

УДК 541.13

**ТЕРМОГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ
С ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ РАСПЛАВЛЕННЫМИ СОЛЯМИ**

Б. Ф. Марков и Е. Б. Кузякин

В обзоре рассматривается теория термогальванических элементов с металлическими и галоидными электродами с индивидуальными расплавленными солями и дается анализ результатов экспериментального исследования термоэлементов, включая те, которые получены авторами обзора.

Приводятся примеры использования термопотенциалов при решении некоторых вопросов физической химии расплавленных солей.

Библиография — 47 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	459
2. Схема термогальванического элемента и локализация термопотенциала	461
3. Соотношение между термопотенциалами и температурным коэффициентом э. д. с. химической изотермической цепи	462
4. Уравнение термопотенциала	464
5. Оценка гетерогенной составляющей термопотенциала	465
6. Энтропия переноса в соли	465
7. Зависимость термопотенциала и его составляющих от агрегатного состояния электродов и электролита	467
8. Приложение термопотенциалов	469

1. Введение

Между двумя одинаковыми обратимыми электродами, находящимися при различной температуре и соединенными расплавленным электролитом, содержащим потенциал определяющие ионы, возникает термоэлектродвижущая сила, величина которой зависит, прежде всего, от разности температур и природы элемента. Термогальванический элемент принято характеризовать температурным коэффициентом его термо-э. д. с., который обозначается как термопотенциал. В литературе встречаются и другие эквивалентные термины — термосила и коэффициент Зеебека. При замыкании электродов термоэлемента, через последний протекает электрический ток, при этом направление тока такое, которое сопровождается прохождением электродной реакции на более горячем электроде с непрерывным поглощением тепла, а на более холодном — с выделением тепла. Следовательно, единственной причиной генерации электрической энергии является перенос тепла из горячей зоны в более холодную.

Изучение термоэлектрических явлений в расплавленных солях охватывает обширный круг вопросов, решение которых может дать ценную информацию теоретического и прикладного характера.

Возможность использования расплавленных электролитов в качестве термоэлектрических материалов, а также получение дополнительных сведений о тепло- и электропереносе в ионных расплавах явились за последнее десятилетие основной причиной повышенного интереса к исследованию неизотермических систем с расплавленными электролитами. Исследование термогальванических элементов позволяет охарактеризо-

ТАБЛИЦА I
Термогальванические элементы с индивидуальными расплавленными солями

Термогальванический элемент	Температура, °C	Термопотенциал, мв·град. ⁻¹	Ссылки на литературу
Графит, Cl ₂ LiCl Cl ₂ , графит	700—1100	—0,540	1
	650—850	—0,534	2
Графит, Cl ₂ NaCl Cl ₂ , графит	820—990	—0,45	3
	900—1300	—0,48 ± —0,415	1
	850	—0,483	3
Графит, Cl ₂ KCl Cl ₂ , графит	850—1200	—0,475 ± —0,420	1
	800	—0,504	2
	830	—0,40	3
Графит, Cl ₂ RbCl Cl ₂ , графит	750	—0,544	2
Графит, Cl ₂ CsCl Cl ₂ , графит	700	—0,533	2
Cu CuCl Cu	462—588	—0,436	4
	450—590	—0,42	5
Cu CuBr Cu	620	—0,47	6
	500—700	—0,48	5
Cu CuI Cu	610—710	—0,510	6
	610—700	—0,53	5
Ag AgF Ag	435—550	—0,38	5
	500—900	—0,664	7
Графит, Cl ₂ AgCl Cl ₂ , графит	500—900	—0,665	1
	430—680	—0,667	2
	470—645	—0,695	8
Ag AgCl Ag	455—650	—0,41	9
	490—590	—0,42	10
Ag AgBr Ag	500—900	—0,375	7
	470—570	—0,400	8
Ag AgCl Ag	500—625	—0,404 ± —0,396	11
	455—570	—0,44	5
Графит, Br ₂ AgBr Br ₂ , графит	480—670	—0,701 ± 0,633	12
	450—550	—0,456	10
Ag AgBr Ag	450—600	—0,440	13
	450—550	—0,6	5
Ag AgI Ag	564—624	—0,498	10
	560—650	—0,490	6
Ag AgNO ₃ Ag	560—600	—0,52	5
	230—375	—0,344	15
Ag Ag ₂ SO ₄ Ag	210—310	—0,33	3
	239—311	—0,306	16
Графит, Cl ₂ ZnCl ₂ Cl ₂ , графит	215—347	—0,322 ± —0,331	14
	657—750	—0,310	17
Zn _{TB} ZnCl ₂ Zn _{TB} , (ж)	440—600	—0,65 ± —0,73	18
	347—580	+0,053 ± —0,035	18
Zn _Ж ZnCl ₂ Zn _Ж	450—600	+0,05 ± —0,03	18
	428—550	+0,032 ± —0,02	20
Zn _Ж ZnBr ₂ Zn _Ж	420—600	—0,05	19, 21
	428—548	—0,04	20
Zn _Ж ZnI ₂ Zn _Ж	439—530	—0,119 ± —0,094	20

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Термогальванический элемент	Температура, °C	Термопотенциал, мв·град. ⁻¹	Ссылки на литературу
Графит, $\text{Cl}_2 \text{CdCl}_2 \text{Cl}_2$, графит	580—720	—0,714	22
$\text{Cd}_{\text{ж}} \text{CdCl}_2 \text{Cd}_{\text{ж}}$	580—720	—0,146	23
$\text{Cd}_{\text{ж}} \text{CdBr}_2 \text{Cd}_{\text{ж}}$	620—720	—0,135	23
$\text{Cd}_{\text{ж}} \text{CdI}_2 \text{Cd}_{\text{ж}}$	400—600	—0,118	23
$\text{Sn}_{\text{ж}} \text{SnCl}_2 \text{Sn}_{\text{ж}}$	263—463	—0,03 ÷ —0,04	22
	230—520	—0,014	20
$\text{Sn}_{\text{ж}} \text{SnBr}_2 \text{Sn}_{\text{ж}}$	244—440	+0,04	20
$\text{Sn}_{\text{ж}} \text{SnI}_2 \text{Sn}_{\text{ж}}$	339—455	—0,05 ÷ —0,04	20
	550	—0,587	2
Графит, $\text{Cl}_2 \text{PbCl}_2 \text{Cl}_2$, графит	530—630	—0,620	24
	525—675	—0,006	3
$\text{Pb}_{\text{ж}} \text{PbCl}_2 \text{Pb}_{\text{ж}}$	530—630	—0,008	24
	519—650	—0,013	20
$\text{Pb}_{\text{ж}} \text{PbBr}_2 \text{Pb}_{\text{ж}}$	420—680	—0,037 ÷ —0,041	3
	421—506	—0,02	20
$\text{Pb}_{\text{ж}} \text{PbI}_2 \text{Pb}_{\text{ж}}$	438—478	+0,04	20

