

REALNA ENERGIA SOLWATACJI ELEKTRONÓW W WARUNKACH RÓWNOWAGI MIĘDZY ELEKTRODĄ I ROZTWOREM

Aleksander N. FRUMKIN

Instytut Elektrochemii AN ZSRR, Moskwa, ZSRR

Na początku mojego wykładu chciałbym wyjaśnić, co spowodowało, że zająłem się badaniem potencjałów zerowego ładunku. Przede wszystkim chciałbym zacytować słowa Helmholtza wypowiedziane 100 lat temu o kroplowej elektrodzie rtęciowej: „Stąd wnioskuję, że gdy szybko kapiąca i izolowana masa rtęci styka się kapiącym końcem z roztworem, rtęć i elektrolit nie mogą mieć różnego potencjału. Gdyby miały różny potencjał na przykład rtęć dodatni, to na każdej spadającej kropli tworzyłaby się warstwa podwójna, która zabierałaby z rtęci część potencjału δE tak, że dodatni potencjał rtęci stawałby się coraz mniejszy, aż osiągnąłby wartość równą potencjałowi cieczy”. Tak więc państwo, widzicie, że według Helmholtza punktowi zerowego ładunku powinien odpowiadać punkt zerowego potencjału.

Pogląd, że punkt zerowego ładunku i punkt zerowego potencjału pokrywają się, dominował długie lata w elektrochemii. Do tego wniosku prowadziła również osmotyczna teoria Nernsta tworzenia się potencjału elektrodowego. Idea, że potencjał przy którym elektroda nie jest naładowana odpowiada absolutnemu zeru potencjału, doprowadziła do dużych trudności w zestawieniu z doświadczeniem.

Nie będę wchodzić w szczegóły, ponieważ zabrałoby to zbyt wiele czasu, ale w szczególności idea ta nie była zgodna z równaniem elektrokapilarności Lippmanna. To najprawdopodobniej byłoby najbardziej słusznym skrótem wynikłych rozbieżności. Czyniono wiele prób w celu ich wyjaśnienia. Tak na przykład Van Laar proponował, aby wprowadzić nowy człon do równania Lippmanna. Dyskusja nad tym zagadnieniem trwała długi czas. Należy wspomnieć wyjaśnienie podane przez Krügera, które w niektórych przypadkach było prawidłowe. Sądzę, że zagadnienie to zostało ostatecznie rozwiązane w latach 1927–1928, gdy pracowałem w Instytucie im. Karpowa w Moskwie. Badania elektrokapilarnych własności stężonych amalgamatów talu i metalicznego galu wykazały, że dla każdego metalu znajduje się określona wartość potencjału zerowego ładunku i że istnieje pewna analogia między różnicą tych potencjałów zerowego ładunku i potencjałami Volty, między dwoma metalami w próżni lub, jak mówiono w tym czasie, potencjałami kontaktowymi.

Obecnie chciałbym powiedzieć, że punkt widzenia Nernsta, jak również idea, że potencjał absolutnego zera można wyznaczyć stosując kroplową elektrodę lub wychodząc z maksimum krzywej elektrokapilarności, straciły w znacznym stopniu swoje znaczenie, gdy elektrochemicy zrozumieli, że nie należy zaniedbywać różnicy potencjałów na granicy między dwoma metalami. Rzeczywiście, nawet gdy w określonych warunkach dwie elektrody miałyby potencjały absolutnego zera, to różnica potencjałów na końcach ogniwa nie byłaby równa

zeru, ponieważ zawiera on trzeci człon odpowiadający różnicy potencjałów na granicy między dwoma metalami. W ciągu długiego czasu elektrochemicy milcząco przyjmowali, a niekiedy stwierdzali głośno, że tę różnicę potencjałów można zaniedbać. Przypuszczano, że można ją wyznaczyć z efektu Peltiera (wydzielanie ciepła) na granicy metal-metal. Prowadziło to do bardzo małych wartości tej różnicy.

Później oczywiście ustalono, że rozumowanie to jest błędne. W związku z tym chciałbym koniecznie wymienić pracę Langmuira z 1915 r., w której przedstawił on całkowicie odmienny punkt widzenia. Według Langmuira główna część różnicy potencjałów znajduje się na granicy między dwoma metalami. Ponieważ brałem udział w tych dyskusjach, być może tłumaczy to, dlaczego obecnie raczej nieprzychylnie odnoszę się do wszelkich prób poruszających problem absolutnego potencjału elektrody. Dlatego jeżeli robię niektóre krytyczne uwagi odnośnie pracy prof. Trasattiego [1], to nie jest to związane z moim osobistym stosunkiem do prof. Trasattiego, a jedynie z moim stosunkiem do idei potencjału zera absolutnego i mam nadzieję, że prof. Trasatti mnie właściwie zrozumie.

