

# РАЗНООБРАЗИЕ ЭФФЕКТОВ РАСТВОРИТЕЛЯ В КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ – II.

## Врожденные слабости электрохимического эксперимента:

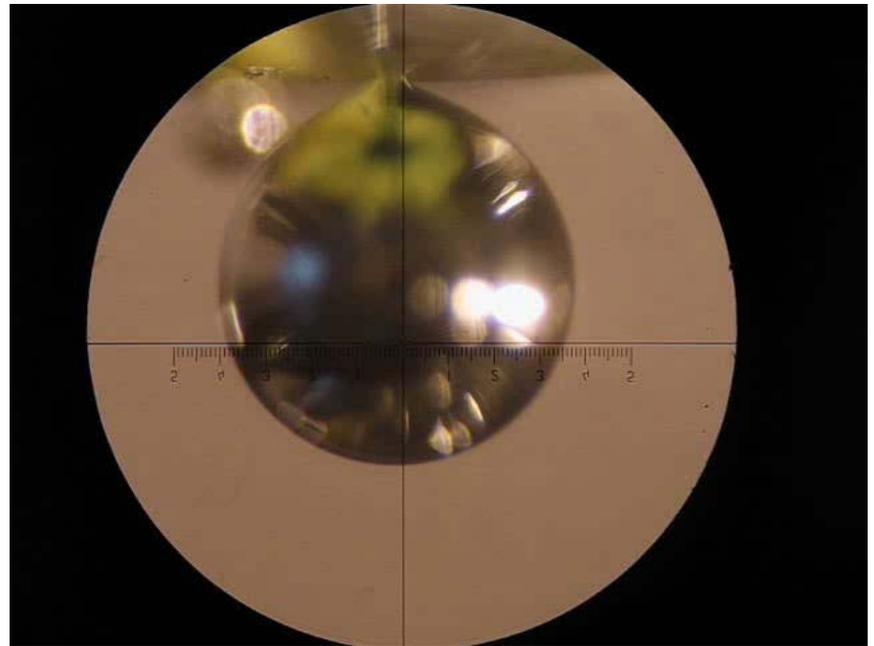
- *«многокомпонентность» систем, даже модельных;*
- *непреодолимое несоответствие пределам применимости моделей;*
- *многофакторность и сопряженные эффекты разных факторов;*
- *ограниченная совместимость с независимыми методами.*

## Что делать:

- *начинать с возможных моделей реакционного слоя;*
- *варьировать все, что можно, и как можно шире;*
- *при выборе модели опираться только на яркие качественные эффекты, по возможности с переменной знака;*
- *учиться на всех возможных ошибках.*

Кинетика элементарного акта  
адиабатического переноса электрона  
Эксперимент, 2003-2009

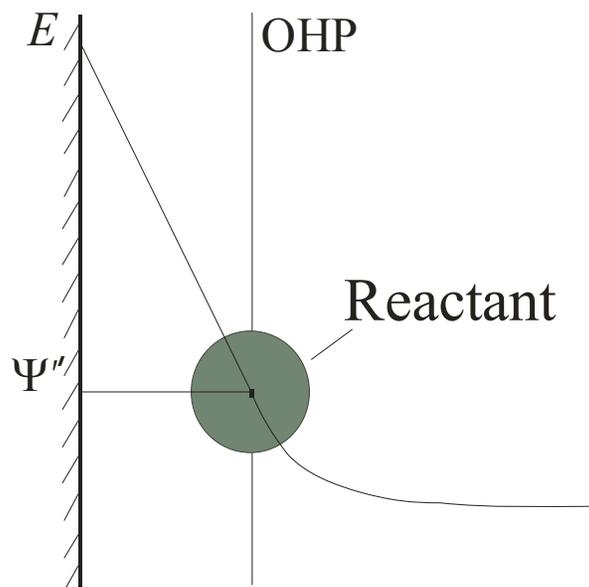
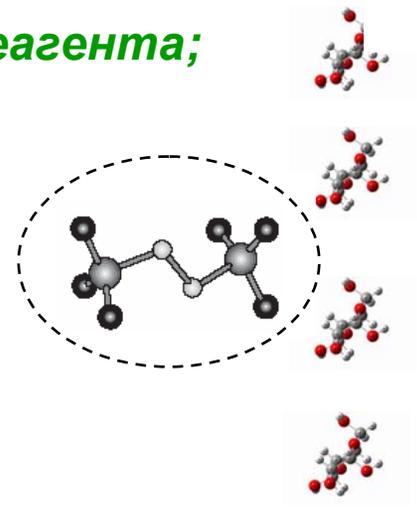
З.В.Кузьминова  
М.И.Борзенко  
И.В.Побелов  
М.Ю.Русанова  
Н.В.Титова  
П.А.Загребин  
В.К.Лауринавичюте  
М.А.Пешкова (СПбГУ)



R.Buchner (Regensburg Univ)  
W.R.Fawcett (Univ. california, Davis)

## Что делать:

- **начинать с возможных моделей реакционного слоя....**
  - **адсорбированный растворитель («толщина плотной части двойного слоя»);**
  - **расстояние максимального приближения реагента;**
  - **ассоциация реагента с противоионами:**
    - **в объеме раствора;**
    - **в реакционном слое.**



### В серии растворителей:

- **изменения сольватной оболочки;**
- **(в смешанных) селективная сольватация;**
- **изменение «всей электростатики».**

**Измеряются прямо:** ток  $I$  (смешанный), потенциал  $E$

**Управляемо варьируются:** концентрация электролита фона ( $c$ ),  
температура

**Контролируемо (но, увы, не управляемо) варьируются:**

- диэлектрический спектр растворителя
  - молекулярно-орбитальное строение реагента
- ←————→ **ВЯЗКОСТЬ**

**Неизбежно изменяется:** заряд электрода  $\sigma$ , заряд/состав/размер реагента

---

«Поправки» к  $I$ : концентрационная поляризация; электростатика, адсорбция

«Натяжки»: переход от  $E$  к  $\eta$ , эффективные макроскопические свойства слоя адсорбированного вязкообразователя; единственно доступная модель диффузного слоя (при фактическом отсутствии модели плотного слоя!)

---

**Моделируется:** константа скорости переноса электрона  $k$   
при постоянном перенапряжении  $\eta$ ,  
**причем в дебаевском растворителе**  
**и при фиксированной концентрации реагента в**  
**реакционном слое**

**Нужны параметры, описывающие поверхность потенциальной энергии**

# Субъективный выбор

## Выбор модельного реагента

- минимум электростатических поправок

или

**- широкий интервал перенапряжений?**

(но это интервал высоких перенапряжений!)



## **Восстановление анионов**

A. N. FRUMKIN, O. A. PETRY and N. V. NIKOLAEVA-FEDOROVICH  
Institute of Electrochemistry, Academy of Sciences, Moscow State University, Moscow, U.S.S.R.

Electrochimica Acta. 1963. Vol. 8. pp. 177 to 192.

## Выбор серии растворителей

**- преобладание динамического эффекта над статическим;  
- менее выраженные изменения сольватной оболочки**

или

- минимум адсорбционных осложнений ?

$$\left(\frac{\partial \log j}{\partial \log c}\right)_{\sigma = \text{const}} = \begin{cases} -\bar{z}/n & (\sigma < 0) \\ \bar{z}/n & (\sigma > 0) \end{cases},$$

