Hg необходима затрата $\sim 3,0$ эв ⁽⁷⁾, и перевода его затем в вакуум из конечного состояния акта фотоэмиссии, для чего потребуется только $4,25 - 3,0 \approx 1,25$ эв, что выражает реальную энергию гидратации делокализованного электрона в согласии с ⁽¹²⁾.

Так как стандартный потенциал электрода, обратимого по электрону, равен $-2,77$ в ⁽⁸⁾, то из уравнения (14) для стандартной реальной свободной энергии гидратации электрона получается 1,67 эв или 38,6 ккал., что хорошо соответствует значению 37,4, приведенному в ⁽⁸⁾.

При достаточно отрицательных значениях равновесного потенциала порядка $-3,5$ в величина $(\epsilon_K)_\phi$ становится настолько малой, что термоэмиссия электронов из растворов при обыкновенных температурах делается доступной наблюдению. До настоящего времени это было реализовано только для растворов щелочных металлов в гексаметилфосфортриамиде ⁽⁹⁾. При возможном применении соотношений типа уравнения (14) к указанным системам следует иметь в виду, что при измеримой концентрации сольватированных электронов в растворе, согласно ⁽⁹⁾, в результате адсорбции последних на свободной поверхности раствора возникает двойной электрический слой и изменяется величина ϕ_s , что должно быть учтено при расчете численного значения реальной энергии сольватации. Подобным же образом в случае водных растворов, содержащих поверхностно-активные вещества в малой концентрации, уравнение (14) должно быть заменено на

$$(\epsilon_K)_\phi = 4,44 + \phi + \Delta\chi_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (15)$$

где $\Delta\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ — изменение поверхностного потенциала воды под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ. Возможно, что исследование

фотоэмиссии электронов из водных растворов редокс-систем ^(10, 11) позволит подойти к опытной проверке уравнений (14) и (15).

Введение представления о сольватированном электроде, как о равновесном компоненте раствора, приводит к некоторым любопытным выводам при трактовке обычных гальванических цепей типа $M_1 | \text{раств.} | M_2 / M_1'$. Распределение электрического потенциала E в такой цепи в условиях равновесия определяется уравнением (1), согласно которому изменения электрического потенциала локализованы в пограничных межфазовых слоях. Совершенно иной характер имеет распределение вдоль цепи электрохимического потенциала электрона. Величина E может быть выражена соотношением

$$E = (\epsilon_K)_1 - (\epsilon_K)_2 = \bar{\mu}_e^{(M_2)} - \bar{\mu}_e^{(M_1)} = \bar{\mu}_e^{(M_1')} - \bar{\mu}_e^{(M_1)}, \quad (16)$$

где $\bar{\mu}_e^{(M_1)}$ — электрохимический потенциал электрона в M_1 , соприкасающемся с M_2 . Изменение электрохимического потенциала электрона, однако, локализовано целиком в пределах объема раствора, в котором существует градиент $\bar{\mu}_e^{(s)}$, а следовательно, и концентрации электрона. Если перестроить рассматриваемую цепь таким образом, чтобы металлы M_1 и M_2 были замкнуты накоротко, а разрыв цепи происходил между растворами S_1 и S_2 , находящимися в равновесии с соответствующими металлами, то градиент концентрации электронов исчезает, а разность $(\epsilon_K)_1 - (\epsilon_K)_2 = (\epsilon_T)_1 - (\epsilon_T)_2$ будет равняться вольта-потенциалу между растворами S_1 и S_2 при соблюдении условия равенства поверхностных потенциалов χ_{S_1} и χ_{S_2} . В таком виде условия электронного равновесия в цепи между металлами и раствором полностью осуществлены, в то время как при обычном построении равновесие в разомкнутой цепи возможно только благодаря пренебрежимо малой концентрации электронов в растворе в случае использования обычных электродов и растворителей.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 I 1975

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., v. 52, 313 (1974).
- ² B. Jakuszewski, Bull. Soc. Sci. Lett. Lodz., Cl. III, v. 8, 1 (1957); J. Chem. Phys., v. 31, 846 (1959).
- ³ Е. Каневский, ЖФХ, т. 22, 1397 (1948).
- ⁴ Е. Каневский, ЖФХ, т. 24, 1511 (1950); т. 25, 854 (1951); т. 26, 633 (1952); т. 27, 296 (1953).
- ⁵ В. Плесков, ЖФХ, т. 23, 104 (1949); т. 24, 379 (1950); Усп. хим., т. 46, 254 (1947); В. Плесков, Б. Эршлер, ЖФХ, т. 23, 101 (1949); Б. Эршлер, В. Плесков, ЖФХ, т. 25, 1258 (1951); Б. Эршлер, Усп. хим., т. 21, 237 (1952); ЖФХ, т. 28, 957 (1954).
- ⁶ J. Randles, Trans. Farad. Soc., v. 52, 1573 (1956).
- ⁷ А. Бродский, Ю. Гуревич и др., Современная фотоэлектрохимия, Фотоэмиссионные явления, «Наука», 1973.
- ⁸ Э. Харт, М. Анбар, Гидратированный электрон, 1973.
- ⁹ В. Baron, P. Delahay, R. Lugo, J. Chem. Phys., v. 53, 1399 (1970); N. Gremmo, B. Randles, J. Chem. Soc. Farad. Trans., 1, v. 70, 1488 (1974).
- ¹⁰ B. Baron, P. Chartier et al., J. Chem. Phys., v. 51, 2562 (1969); P. Delahay, P. Chartier, L. Nemec, J. Chem. Phys., v. 53, 3126 (1970); P. Delahay, J. Chem. Phys., v. 55, 4188 (1971); L. Nemec, P. Delahay, J. Chem. Phys., v. 57, 2135 (1972); H. Aulich, B. Baron et al., J. Chem. Phys., v. 58, 4439 (1973).
- ¹¹ А. Бродский, А. Царевский, Электрохимия, т. 10, 1635 (1974).
- ¹² Р. Р. Догондзе, Л. И. Кришталик, Ю. В. Плесков, Электрохимия, т. 10, 507 (1974).