Wróćmy do historii tego zagadnienia. Jak już wspominałem, elektrochemicy dążyli do skonstruowania elektrody, której można byłoby przypisać potencjał zera absolutnego. Do tego problemu podchodzono różnymi sposobami, jednakże metody eksperymentalne do niczego nie doprowadziły. Przyczyna tkwiła w tym, że mierzone wartości nie miały nic wspólnego z potencjałem zera absolutnego.

Guggenheim nawet stwierdził, że problem ten w ogóle nie ma sensu, ponieważ jego zdaniem nie można sobie wyobrazić procesu, który byłby w jakiś sposób skorelowany z absolutną wartością odrębnej różnicy potencjałów.

Co w rzeczywistości oznacza absolutny potencjał elektrody? Jest to uśredniona różnica potencjałów między punktem we wnętrzu metalu i punktem w elektrolicie. Jest ona określona przez pracę, którą trzeba włożyć, aby przenieść nieskończenie małą ilość elektryczności z punktu w roztworze do punktu w metalu. Jednakże nie można rozłożyć elektryczności na części mniejsze od elektronu i to zmienia sytuację.

Ja osobiście niezupełnie zgadzam się z poglądem Guggenheima. Uważam, że gdy posługujemy się jakimś modelem elektrycznej struktury metalu, to możemy spróbować obliczyć z tego modelu poszczególne wartości różnicy potencjałów i w ostatecznym rachunku wyznaczyć to, co prof. Trasatti nazywa operacyjnym zerem potencjału. Jednak dotychczas, jak sądzę, nie posunięto się daleko chociaż podejmowano wiele prób przeprowadzenia takich obliczeń. Uważam, że teoria elektronowej budowy metali daleka jest jeszcze od tego stanu, który pozwalałby wykonać te obliczenia, szczególnie w przypadku takich metali, jak rtęć lub platyna, które specjalnie interesują elektrochemików.

Sytuacja jest trochę lepsza dla metali alkalicznych, jednakże i w tym przypadku uważam, że nie można otrzymać godnych zaufania wyników. Dzisiaj jednak nie mam zamiaru mówić na ten temat.

Inne ujęcie tego zagadnienia opiera się na założeniu możliwości obliczenia różnicy potencjałów między metalem i roztworem z danych termodynamicznych. Idea ta jest również bardzo stara. Po raz pierwszy została ona wypowiedziana przez Ostwalda w 1887 r., tj. prawie 90 lat temu. Następnie był długi okres w ciągu którego, o ile mi wiadomo, nie próbowano wykonywać tego rodzaju obliczeń i dopiero w roku 1939 Latimer, Pitzer i Slansky spróbowali obliczyć absolutny potencjał normalnej elektrody kalomelowej. Mogłem wtedy wykazać, że wielkość którą autorzy wyznaczyli nie była absolutnym potencjałem elektrody, a potencjałem Volty między metalem i roztworem, przy potencjale zerowego ładunku metalu (zaniedbując powierzchniowy potencjał wody).

Również obecnie spotyka się w literaturze prace oparte na rozumowaniu Latimera, Pitzera i Slanskiego. Podobne obliczenia wykonują nasi elektrochemicy, jak na przykład jeden z moich uczniów prof. Szytygin. Krytyczną analizę tych obliczeń podał Damaskin. Dalszy rozwój prac tego typu związany jest z nazwiskiem G a p o n a [2], a szczególnie K a n i e w s k i e g o [3], którego publikacje ukazały się w latach 1948–1953.

W pracach swych Kaniewski starał się wyznaczyć wartość absolutnego zera potencjału, posługując się danymi termodynamicznymi. Praca Gapona była krytykowana przez Pleskova [4] (seniora), a prace Kaniewskiego zostały zanalizowane przez Pleskova i Erszlera (seniora) [4]. Uważam, że polemika pomiędzy Kaniewskim i jego oponentami była dosyć nużąca. Moim zdaniem ostateczne rozwiązanie zostało podane w pracy Frumkina i Damaskina [5]. Praca ta jest głównym tematem mojego dzisiejszego wykładu. Kaniewski podał dwie wartości potencjału absolutnego. Pierwsza jego wartość, w moim przekonaniu, jest identyczna z wartością absolutnego potencjału podaną później przez Jakuszeńskiego i przedstawioną w nowej postaci przez prof. Trasattiego. Druga wartość jest nieco różna. Końcowa wartość liczbową, którą Kaniewski podał dla absolutnego potencjału standardowej elektrody wynosiła 4,39 V – jest ona bardzo bliska wartości, którą podaje prof. Trasatti, a mianowicie $4,31 \pm 0,04$ V. Ta zgodność jest jednak częściowo przypadkowa, ponieważ druga wartość Kaniewskiego, którą u nas swego czasu nazwano „potencjałem Kaniewskiego” swoim sensem fizycznym nieco różni się od tego, co prof. Trasatti nazywa absolutnym potencjałem termodynamicznym. Polemika z Kaniewskim ciągnęła się bardzo długo, i w momencie gdy pojawiła się ostatnia praca Erszlera i Pleskova (1954 r.) uważałem, że problem został rozwiązany. Jak widać straciliśmy bardzo dużo czasu na walkę z wyobrażeniem o absolutnym potencjale.

