

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

1. СУЩНОСТЬ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА И ВОПРОС
О ВОЗМОЖНОСТИ ВЫЧИСЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ПОТЕНЦИАЛА*Е. А. Каневский*

Проблема абсолютного электродного потенциала возникла по существу одновременно с появлением самого понятия об электродном потенциале. Однако содержание и значение этой проблемы в различные периоды развития электрохимии было весьма различным. Поэтому вполне естественны неоднократно выраженные сомнения в том, что эта проблема имеет определенный смысл, или в том, что она может быть разрешена.

Такие сомнения могли казаться естественными, например, после появления известных работ Фрумкина и его сотрудников [1, 2], показавших, что «нулевые потенциалы», отвечающие максимумам электрокапиллярных кривых, у различных металлов не совпадают, т. е. что абсолютного нулевого электрода не существует. До появления этих работ проблема определения абсолютных электродных потенциалов казалась разрешимой чисто электрохимическим путем — путем применения «абсолютного нулевого электрода», у которого скачок потенциала металл—раствор равен нулю. Работы Фрумкина и его школы показали, что при такой постановке проблемы абсолютных электродных потенциалов она теряет смысл.

Тем не менее, как отметил Фрумкин еще в 1928 г. при обосновании вопроса о смысле и содержании этой проблемы [3], с точки зрения электрохимии проблема абсолютного потенциала несомненно имеет определенное содержание. Этим содержанием мы считаем следующее:

1) Вопрос о распределении всей величины электродвижущей силы между отдельными скачками потенциала на границах раздела фаз.

2) Определение или вычисление абсолютных величин отдельных скачков потенциала на границах раздела фаз.

3) Определение или вычисление абсолютных электродных потенциалов, т. е. по существу теоретическое обоснование ряда напряжений.

Указанные три вопроса весьма тесно между собою связаны и являются поэтому различными частями одной проблемы*. Вопрос о распределении электродвижущей силы между отдельными скачками потенциала в значительной степени разрешен благодаря работам Фрумкина и других советских электрохимиков [4, 5]. Остальные вопросы до сих пор не разрешены.

В последние 20 лет было сделано много попыток дать термодинамическое решение проблемы абсолютного потенциала, причем почти во всех случаях был применен один и тот же метод — метод кругового

* Проблема Вольта, разрешенная Фрумкиным [6], имеет много точек соприкосновения с проблемой абсолютного потенциала, но это — различные проблемы.

процесса, одной из стадий которого является процесс электролитического разряда. Некоторые из этих работ, в особенности работы Гапона [7—8], если судить по вычисленным величинам электродных потенциалов, привели к разрешению проблемы, так как для ряда электродов вычисленные и экспериментальные электродные потенциалы отличаются друг от друга на постоянную величину для всего ряда напряжений, чего и следует ожидать при положительном решении вопроса. Но, несмотря на полученное согласие с экспериментальными данными, эти работы, как легко убедиться, ничего не дают для решения вопроса об абсолютной величине отдельных скачков потенциала; это заставляет предполагать наличие существенных ошибок в указанных работах, так как отдельные вопросы проблемы абсолютного потенциала настолько тесно между собою связаны, что решение одного из них не может не дать указаний для решения остальных.

С другой стороны, Фрумкин [9] выдвинул соображения, из которых следует, что работы подобного рода а priori не могут привести к решению проблемы определения абсолютного электродного потенциала. Главным из этих соображений является то, что работы подобного рода игнорируют существование контактного потенциала металл — раствор, а также скачка потенциала на границе раствор — вакуум. Недавно Плесков [10] в обзорной статье, посвященной влиянию растворителя на величину электродного потенциала, детально изложил соображения, из которых вытекает, что никакой расчет, основанный на термодинамических данных, не в состоянии дать абсолютных значений электродных потенциалов. При этом Плесков фактически отождествляет понятия «электродный потенциал» и «скачок потенциала металл — раствор». Действительно, в большей части упомянутых термодинамических работ эти понятия также отождествляются, и в этом смысле возражения Плескова показывают, что подобным путем невозможно получить правильные результаты.