вать электродную реакцию на границе электрод — расплав и получить некоторую информацию о структуре солевого расплава. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по термогальваническим элементам с индивидуальными расплавленными солями можно обобщить и провести анализ общего термоэлектрического эффекта и его составляющих в зависимости от природы и состояния электродов и электролита. Изученные к настоящему времени термогальванические элементы с индивидуальными расплавленными солями сведены в табл. 1.

2. Схема термогальванического элемента и локализация термопотенциала

Для термогальванического элемента, состоящего из двух одинаковых обратимых твердых электродов (оба электрода погружены в индивидуальную расплавленную соль, содержащую ионы этого металла в одной окисленной форме), локализация термопотенциала может быть представлена схемой, приведенной на рис. 1. Если T_2 и T_1 различаются на 1° , измеренная термо-э. д. с. между электродами равна термопотенциальному элемента. Термопотенциал представляет алгебраическую сумму пяти величин: скачков потенциала на границе электрод — расплав при температуре T_2 и T_1 , имеющих разные знаки, градиентов потенциала в металлических проводниках, возникших благодаря градиенту температуры ($T_2 - T_0$) и ($T_1 - T_0$), также имеющих разные знаки, и градиента потенциала в электролите, возникшего благодаря градиенту температуры в нем.

Для удобства теоретического анализа термопотенциала распределение температуры в элементе принято такое, как представлено на рис. 1, а именно: каждый электрод находится в своей изотермической зоне. Такое распределение температуры в элементе было реализовано в наших опытах. Термогальванический элемент, состоящий из двух галлоидных электродов на индифферентном носителе (например, графите) и соответствующей соли, представляется аналогичной схемой.

В случае термогальванического элемента с двумя жидкими металлическими электродами (M_I), токоподвод к которым осуществляется электронными проводниками (M_{II}), в измеренные величины термопотенциала вводится поправка на термопотенциал пары M_I/M_{II} . При этом не учтены

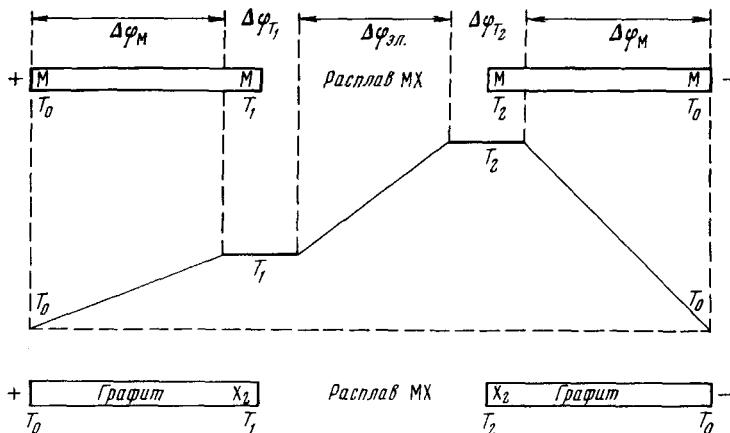


Рис. 1. Схема термогальванического элемента и локализации термоэ.д.с.

вается градиент потенциала в жидком металле, но при разности температур в один градус эта величина мала по сравнению с величиной термопотенциала и ею можно пренебречь.

3. Соотношение между термопотенциалами и температурным коэффициентом э. д. с. химической изотермической цепи

При исследовании термогальванических элементов с твердыми солевыми электролитами Райнхольд²⁵ впервые предложил проверить достоверность значений измеренных термопотенциалов путем их сопоставления с температурным коэффициентом химической изотермической цепи. Связь между этими величинами легко выводится аналитически⁸, а также вытекает из схемы, представленной на рис. 2.

Просуммировав все э. д. с. в этом контуре и приравняв их нулю, получим следующую зависимость:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{X_2} - \left(\frac{dE}{dT}\right)_M = \left(\frac{dE}{dT}\right)_{хим.} - \left(\frac{dE}{dT}\right)_{M-C}. \quad (1)$$

В этом уравнении термопотенциалам $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{X_2}$ и $\left(\frac{dE}{dT}\right)_M$ приписывается знак, отвечающий полярности «горячего» электрода, а термопотенциалу пары $M-C$ — знак, отвечающий полярности металла, относительно графита. Приведем несколько примеров использования уравнения (1). Для термоэлемента $Ag|AgCl_{распл.}|Ag$ найден термопотенциал: $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{Ag} = -0,400 \cdot 10^{-3} \text{ в} \cdot \text{град.}^{-1}$, для элемента $Cl_2|AgCl_{распл.}|Cl_2$ $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{Cl_2} = -0,695 \cdot 10^{-3} \text{ в} \cdot \text{град.}^{-1}$, для термопары $Ag-C$ $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{Ag-C} = +1 \cdot 10^{-5} \text{ в} \cdot \text{град.}^{-1}$.

Подставляя эти величины в уравнение (1) находим $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{хим.расч.}} = -0,285 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$. По измерениям э. д. с. химической цепи $\text{Ag}|\text{AgCl}_{\text{распл.}}|\text{Cl}_2$, выполненным различными исследователями, наиболее надежные величины температурного коэффициента э. д. с. равны: $0,292 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$ ²⁶; $0,289 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$ ²⁷; $0,294 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$ ⁸. Учитывая погрешность определения, эти величины удовлетворительно совпадают с найденной расчетом по термопотенциалам.

