

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

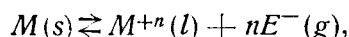
Е. Н. ГАПОН

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 14 X 1946)

Проблема отдельных или абсолютных электродных потенциалов — одна из основных проблем в электрохимии. Теория отдельных потенциалов была основана на изучении электрокапиллярных кривых⁽¹⁾. Анализ этого метода привел В. А. Кистяковского⁽¹⁾ еще в 1916 г. к выводу, что „метод изучения“ кривой Липпмана“ для решения вопроса об отдельных потенциалах должно считать еще недостаточно выясненным“. Изучение электрокапиллярных кривых привело также к установлению соответствия между потенциалами нулевого заряда и контактным потенциалом металлов⁽²⁾. Вычислению электродных потенциалов из спектроскопических и термохимических данных было посвящено несколько работ⁽³⁾, но они не привели к определенным результатам. В настоящей работе дана теория абсолютных термодинамических электродных потенциалов (ϵ^0), для вычисления которых использованы исключительно неэлектрохимические данные (спектроскопические и термохимические).

Определим стандартное состояние веществ, участвующих в электрохимической реакции, следующим образом:



где M , M^{+n} , E — символы металла, иона и электрона; s , l , g — обозначения твердого, растворенного и газообразного состояния. Температура 25°C , давление 1 атм., активность иона в растворе равна 1.

Для принятого стандартного состояния веществ электрохимической реакции введем следующие обозначения термодинамических функций: ΔH — энтальпия реакции, ΔS^0 — абсолютная энтропия реакции. Тогда свободная энергия электрохимической реакции ΔF^0 и абсолютный термодинамический электродный потенциал ϵ^0 для принятого стандартного состояния определяются уравнениями:

$$\Delta F^0 = \Delta H - T\Delta S^0, \quad (1)$$

$$\epsilon^0 = \Delta F^0 / nF, \quad (2)$$

где F — постоянная Фарадея, n — валентность иона. Значение ΔH определяется выражением⁽⁴⁾:

$$\Delta H = \lambda + \sum J - (\omega + H_M), \quad (3)$$

где λ — теплота сублимации металла при 0°K , $\sum J$ — сумма потенциалов ионизации атома при 0°K , ω — теплота гидратации иона,

$H_M = \int_0^{293} c_p dT$, где c_p — молярная теплоемкость металла.

Теплота сублимации и энтальпия металлов известны из термохимических данных, потенциалы ионизации — из спектроскопических данных. Теплоты гидратации определяются из теплот гидратации солей по Берналу и Фаулеру (5), полагая, что

$$\omega_{K^+} = \omega_{F^-}. \quad (4)$$

Для ΔS^0 имеем:

$$\Delta S^0 = S_{M^{+n}} + nS_{E^-} - S_M, \quad (5)$$

где S_M , $S_{M^{+n}}$, S_{E^-} — абсолютные энтропии металла, растворенного иона и электронного газа. Энтропии растворенных ионов обычно вычисляются, полагая энтропию H-иона равной нулю:

$$S_{H^+ (l)} = 0. \quad (6)$$

Для энтропии электронного газа известно два значения: одно, вычисленное по уравнению Закура (6):

$$S_{E^-} = 3,28 \text{ кал/моль} \cdot 1^\circ, \quad (7)$$

и другое, основанное на применении статистики Ферми (7):

$$S_{E^-} = 5,43 \text{ кал/моль} \cdot 1^\circ. \quad (8)$$

Так как не существует экспериментальных доказательств преимуществ одной величины перед другой, то взято первое значение.

Указанным путем вычисляются слагаемые уравнения (1) и, далее, по уравнению (2) — термодинамические электродные потенциалы ϵ^0 . Все необходимые данные приведены в табл. 1 электродных потенциалов. В этой таблице S_M и $S_{M^{+n}}$ выражены в кал/моль $\cdot 1^\circ$, остальные — в eV. Несколько величин этой таблицы требуют пояснений.

