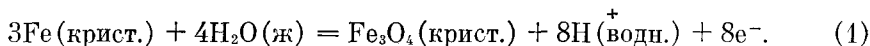


О. В. НИКОЛАЕВА

**О ВОЗМОЖНЫХ ОШИБКАХ ПРИ РАСЧЕТАХ  
ПОЛУЭЛЕМЕНТНЫХ РЕАКЦИЙ**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 21 IX 1971)

При термодинамических расчетах, особенно для построения  $Eh - pH$ -диаграмм, используются полуэлементные реакции с участием электронов. Например, (1):



При расчетах значений стандартной свободной энергии таких полуреакций величины термодинамических функций электрона не учитываются, т. е. принимаются равными нулю.

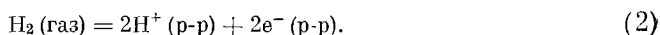
Величина  $\Delta G_T^0$  любой реакции может быть получена двумя равноправными способами:

$$\text{I. } \Delta G_T^0(\text{р-ции}) = \Sigma \Delta G_{iT}^0(\text{прод.}) - \Sigma \Delta G_{iT}^0(\text{исходн.});$$

$$\text{II. } \Delta G_T^0(\text{р-ции}) = \Delta H_T^0(\text{р-ции}) - T \Delta S_T^0(\text{р-ции}).$$

Если  $\Delta G_{298,15}^0$  реакции (1) вычислить обоими способами, то результаты их будут:  $-15,6$  ккал/моль по I способу,  $+21,6$  ккал/моль по II способу. Такое же несоответствие получается для любой полуреакции с участием электронов, причем разность ( $\Delta G_T^{0(\text{II})} - \Delta G_T^{0(\text{I})}$ ) есть величина постоянная, составляющая для  $25^\circ$   $4,65$  ккал/моль в расчете на один электрон, участвующий в полуреакции. Следовательно, это несоответствие может быть устранено путем учета значений термодинамических функций электрона.

Разберем полуэлементную реакцию:



Уравнение (2) описывает равновесие нейтрального газа  $\text{H}_2$  с раствором. Если в этом растворе имеются положительно заряженные ионы  $\text{H}^+$ , то для соблюдения электронейтральности раствора  $e^-$  также должен быть в растворе.

$$\Delta G_T^{0(\text{I})}(\text{р-ции (2)}) = 2\Delta G_{iT}^0 e^-(\text{р-р}) + 2\Delta G_{iT}^0 \text{H}^+(\text{р-р}) - \Delta G_{iT}^0 \text{H}_2(\text{газ}); \quad (3)$$

$$\Delta G_T^{0(\text{II})}(\text{р-ции (2)}) = \Delta H_T^0(\text{р-ции (2)}) - T \Delta S_T^0(\text{р-ции (2)}). \quad (4)$$

В единой водородной шкале для всех температур принято равенство нулю следующих величин:  $E_T^0$  (потенциала стандартного водородного электрода) (2),  $\Delta G_{iT}^0$  и  $\Delta H_{iT}^0$  простых веществ (3), все термодинамические функции  $\text{H}^+(\text{р-р})$  (4, 5). Рассмотрим уравнения (3) и (4), основываясь на этих опорных допущениях и равенстве величин  $\Delta G_T^0$  (р-ции), рассчитанных I и II способом.

Поскольку  $\Delta G_T^0(\text{р-ции (2)}) = nFE_T^0 = 0$ , из уравнения (3)

$$\Delta G_{iT}^0 e^-(\text{р-р}) = 0, \quad (5)$$

а значит

$$\Delta H_{iT}^0 e^-(\text{р-р}) = T \Delta S_{iT}^0 e^-(\text{р-р}). \quad (6)$$

Для реакции (2)

$$\Delta H_T^0(\text{p-ции (2)}) = 2\Delta H_{fT}^0 e^- (\text{p-p}) + 2\Delta H_{fT}^0 \text{H}^+ (\text{p-p}) - \Delta H_{fT}^0 \text{H}_2 (\text{газ});$$

$$\Delta S_T^0(\text{p-ции (2)}) = 2S_T^0 e^- (\text{p-p}) + 2S_T^0 \text{H}^+ (\text{p-p}) - S_T^0 \text{H}_2 (\text{газ}).$$

При оговоренных опорных допущениях:

$$\Delta H_T^0(\text{p-ции (2)}) = 2\Delta H_{fT}^0 e^- (\text{p-p});$$

$$\Delta S_T^0(\text{p-ции (2)}) = 2S_T^0 e^- (\text{p-p}) - S_T^0 \text{H}_2 (\text{газ}).$$

Учитывая, что  $\Delta G_T^0(\text{p-ции (2)}) = 0$ , запишем:

$$\Delta G_T^0(\text{p-ции (2)}) = 2\Delta H_{fT}^0 e^- (\text{p-p}) - T(2S_T^0 e^- (\text{p-p}) - S_T^0 \text{H}_2 (\text{газ})) = 0.$$

Подставляя уравнение (6), получаем:

$$2T\Delta S_{fT} e^- (\text{p-p}) - T(2S_T^0 e^- (\text{p-p}) - S_T^0 \text{H}_2 (\text{газ})) = 0$$