Nie brałem bezpośredniego udziału w pracy Erszlera i Pleskova, ale oczywiście dyskutowaliśmy razem nad tym zagadnieniem. Później pojawiły się dwie prace Jakuszeńskiego [6], które z żalem muszę przyznać, przeoczyłem. Dowiedziałem się o nich jedynie z publikacji prof. Trasattiego, która niedawno pojawiła się w „J. Electroanal. Chem.” i wtedy ponownie zainteresowałem się tym zagadnieniem.

To o czym obecnie mówię zostało zrobione we współpracy z prof. Damaskinem. Staraliśmy się wyjaśnić, jaki jest sens fizyczny wyrażenia, które prof. Trasatti w bardzo dokładnie opracowanej postaci przedstawia, jako wartość absolutnego, termodynamicznego potencjału elektrody. Można dodać, że większość wyprowadzeń matematycznych w naszej pracy i w pracy prof. Trasattiego jest taka sama, ale tutaj przedstawię je w trochę innej kolejności, natomiast interpretacja sensu fizycznego wyników jest różna: Uważam, że moglibyśmy dojść do porozumienia odnośnie tego zagadnienia, które jest w końcu zagadnieniem nomenklatury elektrochemicznej. Wyobraźmy sobie zwykły układ elektrochemiczny:



gdzie: M_1 i M_2 są dwoma metalami między końcami których istnieje różnica potencjałów E . Jakie są pojedyncze różnice potencjałów (potencjały Galvaniego) w tym układzie? Są trzy. Jest różnica potencjałów ${}_1\varphi_2$ na granicy między dwoma metalami i różnice potencjałów między M_1 a roztworem i M_2 a roztworem oznaczone jako ${}_s\varphi_1$ i ${}_s\varphi_2$, które naturalnie powinienem wziąć z różnymi znakami. Oczywiście:

$$E = {}_1\varphi_2 - {}_s\varphi_2 + {}_s\varphi_1$$

(1)

Jak rozumiem, prof. Trasatti uważa, że należy podać wyrażenie opisujące E , wykorzystując potencjały absolutne. Wyrażenie to zawierałoby tylko dwa, a nie trzy człony, podobnie do tego, jak zwykle przedstawia się wyniki pomiarów elektrochemicznych. My zawsze mierzymy różnicę między dwoma potencjałami, np. potencjałem elektrody, którą badamy i potencjałem jakiejś elektrody odniesienia. Trzeba byłoby to tutaj zapisać w następującej postaci:

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

gdzie wielkościom E_1 i E_2 nie przypisujemy jednakże wartości potencjałów absolutnych. Wyrażenia podane przez Jakuszewskiego i Trasattiego oznaczę jako $(E_T)_1$ i $(E_T)_2$, gdzie E_T według Trasattiego i Jakuszewskiego wyraża absolutny, termodynamiczny potencjał elektrody. Tak więc:

$$E = (E_T)_1 - (E_T)_2 \quad (3)$$

Wielkość E_T zgodnie z tymi wyobrażeniami równa jest potencjałowi Galvaniego między metalem i roztworem, który oznaczę jako ${}_s\varphi_M$ minus potencjał chemiczny elektronu w metalu.

$$E_T = {}_s\varphi_M - \mu_e^{(M)}/F \quad (4)$$

Aby porównać dwie wielkości, które następnie omówię, przytoczę wyrażenie, które można byłoby nazwać drugim potencjałem Kaniewskiego. Jak już powiedziałem potencjał, który Kaniewski zaproponował w swojej pierwszej pracy, chociaż jest wyrażony w nieco innej postaci, w swojej istocie jest identyczny z potencjałem podanym przez prof. Trasattiego. Kaniewski później odstąpił od niego i przedstawił wyrażenie, które nazywano potencjałem Kaniewskiego

$$E_K = E_T + \chi^s \quad (5)$$

gdzie: χ^s oznacza potencjał powierzchniowy wody lub innego rozpuszczalnika.

Od tego momentu nasze rozumowanie idzie w innym kierunku niż prof. Trasattiego, ponieważ wprowadzamy wielkość, którą prof. Trasatti nie posługiwał się, a mianowicie – elektrochemiczny potencjał elektronu w roztworze, znajdującego się w równowadze z elektrodą $\tilde{\mu}_e^{(s)}$. Warunek równowagi wyraża się zwykle

$$\tilde{\mu}_e^{(s)} = \tilde{\mu}_e^{(M)}. \quad (6)$$

gdzie: $\tilde{\mu}_e^{(s)}$ – potencjał elektrochemiczny $\tilde{e}$ w metalu.