Нельзя, однако, не отметить, что между представлениями о природе электродного потенциала, развитыми Фрумкиным в ряде работ [1, 2, 4, 9 и др.], и мнением Плескова, выраженным в его работе [10], имеется коренное отличие, так как Фрумкин отнюдь не отождествляет понятия «электродный потенциал» и «скачок потенциала металл — раствор». Все это показывает, что еще нет полной ясности в вопросе о сущности электродного потенциала. Вместе с тем очевидно, что нельзя дать решение проблемы абсолютного потенциала, опираясь на неправильное определение сущности электродного потенциала.

Задачей настоящей работы (первого сообщения) является рассмотрение вопроса о сущности электродного потенциала с точки зрения современных экспериментальных данных и обсуждение на основе этого принципиальной возможности вычисления абсолютного электродного потенциала.

Сущность электродного потенциала

Рассмотрим сначала исходные положения, принимаемые нами при определении сущности электродного потенциала.

1. Электродный потенциал — это экспериментальная величина, определяемая, как известно, путем измерения э.д.с. элемента, одним из электродов которого является данный электрод, а вторым — электрод с известным относительным потенциалом. При вычислении электродного потенциала принимают, что электродвижущая сила равна разности электродных потенциалов

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2, \quad (1)$$

где E — электродвижущая сила*, ε_1 и ε_2 — электродные потенциалы двух электродов ($\varepsilon_1 > \varepsilon_2$). Таким путем получены, в частности, нормальные электродные потенциалы, входящие в так называемый ряд напряжений. Поэтому мы принимаем (1) в качестве первого исходного положения.

2. Работы школы Фрумкина экспериментально доказали, что электродвижущая сила цепи, состоящей из двух электродов и не содержащей диффузионного скачка потенциала, неизбежно содержит, помимо скачков потенциала на границах обоих металлов с раствором, еще и скачок потенциала на общей границе металлов [4].

Поэтому мы принимаем в качестве второго исходного положения

$$E = {}_1\varphi_1 + {}_1\varphi_2 + {}_2\varphi_l = {}_2\varphi_l - {}_1\varphi_l + {}_1\varphi_2, \quad (2)$$

где индексы 1 и 2 обозначают металлы, l — раствор.

3. Электрическая работа, совершаемая электронами при прохождении через скачок потенциала на границе металлов, компенсируется работой, совершаемой вследствие различия химических потенциалов электронов в металлах.

Поэтому необходимо допустить, что переход электрона из одного электрода в другой в условиях равновесия не сопровождается совершением работы, т. е. что

$${}_1\alpha_2 = {}_1\varphi_2 \cdot \omega + \mu_1^\omega - \mu_2^\omega = 0, \quad (3)$$

где ${}_1\alpha_2$ — работа перехода электрона из одного электрода в другой, ω — заряд электрона, μ_1^ω и μ_2^ω — химические потенциалы электронов в металлах.

Это является третьим исходным положением.

На основании (3) мы можем переписать (2) в следующем виде

$$E = {}_2\varphi_l - {}_1\varphi_l + \frac{\mu_2^\omega - \mu_1^\omega}{\omega} = \left({}_1\varphi_1 - \frac{\mu_1^\omega}{\omega} \right) - \left({}_1\varphi_2 - \frac{\mu_2^\omega}{\omega} \right). \quad (4)$$

Если мы теперь сопоставим (4) и (1), то получим

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= {}_1\varphi_1 - \frac{\mu_1^\omega}{\omega} + \text{const}, \\ \varepsilon_2 &= {}_1\varphi_2 - \frac{\mu_2^\omega}{\omega} + \text{const}. \end{aligned} \right\} \quad (5)_0$$

