

История электрохимии. 8. Медленная стадия переноса электрона

Первые идеи о природе экспоненциальной зависимости (1924)

Работа Фольмера и Эрдей-Груза (1930)

Работы Гориучи и Поляни (1935)

Как в итоге сложилось уравнение Батлера-Фольмера, откуда взялся ток обмена

Соотношение Брэнстеда

Полярография Гейровского

Что было до 1933 в МГУ

XXIX. *Electrolysis with a Dropping Mercury Cathode.*
Part I. Deposition of Alkali and Alkaline Earth Metals.
By JAROSLAV HEYROVSKÝ, D.Sc., Ph.D., Assistant Pro-
fessor in Physical Chemistry, Charles' University, Prague*.



Jaroslav Heyrovsky
(1890 – 1965)

In increasing the polarizing E.M.F. we increase the minute amalgam concentration in the drop surface and diffusion into the inside must result. The amount which diffuses will be proportional to the concentration of the amalgam in the surface, which is given by the formula

$$\pi = -\frac{RT}{nF} \log K_{\text{Me}} \cdot C_{\text{Me}}$$

where C_{Me} denotes the amalgam concentration and π the potential of the polarized drop. Thus the current

$$i = k \cdot C_{\text{Me}} = K \cdot e^{-\frac{\pi nF}{RT}}$$

PART II.¹—THE KINETIC INTERPRETATION OF THE NERNST THEORY OF ELECTROMOTIVE FORCE.

This difficulty has thrown discredit on the Nernst theory, which has come to be regarded as a convenient fiction, useful for the academical deduction of the logarithmic relationship and the latter is commonly written in the more empirical form

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log C \quad . \quad . \quad .$$

where E_0 is the normal potential.

Молярная теплота

перехода ионов в

раствор U

$$E = \frac{U}{nF} + \frac{RT}{nF} \log_{\epsilon} \frac{AN_0}{1000A'N_1} + \frac{RT}{nF} \log_{\epsilon} C \quad . \quad . \quad .$$

Comparing this with the empirical formula (2) we see that the normal potential E_0 is given by the terms

$$E_0 = \frac{U}{nF} + \frac{RT}{nF} \log_{\epsilon} \frac{AN_0}{1000A'N_1} \quad . \quad . \quad .$$

and this quantity may be regarded as equivalent to $-\frac{RT}{nF} \log P$ in the

Nernst formula

Оценки для пяти систем металл/ион металла

PART III. A KINETIC THEORY OF REVERSIBLE OXIDATION POTENTIALS AT INERT ELECTRODES.



**John Alfred Valentine
Butler**
(1899 – 1977)

$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln c_H.$$

1. $H^+ + \Theta = H,$
2. $H + H^+ = H_2^+,$
3. $H_2^+ + \Theta = H_2.$

стадия электрохимической десорбции



Max Volmer
(1885 – 1965)

$$Z_E = k'_2 c_+ e^{-\frac{U + \alpha EF}{RT}} = k_2 c_+ e^{-\frac{\alpha EF}{RT}}$$

$$\frac{J}{F} = k_2 c_+ e^{-\frac{\alpha EF}{RT}} - k_3 c_H e^{+\frac{\alpha EF}{RT}}$$



Tibor Erdey-Gruz
(1902 – 1976)

Elektrode	b	Beobachter
Silber	0.117	BOWDEN und RIDEAL.
Quecksilber .	0.120	
Nickel	0.113	
Gold	0.123	БААЛЫС.
Silber	0.120	
Kupfer	0.105	