Jak dalej zobaczymy wielkość $\tilde{\mu}_e^{(s)}$ daje się wyznaczyć i można się przekonać, że w przypadku standardowej odwracalnej elektrody wodorowej stężenie elektronów w roztworze, które znajdują się w równowadze z elektrodą, jest bardzo małe – rzędu 10^{-48} mola. Oczywiście można mnie zapytać jaki jest sens rozpatrywania składników obecnych w tak małych stężeniach? Z tego powodu chciałbym zrobić następującą uwagę. Dyskutowałem z wieloma elektrochemikami w związku z wyprowadzeniem równania Lipmanna. Uważałem i nadal uważam, że gdy rozpatrujemy teorię termodynamiczną, niezależnie od wielkości stężenia należy to stężenie brać pod uwagę. To oczywiście byłoby niesłuszne jeżeli

wysunęlibyśmy wnioski dotyczące kinetycznego zachowania się cząsteczek. Należy pamiętać, że wielkość tego stężenia bardzo szybko rośnie wraz ze wzrostem ujemnej wartości potencjału, tak że przy potencjale 2 V, często stosowanym w badaniach elektrochemicznych, ma ona już realną wartość. W końcu jeszcze jedna uwaga związana z możliwą obecnością układu red-ox w roztworze. Jeżeli w roztworze znajduje się jakaś utleniona lub zredukowana forma będąca w równowadze z elektrodą, to tej równowadze odpowiada określony potencjał elektrody i potencjał elektrochemiczny elektronu w roztworze, który łatwo jest znaleźć z warunku równowagi układu red-ox. Uważam, że każda próbka wody, którą mamy w laboratorium, nawet jeżeli jest dokładnie oczyszczona od zanieczyszczeń organicznych, to zawiera jednak zanieczyszczenia rzędu 10^{-12} mola. Wątpię, aby można było jeszcze dalej obniżyć tę wielkość. Tak więc w wodzie praktycznie zawsze mamy dostatecznie dużo możliwości powstania układów red-ox, aby nadać realną wartość potencjałowi elektrochemicznemu elektronu. Jeżeli teraz przejdziemy od potencjałów elektrochemicznych do chemicznych, w warunkach równowagi między metalem i roztworem, to możemy wykluczyć potencjał Galvaniego na granicy faz metal/roztwór wyraziwszy go jako różnicę chemicznych potencjałów elektronu w roztworze i w metalu

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

Wprowadzając to wyrażenie we wzór prof. Trasattiego [4] otrzymaliśmy:

$$E_T = \tilde{\mu}_e^{(s)}/F \quad (8)$$

i stąd zgodnie z równaniem (5):

$$E_K = -\tilde{\mu}_e^{(s)}/F \quad (9)$$

Co jednak oznacza potencjał elektrochemiczny elektronu w roztworze? Jest to praca, którą zyskuje się przenosząc ten elektron do roztworu z nieskończoności, zakładając że na powierzchni roztworu nie ma swobodnych ładunków. Pracę tę można nazwać pracą wyjścia elektronu z roztworu.

Rozważmy elektrodę metaliczną zanurzoną w roztworze elektrolitu. Zakłada się, że elektroda i roztwór znajdują się w stanie równowagi. Różnica między pracą wyjścia elektronu z roztworu i pracą wyjścia elektronu z metalu do próżni W_e równa się potencjałowi Volty ${}_M\Psi_s$ między roztworem i metalem. Jak dobrze wiadomo, ten potencjał Volty był po raz pierwszy zmierzony przez Langego i Miszczenkę, a później bardziej dokładnie przez Randlesa [7]. Tak więc możemy napisać:

$$E_K = W_e + {}_M\Psi_s \quad (10)$$

Z równania (10) wynika, że wielkość, którą oznaczam przez E_K , równa jest pracy wyjścia elektronu z odpowiedniego metalu, powiększonej o potencjał Volty na granicy faz roztwór/metal. Teraz będzie mi potrzebna zależność między standardową swobodną energią sublimacji atomu metalu $-\Delta G_{\text{subl}}$, standardową swobodną energią jego jonizacji ΔG_{jon} , potencjałem Volty między roztworem i metalem, realną energią solwatacji jonu metalu

$\Delta G_{\text{solv}}^{(\text{real})}$ i pracą wyjścia elektronu W_e pomnożoną przez ładunek jonu metalu z_i . Suma tych wielkości jak wynika z cyklu kołowego, w którym następuje wyparowanie atomu z metalu, jego jonizacja, powrót elektronu do metalu, (a powstały jon przechodzi poprzez próżnię do roztworu i w końcu także wraca do metalu) – równa jest zeru. Ta zależność, którą posługiwał się również Randles znana jest dobrze z literatury i dlatego nie będę jej szerzej omawiał.