Так как мы до сих пор рассматривали произвольные электроды, то вообще:

$$\varepsilon = {}_l\varphi_m - \frac{\mu_m^\omega}{\omega} + \text{const}. \quad (5)$$

Уравнение (5), согласно которому электродный потенциал и скачок потенциала металл—раствор не являются тождественными, имеет большое значение для понимания сущности электродного потенциала. В частности, согласно этому уравнению, в тех случаях, когда скачок потенциала металл—раствор ${}_m\varphi_l = 0$, величина электродного потенциала отнюдь не равна нулю, а определяется уравнением

* E — величина, не имеющая направления, вследствие чего целесообразно рассматривать ее как величину всегда положительную. Американские электрохимики приписывают E знаки $+$ или $-$, это, однако, не связано с сущностью э.д.с., а является условным обозначением, не нашедшим признания в СССР и ряде других стран.

$$\varepsilon = -\frac{\mu_m^\omega}{\omega} + \text{const.} \quad (5)_1$$

Этот вывод находится в согласии с уже частично упоминавшимися экспериментальными данными Фрумкина и других советских электрохимиков [1, 2, 5, 11, 12].

Нам необходимо теперь остановиться на вопросе о связи между электродным потенциалом и работой выхода электрона из металла. Известно, что в этом вопросе издавна существовали две противоположные точки зрения*. «Химические» теории электродного потенциала не оставляли никакого места в электрохимии для представлений о работе выхода электрона из металла. Напротив, ряд физиков и физико-химиков, начиная с Вольты, игнорировал значение скачков потенциала металл—раствор в возникновении электродвижущей силы. Возрождение этой чисто физической теории возникновения э.д.с. имело место в некоторых современных работах. Уравнение (5) является выражением того синтеза справедливых положений этих теорий, который был дан Фрумкиным. Естественно, мы должны ожидать, что на основе уравнения (5) можно четко определить значение и место работы выхода электрона из металла в теории электродного потенциала.

Если мы примем, что электрон переносится в точку, в которой его химический потенциал равен нулю, то получим очевидное уравнение:

$${}_m\alpha_0^\omega = \mu_m^\omega + {}_m\varphi_0 \cdot \omega, \quad (6)$$

где ${}_m\alpha_0^\omega$ — работа выхода электрона из металла.

Из (6) следует:

$$\frac{\mu_m^\omega}{\omega} = \frac{{}_m\alpha_0^\omega}{\omega} - {}_m\varphi_0. \quad (7)$$

Подставим эту величину из (7) в (5), тогда:

$$\varepsilon = i\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{{}_m\alpha_0^\omega}{\omega} + \text{const.} \quad (8)$$

Если уравнение (5) показывает, что электродный потенциал и скачок потенциала металл—раствор не тождественны, то уравнение (8) показывает, что электродный потенциал не может быть сведен к сумме скачков потенциала на границах раздела фаз**, но включает также работу выхода электрона из металла, отнесенную к заряду электрона.

Электродные потенциалы в уравнении (1), а следовательно, и во всех дальнейших уравнениях, — величины относительные, зависящие от выбора условного нулевого электрода. В связи с этим наличие константы в уравнениях (5) и (8) является естественным. Если мы теперь напишем для электрода, потенциал которого условно принят равным нулю:

$$\varepsilon_0 = i\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{{}_m\alpha_0^\omega}{\omega} + \text{const} = 0, \quad (8)_0$$

* Превосходное изложение этого вопроса дано Темкиным [6].

** В этом существенное отличие между отдельным электродным потенциалом и электродвижущей силой.

то значение константы будет определено уравнением:

$$\text{const} = - \left[i\varphi_m + m\varphi_0 - \frac{m^2\omega}{\omega} \right]_0, \quad (9)$$

где индекс нуль у квадратных скобок означает, что все величины должны быть взяты для данного «нулевого» электрода.