В колонке H_M в скобках помещено значение энтальпии металла, равное 0,06 eV, когда отсутствует экспериментально определенная величина; в колонке λ для водорода помещено значение теплоты диссоциации: 1) $\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H$; для электрода Hg, Hg_2^{++} λ представляет разность между теплотой сублимации и теплотой диссоциации Hg_2 . В колонке J_3 третий потенциал ионизации железа и хрома экстраполирован. В колонке S_M для водорода взята энтропия $\frac{1}{2}$ моля газообразного H_2 , для ртути — энтропия в жидком состоянии. В колонке $S_{M^{+n}}$ значения, взятые в скобки, вычислены, исходя из зависимости энтропии гидратации ионов от радиуса или из зависимости энтропии растворенных ионов от радиуса (8). Теплоты гидратации ионов по Берналу и Фаулеру (5) вычислены заново с использованием величин сродства электрона к галогену, установленных Майером и Гельмгольцем (9).

Если значения ϵ^0 , вычисленные по уравнению (2), действительно выражают значения термодинамических электродных потенциалов, то разность $\epsilon^0 - E^0$ должна быть величиной постоянной. Как видно из табл. 1, это и имеет место, причем среднее значение $\epsilon^0 - E^0$ равняется 3,90 V. Следовательно, нулевая точка ряда напряжений, вычисленных из спектроскопических и термохимических данных, лежит на 3,90 V ниже, чем потенциал нормального водородного электрода.

Аналогичным образом можно вычислить термодинамические потенциалы других электрохимических реакций, например:

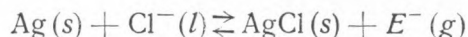


Таблица 1

Термодинамические электродные потенциалы

Электрод	E° (°V)	$H_M^{(1)}$	λ (°)	J_1 (°V)	J_2 (°V)	J_3 (°V)	J_4 (°V)	w	ΔH	S_M° (°)	S_{M+n}° (°)	$T\Delta S^{\circ}$	ϵ°	$\epsilon^{\circ} - E^{\circ}$
Li, Li ⁺	-3,02	(0,06)	1,56	5,37	—	—	—	6,05	0,82	6,7	4,7	+0,02	0,80	3,82
Cs, Cs ⁺	-3,02	(0,06)	0,81	3,88	—	—	—	3,47	1,16	19,8	31,8	+0,20	0,96	3,98
Rb, Rb ⁺	-2,92	(0,06)	0,89	4,16	—	—	—	3,80	1,19	16,6	28,7	+0,20	0,99	3,91
K, K ⁺	-2,92	(0,07)	0,95	4,32	—	—	—	4,08	1,12	15,2	24,2	+0,16	0,96	3,88
Ba, Ba ⁺⁺	-2,90	(0,06)	2,13	5,19	9,95	—	—	15,01	2,20	16,2	2,3	-0,09	1,14	4,04
Ca, Ca ⁺⁺	-2,87	0,06	1,86	6,09	11,82	—	—	17,96	1,75	9,95	-11,4	-0,19	0,97	3,84
Na, Na ⁺	-2,71	0,06	1,14	5,12	—	—	—	4,95	1,25	12,2	+14,0	+0,07	1,18	3,89
Mg, Mg ⁺⁺	-2,34	0,05	1,59	7,61	14,97	—	—	21,52	2,60	7,77	-31,6	-0,42	1,51	3,85
Al, Al ⁺⁺⁺	-1,67	0,05	2,93	5,96	18,75	28,32	—	50,33	5,58	6,75	-76	-0,94	2,17	3,84
Mn, Mn ⁺⁺	-1,05	(0,06)	3,02	7,40	15,70	—	—	20,91	5,15	7,61	+19,1	-0,26	2,71	3,76
Zn, Zn ⁺⁺	-0,76	0,06	1,36	9,35	17,89	—	—	22,78	5,76	9,95	—	-0,38	3,07	3,83
Cr, Cr ⁺⁺⁺	-0,71	(0,06)	3,88	6,74	16,60	[33]	—	51,80	8,63	5,68	(-64)	-0,79	3,05	3,76
Cr, Cr ⁺⁺	-0,56	(0,06)	3,88	6,74	16,60	—	—	21,52	5,46	5,68	(-19)	-0,23	2,94	3,50
Fe, Fe ⁺⁺	-0,44	0,05	4,19	7,83	16,50	—	—	22,00	6,47	6,49	-25,9	-0,33	3,40	3,84
Cd, Cd ⁺⁺	-0,40	0,06	1,17	8,95	16,84	—	—	20,30	6,60	12,3	-14,8	-0,27	3,44	3,84
In, In ⁺⁺⁺	-0,34	(0,06)	2,00	5,76	16,8	27,91	—	42,5	9,91	12,3	(-42)	-0,57	3,49	3,83
Tl, Tl ⁺	-0,34	0,07	1,70	6,08	—	—	—	4,01	3,70	15,4	+30,5	+0,24	3,46	3,80
Co, Co ⁺⁺	-0,28	(0,06)	3,70	7,81	17,3	—	—	22,13	6,62	6,8	(-27)	-0,35	3,49	3,77
Ni, Ni ⁺⁺	-0,25	(0,06)	4,26	7,64	18,13	—	—	23,30	6,67	7,12	(-30)	-0,40	3,54	3,79
Sn, Sn ⁺⁺	-0,14	0,06	3,38	7,37	14,52	—	—	17,96	7,25	12,3	-4,9	-0,14	3,70	3,84
Pb, Pb ⁺⁺	-0,13	0,07	2,03	7,38	14,97	—	—	16,66	7,65	15,49	+3,9	-0,07	3,86	3,99
Fe, Fe ⁺⁺⁺	-0,04	0,05	4,19	7,83	16,5	[34]	—	51,98	10,49	6,49	-61	-0,75	3,78	3,82
H ₂ , H ⁺	0	0,04	2,24	13,53	—	—	—	12,00	3,77	15,62	0	-0,16	3,93	3,93
Cu, Cu ⁺⁺	+0,34	0,05	3,04	7,69	20,2	—	—	22,77	8,11	7,97	-26,5	-0,36	4,24	3,90
Cu, Cu ⁺	+0,52	0,05	3,04	7,69	—	—	—	6,40	4,28	7,97	(+8)	+0,03	4,25	3,73
Hg, Hg ₂ ⁺⁺	+0,80	0,11	0,63	10,39	18,67	—	—	21,17	8,93	18,5	+17,7	-0,16	4,55	3,75
Ag, Ag ⁺	+0,80	0,06	2,56	7,54	—	—	—	5,29	4,75	10,2	+17,54	+0,14	4,61	3,81
Hg, Hg ⁺⁺	+0,85	0,11	0,67	10,39	18,67	—	—	20,13	9,49	18,5	-6,5	-0,24	4,86	4,01