$$\Delta G_{\text{subl}} + \Delta G_{\text{jon}} + (\Psi_M) z_i F + \Delta G_{\text{solv}}^{(\text{real})} + z_i F W_e = 0 \quad (11)$$

Stąd, uwzględniając równanie (10) otrzymujemy:

$$E_K = - \left[\Delta G_{\text{subl}} + \Delta G_{\text{jon}} + \Delta G_{\text{solv}}^{(\text{real})} \right] / z_i F \quad (12)$$

Zatem wielkość E_K można wyrazić przez standardową swobodną energię sublimacji atomu metalu, jego jonizacji i standardową swobodną energię solwatacji kationu M^{z_i} . Profesor Trasatti posługiwał się nieco innym wyrażeniem, ponieważ wprowadzał on do obliczeń nie realną, a chemiczną lub idealną energię solwatacji, która różni się od dostępnej pomiarowi realnej energii o wielkość potencjału powierzchniowego rozpuszczalnika χ^s . W związku z tym uzyskał wyrażenie:

$$E_T = - \left[\Delta G_{\text{subl}} + \Delta G_{\text{jon}} + \Delta G_{\text{solv}}^{(\text{chem})} \right] \quad (13)$$

Profesor Trasatti stwierdza, zupełnie słusznie, że wyrażenie zawierające realną swobodną energię solwatacji zależy nie tylko od granicy między metalem i roztworem, ale i od granicy między roztworem i fazą gazową, a chciałby on mieć wielkość, która zależy tylko od jednej granicy podziału.

Nie jestem pewien, czy przewodniczący pozwoli mi opowiedzieć starą amerykańską anegdotę, która jest może znana większości tu obecnych. Chciałbym ją jednak przytoczyć, ponieważ ma związek z wielkością, którą powinniśmy wprowadzić, gdy przy przejściu od realnej energii hydratacji do chemicznej energii posługujemy się wartością potencjału powierzchniowego wody, zgodnie z prof. Trasattim, równą 0,13 V.

A oto amerykańska anegdota. Po nabożeństwie ktoś z obecnych w kościele zapytał księdza – jaka jest różnica między wiedzą i wiarą. W pierwszym rzędzie siedziała rodzina Smith (pani Smith, pan Smith i Smith – ich syn). Ksiądz odpowiedział, że to bardzo łatwo wyjaśnić. Pani Smith wie, że Smith – to jej syn, a pan Smith wierzy, że Smith – to jego syn. Tak więc, ja wierzę, że potencjał powierzchniowy wody jest bliski 0,1 V. Zostało to po raz pierwszy wykazane w pracy opublikowanej przeze mnie wspólnie z Jofą i Gerowiczem jeszcze w 1956 r.

Dodatni znak potencjału powierzchniowego oznacza, że cząsteczki wody zwrócone są tlenem w stronę fazy gazowej. Ja w to wierzę, ale to wszystko, co mogę powiedzieć na ten temat. Jednak wolę wyrażenia, zawierające wielkości o których wiem, że są prawidłowe lub przynajmniej mogą być właściwie wyznaczone, a nie wielkości w które wierzę. Z tego względu wolę wielkość E_K niż E_T , ale w końcu jest to rzecz gustu. Różnica między wielkościami $E_K = E_T + \chi^s$ nie jest jednak duża.

Profesor Trasatti wprowadził obliczenie wielkości E_T , stosując wartość potencjału powierzchniowego wody, równą 0,13. W celu obliczenia wielkości E_K wartość ta nie jest

potrzebna. Obliczenie prof. Trasattiego odnosi się do potencjału standardowej, odwracalnej elektrody wodorowej. W tym przypadku równanie (13), jak łatwo wykazać, można zamienić na zależność

$$(E_T)_{H^+, H_2} = - \left[\frac{1}{2} \Delta G_{\text{dys}} + \Delta G_{\text{jon}} + \Delta G_{\text{hydr}}^{(\text{chem})} \right] / F \quad (14)$$

gdzie: ΔG_{dys} – standardowa swobodna energia dysocjacji cząsteczek H_2 .