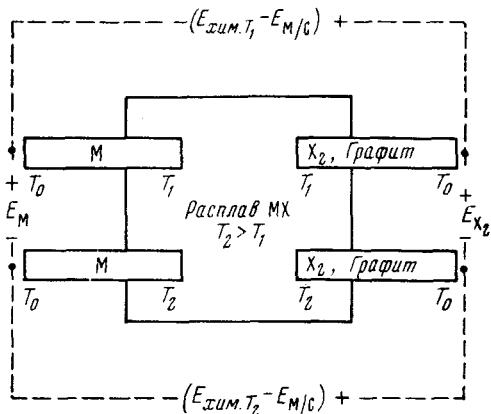


Рис. 2. Соотношение между э.д.с. термогальванических и изотермического химического элементов с индивидуальной расплавленной солью

Для термоэлемента $\text{Pb}_{\text{ж}}|\text{PbCl}_2 \text{распл.}| \text{Pb}_{\text{ж}}$ экспериментально определены $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{Pb}} = -0,008 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$, для термоэлемента $\text{Cl}_2|\text{PbCl}_2 \text{распл.}| \text{Cl}$ $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{Cl}_2} = -0,620 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$ и для пары $\text{Pb} - \text{C}$ $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{Pb-C}} = +0,001 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$ ²⁴. По уравнению (1) находим $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{хим.расч.}} = -0,61 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$. Непосредственные измерения э. д. с. химической цепи $\text{Pb}|\text{PbCl}_2 \text{распл.}| \text{Cl}_2$ дают следующие значения температурного коэффициента: $-0,60 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$ ²⁸, $-0,62 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$ ²⁹.

Для термоэлемента $\text{Cd}_{\text{ж}}|\text{CdCl}_2 \text{распл.}| \text{Cd}_{\text{ж}}$ найдено $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{Cd}} = -0,146 \times 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$, для термоэлемента $\text{Cl}_2|\text{CdCl}_2 \text{распл.}| \text{Cl}_2$ $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{Cl}_2} = -0,714 \times 10^{-3}$ и для пары $\text{Cd}_{\text{ж}} - \text{C}$ $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{Cd-C}} = -0,0075 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$ ²². Отсюда $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{хим.расч.}} = -0,575 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$, в то время как опытно найдено $-0,568 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$ ³⁰. Для расплавленного хлористого цинка¹⁸ разность термопотенциалов³⁰ составляет $-0,700 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$: термопотенциал пары $\text{Zn}_{\text{ж}} - \text{C} = +0,005 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$. Отсюда $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{хим.расч.}} = -0,695 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$. Из измерений э. д. с. химической цепи $\text{Zn}_{\text{ж}}|\text{ZnCl}_2 \text{распл.}| \text{Cl}_2$ температурный коэффициент равен: $-0,695 \cdot 10^{-3} \text{ в.град.}^{-1}$ ²⁹, $-0,697 \cdot 10^{-3}$ ³¹ и $-0,700 \cdot 10^{-3}$ ³². Согласование расчетной и опытной величин хорошее.

4. Уравнение термопотенциала

При выводе уравнения термопотенциала исходим из составляющих термопотенциала в соответствии с рис. 1.

Следуя Вагнеру³³, термопотенциал можно разделить на две составляющие: термоэлектрический гетерогенный эффект, связанный протеканию электрохимической реакции на границе электрод — электролит и термоэлектрический гомогенный эффект, связанный градиенту температуры в электролите и электродах.

Для термоцепи $M | MX_{\text{расп.}} | M$ термоэлектрический гетерогенный эффект $F \cdot \left(\frac{dE}{dT}\right)_{T+dT}^{\text{гет}}$ можно представить как разность скачков потенциала на границе электрод — электролит: $\left(\frac{dE}{dT}\right)_M^{\text{гет}} = \Delta\varphi_{T+dT} - \Delta\varphi_T$. Прохождение одного фарадея электричества через границу электрод — электролит изменяет свободную энергию в результате протекания реакции $M \rightarrow M^+ + e$, что составляет $\Delta G = F \cdot \Delta\varphi$. Соответственно для всей цепи $F \cdot \left(\frac{dE}{dT}\right)_M^{\text{гет}} = \Delta G_{T+dT} - \Delta G_T = -\Delta S$, где ΔS — изменение энтропии при прохождении указанной реакции. Представим ΔS в виде разности $\Delta S = \bar{S}_{M^+} + \bar{S}_e^M - S_M$, тогда

$$F \cdot \left(\frac{dE}{dT}\right)_M^{\text{гет}} = S_M - \bar{S}_{M^+} - \bar{S}_e^M \quad (2)$$

где S_M — абсолютная энтропия металла при температуре T , \bar{S}_{M^+} — парциальная энтропия иона M^+ в электролите, \bar{S}_e^M — парциальная энтропия электрона в металле.

Термоэлектрический гомогенный эффект, как составную часть термопотенциала, можно представить в виде эффекта, связанного градиенту температуры в электролите, и эффекта, связанного градиенту температуры в металле

$$F \cdot \left(\frac{dE}{dT}\right)_M^{\text{гом}} = \ddot{S}_i - \ddot{S}_e^M \quad (3)$$

где \ddot{S}_i — энтропия переноса в электролите, \ddot{S}_e^M — энтропия переноса электрона в металле. Суммируя уравнения (2) и (3), получим уравнение термопотенциала термоэлемента с металлическими электродами

$$F \cdot \left(\frac{dE}{dT}\right)_M = S_M - \bar{S}_{M^+} + \ddot{S}_i - (\bar{S}_e + \ddot{S}_e^M)^M \quad (4)$$

Аналогично для термоэлемента с галоидными электродами:

$$F \left(\frac{dE}{dT}\right)_{X_2} = \bar{S}_{X^-} - \frac{1}{2} S_{X_2} + \ddot{S}_i - (\bar{S}_e + \ddot{S}_e)^c \quad (4')$$

где S_{X_2} — абсолютная энтропия галогена, \bar{S}_{X^-} — парциальная энтропия галоген-иона. Уравнения термопотенциала получены также на основе термодинамики необратимых процессов^{34, 35}.