или



Система уравнений (1), (2), (3), (5) доказывает принципиальную возможность вычисления абсолютных термодинамических потенциалов электрохимических реакций. Наличие уравнений (4), (6) и (7) не позволяет строго считать величины ε^0 абсолютными потенциалами, но, вероятно, они не сильно отличаются от них. Независимо от этого, вычисление термодинамических электродных потенциалов из неэлектрохимических данных представляет известный теоретический интерес.

В заключение выражаю глубокую благодарность акад. В. А. Кистяковскому за ряд ценных замечаний, связанных с выполнением этой работы.

Поступило
14 X 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Кистяковский, *Электрохимия*, **2**, 369 (1916). ² A. Frumkin u. A. Gorodetzkaia, *Z. phys. Chem.*, **136**, 215, 451 (1928); A. Frumkin, *Erg. d. exakt. Naturwiss.*, **7**, 235 (1928). ³ N. A. Isgarischem, *Z. Elektroch.*, **32**, 281 (1926); Н. А. Изгарышев, *Сообщения о научно-технических работах*, **24**, 263 (1928); E. Lange u. F. König, *Z. Elektrochem.*, **35**, 281 (1926); R. W. Gurney, *Ions in solution*, 1936; J. A. V. Butler, *Elektrocapillarität*, 1940. ⁴ Е. Н. Гапон, *ЖФХ*, **20**, 1209 (1946). ⁵ I. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933). ⁶ G. N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, 1923. ⁷ A. C. G. Mitchell, *Z. Physik*, **50**, 574 (1928). ⁸ А. Ф. Капустинский, *ДАН*, **30**, 795 (1941). ⁹ I. E. Mayer u. L. Helmholtz, *Z. Physik*, **75**, 1 (1932). ¹⁰ W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solution*, 1938. ¹¹ *Справочник физических, химических и технологических величин*, **7**, 275 — 279, 1931. ¹² G. Landolt-Börnstein, *Phys. Chem. Tabellen*, *Erg. III*, 2709 — 2723, 1931. ¹³ H. Geiger u. K. Scheel, *Handb. Physik*, **24**, 927, 1932. ¹⁴ В. А. Киреев, *ЖФХ*, **20**, 339 (1946). ¹⁵ R. R. Wenner, *Thermochemical Calculations*, 350, 1941; Landolt-Börnstein, *Phys.-Chem. Tabellen*, *Erg. III*, 2363, 1938.