Dla $(E_T)_{H^+, H_2}$ prof. Trasatti otrzymuje wartość $4,31 \pm 0,04$ V. W ten sposób potencjał absolutnego zera leży według Trasattiego przy bardzo ujemnych potencjałach. Aby przejść od wielkości E_T , otrzymanej dla odwracalnej elektrody wodorowej, do wielkości E_K , należy dodać zgodnie z równaniem (5) 0,13 – wartość potencjału powierzchniowego wody, stosowaną przez prof. Trasattiego w obliczeniu E_T . Wtedy otrzymuje się wartość E_K dla standardowej odwracalnej elektrody wodorowej równą 4,44 V. Wielkość E_K zależy tylko od danych termodynamicznych, które mogą być wyznaczone z doświadczenia. Wychodząc z tej wartości dla dowolnego potencjału względem skali wodorowej, otrzymujemy:

$$(E_K)_\varphi = (E_K)_{H^+, H_2} + \varphi = 4,44 + \varphi \quad (15)$$

Stąd, przy potencjale zerowego ładunku rtęci, który równy jest 0,19 w skali wodorowej, $E_K^{\text{Hg}} = 4,25$ V. Wartość tę można otrzymać z równania (10). Istotnie, praca wyjścia elektronu z rtęci $W_e^{\text{Hg}} = 4,51$ lub 4,50. Od wartości W_e^{Hg} zgodnie z równaniem (10) należy odjąć potencjał Volty między rtęcią i wodnym roztworem, przy potencjale zerowego ładunku $\psi_{M_{\text{pzc}}^{\text{Hg}, H_2O}}$, wyznaczony przez Randlesa i równy 0,26 V. W ten sposób otrzymamy wartość

$(E_K)_{\text{pzc}}^{\text{Hg}} = 4,25$ V. Jest to praca, potrzebna do przeniesienia elektronu przy potencjale zerowego ładunku z rtęci do próżni poprzez roztwór i nienaładowaną powierzchnię roztworu.

W ten sposób mamy obecnie dwie prace wyjścia. Zwykłą pracę wyjścia, która odpowiada wyjściu elektronu do próżni bezpośrednio z metalu i drugą, nieco mniejszą, która jest potrzebna do przejścia do próżni poprzez roztwór. Naturalnie – różnicą między nimi jest właśnie potencjał Volty między metalem i roztworem.

Interesujące jest porównanie wielkości E_K z niektórymi rezultatami badań fotoelektrycznych. Dysponujemy obecnie danymi pomiarowymi fotoemisji z rtęci do roztworu elektrolitu, uzyskanymi w Moskwie przez Pleskową i Rotenberga na podstawie teorii rozwinętej przez Brodskiego i Gurewicza. Stwierdzili oni, że energia potrzebna do przeniesienia elektronu z rtęci przy potencjale zerowego ładunku do rozcieńczonego, wodnego roztworu elektrolitu, oświetlając granicę rozdziálu, równa jest 3 eV. Jednak, jeśli porównać tę wielkość z E_K pojawiają się pewne trudności. A mianowicie 4,25 wyraża zmianę swobodnej energii, a 3 eV – to jakby coś w rodzaju zmiany całkowitej energii. Dlatego do wartości 3 eV należy wnieść poprawkę. Według prof. Krisztalika, zamiast 3 eV należy przyjąć wartość 3,09 eV. Nie będę dalej zatrzymywać się nad tym zagadnieniem. Różnica 4,25 – 3,09 = 1,16 eV jest realną swobodną energią solwatacji zdelokalizowanego elektronu przy potencjale zerowego ładunku rtęci, to znaczy elektronu w takim stanie, w jakim on wychodzi z metalu pod wpływem światła.

Ten stan elektronu różni się od tego, o jakim cały czas mówiłem, rozpatrując elektron znajdujący się w równowadze z metalem. Przejście od zdelokalizowanego elektronu do stanu równowagi, związane jest z zyskiem energii, ponieważ wtedy elektron solwatuje się cząsteczkami wody. Otrzymaną wartość swobodnej energii solwatacji zdelokalizowanego elektronu można porównać z danymi zaczerpniętymi z literatury. Posługiwałem się głównie książką Harta i Anbara [8]. Autorzy ci podają energię hydratacji elektronu w stanie zdelokalizowanym równą 37,4 kcal. Standardowy potencjał elektrody, odwracalnej względem elektronu według Harta i Anbara wynosi $-2,77$ V. Jeśli odjąć od 4,44 V wielkość 2,77 V, to otrzymuje się 1,67 eV, co odpowiada 38,6 kcal, zgodną z wartością Harta i Anbara. Stosując bardziej dokładne obliczenia Rotenberga, 1,67 eV należałoby zamienić na 1,57 eV. Rozbieżności te, rzędu kilku setnych Volta, zależą od pewnych szczegółów obliczeń, nad czym nie będą się zatrzymywać. Zarówno jednak wartość 1,67, jak i 1,57 przewyższa wartość 1,16, którą tu podałem. Jest tak dlatego, że pierwsze dwie z tych wartości odpowiadają elektronowi w równowadze z metalem, a ostatnia – zdelokalizowanemu elektronowi. Różnica między tymi wielkościami jest miarą zysku swobodnej energii przy solwatacji elektronu.