5. Оценка гетерогенной составляющей термопотенциала

При оценке гетерогенной составляющей термопотенциала термоэлемента с металлическими электродами парциальной энтропией электрона в металле в уравнении (2) можно пренебречь, поскольку она значительно меньше других слагаемых³⁶.

Абсолютная энтропия металла S_m при температуре T , при которой выполнены определения термопотенциала, имеется в справочниках термохимических величин^{37, 38}. Трудность возникает в оценке парциальной энтропии иона. В свое время Вагнер³³ рекомендовал для одно-одновалентного электролита считать парциальную ионную энтропию равной половине энтропии соли. Более обосновано предложение Питцера³⁹, в котором учитывается различие в массе (M) катиона и аниона. Уравнение Питцера для расчета парциальной ионной энтропии следующее:

$$\bar{S}_{M+} = \frac{1}{2} \left(S_{Mx} + \frac{3}{2} R \ln \frac{M_M}{M_x} \right) \quad (5)$$

По-видимому, уравнению (5) ближе всего отвечают галогениды щелочных металлов, однако, с оговоркой, его можно распространить и на другие одно-одновалентные электролиты.

Оценив гетерогенную составляющую, мы получаем возможность приближенно определить величину вклада гомогенной составляющей в термопотенциал.

Поскольку гетерогенный эффект представляет энтропию электродной реакции, его произведение на абсолютную температуру дает тепловой эффект электродной реакции (локальный эффект Пельтье). Совершенно очевидно, что величина и знак теплового эффекта будут определяться разностью между энтропией металла и парциальной энтропией иона.

6. Энтропия переноса в соли

Как видно из схемы термоэлемента на рис. 1 благодаря градиенту температуры в электролите в нем возникает градиент потенциала $\nabla\varphi_i$. При прохождении фараадея электричества через электролит совершается работа, равная $F \cdot \nabla\varphi$, которая проявляется в виде тепла, поглощаемого электролитом или выделяющимся из него, что зависит от направления тока и направления градиента потенциала $\nabla\varphi_i$. Это тепло — называемое теплотой переноса — отвечает тепловому эффекту Томсона. Теплота переноса, поделенная на температуру, дает новый параметр — энтропию

переноса в соли, которая обозначается как \dot{S}_i . Естественно, величина и направление градиента потенциала в электролите $\nabla\varphi_i$ при заданном градиенте температуры, будут зависеть от природы расплавленного электролита: например, для симметричного электролита, типа KCl , когда подвижность катиона и аниона близки, градиент потенциала должен быть близким к нулю и, напротив, для униполярного катионного проводка, типа твердого $AgCl$, градиент потенциала будет значительным. Если же тип проводимости в расплавленном электролите резко меняется с температурой, следует ожидать и изменения градиента с температурой.

Таким образом, энтропия переноса в соли непосредственно отражает структурные особенности электролита. Поскольку энтропия переноса, согласно уравнений (4) и (4'), есть разностная величина, ее достоверность определяется достоверностью оценки гетерогенной составляющей термопотенциала.

По своему физическому смыслу энтропия переноса в соли — \dot{S}_i — аналогична истменовской энтропии переноса, т. е. отражает ионную миграцию при прохождении тока через электролит. При достаточно корректной оценке гетерогенной составляющей термопотенциала, найденная энтропия переноса может быть связана с явлениями переноса в расплавленном электролите (электропроводность, самодиффузия, число переноса), а как структурная характеристика может рассматриваться с позиций природы химической связи. Скачкообразное изменение параметров переноса при плавлении кристалла находит отражение в резком изменении энтропии переноса.

ТАБЛИЦА 2
Энтропия переноса в индивидуальных расплавленных солях

Электролит	Температура, °К	Энтропия переноса, э. е	Ссылка на литературу	Электролит	Температура, °К	Энтропия переноса, э. е.	Ссылка на литературу
LiCl	1100	-1,0	1	CuI	900	-6,0	6
NaCl	1300	-0,3	1	AgF	800	-3,5	5
KCl	1300	-0,2	1	AgCl	900	-3,4	8
RbCl	1000	-1,5	2	AgBr	900	-4,2	13
CsCl	950	-1,7	2	AgI	900	-5,4	6
CuCl	900	-3,5	4	AgNO ₃	550	+7,5	14
CuBr	900	-5,1	6	Ag ₂ SO ₄	930	+7,7	17

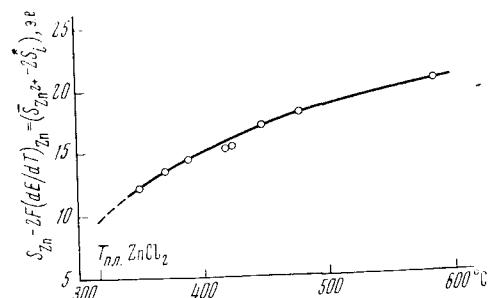
Для анализа энтропии переноса в табл. 2 приведены ее значения для одно-одновалентных расплавленных электролитов. Как видно из табл. 2, для хлоридов щелочных металлов энтропия переноса незначительна, т. е. величина термопотенциала определяется в основном гетерогенной составляющей, а при прохождении тока через электролит имеет место только выделение джоулема тепла. Для наиболее симметричного электролита KCl энтропия переноса практически нулевая. Энтропия переноса в расплавленных галогенидах меди и серебра составляет уже заметную величину, что следует связать с более сложной их структурой, сравнительно с галогенидами щелочных металлов. Приближенная оценка \dot{S}_i^* для расплавленных нитрата и сульфата серебра (соответственно +7,5 э. е. при 550° К и +7,7 э. е. при 950° К) показывает, что наличие сложного аниона приводит к аномальной величине \dot{S}_i^* , что можно рассматривать как следствие значительного градиента потенциала, противоположно направленного общему термо-э. д. с. элемента.

