

ДВОЙНОЙ СЛОЙ И АДсорбция НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ IV

ТАРТУ 1975

РЕАЛЬНАЯ СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СОЛЪБАТАЦИИ ЭЛЕКТРОНА ПРИ РАВНОВЕСИИ ЭЛЕКТРОДА С РАСТВОРОМ

А.Н.Фрумкин, Б.Б.Дамаскин

Институт электрохимии АН СССР

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

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 /раствор электролита $v/M_2/M_1'$

и что разностью гальванических потенциалов 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 гальванических потенциала

$$E = \varphi_2 - \varphi_2' + \varphi_1, \quad (1)$$

(φ_1 , φ_2 - гальванические потенциалы на границе металл/раствор соответственно для M_1 и M_2 , в общем случае φ_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 значечки потенциала, отнесенные к потенциалу нулевого заряда (п.н.з.) соответствующего электрода, при котором однако $\varphi_M \neq 0$.

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

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

Основанием для этого предложения служит то обстоятельство, что величина ε_T выражает свободную энергию некоторого процесса, происходящего на одном изолированном электроде и мо-

делирующего по представлению Трасатти электродный процесс.

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

$$\varepsilon_T = {}_s\varphi_M - \frac{\mu_e^{(M)}}{F}, \quad (4)$$

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

$$\varepsilon_k = \varepsilon_T + {}_o\varphi_s, \quad (5)$$

где ${}_o\varphi_s$ (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 M/s 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

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

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

$$\varepsilon_T = -\frac{\mu_e^{(s)}}{F}. \quad (8)$$

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

$$\varepsilon_k = W_e + M\psi_s, \quad (9)$$

где $M\psi_s$ - Вольта (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 уравнение (9),

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

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

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

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

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

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

$$(\varepsilon_k)_{H^+, H_2} = -[I/2 \Delta G_{\text{дисс}} + \Delta G_{\text{ион}} + \Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{реал})}] / F. \quad (13)$$

Уравнение (12) было выведено Трасатти /1/, который получил на его основе значение "абсолютного" потенциала стандартного водородного электрода $(\varepsilon_T)_{H^+, H_2} = 4,31 \pm 0,04$. В расчет величины $\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})}$ входит величина $\phi_s = \chi_{H_2O}$, 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 исключая с помощью уравнения (13) величину ϕ_s из расчета, находим $(\varepsilon_k)_{H^+, H_2} = 4,44$ для величины работы выхода электрона из раствора, который находится в элект-

ронном равновесии со стандартным водородным электродом. Подобным же образом для любого электрода, потенциал которого против стандартного водородного электрода равен φ , находим

$$(\varepsilon_k)\varphi = (\varepsilon_k)_{H^+, H_2} + \varphi = 4,44 + \varphi. \quad (I4)$$

Потенциал φ может определяться и присутствием редокссистемы в растворе. При п.н.з. ртути $\varphi = -0,13$ и следовательно $(\varepsilon_k)_{H^+, H_2}^{Hg} = 4,25$. Это значение может быть непосредственно получено из уравнения (9), так как $(W_e)_{Hg} = 4,5I$, а M_{1s} при п.н.з. ртути по измерениям Рэндльса /6/ равно $-0,26$. Сопоставление величин $4,5I$ и $4,25$ представляет некоторый интерес, поскольку при нашем предположении об электронном равновесии между металлом и раствором величину ε_k можно рассматривать также 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 переводя 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 (I4) для стандартной реальной свободной энергии гидратации электрона получается $1,67$ эв или $38,5$ ккал, что хорошо соответствует значению $37,4$, приведенному в /8/.