Wykazano, że gdy E_K równy jest 4,44 V przy potencjale standardowej odwracalnej elektrody wodorowej, to przy potencjale φ względem skali wodorowej wielkość ta równa jest $4,44 + \varphi$, zakładając że potencjał powierzchniowy wody nie zmienia się. Gdyby się on jednak zmienił pod wpływem adsorpcji substancji powierzchniowoaktywnych, to należałoby jeszcze wprowadzić poprawkę na tę zmianę i otrzymalibyśmy:

$$(E_K)_\varphi = 4,44 + \varphi + \Delta\chi_{\text{H}_2\text{O}} \quad (16)$$

Powróćmy teraz do ogniwa, które rozpatrywaliśmy na początku. Wielkość E równa się różnicy potencjałów elektrochemicznych na końcach ogniwa i następnie różnicy wartości E_K dla elektronów w roztworach, stykających się z obydwoma elektrodami:

$$E = (E_K)_1 - (E_K)_2 = \tilde{\mu}_e^{(M_2)} - \tilde{\mu}_e^{(M_1)} = \tilde{\mu}_e^{(M'_1)} - \tilde{\mu}_e^{(M_1)} \quad (17)$$

gdzie: $\tilde{\mu}_e^{(M'_1)}$ – potencjał elektrochemiczny elektronu w M_1 , stykającym się z M_2 .

Ta zależność prowadzi do interesującego wniosku.

Spójrzmy na nasze ogniwo nie z punktu widzenia różnicy zwykłych elektrycznych potencjałów, a z punktu widzenia różnicy potencjałów elektrochemicznych elektronów. Załóżmy, że wszystkie elektrody są odwracalne, inaczej mówiąc, że wszystkie granice rozdziału są w równowadze. Nasuwa się pytanie skąd powstaje różnica potencjałów na końcach ogniwa wyrażona przez elektrochemiczne potencjały elektronów? Może ona powstać tylko dzięki różnicy między potencjałem elektrochemicznym elektronów w roztworze, który znajduje się z jednej strony w równowadze z M_1 , a z drugiej z M_2 . Dlatego też powinien istnieć pewien gradient potencjału elektrochemicznego elektronów w roztworze, o którym elektrochemicy nigdy nie myśleli. Z naszego punktu widzenia taki gradient potencjału elektrochemicznego elektronów powinien jednak istnieć w każdym ogniwie. W zwykłych warunkach stężenie elektronów, jak już mówiliśmy jest bardzo małe i tego gradientu stężenia nie można zaobserwować. Jeśli jednak utworzyć ogniwo: rtęć/ciekły amoniak/sód, to takie ogniwo będzie rozładowywać się z wytworzenia amalgamatu sodu bez konieczności połączenia ze sobą

rtęci i sodu. Dlatego to, co zwykle przyjmuje się w elektrochemii, dopuszczalne jest tylko dzięki bardzo małemu stężeniu elektronów w równowadze z elektrodami.

Gdy dochodzimy do potencjału $-2,5$ V, stężenie elektronów w równowadze z elektrodą dochodzi do wartości rzędu 10^{-6} M i staje się zauważalne. Jednak tak dużych stężeń elektronów nie można obserwować w wodnych roztworach, ponieważ wcześniej zaczyna się wydzielanie wodoru. Istnieją jednak rozpuszczalniki — przede wszystkim klasyczny ciekły amoniak — w którym można obserwować te efekty. Obecnie w tych badaniach stosuje się przede wszystkim sześciometylofosforotrójamid, którego używał Delahay i ostatnio Krisztalik w Moskwie. W sześciometylofosforotrójamidzie można uzyskać dostatecznie duże stężenie elektronów i osiągnąć potencjały, przy których praca wyjścia elektronów z roztworu staje się bardzo mała. Delahay ze współpracownikami wykazał, że nad powierzchnią takiego roztworu istnieje pewne stężenie gazu elektronowego. Można to wykazać, jeśli przyłożymy pole elektryczne dodatnim końcem do fazy gazowej i ujemnym końcem do roztworu. Wtedy ma miejsce przechodzenie elektronów przez granicę faz roztwór–gaz. Nie jest to duży efekt, rzędu 10^{-12} A/cm², jednak jest to mierzalna wielkość. Elektrony przechodzą przy tym z metalu do roztworu i z roztworu w gaz elektronowy.

Interesujące zjawisko zaobserwował Randles [9]. Okazuje się, że elektrony przy takich stężeniach silnie adsorbują się na granicy roztwór–gaz, co powoduje zmianę potencjału powierzchniowego roztworu. Możliwość takiej poprawki uwzględnia równanie (16). Gdy stężenia solwatowanych elektronów są dostatecznie duże należy to uwzględnić w teorii warstwy podwójnej. Zwykle nie robimy tego, co jest całkowicie słuszne, gdyż stężenie tych elektronów nawet przy potencjałach rzędu -2 V lub $2,1$ V jest bardzo małe.