Для солей двухвалентных металлов анализ энтропии переноса может быть проведен на примере термоэлемента с расплавленным хлористым цинком и жидкими цинковыми электродами. Из уравнения термопотенциала по известным значениям S_{Zn} и $(\frac{dE}{dT})_{Zn}$ можно проследить за алгеб-

раической суммой ($\bar{S}_{Zn}^{2+} - 2\dot{S}_i^*$), которая в температурном интервале от точки плавления ZnCl₂ до 600° возрастает более чем на 11 э. е. (рис. 3). Если бы этот рост был обусловлен только увеличению \dot{S}_{Zn}^{2+} , то приращение не превышало бы нескольких энтропийных единиц, поскольку энтропия хлористого цинка в этом температурном интервале увеличивается приблизительно на 8,7 э. е., а парциальная энтропия ионов цинка составляет только ее часть. Отсюда непосредственно следует, что энтропия переноса в расплавленном хлористом цинке есть заметная величина, уменьшающаяся (по модулю) с ростом температуры. Таким образом, к имеющимся

данным о сильной температурной зависимости ряда свойств расплавленного $ZnCl_2$ (электропроводность, вязкость, самодиффузия^{40, 41}) добавляется еще одно — изменение с температурой S_i^* . Исходя из имеющихся данных о спектрах комбинационного рассеяния расплавленного хлористого цинка, по которым для него констатируется полимерная сетчатая структура⁴², непостоянство S_i^* может быть объяснено следующим образом.

Рис. 3. Зависимость $(\bar{S}_{Zn^{2+}} - 2S_i^*)$ от температуры для термоэлемента
 $Zn|ZnCl_2 \text{ распл.}|Zn$



При температуре, близкой к точке плавления, диссоциация хлористого цинка с образованием простых ионов весьма незначительна из-за полимеризации. Носителей тока мало, поэтому может возникнуть значительный градиент потенциала. С ростом температуры происходит разрушение полимеров, структура упрощается, приближаясь к структуре ионных расплавов, а для последних энтропия переноса мала.

Более детальный анализ энтропии переноса едва ли целесообразен в настоящее время, поскольку мы можем получить сейчас только оценочные значения этого параметра.

7. Зависимость термопотенциала и его составляющих от агрегатного состояния электродов и электролита

Для большинства исследованных термогальванических элементов с индивидуальными расплавленными солями (см. табл. 1) термопотенциал имеет знак минус и величина его практически не зависит от температуры. Незначительное изменение термопотенциала с температурой имеет место у хлористого натрия и калия¹, иодистого цинка и олова²⁰, и бромистого свинца³. Наиболее сложная и ярко выраженная зависимость термопотенциала от температуры наблюдается у хлористого цинка для элемента $Zn_{ж}|ZnCl_2 \text{ распл.}|Zn_{ж}$ по измерениям¹⁸, которые позже подтверждены в работе²⁰. Термопотенциал в температурном интервале 420—600° меняет знак с положительного на отрицательный, имея разрыв при температуре плавления цинка (рис. 4).

Изменение термопотенциала с температурой свидетельствует об изменении структуры расплавленного электролита и, по-видимому, должно выявляться для всех электролитов при их исследовании в достаточно широком диапазоне температур.

Скачкообразное изменение термопотенциала при изменении агрегатного состояния электродов проследим на примере термоэлемента с расплавленным хлористым цинком и цинковыми электродами. В соответствии с уравнением (4) запишем для элемента

$$W \dots W | Zn_{ж(тв)} | ZnCl_2 \text{ распл.} \dots | Zn_{ж} | W \dots W$$

$$2F \left(\frac{dE}{dT} \right)_{Zn_{ж}} = -\Delta S + 2(\bar{S}_e^{Zn_{ж}} - \bar{S}_e^W) - 2S_e^{*Zn_{ж}} + 2S_i^*$$

где $-\Delta S = S_{Zn_{jk}} - \bar{S}_{Zn^{2+}} - 2\bar{S}_e^{Zn_{jk}}$, $(\bar{S}_e^{Zn_{jk}} - \bar{S}_e^W)$ — термопотенциал пары Zn_{jk}/W , $\bar{S}_e^{Zn_{jk}}$ — энтропия переноса электрона в жидким цинке, S_i — энтропия переноса в соли.

После подстановки и сокращения получим

$$2F \left(\frac{dE}{dT} \right)_{Zn_{jk}} = S_{Zn_{jk}} - \bar{S}_{Zn^{2+}} - 2s_e^W + 2\bar{S}_i$$

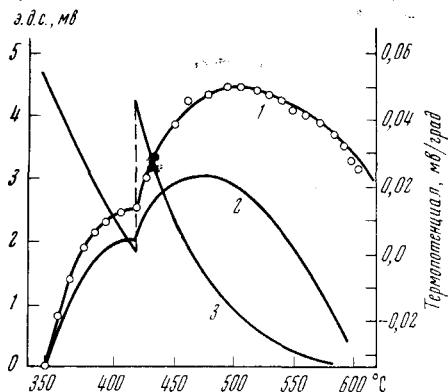


Рис. 4. 1 — зависимость э.д.с. термоэлемента $W|Zn|ZnCl_2$ распл. $|Zn|W$ от температуры «горячего» электрода; 2 — тоже для термоэлемента $Zn|ZnCl_2$ твд. $|Zn$; 3 — зависимость термопотенциала от температуры

Аналогично для элемента с твердым цинком

$$2F \left(\frac{dE}{dT} \right)_{Zn_{tb}} = S_{Zn_{tb}} - \bar{S}_{Zn^{2+}} - 2s_e^W + 2\bar{S}_i$$

Разность этих уравнений дает:

$$2F \left[\left(\frac{dE}{dT} \right)_{Zn_{jk}} - \left(\frac{dE}{dT} \right)_{Zn_{tb}} \right] = S_{Zn_{jk}} - S_{Zn_{tb}} = \Delta S_{пл.Zn}$$

Таким образом, разность термопотенциалов двух термоэлементов, измеренных вблизи температуры плавления цинка, дает энтропию плавления цинка.