Если мы теперь рассмотрим величины, стоящие в правой части уравнения (9), то должны будем прийти к выводу, что уравнение (9) определяет абсолютную величину константы в уравнениях (5) и (8), так как все слагаемые правой части уравнения (9) — величины абсолютные. Так как, с другой стороны, все величины, определяющие электродный потенциал в уравнении (8) и константу в уравнении (9), имеют один и тот же характер, то мы имеем основание положить:

$$\text{const} = - \left[i\varphi_m + m\varphi_0 - \frac{m^2\omega}{\omega} \right]_0 = -\varepsilon_a^0, \quad (9)_1$$

где ε_a^0 — есть абсолютный потенциал условного нулевого электрода.

Тогда уравнение (8) можно переписать в виде:

$$\varepsilon = i\varphi_m + m\varphi_0 - \frac{m^2\omega}{\omega} - \varepsilon_a^0 \quad (8)_1$$

или

$$\varepsilon + \varepsilon_a^0 = i\varphi_m + m\varphi_0 - \frac{m^2\omega}{\omega} = \varepsilon_a, \quad (10)_1$$

где ε_a — есть абсолютный потенциал электрода.

Уравнение (10)₁ соответствует очевидному уравнению:

$$\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_a^0. \quad (8)_2$$

Таким образом, на основе применения трех исходных положений, правильность которых не вызывает сомнений, мы получили определение абсолютного электродного потенциала, выражаемое уравнением (10)₁, или, что то же самое, уравнением:

$$\varepsilon_a = i\varphi_m - \frac{\mu_m^0}{\omega}. \quad (10)_2$$

Следует указать, что не случайно абсолютный потенциал электрода согласно (10)₂ состоит из двух слагаемых, — это заключено в самой природе электродного потенциала. В самом деле, при любом электролитическом разряде на электродах имеют место два процесса: 1) переходы ионов из металла в раствор, 2) переходы электронов из одного электрода в другой электрод. Естественным выражением этого является уравнение (10)₂.

Итак, мы можем дать два эквивалентных определения абсолютного электродного потенциала.

Абсолютный электродный потенциал определяется суммой абсолютной величины скачка потенциала раствор—металл и химического потенциала электрона в металле, отнесенного к абсолютной величине заряда электрона.

Абсолютный электродный потенциал определяется суммой скачков потенциала на границах раздела фаз (раствор—металл и металл—вакуум) и работы выхода электрона из металла, отнесенной к абсолютной величине заряда электрона.

Относительный электродный потенциал, как и следовало ожидать, при любом определении абсолютного электродного потенциала, есть не что иное, как разность абсолютных потенциалов данного и условного нулевых электродов.

О возможности вычисления абсолютных электродных потенциалов

Из трех слагаемых правой части уравнения:

$$\varepsilon_a = {}_i\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{m\alpha_0^\omega}{\omega} \quad (10)_1$$

величины первых двух в настоящее время неизвестны. Поэтому непосредственно на основе уравнения (10)₁ нельзя определить величину абсолютного электродного потенциала. Это же относится и к уравнению (10)₂. Однако нетрудно показать, что все величины уравнения (10)₁ можно заменить другими величинами, о которых имеются более точные данные*.

Напишем известное уравнение для контактного потенциала металл — раствор:

$${}_mV_t = {}_m\varphi_t - {}_m\varphi_0 + {}_i\varphi_0, \quad (11)_1$$

откуда

$${}_i\varphi_m = -{}_mV_t - {}_m\varphi_0 + {}_i\varphi_0. \quad (11)_2$$

Подобно тому, как контактный потенциал между двумя металлами в вакууме определяется разностью работ выхода электрона из металлов, контактный потенциал

$${}_mV_t = \frac{{}_i\alpha_0^i - {}_m\alpha_0^i}{zq}, \quad (12)$$

где ${}_i\alpha_0^i$ — работа выхода иона из раствора в вакуум,

${}_m\alpha_0^i$ — работа выхода иона из металла в вакуум,

q — заряд одновалентного иона ($q = -\omega$),

z — число зарядов иона.