Mittel 0.116

$$b = \frac{d\eta}{d \log J} = 2.3 \frac{2RT}{F} = 0.116$$

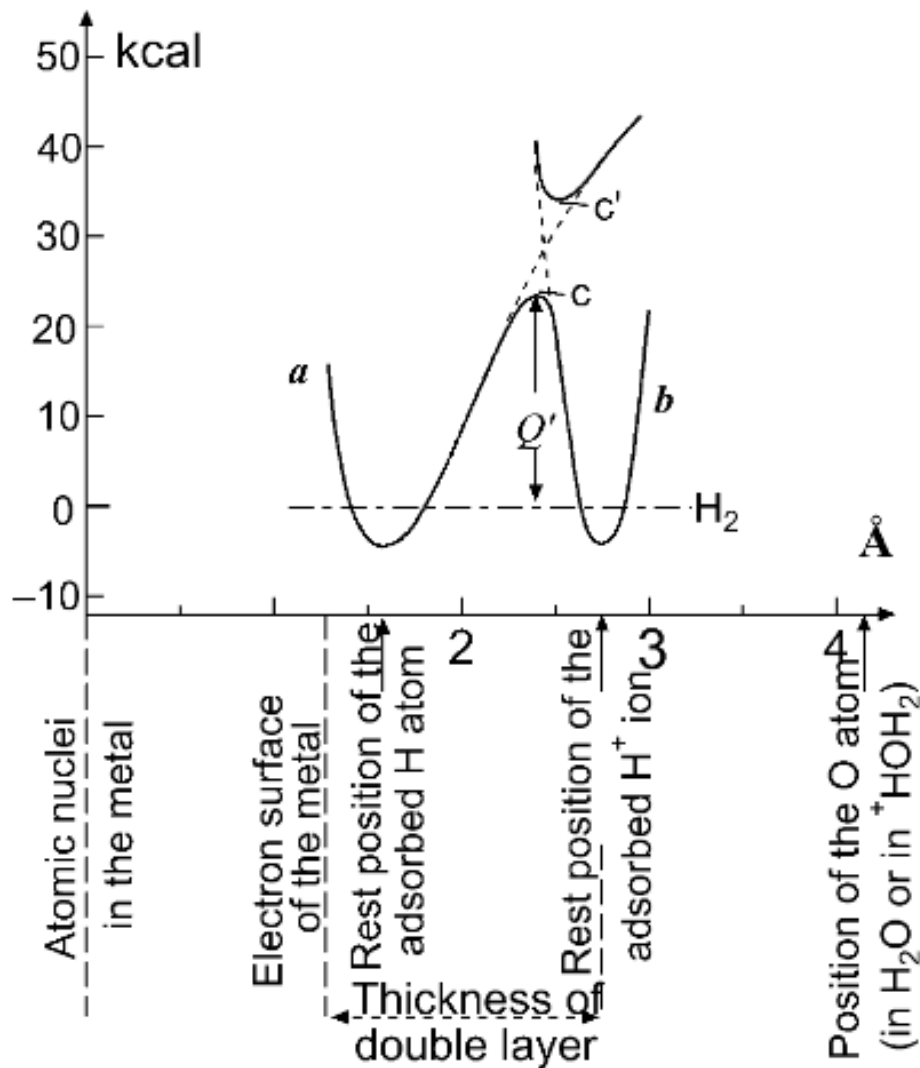
T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. phys. Chem. A, 150 (1930) 203 [157 (1931) 165 – осаждение металлов]



Michael Polanyi
(1891 – 1976)



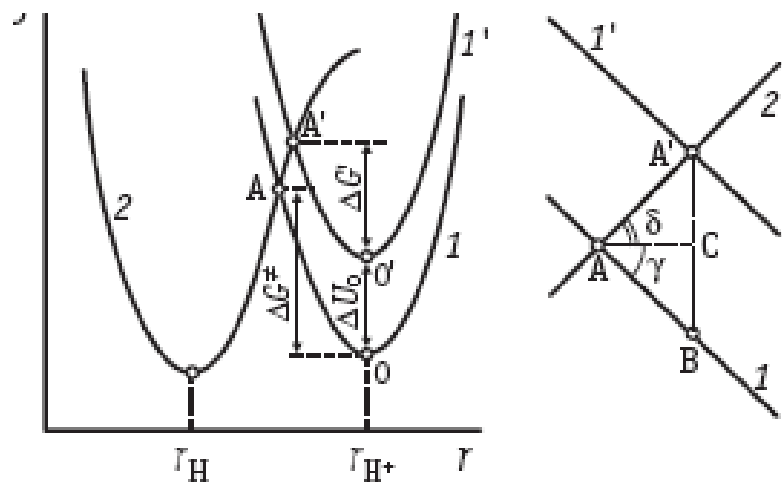
Juro Horiuti
(1901-1978)