По нашему приближенному графическому определению, скачок термопотенциала в точке плавления (см. рис. 4) составляет приблизительно 0,05—0,052 мв·град. $^{-1}$, что отвечает энтропии плавления 2,3—2,4 э. е., в то время как по справочнику⁴³ эта величина, оцененная из калориметрических определений теплоты плавления, равна 2,48 э. е.

Если запишем уравнение (4) для расплавленного и твердого электролита и вычтем одно из другого, то получим:

$$F \cdot \left[\left(\frac{dE}{dT} \right)_M^{\text{распл.}} - \left(\frac{dE}{dT} \right)_M^{\text{крист.}} \right] = (\bar{S}_i^{\text{распл.}} - \bar{S}_i^{\text{крист.}}) - (\bar{S}_{M^+}^{\text{распл.}} - \bar{S}_{M^+}^{\text{крист.}})$$

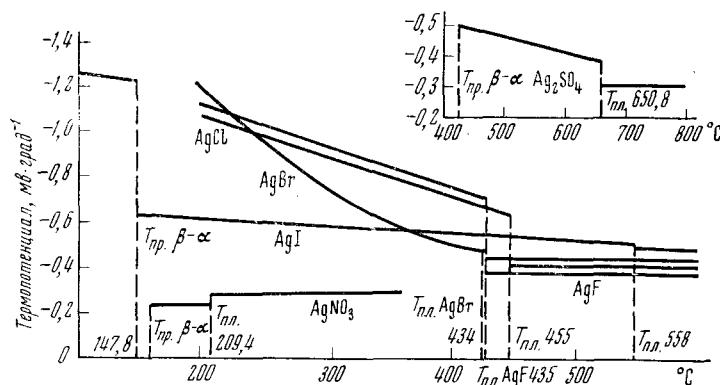
ТАБЛИЦА 3

Электролит	$T, ^\circ C$	$F \left(\frac{dE}{dT} \right)_{Ag}$ э. е. кристалл	$F \left(\frac{dE}{dT} \right)_{Ag}$ э. е. расплав	$\Delta F \left(\frac{dE}{dT} \right)_{Ag}$ э. е.	$(\bar{S}_{Ag^+})_{\text{распл.}} - (\bar{S}_{Ag^+})_{\text{крист.}}$ э. е.	$+S_i^{\text{крист.}} - \bar{S}_i^{\text{распл.}}$
$AgCl$	455	-14,10	-9,30	-4,8	(+2,2)	(-7,0)
AgI	558	-11,30	-11,30	0	(+1,35)	(-1,35)
$AgNO_3$	210	-5,45	-7,35	+1,9	(+2,86)	(-0,96)

Вполне очевидно, \bar{S}_{M^+} распл. > \bar{S}_{M^+} крист., поэтому второе слагаемое справа будет вносить отрицательный вклад. По абсолютной величине $\bar{S}_i^{\text{крист.}} > \bar{S}_i^{\text{распл.}}$ и первое слагаемое дает положительный вклад, поскольку $S_i > 0$. Сочетание этих вкладов может в итоге дать уменьшение или увеличение термопотенциала при переходе кристалл — расплавленный электролит или же, в частном случае, его неизменность.

В табл. 3 приведены результаты исследования термоэлементов с солями: AgCl , AgI и AgNO_3 , для которых наблюдаются различные скачки термопотенциала.

Рис. 5. Температурная зависимость термопотенциала термогальванического элемента $\text{Ag}|\text{AgX}|\text{Ag}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{SO}_4$) (по литературным данным)



Несмотря на различный характер изменения общего термоэффекта при плавлении кристалла, во всех случаях энтропия переноса уменьшается, что является следствием замены униполярной проводимости в кристалле на смешанную проводимость в расплаве.

На рис. 5 приведены кривые изменения термопотенциала элементов с металлическими электродами для галогенидов серебра в широком диапазоне температур (по литературным данным).

Дальнейшее накопление данных по энтропии переноса в твердых и расплавленных солях позволит более строго оценить величину $\Delta\bar{S}_i^*$ — изменение энтропии переноса при плавлении, очень интересную и важную величину, отражающую изменение структуры соли при переходе от кристаллического состояния к расплавленному. Первые исследования, проведенные в этом аспекте французскими исследователями⁴⁷, свидетельствуют о скачкообразном изменении химической связи в галогенидах серебра при их плавлении.

8. Приложение термопотенциалов

Не касаясь вопроса о принципиальной возможности использовать термогальванические элементы как преобразователи тепловой энергии в электрическую, можно указать на ряд приложений термоэлектродвигущих сил в электрохимии расплавленных солей.

Термогальваническая коррозия. Если по условиям опыта температура поверхности металлического обратимого электрода не одинакова, то между точками с различной температурой возникает термо-э. д. с. В результате работы этого короткозамкнутого термоэлемента происходит термогальваническая коррозия: более нагретые участки анодно растворяются, а на более холодных осаждается металл, обычно в виде дендритов. Термогальваническая коррозия часто наблюдается на практике.

Локальный эффект Пельтье. Поглощение тепла при анодном растворении металла и, соответственно, выделение тепла при его катодном осаждении будет сопутствовать электролизу в изотермических условиях. Поэтому изотермическая система электрод — расплавленный электролит — электрод при прохождении через нее конечного тока превращается в неизотермическую: поверхность анода приобретает пониженную температуру и, напротив, поверхность катода — повышенную температуру в сравнении с температурой в объеме электролита. Это явление наблюдалось экспериментально на примере анодного растворения и катодного осаждения меди в расплаве ее одновалентного хлорида⁴⁶.