Z tego, co powiedziałem wynika, że równowaga w zwykłym elektrochemicznym otwartym układzie jest możliwa tylko dlatego, że stężenie solwatowanych elektronów będących w równowadze z metalem elektrod jest bardzo małe. Aby możliwe było osiągnięcie równowagi przy wyższych stężeniach elektronów, rozmieścimy składowe części naszego ogniwa w nieco innym porządku, a mianowicie złączymy obydwa metale M_1 i M_2 i rozdzielmy obydwa roztwory. Teraz gradient stężenia elektronów w roztworze zanikł i nie ma przeszkody do ustalenia się równowagi elektronowej między każdym metalem i roztworem. To co jest w tym przypadku dostępne pomiarom, jest równoważne sile elektromotorycznej, wyrażonej równaniem (17) lub dokładniej mówiąc, różnicy potencjałów między końcami rozpatrywanego ogniwa wyrażonej w postaci potencjałów Volty $_{s_1}\Psi_{s_2}$ między dwoma punktami w pobliżu

powierzchni obu roztworów S_1 i S_2 . W naszej publikacji z prof. Damskim [5] powiedziano, że teraz w rozwartym obwodzie osiągnięto stan równowagi, jednak prof. Krisztalik zupełnie słusznie zauważył, że w tym przypadku nie ma całkowitej równowagi, albowiem prężność gazu elektronowego nad roztworami S_1 i S_2 jest różna i elektrony powinny dyfundować przez próżnię z jednego roztworu do drugiego, a następnie z jednej elektrody do drugiej. Nie ma to jednak praktycznego znaczenia, ponieważ prężność gazu elektronowego jest zanedbywalnie mała. Jednakże w zasadzie taka uwaga jest słuszna, jeśli bowiem w układzie jest możliwa dysypacja energii, to układ nie może być w stanie całkowitej równowagi. Gdyby jednak był w stanie równowagi, to nie byłby źródłem pracy. Przesławienie składowych części ogniwa, które zrobiliśmy, nie usunęło braku równowagi, ale jest ona inna, niż ta którą rozpatrywaliśmy na początku. Chciałbym zauważyć, że opisane rozmieszczenie części składowych ogniwa elektrochemicznego jest dobrze znane w literaturze. Jest to rozmieszczenie stosowane w pomiarach potencjałów Volty w celu badania zmian potencjału powierzchniowego rozpuszczalnika w wyniku adsorpcji składników roztworu.

Dochodzę teraz do końca mojego wykładu. Jak państwo widzą, możemy stosować koncepcje, które podał prof. Trasatti, jednak doszliśmy do wniosku, że wielkości E_K i E_T mają różny sens fizyczny. Wyrażają one swobodną energię solwatacji elektronów, realną lub chemiczną, w zależności od tego czy uwzględniamy rzeczywiste znaczenie, X^S , czy nie uwzględniamy. Nie widzę powodu, aby E_T (lub E_K) nazywać absolutnym potencjałem elektrody. Jednak wprowadzenie tych wielkości rzeczywiście pozwala rozłożyć różnicę potencjałów na końcach elektrochemicznego ogniwa na dwie składowe, z których każda zależy tylko od jednej elektrody i otaczającego ją roztworu.

LITERATURA

- [1] S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., 52 (1974) 313.
- [2] E. N. Gapon, *Ż. Fiz. Chim.*, 20 (1946) 1025, 1209.
- [3] E. A. Kaniewski, *Ż. Fiz. Chim.*, 22 (1948) 1397; 24 (1950) 1511; 25 (1951) 854; 26 (1952) 633; 27 (1953) 296.
- [4] W. A. Pleskow, *Ż. Fiz. Chim.*, 23 (1949) 104; *Ż. Fiz. Chim.* 24 (1950) 379; *Uspiechi Chimii* 16 (1947) 254.
 W. A. Pleskow, B. W. Erszler, *Ż. Fiz. Chim.* 23 (1949) 101.
 B. W. Erszler, W. A. Pleskow, *Ż. Fiz. Chim.* 25 (1951) 1258.
 B. W. Erszler, *Uspiechi Chimii*, 21 (1952) 237; *Ż. Fiz. Chim.*, 28 (1954) 957.
- [5] A. N. Frumkin, B. B. Damaskin, *DAN SSSR* 221 (1975) 395.
- [6] B. Jakuszeński, *Bull. Soc. Sci. Lett. Lodz. Cl III* 8 (1957) 1; *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 846.
- [7] J. E. B. Randles, *Trans. Farad. Soc.*, 52 (1956) 1573.
- [8] E. I. Hart, M. Anbar, *Gidratowanyj elektron*, Atomizdat, Moskwa 1973.
- [9] N. Gremmo, J. E. Randles, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 1, 70 (1974) 1488.

Tłumaczyły: dr Jadwiga Dojlido i dr Joanna Taraszeńska