Теперь на основании (11)₂ и (12) мы можем переписать (10)₁ в виде:

$$\varepsilon_a = \frac{{}_m\alpha_0^i - {}_i\alpha_0^i}{zq} - {}_m\varphi_0 + {}_i\varphi_0 + {}_m\varphi_0 - \frac{m\alpha_0^\omega}{\omega}$$

или

$$\varepsilon_a = \frac{{}_m\alpha_0^i - {}_i\alpha_0^i}{zq} + {}_i\varphi_0 - \frac{m\alpha_0^\omega}{\omega}. \quad (13)$$

Так как в дальнейшем нам будет удобно относить все величины к одному молю, то целесообразно переписать (13) в виде:

$$\varepsilon_a = \frac{{}_m\alpha_0^i - {}_i\alpha_0^i}{zF} + {}_i\varphi_0 + \frac{m\alpha_0^\omega}{F}, \quad (13)_1$$

где ${}_m\alpha_0^i$ — работа выхода одного моля ионов из металла в вакуум,

${}_i\alpha_0^i$ — работа выхода одного моля ионов из раствора в вакуум, $m\alpha_0^\omega$ —

* В дальнейших рассуждениях этого раздела мы в значительной степени основываемся на работе Плесскова [10].

работа выхода N (число Авогадро) электронов из металла в вакуум*. Очевидно, работа выхода одного моля ионов из металла в вакуум

$${}_m a_0^i = \sigma + zF \cdot \Sigma I - {}_m a_0^{\omega} \cdot z, \quad (14)$$

где σ — молярная энергия сублимации одного моля атомов металла в вакуум, ΣI — суммарный потенциал ионизации сублимированных атомов до получения ионов, имеющих z положительных зарядов. Третий член (14) появляется вследствие того, что необходимо возвратить в металл электроны, освободившиеся при ионизации атомов металла.

С другой стороны, работа выхода одного моля ионов из раствора в вакуум равна реальной энергии гидратации, взятой с обратным знаком:

$${}_i a_0^i = -A_p = -(A_x + {}_0 \varphi_i \cdot zF), \quad (15)$$

где A_p — реальная энергия гидратации, A_x — химическая энергия гидратации.

Теперь, мы можем переписать уравнение (13)₁ в виде

$$\varepsilon_a \frac{\sigma + zF \cdot \Sigma I - {}_m a_0^{\omega} \cdot z + A_x + {}_0 \varphi_i \cdot zF}{zF} + \frac{{}_m a_0^{\omega}}{F} - {}_0 \varphi_i$$

или

$$\varepsilon_a = \frac{\sigma}{zF} + \Sigma I + \frac{A_x}{zF}. \quad (16)_0$$

Из трех слагаемых левой части уравнения (16)₀ для первых двух имеются точные экспериментальные данные. Совершенно другое положение в отношении величины химической энергии гидратации. Известно, что эта величина в настоящее время не может быть непосредственно определена экспериментальным путем. Ее вычисление из экспериментальных данных может быть произведено только на основе более или менее произвольных допущений о величине химической энергии гидратации одного из ионов или не менее произвольных допущений о соотношении энергий гидратаций каких-либо двух ионов. Второй метод определения величины A_x — это вычисление на основе определенных допущений о механизме гидратации. Таким образом данные для A_x не могут быть получены чисто термодинамическим путем. Если же мы заменим в уравнении (16)₀ величину A_x реальной энергией гидратации

$$\varepsilon_a = \frac{\sigma + A_p}{zF} + \Sigma I - {}_0 \varphi_i, \quad (16)_1$$

то в уравнении появится скачок потенциала раствор — вакуум, величина которого в настоящее время неизвестна**.