или

$$\Delta S_{fT} e^- (\text{p-p}) - S_T^0 e^- (\text{p-p}) + 1/2 S_T^0 \text{H}_2 (\text{газ}) = 0. \quad (7)$$

Для того чтобы определить величину  $\Delta S_{fT} e^- (\text{p-p})$ , необходимо оговорить, что принимается простым веществом («элементом»)  $e^- (\text{газ})$  или  $e^- (\text{p-p})$ . Допустим, что электронный газ есть простое вещество. В этом случае по уравнению (7) при учете, что  $\Delta S_{fT} e^- (\text{p-p}) = S_T^0 e^- (\text{p-p}) - S_T^0 e^- (\text{газ})$ ,

$$S_T^0 e^- (\text{газ}) = 1/2 S_T^0 \text{H}_2 (\text{газ}). \quad (8)$$

(Отметим, что в иной согласованной системе величин, где  $\text{H}^+ (\text{газ})$  обладает ненулевыми значениями термодинамических функций, а  $\text{H}_2 (\text{газ})$  и  $e^- (\text{газ})$  — простые вещества (<sup>6</sup>), величина  $S_{298,15}^0$  невырожденного электронного газа, вычисленная из уравнений статистической термодинамики, равняется 4,988 кал/моль·град.).

Уравнение (6) может быть записано в виде:

$$\Delta H_{fT}^0 e^- (\text{p-p}) = T(S_T^0 e^- (\text{p-p}) - S_T^0 e^- (\text{газ})).$$

Отсюда, учитывая равенство (8),

$$\Delta H_{fT}^0 e^- (\text{p-p}) = T(S_T^0 e^- (\text{p-p}) - 1/2 S_T^0 \text{H}_2 (\text{газ})). \quad (9)$$

Следовательно, если  $e^- (\text{газ})$  — простое вещество, то для согласованности термодинамических функций  $e^- (\text{p-p})$  и основных постулатов единой водородной шкалы, соотношение между  $\Delta H_{fT}^0 e^- (\text{p-p})$  и  $S_T^0 e^- (\text{p-p})$  должно отвечать уравнению (9), но конкретные значения этих функций остаются неопределенными.

Если допустить, что  $e^- (\text{p-p})$  есть простое вещество, то  $\Delta S_{fT}^0 e^- (\text{p-p}) = 0$ , а следовательно, по уравнениям (7) и (6),

$$S_T^0 e^- (\text{p-p}) = 1/2 S_T^0 \text{H}_2 (\text{газ}); \quad \Delta H_{fT}^0 e^- (\text{p-p}) = 0. \quad (10)$$

При таком допущении получающееся постоянным для любой полуреакции значение разности ( $\Delta G_T^{0(\text{II})}(\text{p-ции}) - \Delta G_T^{0(\text{I})}(\text{p-ции})$ ) в расчете на один электрон будет представлять произведение  $T \cdot S_T^0 e^- (\text{p-p})$ . Для  $25^\circ: 298,15^\circ \times 0,0156$  ккал/моль·град = 4,65 ккал/моль.

Независимо от любого из этих допущений, в единой водородной шкале  $\Delta G_{fT}^0 e^- (\text{p-p}) = 0$  (уравнение (5)), следовательно, при расчетах  $\Delta G_T^0$  полув-элементных реакций без учета величин термодинамических функций электрона I способом не вносится никакой ошибки. Но вычисление значений  $\Delta G_T^0$  полуреакций II способом без учета величин  $\Delta H_{fT}^0 e^- (\text{p-p})$  и  $S_T^0 e^- (\text{p-p})$

ведет к значительным ошибкам, что вызвано искусственным смешением двух шкал отсчета: с одной стороны, шкалы с условной величиной  $S_T^0\text{H}^+(\text{p-p}) = 0$ , а с другой — шкалы с реальной величиной  $S_T^0\text{H}_2(\text{газ})$ , полученной вне каких бы то ни было допущений о значении  $S_T^0\text{H}^+(\text{p-p})$ . Ошибки могут быть устранены, если формально согласовать величины  $\Delta H_{fT}^0\text{e}^-(\text{p-p})$  и  $S_T^0\text{e}^-(\text{p-p})$  с основными допущениями единой водородной шкалы. Это достигается независимо от того, что принять простым веществом:  $\text{e}^-(\text{газ})$  или  $\text{e}^-(\text{p-p})$ . Но в первом случае конкретные значения  $\Delta H_{fT}^0\text{e}^-(\text{p-p})$  и  $S_T^0\text{e}^-(\text{p-p})$  остаются неопределенными, а во втором  $\Delta H_{fT}^0\text{e}^-(\text{p-p}) = 0$ ;  $S_T^0\text{e}^-(\text{p-p}) = 1/2 S_T^0\text{H}_2(\text{газ})$ , в то время как неопределенными остаются величины термодинамических функций электронного газа.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
16 IX 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст, Растворы, минералы, равновесия, М., 1968.  
<sup>2</sup> Л. И. Антропов, Теоретическая электрохимия, М., 1969. <sup>3</sup> Термические константы веществ, 1, «Наука», 1965. <sup>4</sup> Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский, Геохимия, № 7 (1968). <sup>5</sup> Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский, Справочник термодинамических величин (для геологов), М., 1971.  
<sup>6</sup> Термодинамические свойства индивидуальных веществ, 1, 2, Изд. АН СССР, 1962.