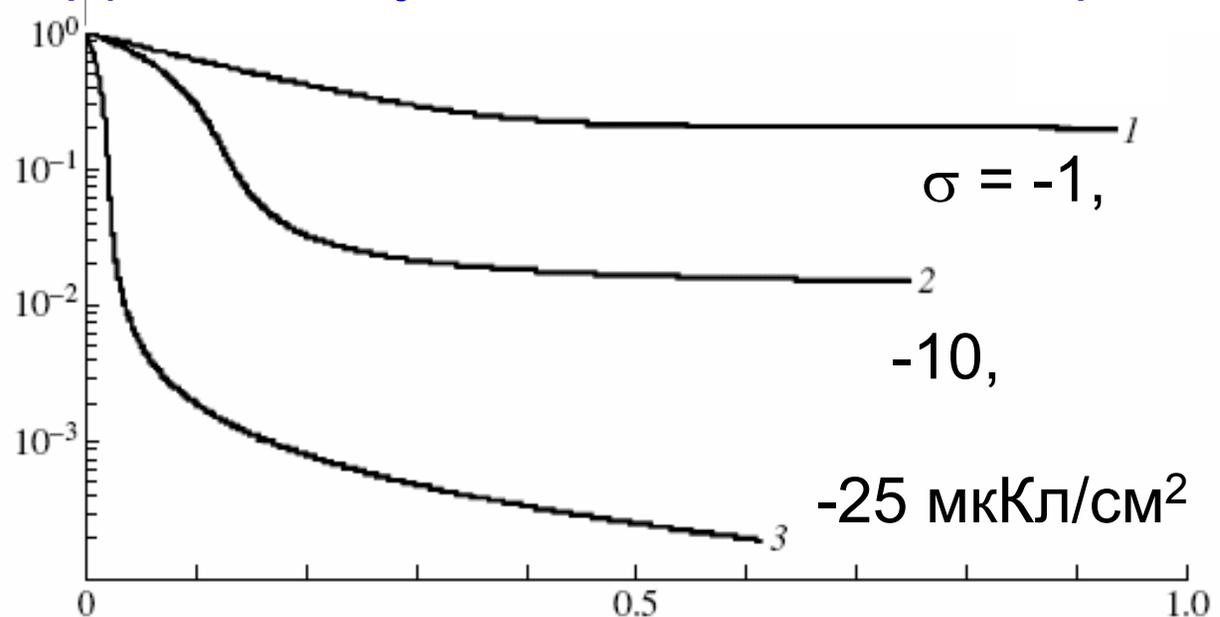
«средний заряд в объеме раствора»  
(эксперимент)

**Дробный?**



Параллельное восстановление  
двух реагентов разной зарядности

*(исправленный ток)/(истинная сумма «кинетических» токов)*

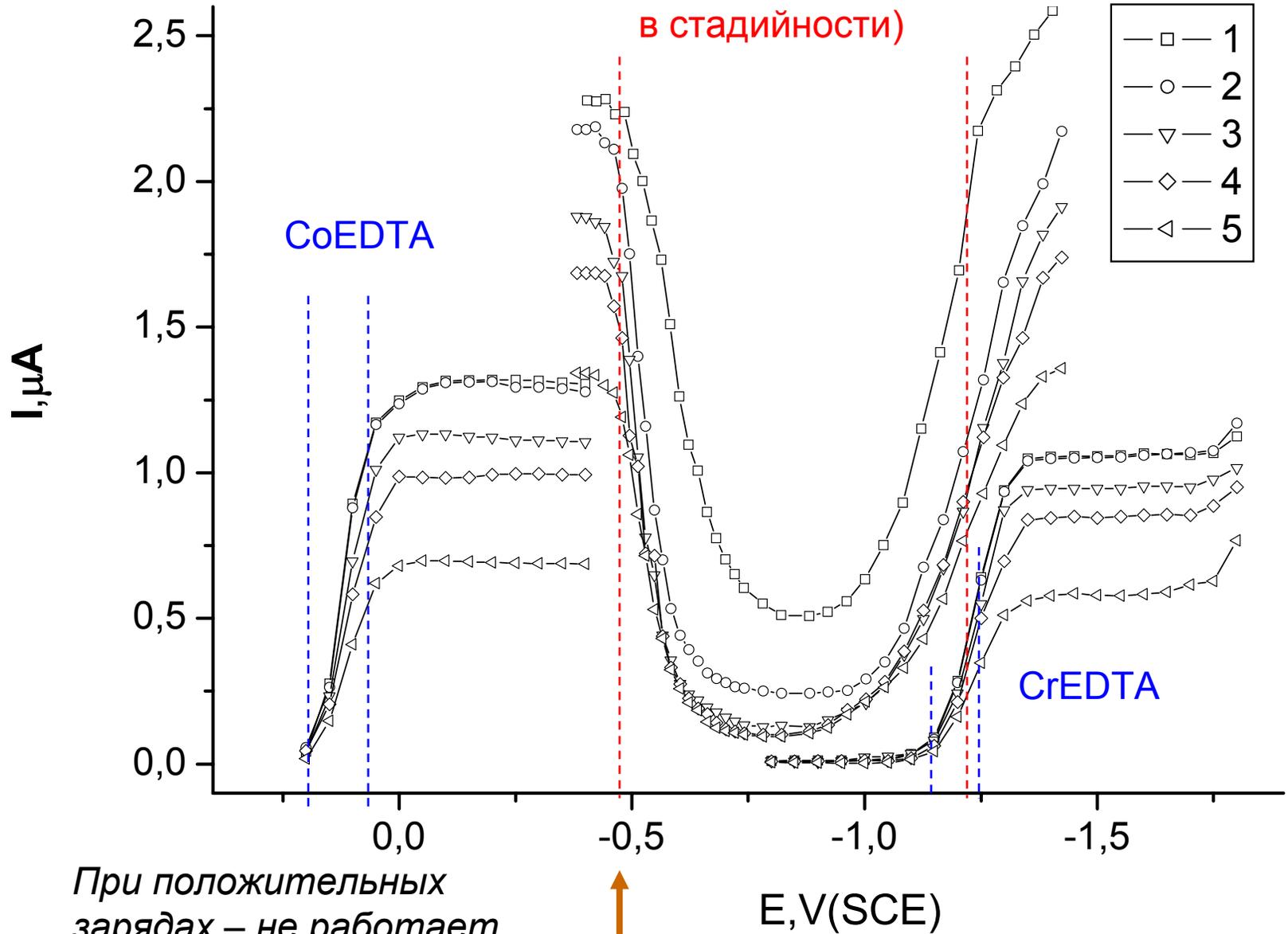


*(измеряемый ток)/(предельный диффузионный)*

**Вывод:**

**тем более  
восстановление  
анионов, пусть и  
при высоких  
перенапряжениях!**

**Пероксодисульфат**  
(важно: нет сомнений  
в стадийности)



CoEDTA

CrEDTA

При положительных  
зарядах – не работает  
метод Фрумкина-Петрия

↑ Потенциал нулевого заряда

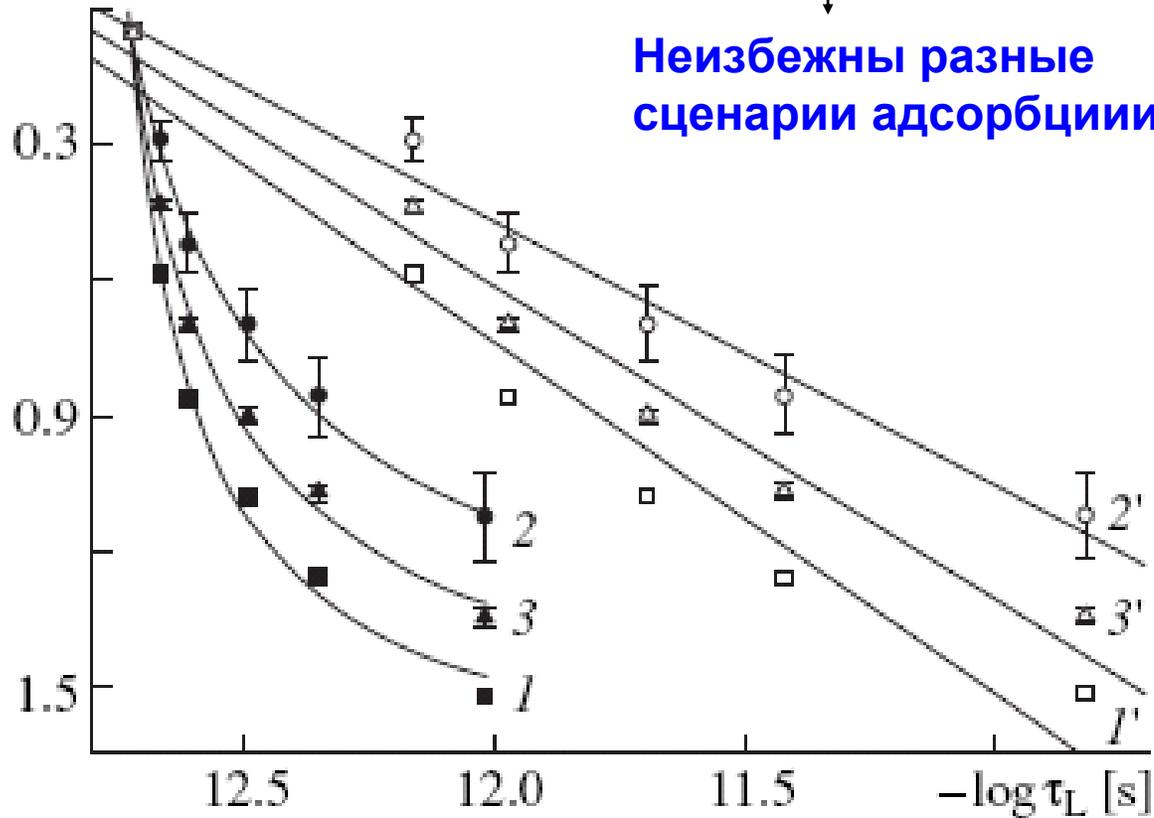
E, V(SCE)