При достаточно отрицательных значениях равновесного потенциала порядка $-3,5$ в величина $(\varepsilon_k)\varphi$ становится настолько малой, что термоэмиссия электронов из растворов при обычных температурах делается доступной наблюдению. До настоящего времени это было реализовано только для растворов щелочных металлов в гексаметилофосфотриамиде /9/. При возможном применении соотношений типа уравнения (I4) 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 (I4) должно быть заменено на

$$(\varepsilon_K)_\varphi = 4,44 + \varphi + \Delta\chi_{H_2O}, \quad (I5)$$

где $\Delta\chi_{H_2O}$ - изменение поверхностного потенциала воды под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ. Возможно, что исследование фотоэмиссии электронов из водных растворов редоксистем /I0, II/ позволит подойти к опытной проверке уравнений (I4) и (I5).

Введение представления о сольватированном электроде, как о равновесном компоненте раствора, приводит к некоторым любопытным выводам при трактовке обычных гальванических цепей типа $M_I/\text{раствор}/M_2/M_I'$. Распределение электрического потенциала E в такой цепи в условиях равновесия определяется уравнением (I), 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

$$E = (\varepsilon_K)_1 - (\varepsilon_K)_2 = \bar{\mu}_e^{(M_2)} - \bar{\mu}_e^{(M_1)} = \bar{\mu}_e^{(M_1')} - \bar{\mu}_e^{(M)} \quad (I6)$$

где $\bar{\mu}_e^{(M_1')}$ - электрохимический потенциал электрона в M_I , 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_I 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 $(\varepsilon_K)_1 - (\varepsilon_K)_2 = (\varepsilon_T)_1 - (\varepsilon_T)_2$ будет равняться Вольта потенциалу между растворами s_1 и s_2 при соблюдении условия равенства поверхностных потенциалов χ_{s1} и χ_{s2} . 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.

Л и т е р а т у р а

1. S. Trasatti, J. Electroanalyt. Chem., 52, 313 (1974).
2. B. Jakuszewski, Bull. Soc. Sci. Lett. Lodz., Cl. III, 8, 1 (1957);

- J.Chem.Phys., 31, 846 (1959).
3. Е.Каневский, Ж.физ.химии, 22, I397 (1948).
 4. Е.Каневский, Ж.физ.химии, 24, I5II (1950); 25, 854 (1951); 26, 633 (1952); 27, 296 (1953).
 5. В.Плесков, Ж.физ.химии, 23, IO4 (1949); 24, 379 (1950); Успехи химии, 16, 254 (1947); В.Плесков, Б.Эршлер, Ж.физ. химии, 23, IOI (1949); Б.Эршлер, В.Плесков, Ж.физ.химии, 25, I258 (1951); Б.Эршлер, Успехи химии, 21, 237 (1952); Ж.физ.химии, 28, 957 (1954).
 6. J.Randles, Trans. Faraday Soc., 52, 1573 (1956).
 7. А.Бродский, Ю.Гуревич, Ю.Плесков, З.Ротенберг, Современная фотоэлектрохимия. Фотоэмиссионные явления, М., Изд-во "Наука", 1973.
 8. Э.Харт, М.Анбар, Гидратированный электрон, М., Изд-во "Атомиздат", 1973.
 9. В.Варон, Р.Делайе, Р.Луго, J.Chem.Phys., 53, 1399 (1970); N.Gremmo, B.Randles, J.C.S.Faraday 1, 70, 1488 (1974).
 10. В.Варон, Р.Шартье, Р.Делайе, Р.Луго, J.Chem.Phys., 51, 2562 (1969); Р.Делайе, Р.Шартье, Л.Немес, J.Chem.Phys., 53, 3126 (1970); Р.Делайе, J.Chem.Phys., 55, 4188 (1971); Л.Немес, Р.Делайе, J.Chem.Phys., 57, 2135 (1972); Н. Аулич, В.Варон, Р.Делайе, Р.Луго, J.Chem.Phys., 58, 4439 (1973).
 11. А.Бродский, А.Царевский, Электрохимия, 10, I635 (1974).
 12. Р.Р.Догонадзе, Л.И.Кришталек, Ю.В.Плесков, Электрохимия, 10, 507 (1974).
-