Оценить знак и величину теплового эффекта, например, при анодном растворении металла, можно приближенно по величине термопотенциала или же расчетным путем по разности между энтропией металла и парциальной ионной энтропией этого же металла. При этом возможны три случая: энтропия металла и парциальная энтропия иона близки, тогда тепловой эффект будет незначительным; энтропия металла заметно меньше парциальной энтропии иона, тогда тепловой эффект будет положительным и значительным (поглощение тепла); энтропия металла заметно больше парциальной энтропии иона, тогда тепловой эффект будет отрицательный и значительный (выделение тепла). Знак теплового эффекта для катодных реакций будет противоположным.

Выполненный ниже расчет для систем с одно-одновалентными электролитами выявил все три случая.

Система Cu_{тв.}/CuCl_{распл.}

Т. пл. CuCl = 703° K; $S_{\text{CuCl}_{\text{распл.}}}$ при 703° K = 36,9 э. е.⁴⁴; S_{Cu} при 703° K = 13,2 э. е.⁴⁴; $\bar{S}_{\text{Cu}^+} = 19,3$ э. е.; $\Delta S = +6,1$ э. е.; $T\Delta S = +4,3$ ккал/экв.

Система Ag_{тв.}/AgCl_{распл.}

Т. пл. AgCl = 728° K; $S_{\text{AgCl}_{\text{распл.}}}$ при 728° K = 39,8 э. е.⁴⁴;

S_{Ag} при 728° K = 15,8 э. е.⁴⁴; $\bar{S}_{\text{Ag}^+} = 21,5$ э. е.;
 $\Delta S = +5,7$ э. е.; $T\Delta S = +4,15$ ккал/экв.

Система Li_{жк}/LiCl_{распл.}

Т. пл. LiCl = 880° K; $S_{\text{LiCl}_{\text{распл.}}}$ при 880° K = 33,5 э. е.⁴⁴;

$S_{\text{Li}^{\text{жк}}}$ при 880° K = 15,7 э. е.⁴⁴; $\bar{S}_{\text{Li}^+} = 14,3$ э. е.;
 $\Delta S = -1,4$ э. е.; $T\Delta S = -1,2$ ккал/экв.

Система Na_{жк}/NaCl_{распл.}

Т. пл. NaCl = 1073° K; $S_{\text{NaCl}_{\text{распл.}}}$ при 1073° K = 40,8 э. е.³⁷;

S_{Na} при 1073° K = 23 э. е.³⁷; $\bar{S}_{\text{Na}^+} = 19,8$ э. е.;
 $\Delta S = -3,2$ э. е.; $T\Delta S = -3,5$ ккал/экв.

Система K_{газ.}/KCl_{распл.}

Т. пл. KCl = 1043° K; Т. кип. K = 1030° K; $S_{\text{KCl}_{\text{распл.}}}$ при 1045° K = 42,2 э. е.³⁷;

S_{K} при 1043° K = 44,87 э. е.⁴⁴;

$\bar{S}_{\text{K}^+} = 21,1$ э. е.; $\Delta S = -23,77$ э. е.; $T\Delta S = -24,8$ ккал/экв.

Система Rb_{газ.}/RbCl_{распл.}

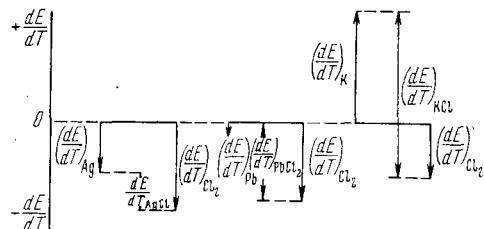
Т. пл. RbCl = 995° K⁴⁵; Т. кип. Rb = 952° K; $S_{\text{RbCl}_{\text{распл.}}}$ при 995° K = 44,3⁴⁵; $S_{\text{Rb}_{\text{газ.}}}$ при 995 K = 48 э. е.^{37,43,38}
 $\bar{S}_{\text{Rb}^+} = 23,5$ э. е.; $\Delta S = -24,5$ э. е.; $T\Delta S = -24,4$ ккал/экв.

Система Cs_{жк}/CsCl_{распл.}

Т. пл. CsCl = 918° K; $S_{\text{CsCl}} = 45$ э. е.⁴⁵; $S_{\text{Cs}_{\text{жк}}}$ при 918° K = 30,3^{37,43,38}; \bar{S}_{Cs^+} при 918° K = 24 э. е.; $\Delta S = 5,9$ э. е. $T\Delta S = -5,4$ ккал/экв.

Из результатов расчета вытекает, что для твердых металлов тепловой эффект анодного растворения заметный (поглощение тепла); когда же металл находится в парообразном состоянии, его ионизация сопровождается выделением большого количества тепла. При изменении агрегатного состояния металлического электрода величина теплового эффек-

Рис. 6. Температурный коэффициент э.д.с. химической цепи как алгебраическая сумма температурных коэффициентов электродных потенциалов



та, естественно, будет изменяться скачком. Для жидких металлов тепловой эффект мал. Отсутствие теплового эффекта при анодном растворении жидкого металла (или разряде его ионов), по-видимому, объясняет катодное осаждение жидкого металла без какой-либо химической поляризации. Небольшая катодная поляризация, наблюдаемая при осаждении металла в твердом виде, скорее всего имеет природу термо-э. д. с., возникающей из-за различия в температуре поляризованного и сравнительного электродов.

Электрокристаллизация металла. Катодное осаждение металла в неизотермических условиях, т. е. при градиенте температуры, будет давать различной формы осадки в зависимости от направления теплового поля. При одном направлении работа короткозамкнутых термогальванических элементов будет способствовать образованию дендритообразных осадков, при другом направлении,— препятствовать образованию их. Это влияние, естественно, будет проявляться, когда термопотенциал соответствующего термоэлемента имеет заметную величину.