* До сих пор мы во избежание недоразумений не делали никаких допущений о знаках величин, стоящих в уравнениях, так как, строго говоря, знаки, которые следует приписать отдельным слагаемым потенциала, еще не известны. В уравнении (13)₁ мы переменили знак у одного из слагаемых, так как заряд электрона — величина заведомо отрицательная, а число Фарадея — число положительное.

** Легко показать, что, если мы подставим в уравнение (16)₀ или (16)₁ вместо ε_a его значение согласно (10)₁ и определим величину ${}_m \varphi_i$, то получим уравнения, из которых Плесков наряду с правильными выводами сделал ошибочный вывод о необходимости знать при вычислении абсолютного потенциала величину скачков потенциала на границах раздела фаз.

Итак, мы на основе обсуждения вопроса о возможности вычисления абсолютных электродных потенциалов пришли к следующим выводам:

1) это вычисление не может быть выполнено чисто термодинамическим путем, так как неизвестна величина химической энергии гидратации иона.

2) точность вычисления абсолютных электродных потенциалов определяется точностью вычисления или определения величин химической энергии гидратации ионов;

3) если величина химической энергии гидратации известна, то для вычисления абсолютного потенциала нет никакой необходимости знать величины отдельных скачков потенциала на границах раздела фаз.

Основные выводы

1. Показано, что электродный потенциал

$$\varepsilon = {}_i\varphi_m - \frac{\mu_m^\omega}{\omega} + \text{const} = {}_i\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{m\alpha_0^\omega}{\omega} + \text{const},$$

где ${}_i\varphi_m$ — скачок потенциала раствор—металл, μ_m^ω — химический потенциал электрона в металле, ω — заряд электрона, ${}_m\varphi_0$ — скачок потенциала металл—вакуум, $m\alpha_0^\omega$ — работа выхода электрона из металла.

2. Показано, что абсолютный потенциал электрода

$$\varepsilon_a = {}_i\varphi_m - \frac{\mu_m^\omega}{\omega} = {}_i\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{m\alpha_0^\omega}{\omega}$$

и

$$\text{const} = - \left[{}_i\varphi_m + {}_m\varphi_0 - \frac{m\alpha_0^\omega}{\omega} \right]_0 = - \varepsilon_a^0,$$

где ε_a^0 — абсолютный потенциал условного нулевого электрода.

3. Показано, что:

$$\varepsilon_a = \frac{\sigma + A_x}{zF} + \sum I,$$

где σ — молярная энергия сублимации металла, из которого состоит электрод, $\sum I$ — суммарный потенциал ионизации атома до валентности z , A_x — молярная химическая энергия гидратации.

Государственный институт редких
и малых металлов
Москва

Поступила
12. XII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фрумкин, А. Городецкая, Z. Phys. Chem., **136**, 215, 451, 1928.
2. А. Фрумкин, Ф. Сервис, Журн. физ. хим., **1**, 52, 1930.
3. Электрические и электрохимические свойства металлов, вып. 24, 234, 1928.
4. А. Фрумкин, Известия АН СССР, ОХН, **3**, 231, 1945.
5. П. Ребиндер, Е. Венстрем, Журн. физ. хим., **19**, 1, 1945.
6. М. Темкин, Известия АН СССР, ОХН, **3**, 235, 1946. (Приведена библиография).
7. Е. Гапон, Журн. физ. хим. **20**, 1025, 1946.
8. Е. Гапон, Журн. физ. хим., **20**, 1209, 1946.
9. А. Фрумкин, J. Chem. Phys., **7**, 552, 1939.
10. В. Плесков, Успехи химии, **16**, 254, 1947.
11. С. Карпачев, А. Стромберг, Журн. физ. хим., **17**, 1, 1943.
12. С. Карпачев, А. Стромберг, Журн. физ. хим., **18**, 47, 1944.