«Поправки» к I: концентрационная поляризация; **электростатика, адсорбция**

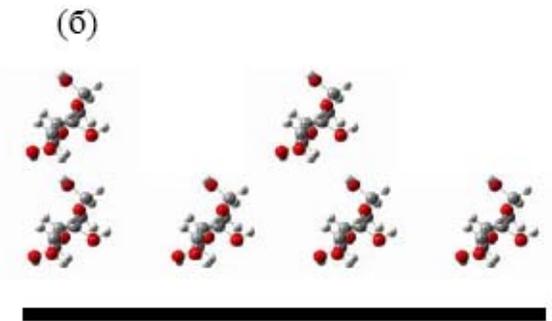
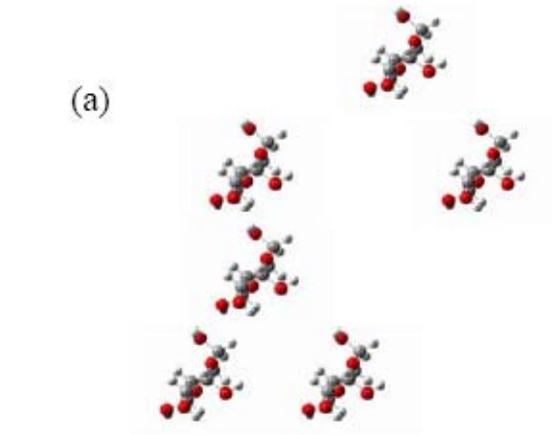
-«блокировка»

- «приповерхностная концентрация»

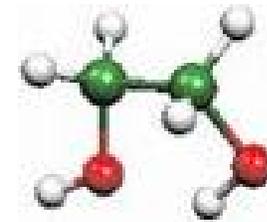
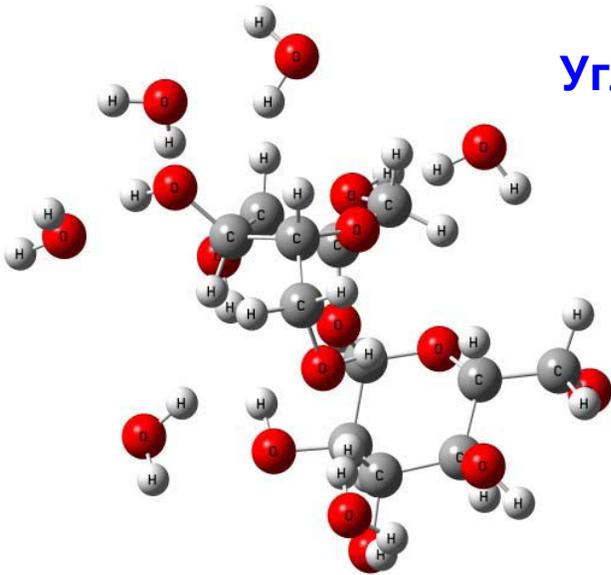
$-\log I$  [ $\mu\text{A}$ ]



Неизбежны разные  
сценарии адсорбции



## Углеводы ?



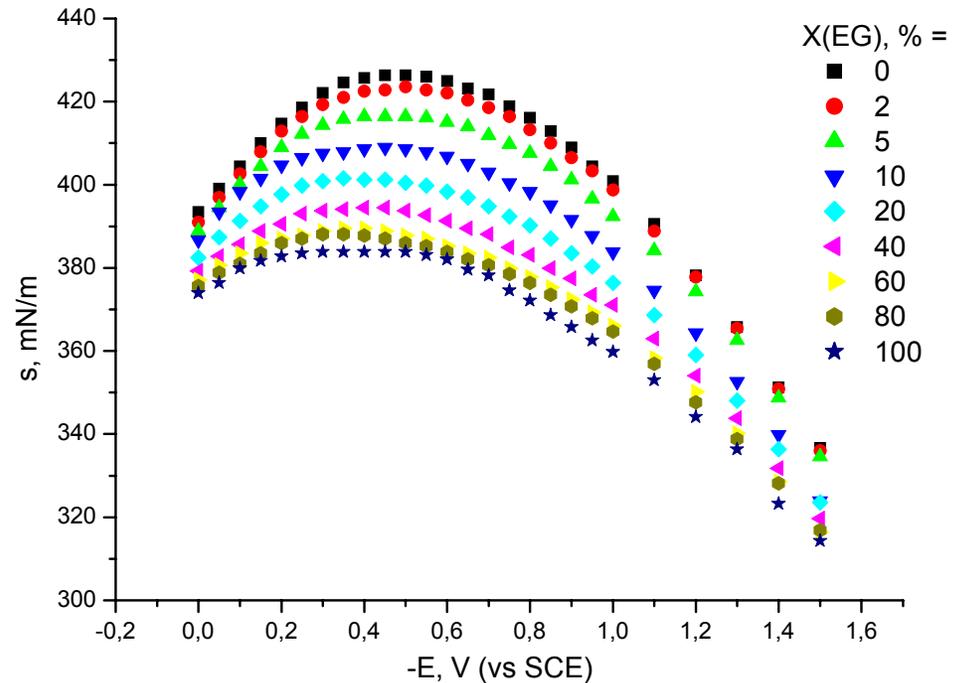
## Этиленгликоль!

- нет сверхмонослойной адсорбции

- гораздо проще диэлектрический спектр/структура жидкости

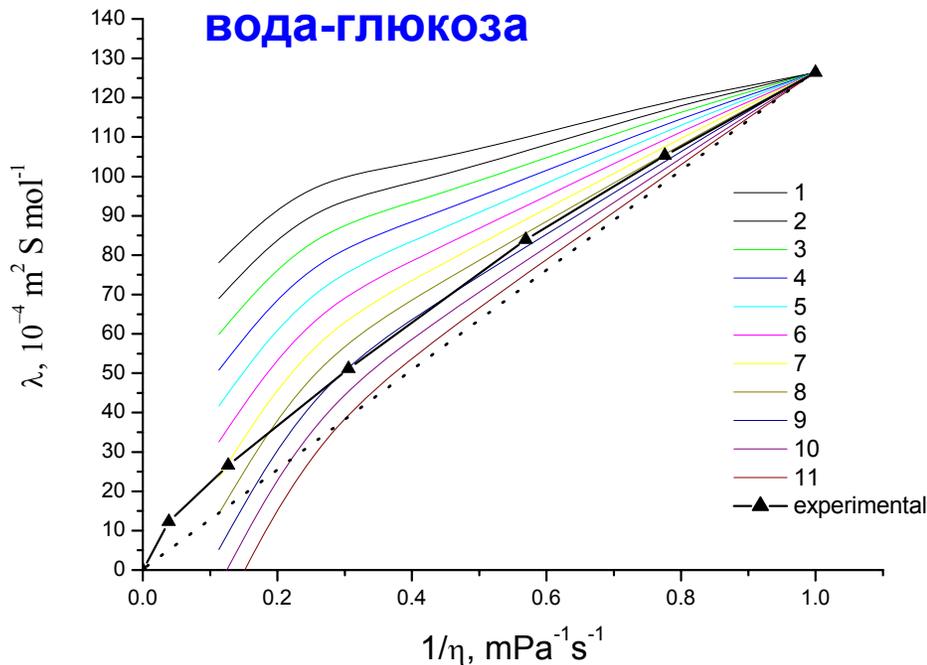
- мало меняется показатель преломления

-нет мощных полярографических максимумов



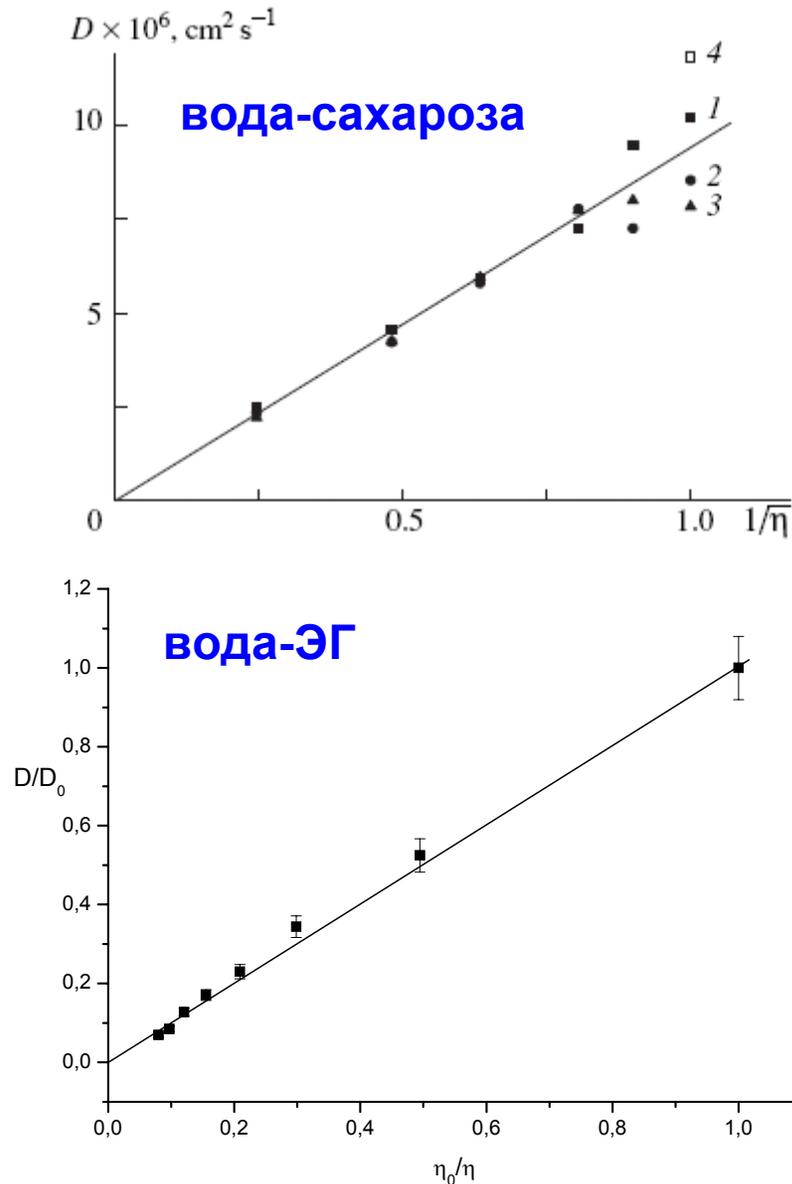
# Что в объеме?

## Электропроводность NaCl



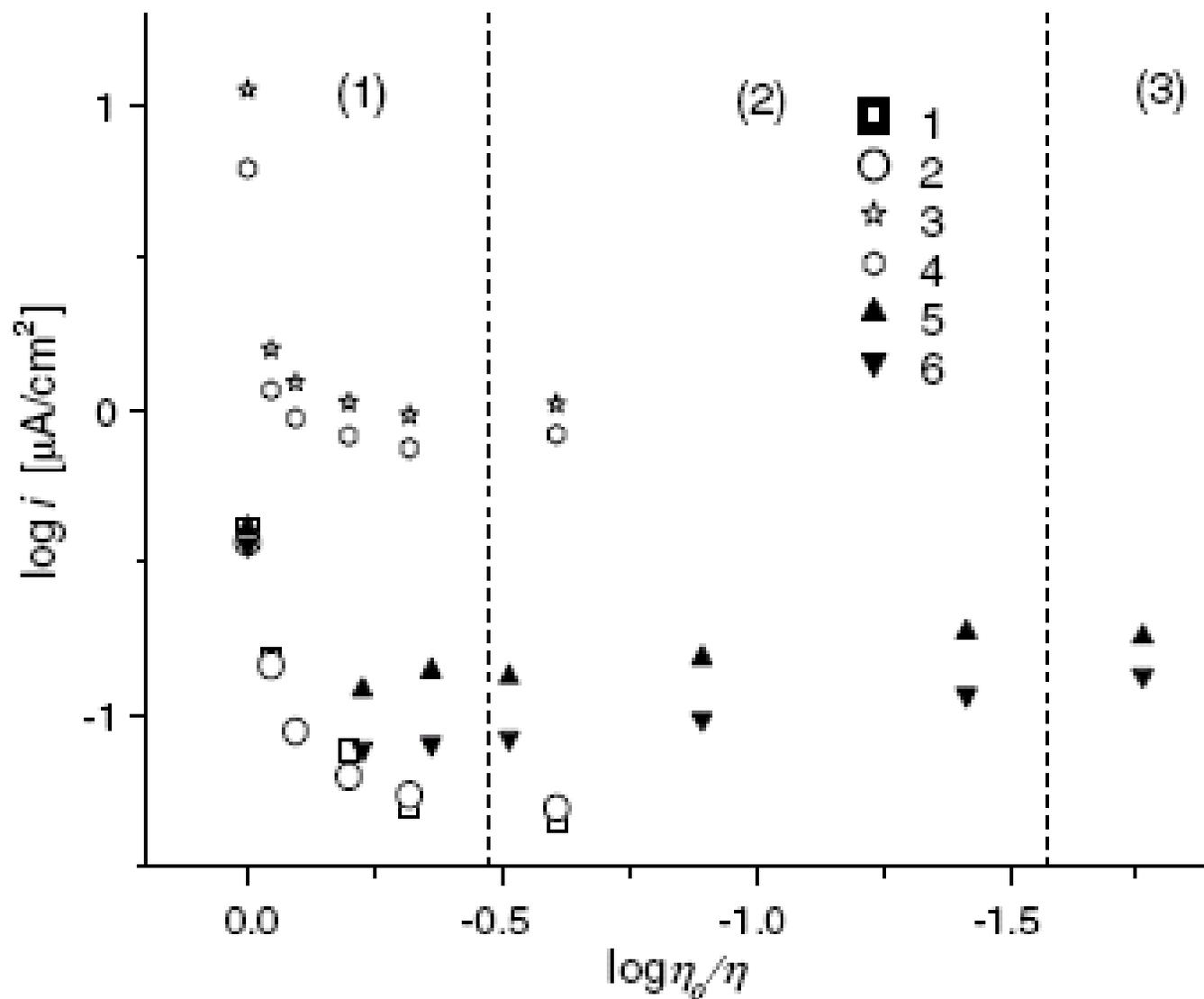
Самое слабое звено в цепи –  
- селективная сольватация

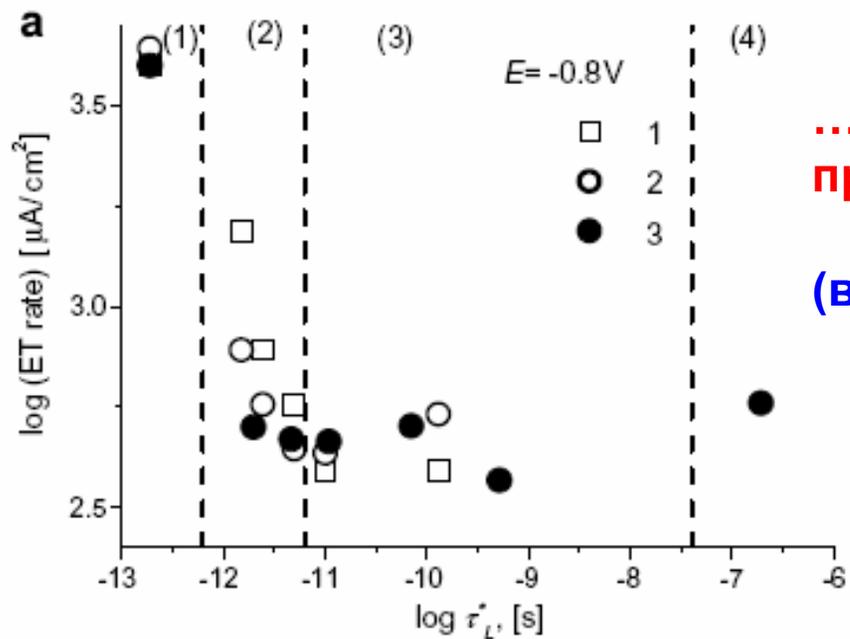
## Коэффициенты диффузии анионов-реагентов:



# Пероксодисульфат в смесях вода-углеводороды:

слабый аномальный рост наблюдается прямо и...



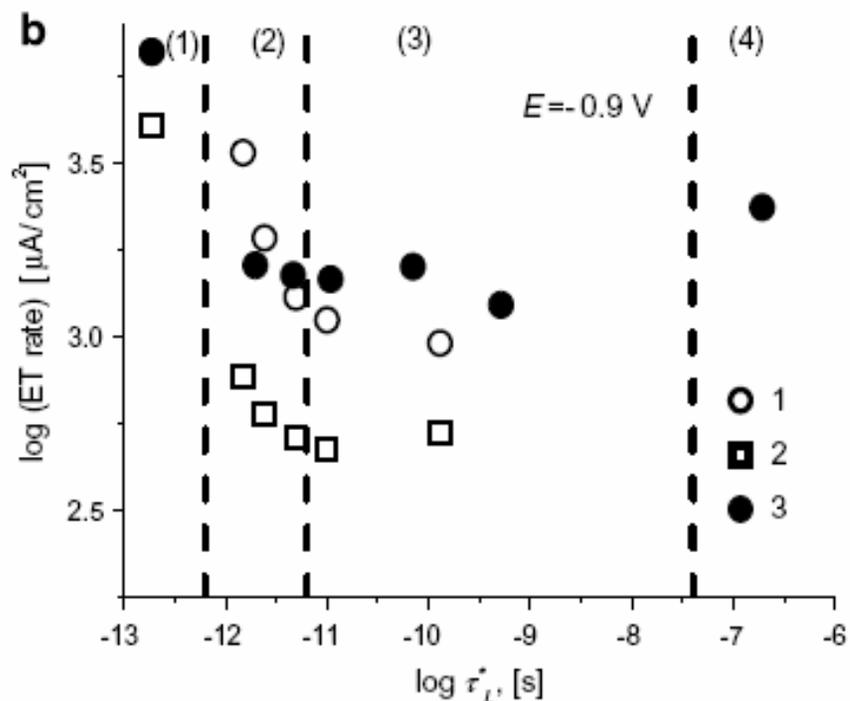


... наблюдается прямо и не исчезает при введении поправок

(выход на плато – тоже аномален!)

Подозрительно:

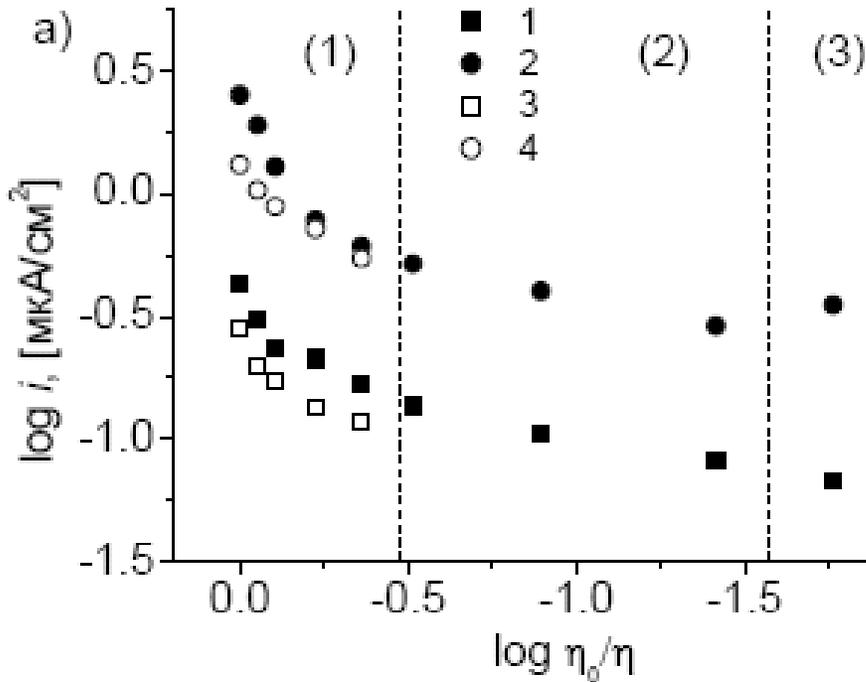
-эффект возникает в области концентраций, отвечающих Микрогетерогенности сиропов



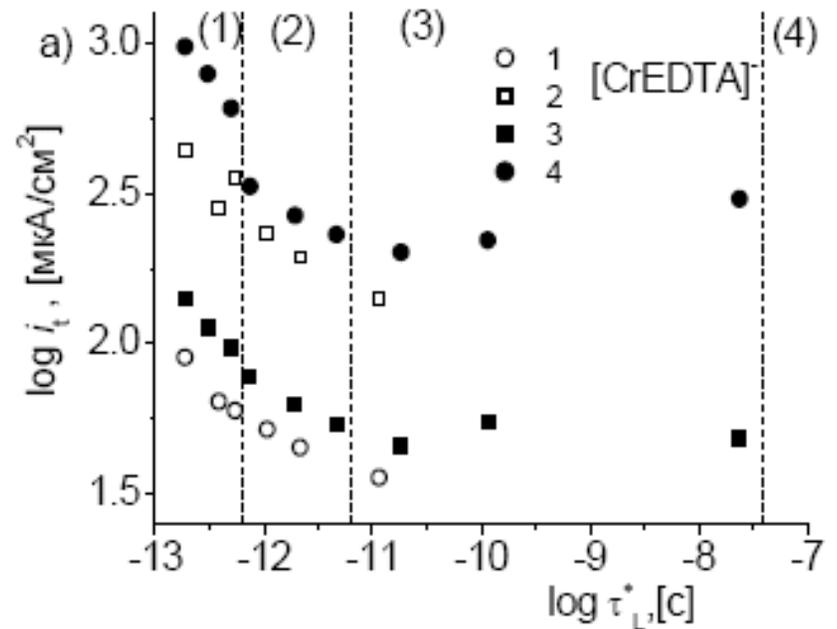
«Тривиальная» интерпретация:

- статический эффект растворителя начинает преобладать над динамическим

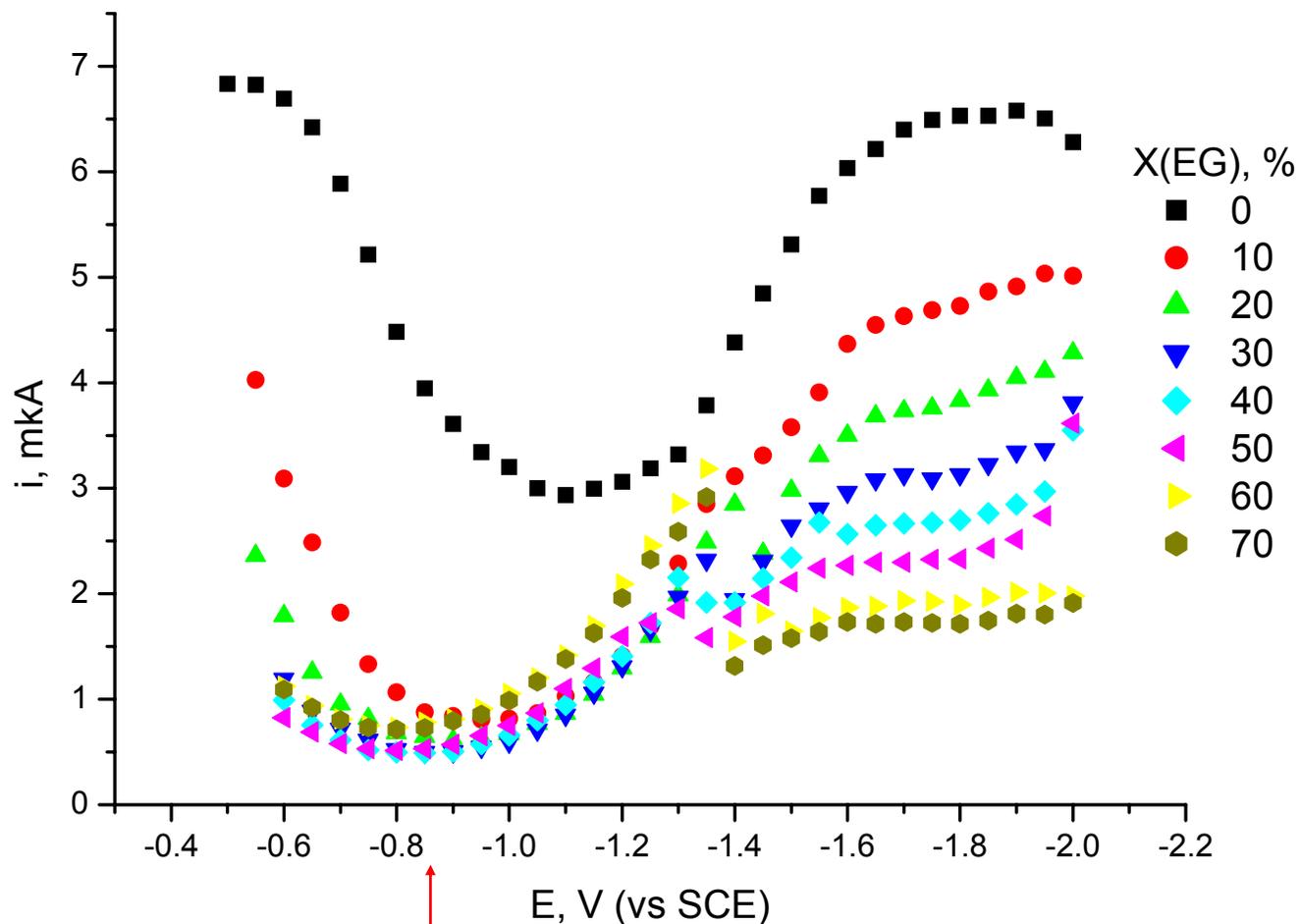
**Низкозарядный комплекс CrЭДТА в смесях вода-углеводоы:**  
**слабый аномальный рост почти не наблюдается прямо**



При поправках немного усугубляется, но поправки явно неполны – слишком высокий отрицательный заряд электрода



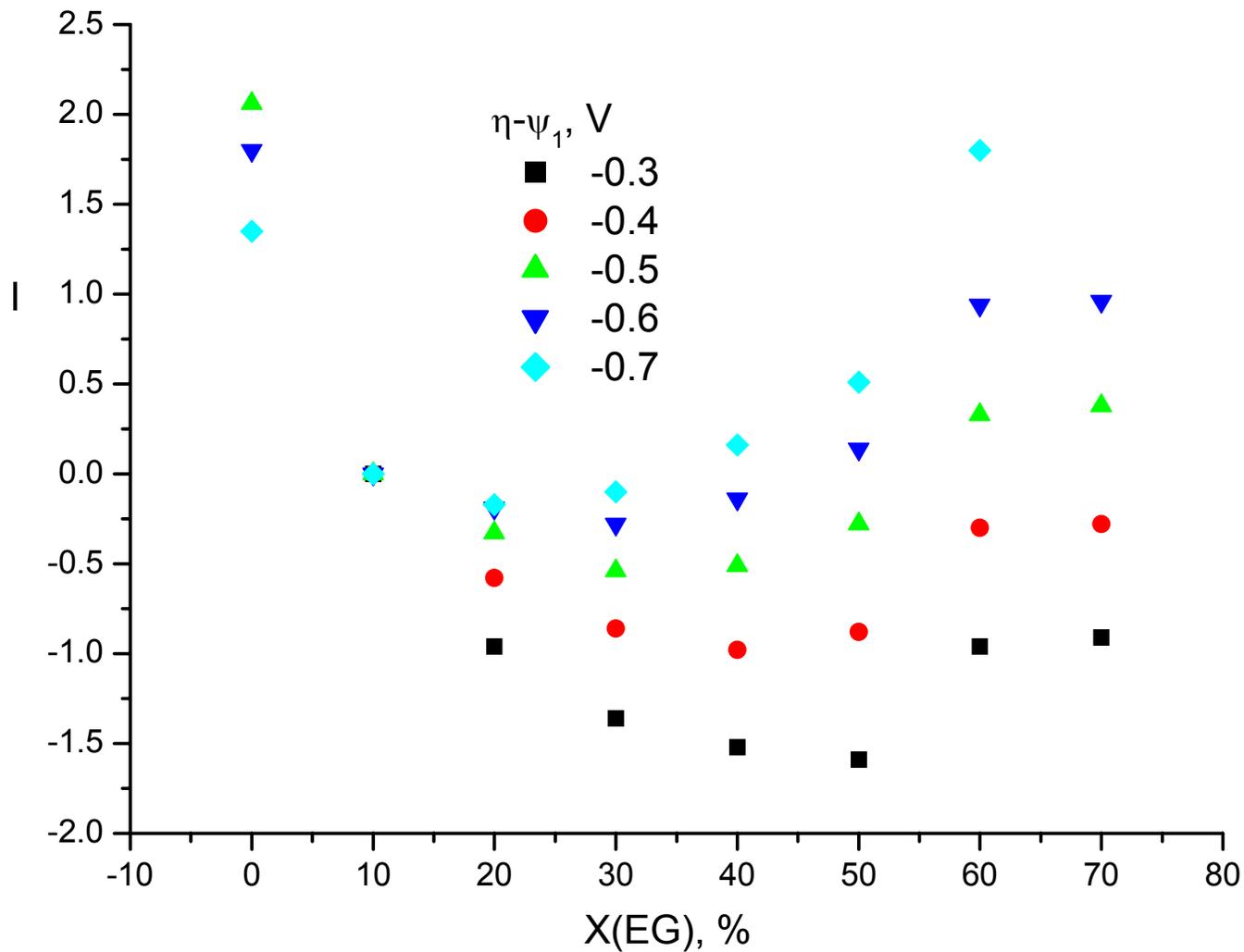
# Вода-этиленгликоль; пероксодисульфат



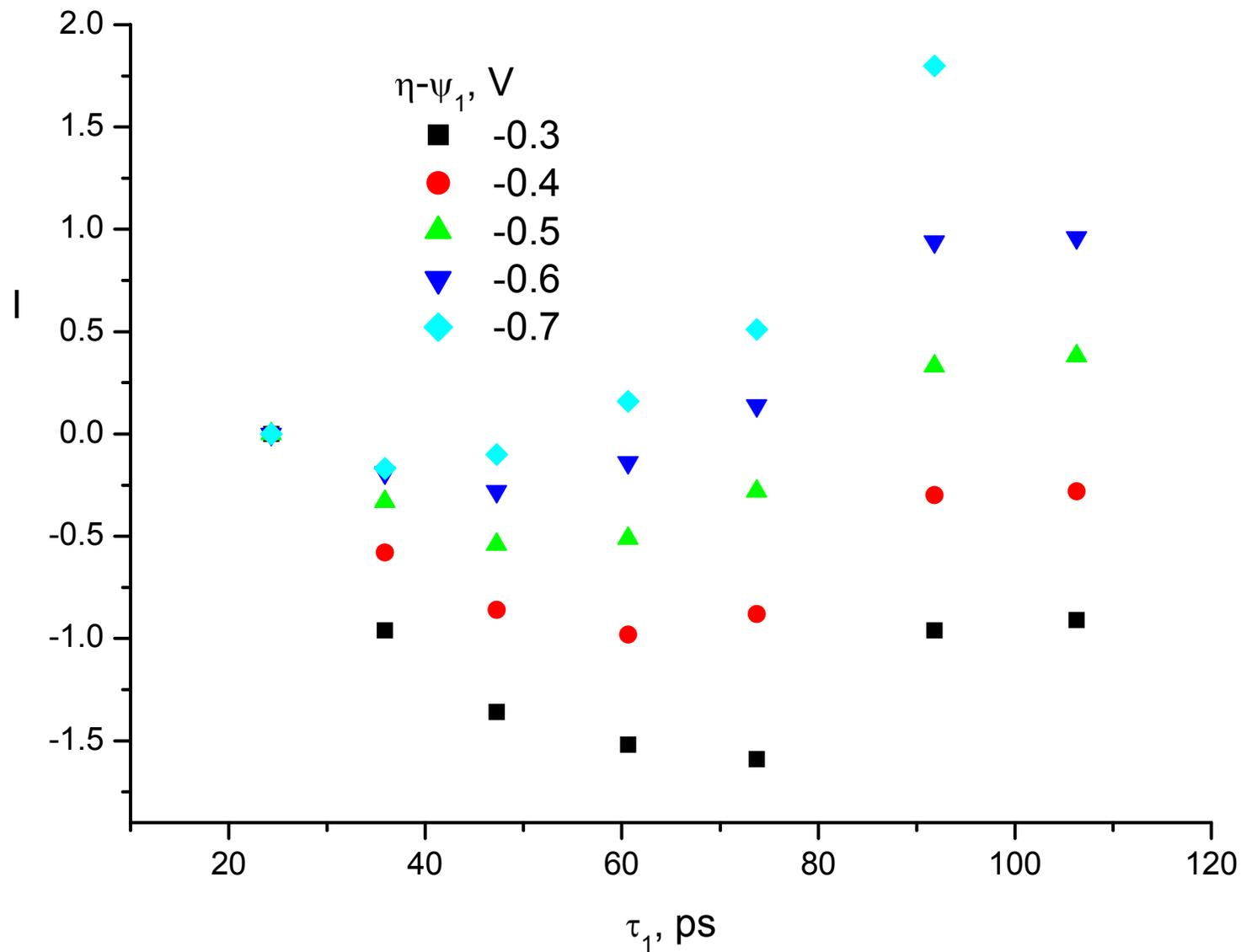
Прямые наблюдения

**Аномалия выражена вполне явно –**

**- несмотря на слабое изменение показателя преломления**



**Аномалия в терминах главного времени релаксации (~вязкости) –  
- очевиден эффект перенапряжения**



# Историческая аналогия: Frumkin correction

Wasserstoffüberspannung und Struktur der Doppelschicht.

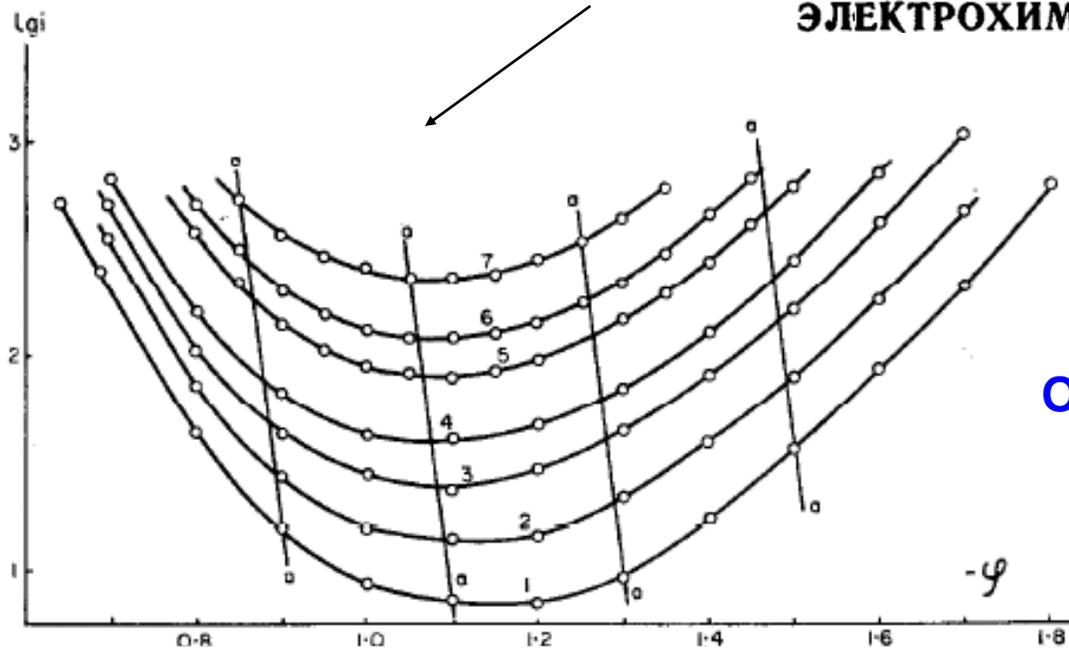
1932-33

Von  
A. Frumkin.

Т. А. КРЮКОВА

1949

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРСУЛЬФАТА НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ  
КАТОДЕ И ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ЗАРЯДОВ  
ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА НА ПРОТЕКАНИЕ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

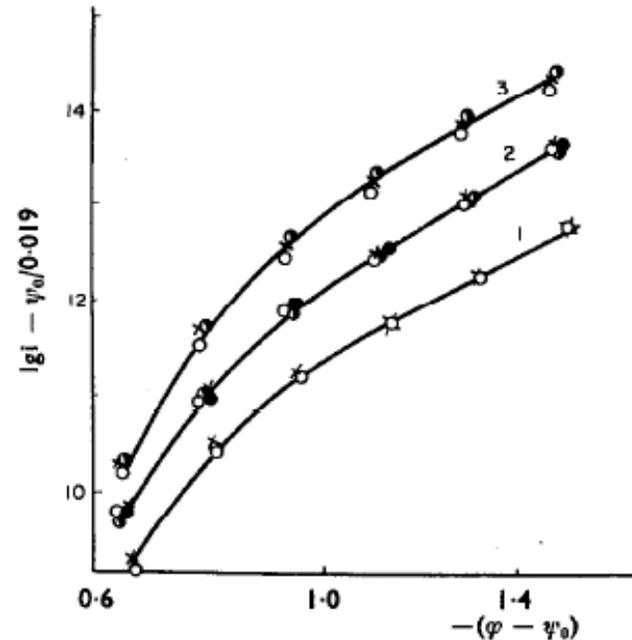


О.А.Петрий, канд. дисс. 1961

Казалось бы, все получалось  
замечательно...

Исправленные тафельские зависимости  
прямо указывали на приближение к  
безактивационной области, и вдруг...

И вдруг вот такая сноска...



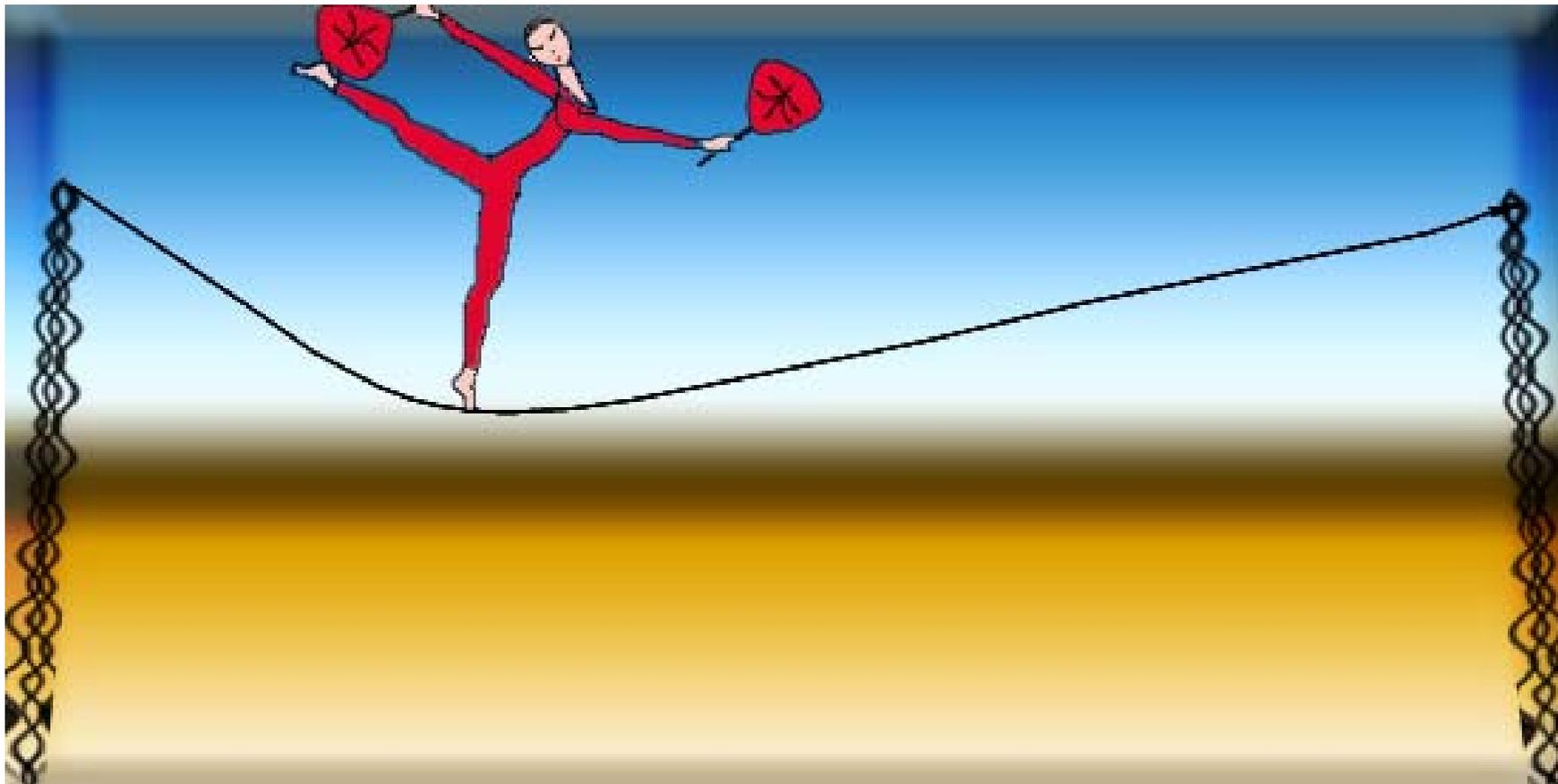
хх) Особенно неправдоподобно малым это значение кажется в свете теории, развитой Р.Р.Догонадзе и Ю.А.Чизмаджевым [168] согласно которой значение  $\alpha$  при электровосстановлении  $Fe(CN)_6^{3-}$  должно быть строго равным 0,50. С другой стороны, однако, представляло бы интерес рассмотрение вопроса о величинах  $\alpha$  для процессов, в которых принимают участие сольватированные электроны. Существование таких электронов во многих растворителях в последнее время рассматривается весьма вероятным в работах по радиационной химии.

Что делать:

.....

- **учиться на всех возможных ошибках.**

**Ведь он ни в чем не виноват.....**



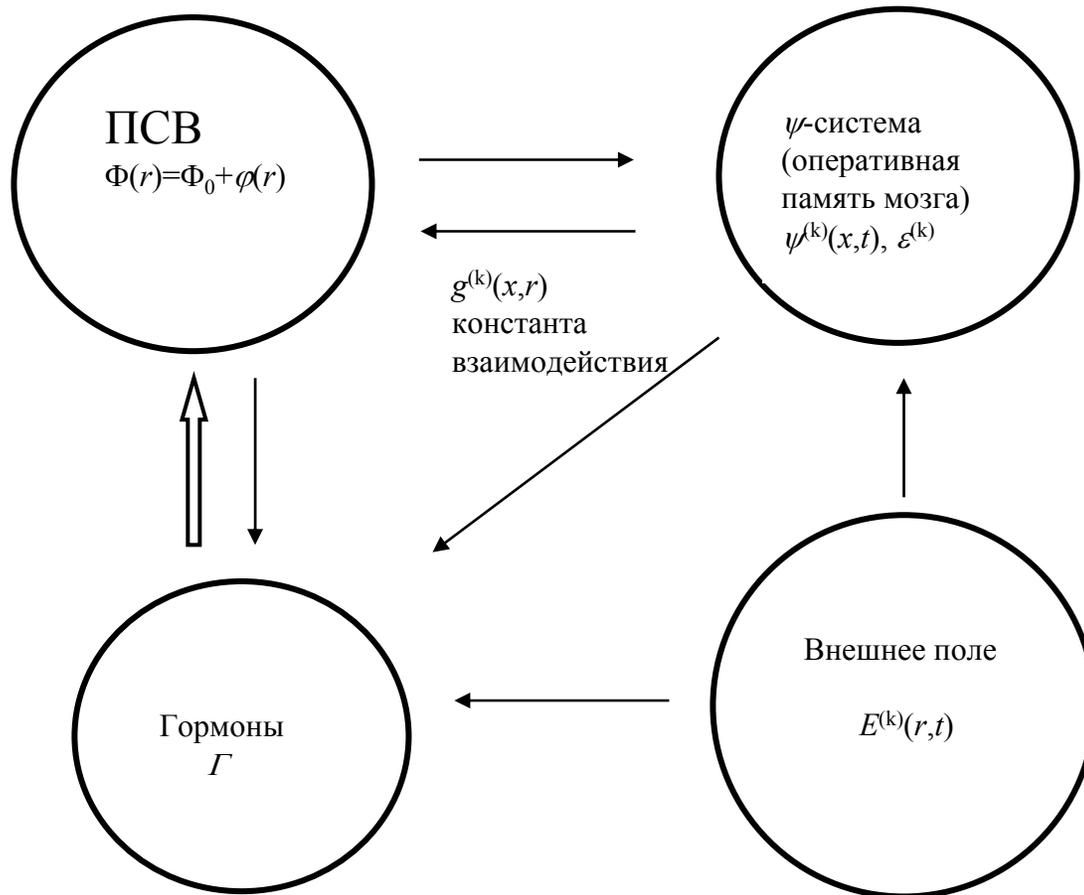
**«Она по проволоке ходила» - любимый лекционный прием АМ**

# *Christmas lecture in MSU*



*“Phenomenological theory  
of love”*

# Взаимодействие компонент



Внешнее поле может изменять уровень залегания памяти, в любом случае удерживает ее в данном сайте. Как только выключено (*она ушла*), информация постепенно исчезает.

# Все дело во флуктуациях



# Из вступления перед рождественской лекцией АМ:

## Кто такой теоретик (гипотезы экспериментатора)

- (1) тот, кто может узнать ответ быстрее, чем из эксперимента;
- (2) тот, кто придумывает новые эксперименты;
- (3) тот, кто предотвращает бесполезные эксперименты;
- (4) тот, кто делает красиво и себе, и нам.

Предшествующие избранные теоретические работы, относящиеся к проблеме любви

1. **П.Дирак**: теория оптимального расстояния, с которого женское лицо кажется наиболее привлекательным.
2. **Я.И.Френкель**: квантовая теория танца.

## **Alexander Kuznetsov Prize for Theoretical Electrochemistry**

The Kuznetsov Prize is awarded every two years to a living individual who has made groundbreaking contribution to the theory of electrochemical phenomena, which explained/predicted an experimental discovery, or laid grounds to a new area of research.

### **Call for nominations**

The Prize will be attributed for the first time in 2010, then each second year. Nominations are invited. They should be sent to the ISE Office not later than May 1<sup>st</sup>, 2010, and be in accordance with the award rules. Forms for the submission of applications may be found in the Society web site.

.....

The winner will be announced at the ISE website not later than June 15<sup>th</sup>, 2010. The award will be presented at the 61<sup>st</sup> Annual ISE Meeting in Nice, France, in 2010, where the winner will give a lecture at a symposium sponsored or co-sponsored by ISE Division 7.