Температурный коэффициент электродного потенциала. Температурный коэффициент э. д. с. химической изотермической цепи можно представить как алгебраическую сумму температурных коэффициентов электродных потенциалов. В соответствии с этим получим

$$\Delta S = S_{\text{Mx}} - S_{\text{M}} - \frac{1}{2} S_{\text{X}_2} = \left(\bar{S}_{\text{X}} - \frac{1}{2} S_{\text{X}_2} \right) - (\bar{S}_{\text{M}^+} - S_{\text{M}})$$

Величины, приведенные в скобках,— гетерогенные составляющие термопотенциалов,— пропорциональны температурным коэффициентам элект-

родных потенциалов. В зависимости от знака, температурные коэффициенты будут суммироваться или вычитаться. Три возможные случая представлены на рис. 6. Для расплавленного AgCl температурный коэффициент э. д. с. химической цепи $\text{Ag}|\text{AgCl}_{\text{распл.}}|\text{Cl}_2$ равен разности температурных коэффициентов электродных потенциалов, для расплавленного PbCl_2 $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{PbCl}_2}$ равен температурному коэффициенту потенциала хлорного электрода, а для расплавленного KCl $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{KCl}}$ равен сумме температурных коэффициентов электродных потенциалов.

* * *

Дальнейшие исследования термогальванических элементов с однокомпонентными электролитами, как нам представляется, должны проводиться в следующих направлениях. Охват экспериментальным исследованием еще не изученных солей, в особенности бромидов, иодидов и расплавленных окислов; разработка метода прямого экспериментального определения локального эффекта Пельтье (гетерогенный составляющей термопотенциала), что даст возможность оценить более строго парциальные ионные энтропии и энтропию переноса в соли (гомогенную составляющую термопотенциала). Тогда будет иметь смысл искать количественную связь между энтропией переноса и другими кинетическими параметрами соли. Для выяснения природы плавления солевого кристалла заслуживает внимания дальнейшее сравнительное изучение термоэлектрических явлений в кристалле и образующемся из него расплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Meissner, D. White, G. Ulrich, Adv. Energy Conversion, 5, 205 (1965).
2. W. Fischer, Naturforsch., 21a, 281 (1966).
3. R. Detig, D. Archer, J. Chem. Phys., 38, 661 (1963).
4. A. Nicholls, C. Langford, J. Electrochem. Soc., 107, 842 (1960).
5. Б. М. Могилевский, О. У. Усмайнов, Электрохимия, 3, 1124 (1967).
6. A. Kvist, A. Randsalu, I. Svensson, Naturforsch., 21a, 184 (1966).
7. S. Senderoff, R. Bretz, J. Electrochem. Soc., 109, 56 (1962).
8. Б. Ф. Марков, Е. Б. Кузякин, Укр. хим. ж., 32, 1180 (1966).
9. H. Holtap, Proc. Koninkl. Nederl. Acad. Wetensch., 56, 498 (1953).
10. Б. Ф. Марков, ДАН, 108, 115 (1956).
11. J. Dupruy, J. Ruch, С 262, 1512 (1966).
12. J. Leonardi. Там же, С 265, 13 (1967).
13. J. Ruch, J. Dupruy, Там же, С 261, 957 (1965).
14. C. Sinistri, Naturforsch., 20 a, 1045 (1965).
15. B. Sundheim, J. Rosenstreich, J. Phys. Chem., 63, 419 (1959).
16. J. Dupruy, С. г., 258, 158 (1964).
17. A. Kvist, A. Randsalu, Naturforsch., 21 a, 278 (1966).
18. Б. Ф. Марков, Е. Б. Кузякин, Укр. хим. ж., 34, 456 (1968).
19. Е. Б. Кузякин, Канд. диссерт., Ин-т общей и неорг. химии, АН УССР, Киев, 1968 г.
20. U. Trolle, A. Kvist, Naturforsch., 24a, 469 (1969).
21. Б. Ф. Марков, Е. Б. Кузякин, Укр. хим. ж. (в печати).
22. Б. Ф. Марков, Е. Б. Кузякин, Укр. хим. ж., 33, 1097 (1967).
23. Б. Ф. Марков, Е. Б. Кузякин, Там же, 34, 860 (1968).
24. Б. Ф. Марков, Е. Б. Кузякин, Там же, 33, 222 (1967).
25. H. Reinhold, Ztschr. anorg. allge. Chem., 171, 181 (1928).
26. E. Salstrom, J. Am. Chem. Soc., 55, 2426 (1933).
27. M. Panish, F. Blankenship, W. Grimes, R. Newton, J. Phys. Chem., 62, 1325 (1958); 63, 668 (1959).
28. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко, ЖФХ, 28, 1987 (1954).
29. A. Wachter, J. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., 52, 4655 (1930).

30. М. Ф. Ландратов, А. Ф. Алабышев, Ж. прикл. хим., **26**, 353 (1953).
31. М. Ф. Ландратов, А. Ф. Алабышев, Там же, **27**, 722 (1954).
32. Б. Ф. Марков, С. В. Волков, Укр. хим. ж., **19**, 511 (1963).
33. C. Wagner, Ann. Physik, **3**, 629 (1929); **6**, 370 (1930).
34. С. де Гроот, П. Мазур, Неравновесная термодинамика, «Мир», М., 1964.
35. Р. Хаазе, Термодинамика необратимых процессов, «Мир», М., 1967.
36. М. И. Темкин, А. В. Хорошил, ЖФХ, **26**, 500, 773 (1952).
37. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. II, Изд. АН СССР, М., 1962.
38. K. Kelley, Contributions to the Data on theoretical metallurgy, Bulletin 584, Bureau of Mines, W., 1960.
39. K. Pitzer, J. Phys. Chem., **65**, 147 (1961).
40. J. O'M. Bockris, S. Richards, L. Nancis, Phys. Chem., **69**, 1627 (1965).
41. A. Klemm, Disc. Faraday Soc., **32**, 203 (1961).
42. W. Buess, Ztschr. anorg. allg. Chem., **279**, 104 (1955).
43. Selected values of chem. thermodyn. propt., Circular 500, 1962.
44. К. Уикс, Ф. Блок, Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов, «Металлург», М., 1965.
45. S. Vosim, B. Owens, J. Chem. Phys., **41**, 2032 (1964).
46. Труды Всесоюз. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков, часть 1, стр. 360, «Наукова думка», Киев, 1969 г.
47. J. Ruch, J. Dupuy, Silicates Industriels, **33**, 301 (1968).

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев