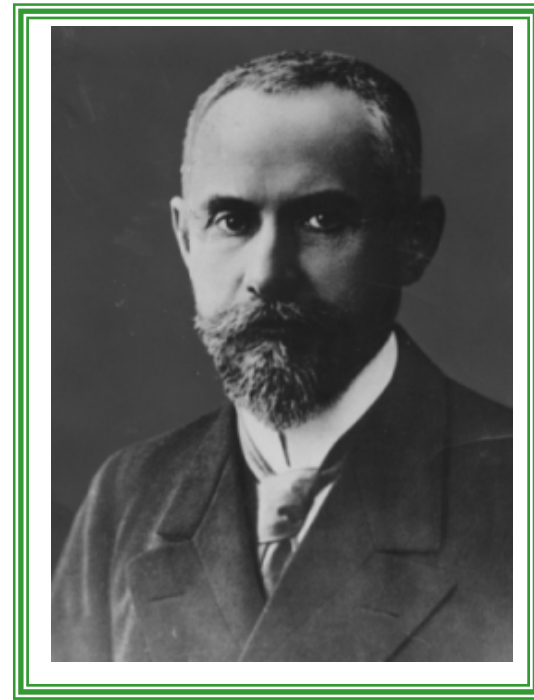


# Столетие уравнения Тафеля



1862-1918

11. An Quecksilber (und annähernd auch an Blei und Kadmium) wurde für die Abhängigkeit des Kathodenpotentials  $\varepsilon$  von der Stromdichte  $J$  die Gleichung:

$$\underline{\underline{\varepsilon = a + b \log J}}$$

bestätigt gefunden, worin  $a$  und  $b$  Konstante sind. Der Wert für  $b$  fand sich bei  $12^\circ$  zu  $0.107$ .

*Z. Phys. Chem. 1905, Bd.50, S.641-712*

Über die Polarisation  
bei kathodischer Wasserstoffentwicklung.

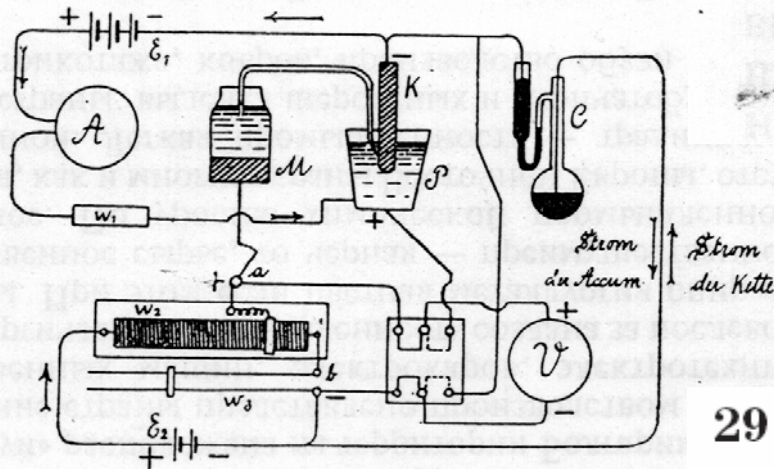
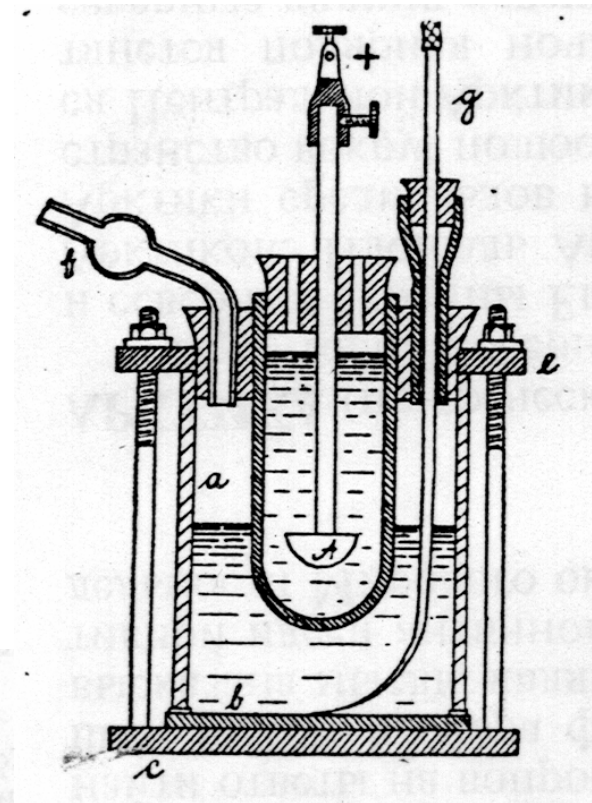
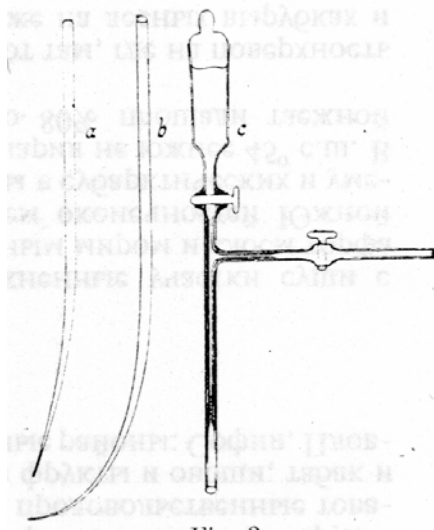
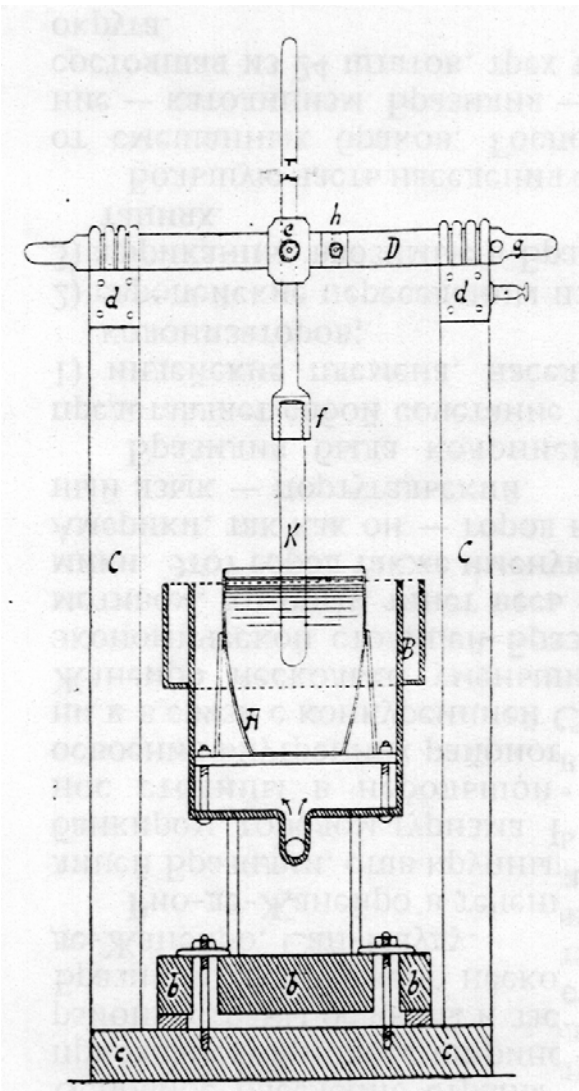
Von

Julius Tafel.

(Mit 15 Figuren im Text.)

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Oktober 1904.

# Электрохимический эксперимент эпохи Тафеля



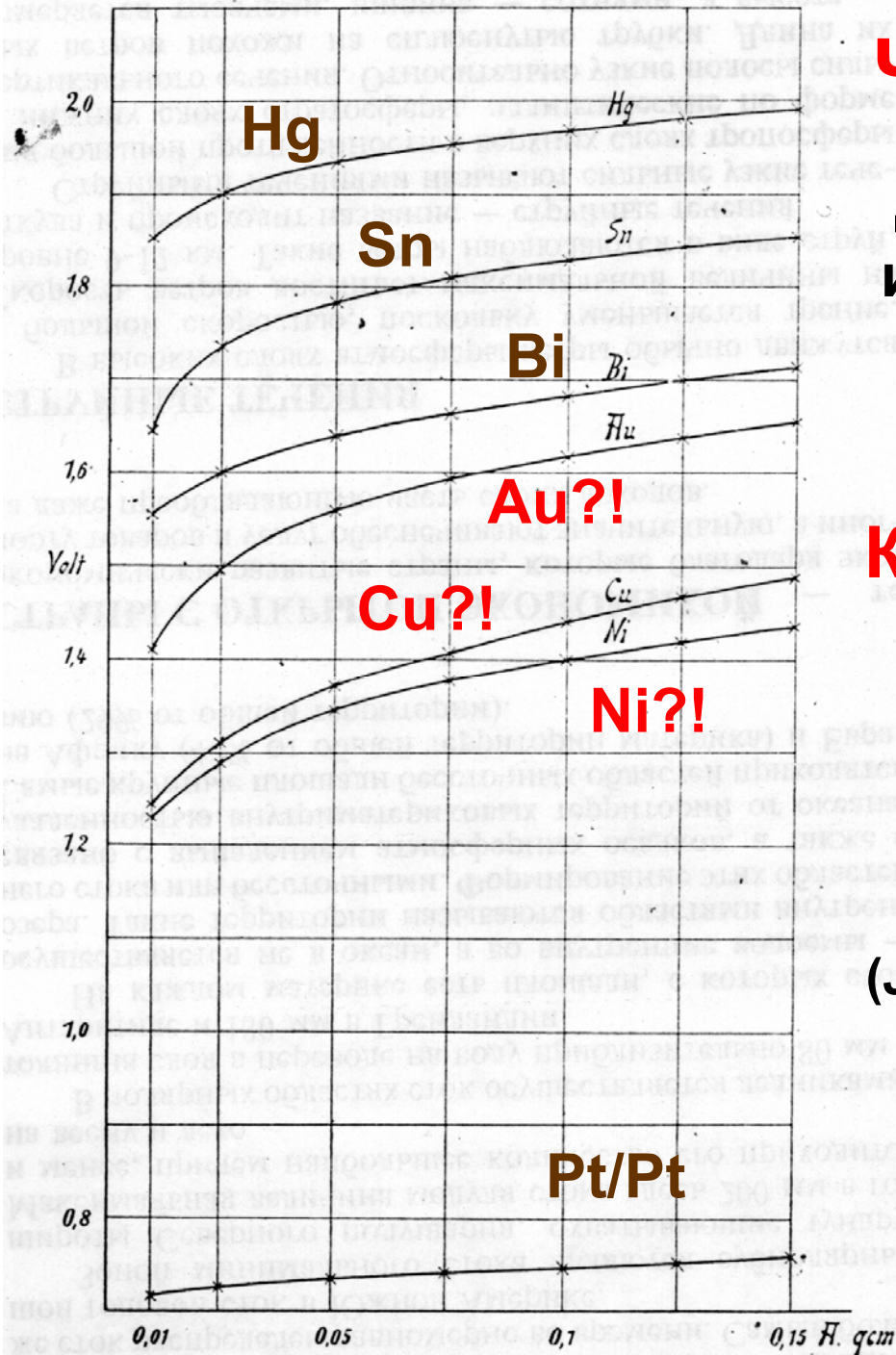
29 Фрумкинские чтения  
по электрохимии

# Что измерил Тафель?

Для каждого металла был исследован интервал пере-  
напряжений шириной  
не более 0.2 – 0.3 В

Как истолковал Тафель  
то, что он измерил?

Рекомбинационный  
механизм,  
см. K.Muller "Who was Tafel?"  
(J.Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ.,  
17 (1969) 54



# Уравнение Тафеля и представление о медленном переносе электрона

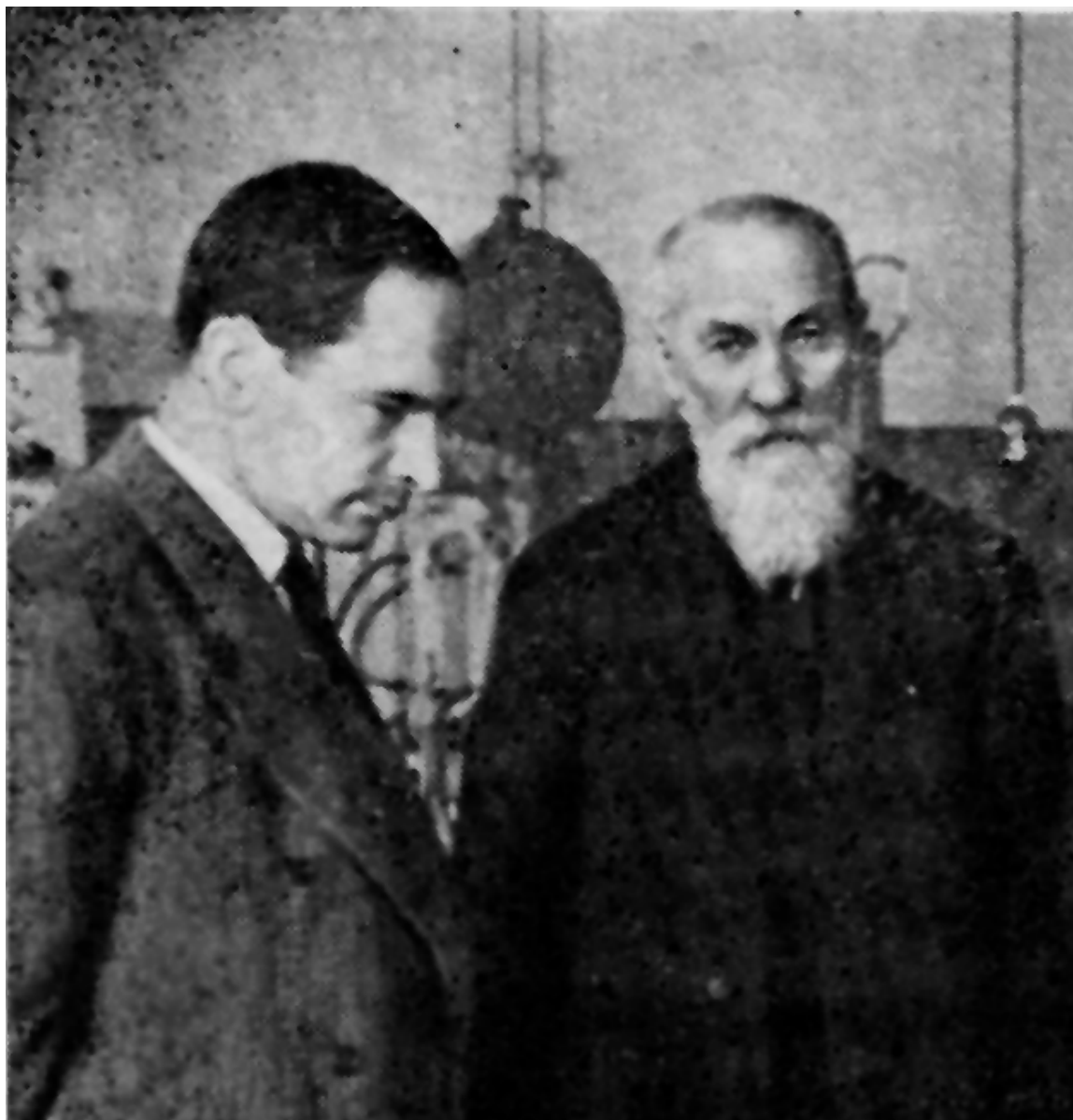
R. Audubert, J. chim. phys., 21 (1924) 351

J.A.V. Butler, Trans. Faraday Soc., 19 (1924) 729, 734

T. Erdey-Gruz, M.Volmer, Z. phys. Chem. A, 150 (1930) 203



$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{\alpha F} \ln J$$



**А.Н.Фрумкин  
и А.Н. Бах,**

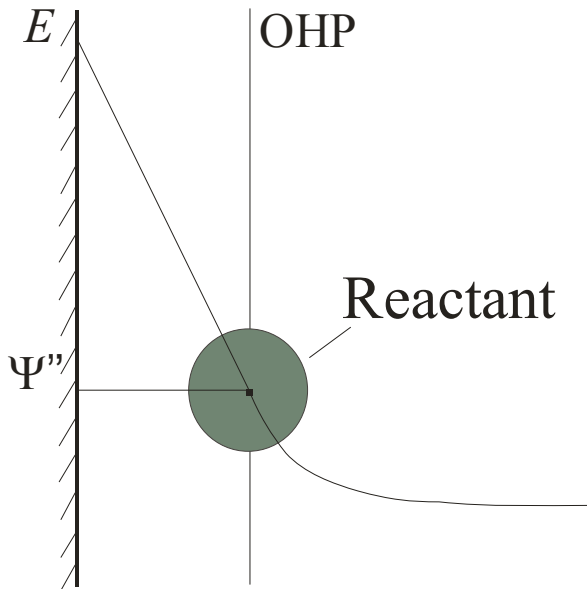
**1934**

**29 Фрумкинские чтения  
по электрохимии**

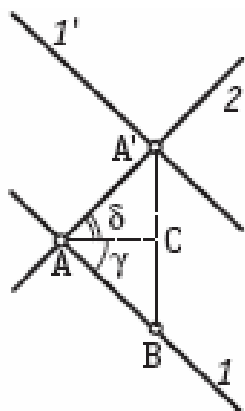
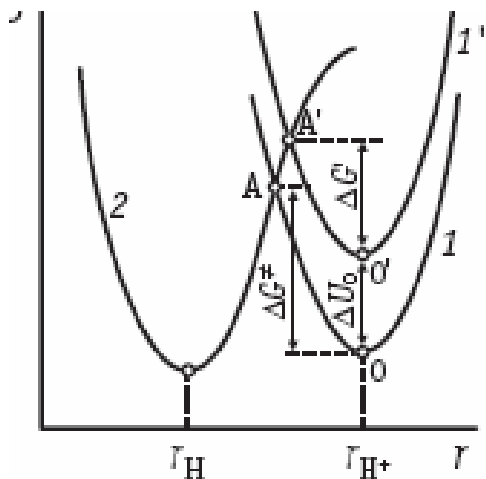
## A.N.Frumkin:

Z. phys. Chem. A 160 (1932) 116; 164 (1933) 121

- истолкование  $\alpha$  с помощью соотношения Бренстеда;
- первая в истории модель реакционного слоя для электродного процесса в условиях равновесия в двойном слое



$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln [H^+]_s - \frac{2RT}{F} \ln i + const$$



*b*

## Эволюция представлений о константах в уравнении Тафеля

J. Horiuti, M. Polanyi,  
Acta physicochim. URSS, 2 (1935) 505

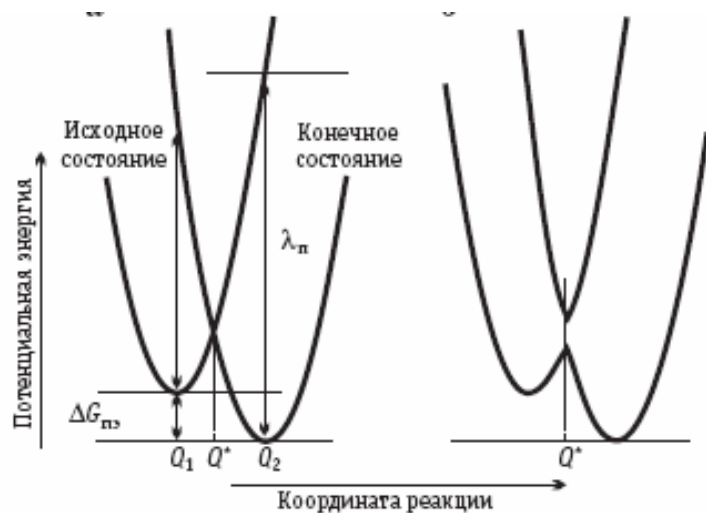
*a*

J.A.V. Butler,  
Proc. Royal Soc. 157A (1936) 423

P.I.Dolin, B.E.Ershler, A.N.Frumkin,  
Acta physicochim. URSS, 13 (1940) 779



Понятие и термин «ток обмена»





## Уравнение Батлера-Фольмера - ?

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[ - \frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\}$$

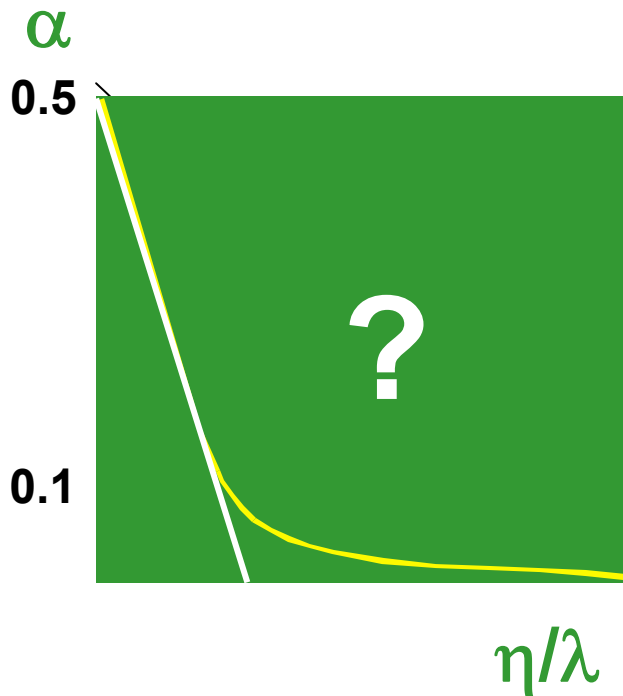
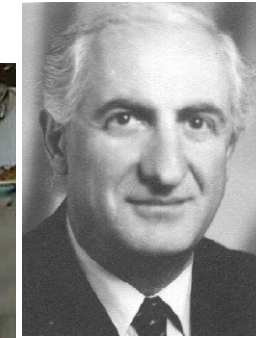
$$\eta \gg RT / nF \implies \eta \approx - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i.$$

$$a = - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 \qquad b = \frac{2,3RT}{\alpha n F}$$

$$\eta = a + b \lg i.$$

# Теоретические прогнозы зависимости $\alpha(\eta)$

R.Gurney, Proc. Royal Soc. A, 134 (1931)137



«Но для выделения водорода на ртути  $\alpha = \text{const}$  в интервале шириной 1.5 В!!!»

Экспериментатор-скептик

«А есть ли еще хотя бы одна такая реакция?»

Экспериментатор под влиянием теоретиков

29 Фрумкинские чтения  
по электрохимии



Температурная зависимость  $\alpha$   
и изотоп-эффект – мощные  
инструменты для понимания  
кинетики переноса протона

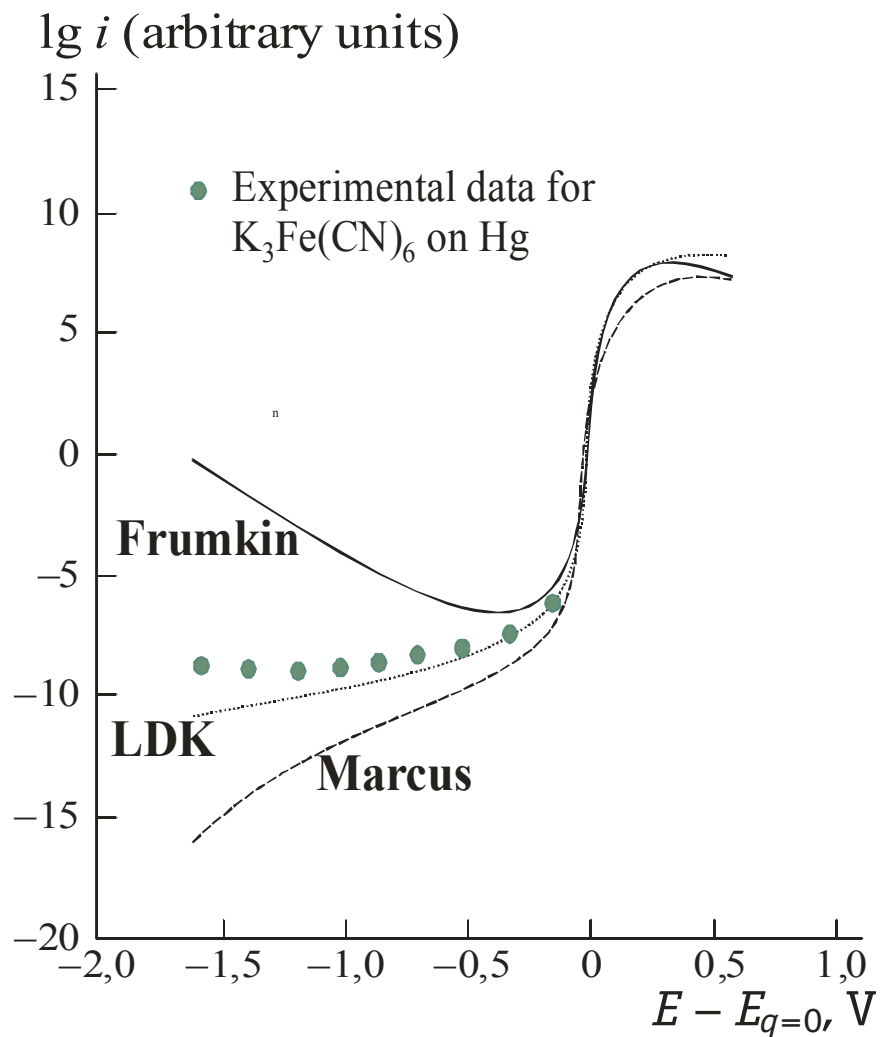
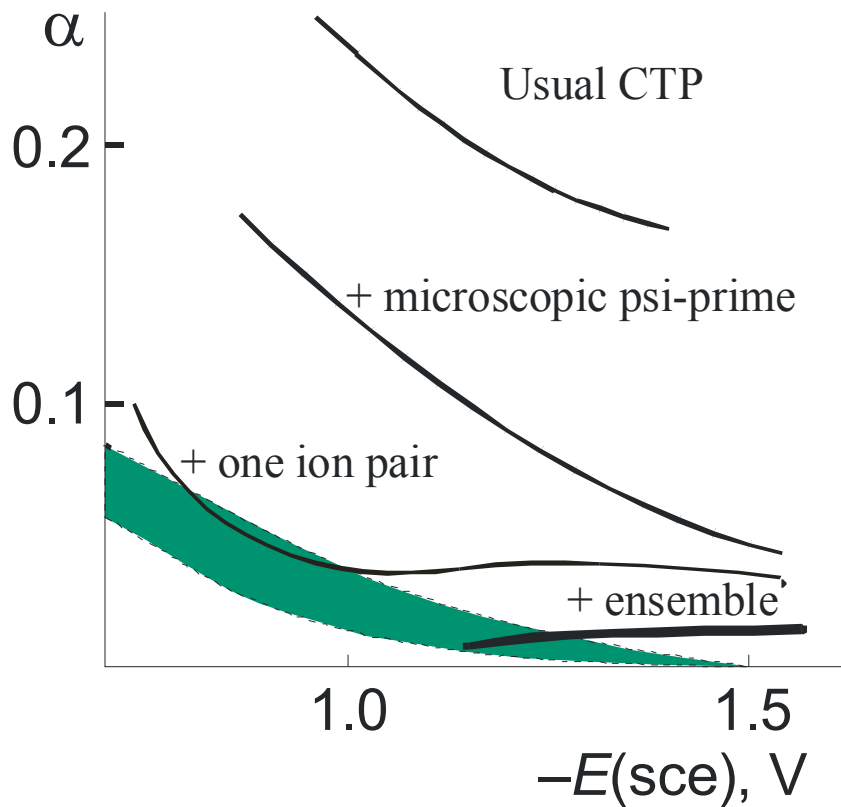


## **Lev I. Krishtalik, Frumkin Memorial Medal 2002**

**Lev I. Krishtalik, Moscow, Russia, received the Frumkin Memorial Medal for his outstanding pioneering contributions particularly in the field of the elementary act of electrode reactions, and for his exceptional ability to bridge the gap between experimentalists and theoreticians, while authoritatively contributing to both areas of electrochemistry, thus expressing in his work the best features of Frumkin's school.**

**29 Фрумкинские чтения  
по электрохимии**

# Восстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности: интервал перенапряжений широкий, но «поздно начинается» (безактивационный разряд)



# «Исправляя Тафеля»

$$\ln i + \frac{nF\psi'}{RT} = \ln(k[C]) - \frac{\alpha(\varphi - \psi')F}{RT}$$

Принцип электростатической поправки остается в силе для любого теоретического соотношения

$$\Delta E_a(\varepsilon, z) = W_i + (\Delta F_{if} + E_{tot} - \varepsilon)^2 / 4E_{tot}$$

$$i = F[C] \left( \frac{\omega_{ef}}{2\pi} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \int_{z_{\min}}^{\infty} dz \rho(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) \kappa_e(z) \exp\{-\Delta E_a(\varepsilon, z) / kT\}$$

# БИТВЫ ВОКРУГ $\alpha$

К. Vetter: в каком интервале перенапряжений «работает» уравнение Тафеля?

Ж.-М. Saveant и многие другие : когда перестает «работать» уравнение Тафеля?

**ПРЕПЯТСТВИЯ:**  
измерения в широком интервале перенапряжений для переноса электрона, не осложненного адсорбцией и последующими стадиями

**Электростатические взаимодействия электрод-реагент ( $\psi_1$ -эффект)**

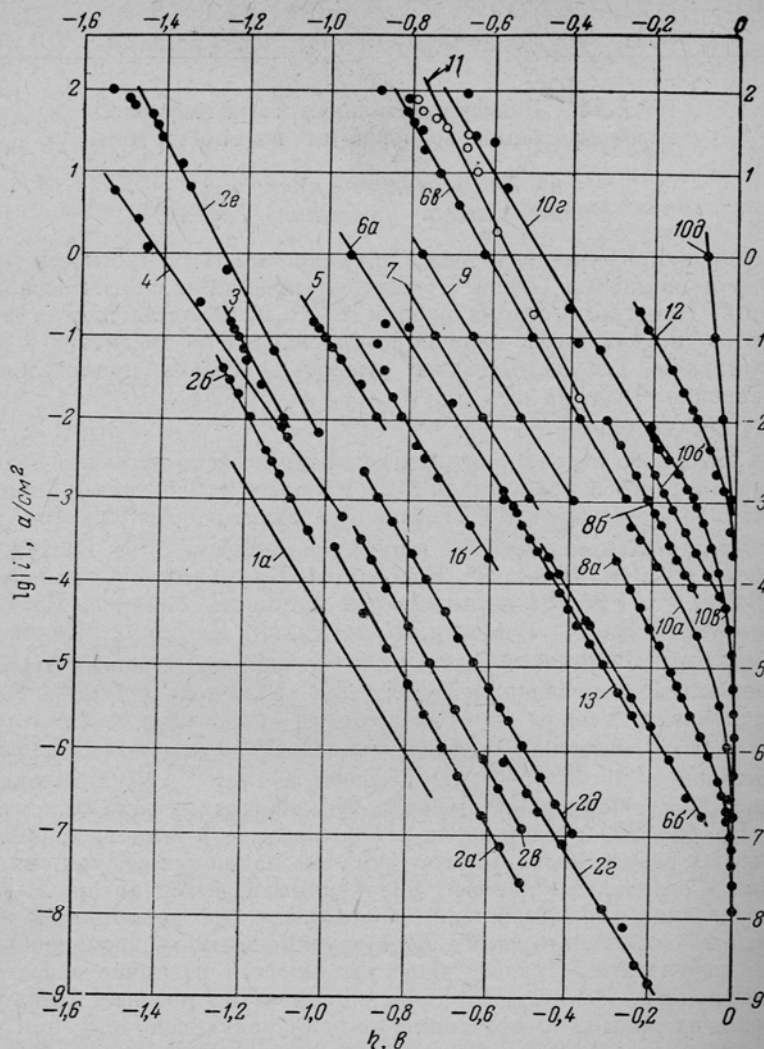


Рис. 209. Зависимость катодного перенапряжения водородного электрода от плотности тока для различных металлов и электролитов по измерениям разных авторов:

- 1 — Pb: а — Кабанов, Иофа<sup>178</sup>, б — Глестон<sup>166</sup>;  
 2 — Hg: а — Левина, Заринский<sup>175, 176</sup>, б — Тафель<sup>132</sup>, в — Боуден, Райдил<sup>138, 168</sup>, г — Боуден, Грю<sup>205</sup>, д — Иофа<sup>179</sup>, е — Бокрис, Аззам<sup>148</sup>;  
 3 — Cd, Тафель<sup>132</sup>; 4 — AgHg<sub>x</sub>, Кабанов<sup>174</sup>; 5 — Вi, Тафель<sup>132</sup>;  
 6 — Ag: а — Кабанов<sup>174</sup>, б — Боуден, Райдил<sup>138, 168</sup>, в — Бокрис, Аззам<sup>148</sup>;  
 7 — Cu, Хиклинг и Солт<sup>190</sup>;  
 8 — Ni: а — Бокрис, Поттер<sup>204</sup>, б — Лейгран, Левина<sup>180, 181</sup>;  
 9 — Fe, Хиклинг и Солт<sup>190</sup>;  
 10 — Pt: а — Боуден, Райдил<sup>138, 168</sup>, б — Фольмер, Виск<sup>172</sup>, в — Феттер, Отто<sup>154</sup>, г — Кабанов<sup>174</sup>, д — Хиклинг, Солт<sup>190</sup>;  
 11 — W, Бокрис и Аззам<sup>148</sup>; 12 — Rh, Хор и Шульдинер<sup>212</sup>; 13 — С, Эрдей-Груз и Виск<sup>170</sup>.

# Препятствие - «двойнослойная» поправка

Исправленные Тафелевские  $\left( \ln i + \frac{z_0 F}{RT} \psi_1 \right)$  versus  $(\eta - \psi_1)$

## Frumkin Correction: Microscopic View

G. A. Tsirlina, O. A. Petrii, R. R. Nazmutdinov\*, and D. V. Glukhov\*

Электрохимия (2002)

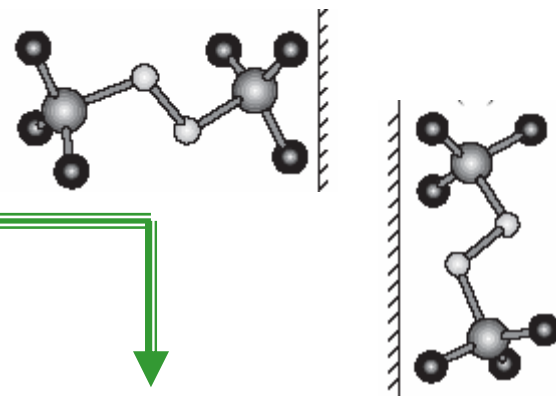
Pavel A. Zagrebin · Galina A. Tsirlina · Renat R. Nazmutdinov · Oleg A. Petrii · Michael Probst

## Corrected Marcus plots

J Solid State Electrochem (2005)

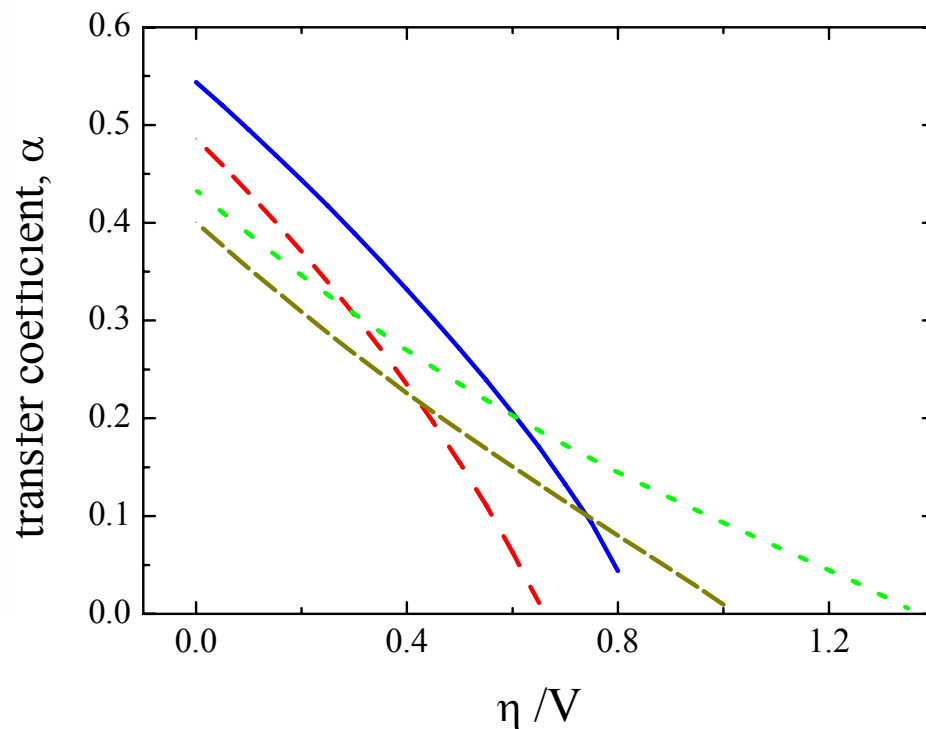
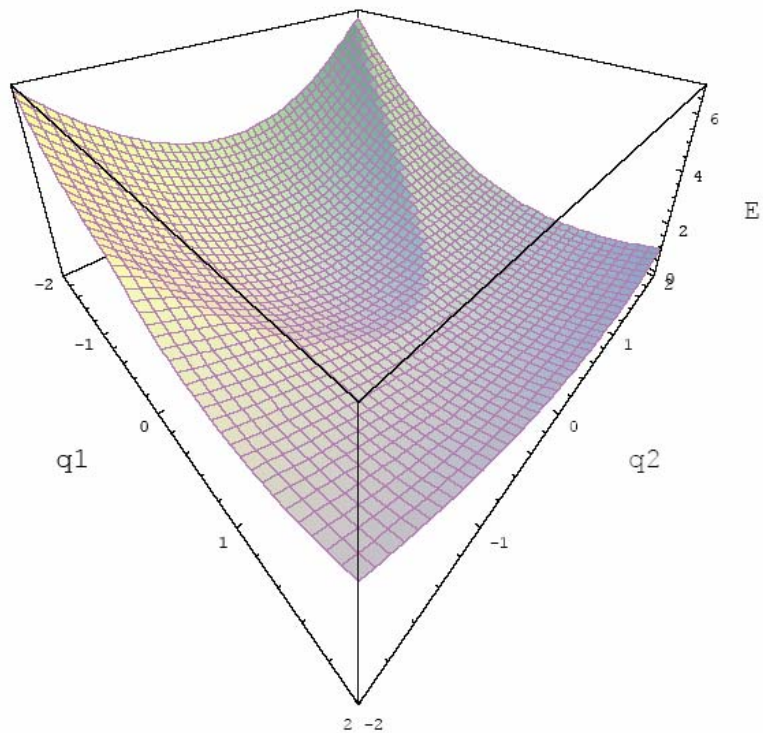
$\sqrt{2.3RT(\log(\chi) - \log(i)) - Fz_0\psi_1}$  versus  $(\eta - \psi_1)$ .

Или исправленные  
Маркусовские ?



- Два строгих  
критерия!

- Диагностика  
безактивационного  
разряда

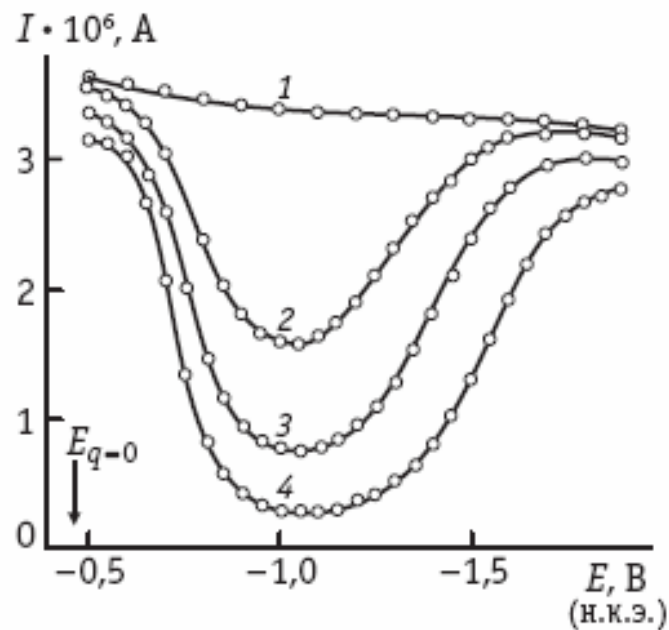
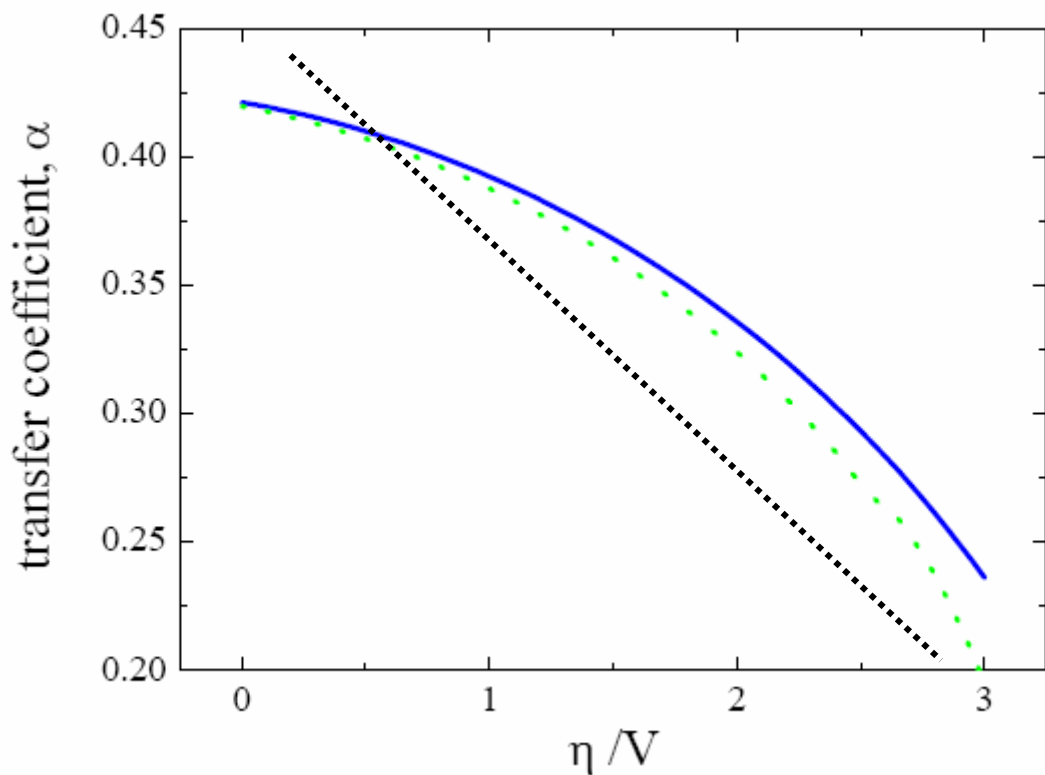
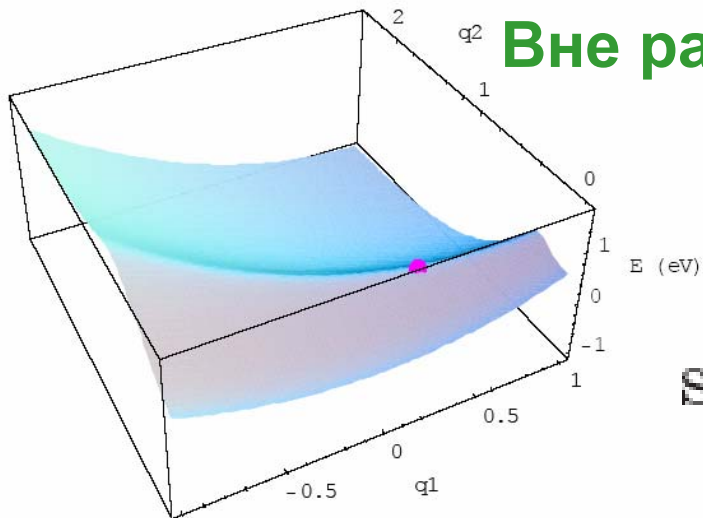


Journal of Electroanalytical Chemistry 450 (1998) 63–68

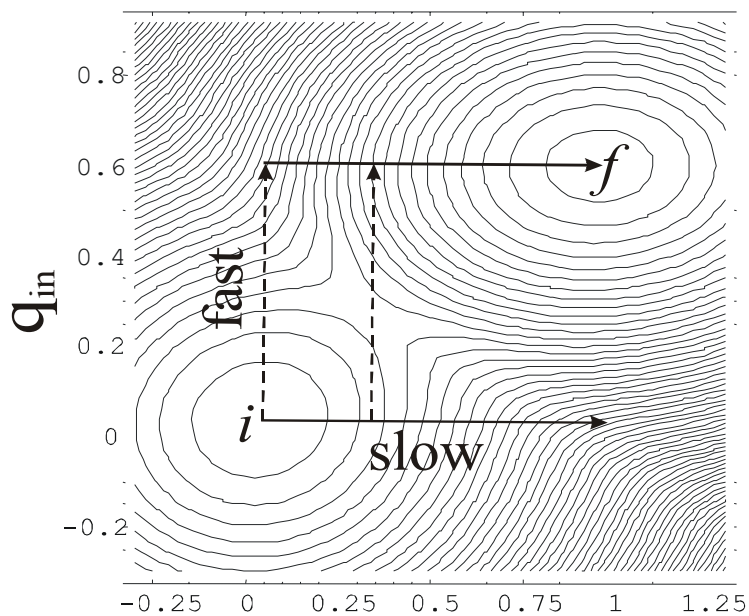
Asymmetry of inner-sphere reorganization energy for heterogeneous  
electron transfer



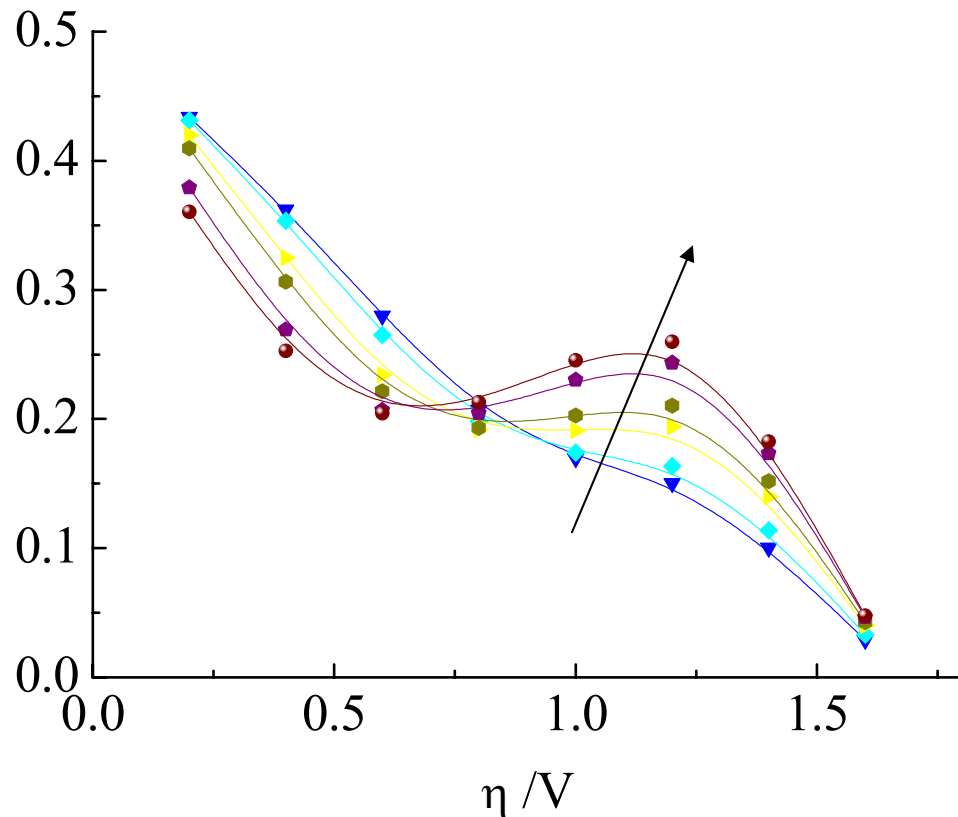
# Вне рамок гармонического приближения: реакции с разрывом связи



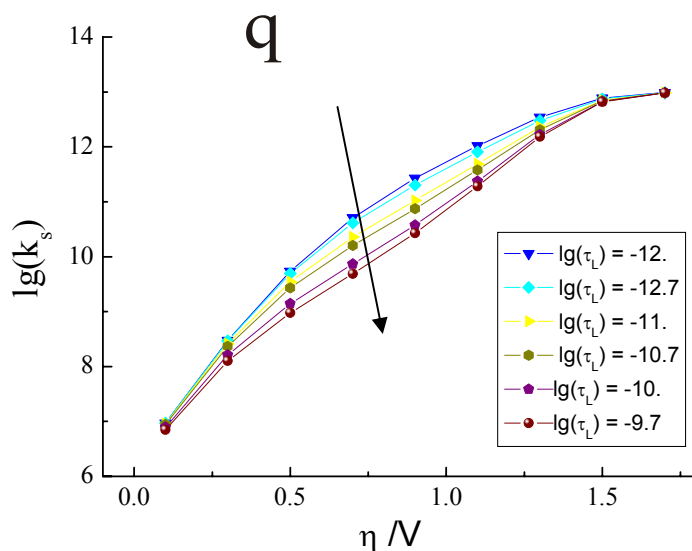
# Адиабатические реакции: путь реакции зависит от времени релаксации растворителя



transfer coefficient,  $\alpha$



**Стрелка - замедление релаксации**

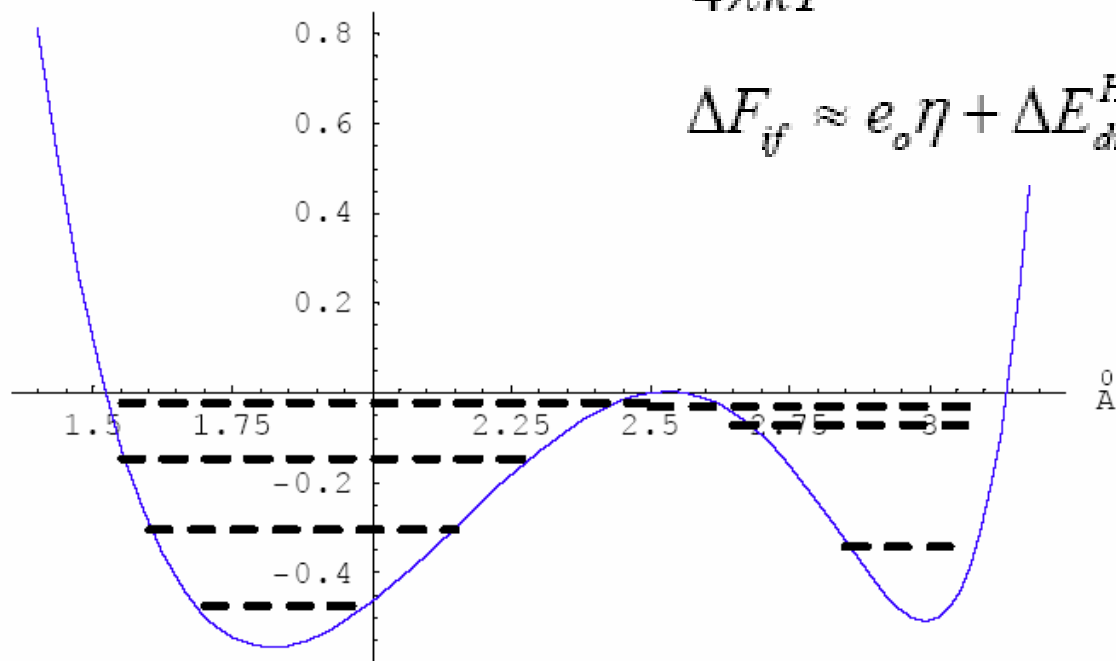
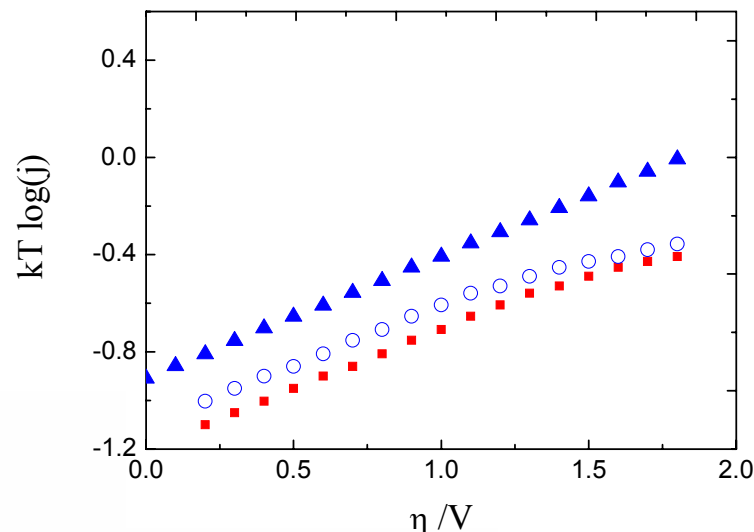


Так почему же для выделения водорода на ртути  $\alpha = \text{const}$ ?

$$j = \frac{1}{Z} \sum_{n,m} j_{nm} \quad Z = \sum_n \exp(\varepsilon_i^{(n)} / kT)$$

$$j_{nm} \approx \kappa_{nm} \exp(-\Delta E_a^* / kT)$$

$$\Delta E_a^* = \frac{(\tilde{\lambda} + \Delta F_{if})^2}{4\tilde{\lambda}kT}$$



$$\Delta F_{if} \approx e_o \eta + \Delta E_{dis.ads}^{H_2} + \varepsilon_f^{(m)} - \varepsilon_i^{(n)}$$

$$\alpha = \text{const}$$

Эмпирика; может быть интерпретировано на феноменологическом уровне; сыграло важную стимулирующую роль!!!

$$\alpha = \frac{1}{2} + F\eta/2\lambda$$

Экспериментально обнаружено; справедливо в рамках гармонического приближения для неадиабатических реакций при  $F\eta/\lambda$ , значимо отличном от 1

Нарушение условия на  $F\eta/\lambda$  (окрестность безактивационной области): экспоненциальное снижение  $\alpha$  с ростом  $\eta$  при  $\alpha < 0.1$ , экспериментально обнаружено 45 лет назад и понято 5 лет назад

Немонотонное изменение  $\alpha$  с ростом  $\eta$  предсказано для адиабатических реакций и требует экспериментальной проверки, для которой, однако, не нужно спешить с проведением новых экспериментов!!!

Нарушение гармонического приближения:

монотонное поведение  $\alpha$  с ростом  $\eta$ , зависящее от энергии разрыва связи; возможно изменение знака

$d\alpha/d\eta$ , экспериментально обнаружено, требует количественной интерпретации

*данные для редокс-превращений комплексов переходных металлов*

*данные по зависимости от природы растворителя*

# В подготовке материалов доклада участвовали:

**ВДОХНОВЛЯЛ:**



**А.М.Кузнецов**

**Р.Р.Назмутдинов**



**М.Д.Бронштейн**

**Г.А.Цирлина**



# PS



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Corrosion Science 47 (2005) 2858–2870

**CORROSION  
SCIENCE**

[www.elsevier.com/locate/corsci](http://www.elsevier.com/locate/corsci)

Preface

## A hundred years of Tafel's Equation: 1905–2005

G.T. Burstein

Can the Tafel equation be derived  
from first principles?

E.M. Gutman \*

Some observations concerning  
the Tafel equation and its relevance  
to charge transfer in corrosion

E. Gileadi \*, E. Kirowa-Eisner