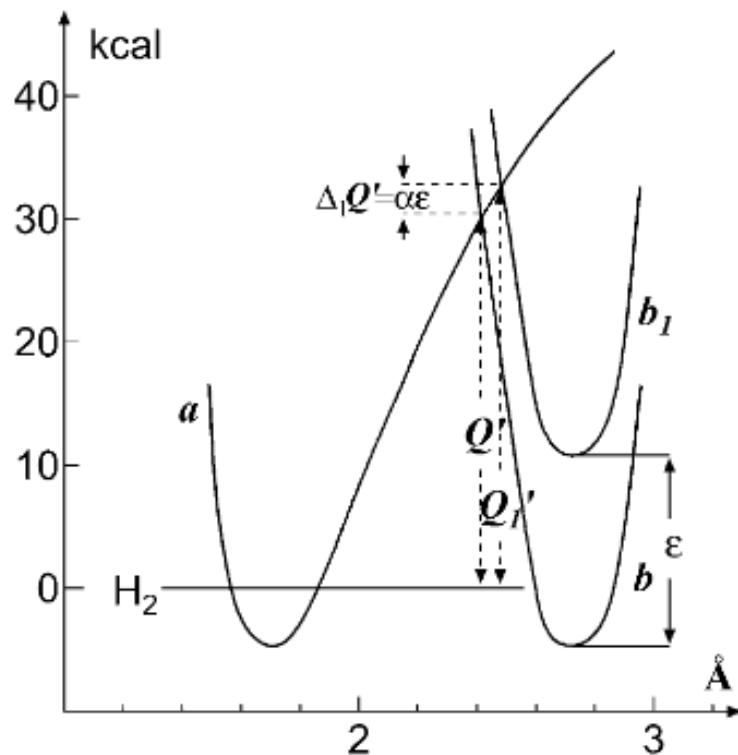
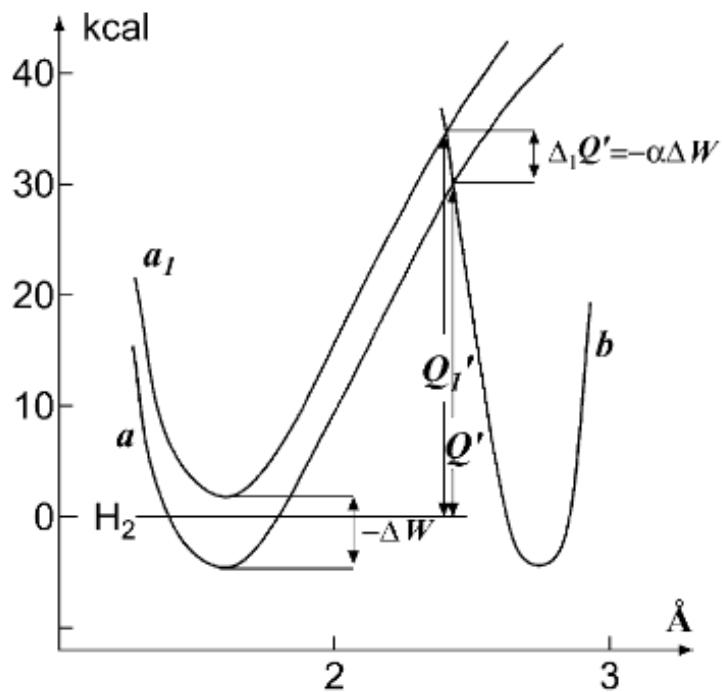
Henry Eyring
(1901 – 1981)

Теория переходного состояния

J. Horiuti, M. Polanyi, Grundlinien einer Theorie der Protonübertragung (Outlines of a theory of proton transfer), Acta physicochim. URSS, 2 (1935) 505-532. *Translated: J. Mol. Catal. A 199 (2003)185-197*



$$i = i_1 - i_2 = \text{const}(e^{-(\alpha\varepsilon)/FRT} - e^{-((1-\alpha)\varepsilon)/FRT})$$



It can be seen from the figure that we then obtain for the ionisation process

$$\Delta_1 Q' = \alpha \varepsilon$$

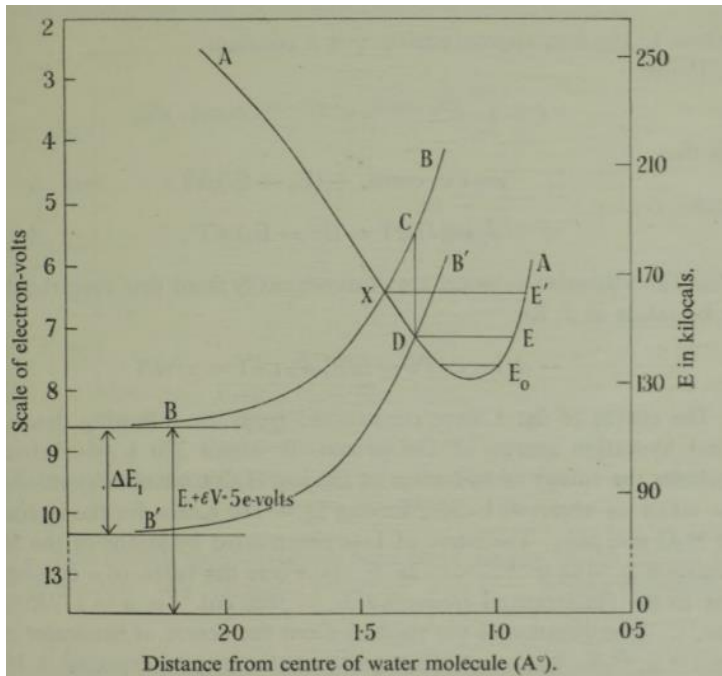
for deposition of the ions, to the contrary, one readily finds

$$\Delta_2 Q' = -(\varepsilon - \alpha \varepsilon) = -(1 - \alpha) \varepsilon$$

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

Уравнение (Эрдей-Груза)-Батлера-Фольмера в современных обозначениях - результат коллективных усилий.

Интерпретация коэффициента переноса основана на построении поверхностей потенциальной энергии с использованием расстояния металл-протон как координаты реакции.



$$i = k_0 (1 - x) e^{-\epsilon \cdot \Delta V / \gamma kT} - k'_0 x e^{\epsilon \cdot \Delta V / \gamma kT}, \quad (5)$$

and x is determined by (4). The following conclusions can be drawn.

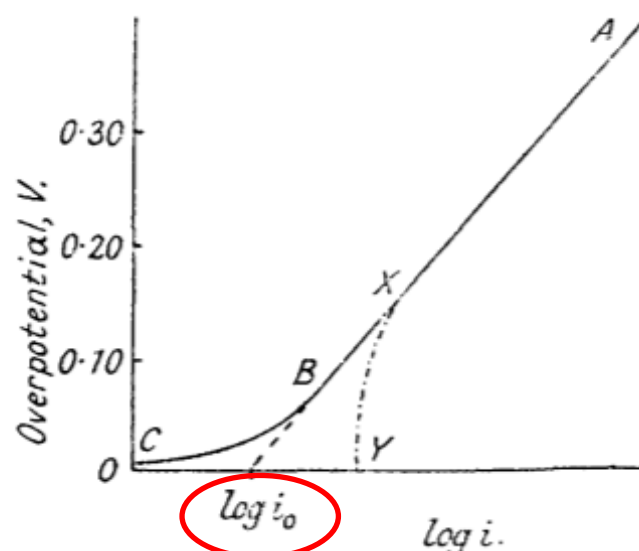
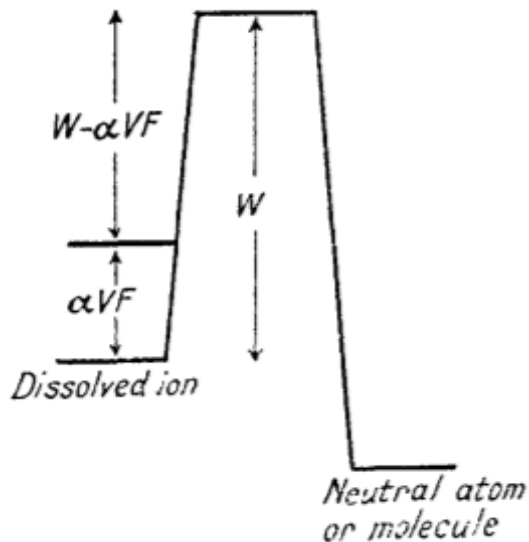
(1) When i is small compared with k_1 , the adsorption equilibrium is not appreciably disturbed by the current, and writing $i_0 = k_0 (1 - x)$ for the rate of the reversible transfer at V_0 , we have approximately for small values of ΔV ,

$$i/i_0 = - 2\epsilon \cdot \Delta V / \gamma kT, \quad (6)$$

i.e., for small displacements of the potential difference, the latter varies linearly with the current. This has been found to be the case for reversible electrodes.

Заполнение ад-атомами H





F.P. Bowden, J.N. Agar, Ann. Rep. Progr. Chem. 35 (1938) 90-113 – это не отдельная статья, а раздел 5 в коллективном обзоре общей и физической химии (стр. 36-113)

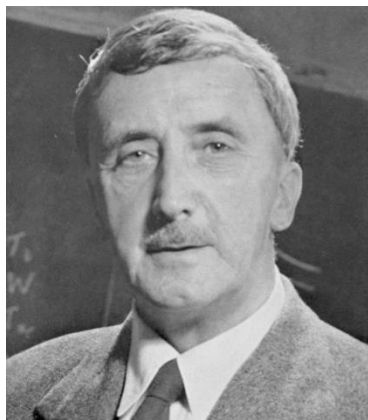
W – энергия активации при равновесном потенциале;
 V - перенапряжение

$$N = N_0 e^{-(W - \alpha VF)/RT}$$

may be written in the form

$$V_a = b(\log i - \log i_0)$$

число превращений в единицу времени при условии Максвелловского распределения по энергии



Frank Philip Bowden
 (1903 – 1968)

where b is equal to $2.303 RT/\alpha F$. Tafel² showed that the overpotential of hydrogen followed this equation. This relation is of very wide applicability, and is illustrated in Fig. 9. It will be seen that if the straight line, AB, corresponding to the experimental observations is extrapolated to $V_a = 0$ (i.e., to the reversible hydrogen potential in this solution), the intercept is equal to $\log i_0$; i_0 is thus the rate of deposition of hydrogen at the reversible potential. At this potential, however, the deposition of hydrogen is exactly balanced by the reverse process, viz., electro-solution of hydrogen; both processes have the velocity i_0 , so the net rate of deposition is zero.



Петр Иванович Долин
(1909 – ?)

Борис Вульфович
Эршлер
(1908 – 1978)

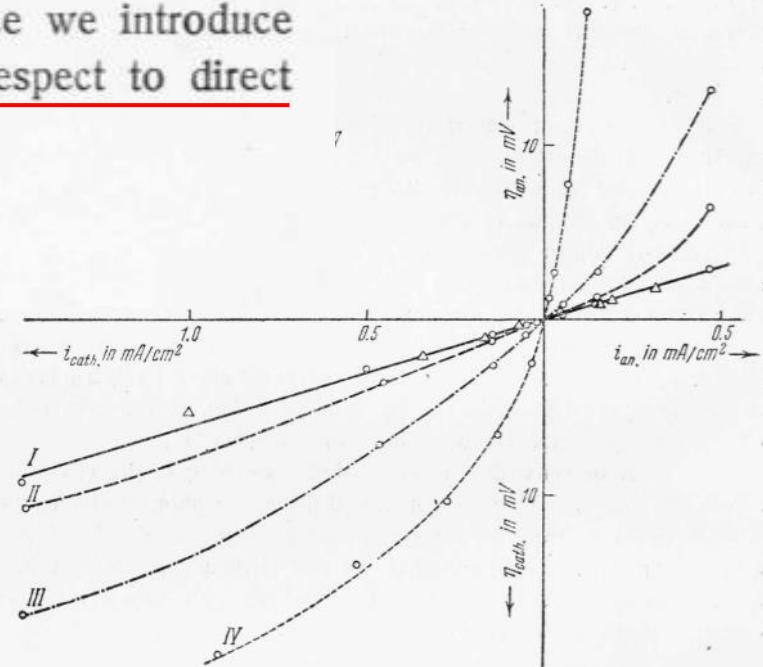


relation between the overvoltage η and the current density i has a linear character. Taking advantage of this circumstance we introduce the conception of the resistance of the electrode with respect to direct current, defined by the following expression:

$$R_d = \frac{\eta}{i} \cdot \quad (16a)$$

$$v = (K_4 K_2 [H_2] [H'])^{1/2} \frac{2 + \frac{1}{L}}{1 + \frac{1}{L}}$$

As can be seen from the calculation given above, one can with sufficient approximation neglect the quantity $\frac{1}{L}$; then it follows from equation (16a) that the exchange rate is proportional to the square root of the hydrogen pressure. This relation was experimentally observed by Horiuti and Polanyi⁹.

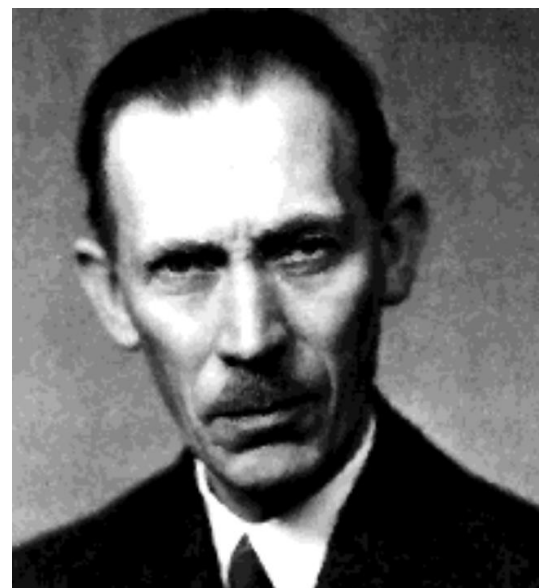


Overvoltage curves for N HCl.

Коэффициент α (присутствовал в разных обозначениях)

$$k_K K^\nu = G,$$

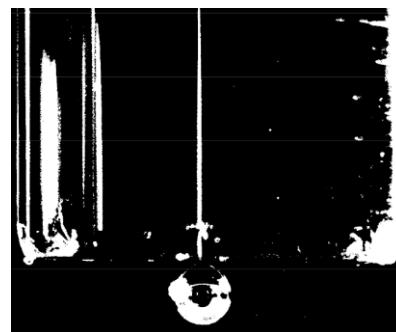
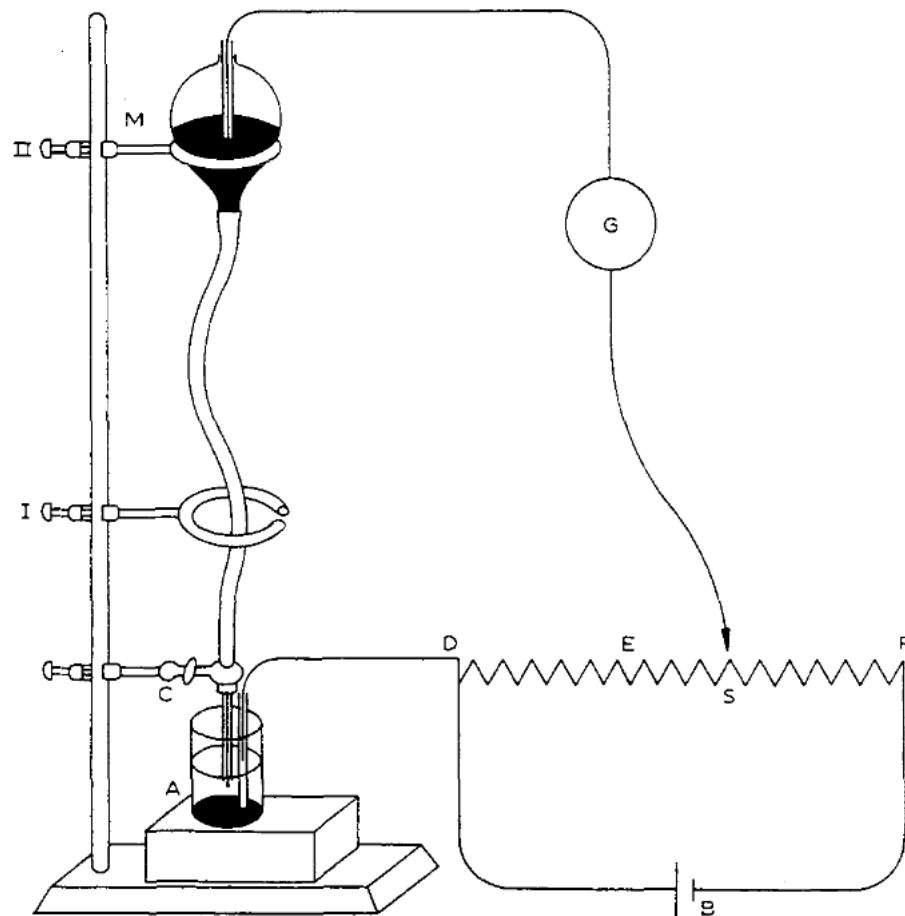
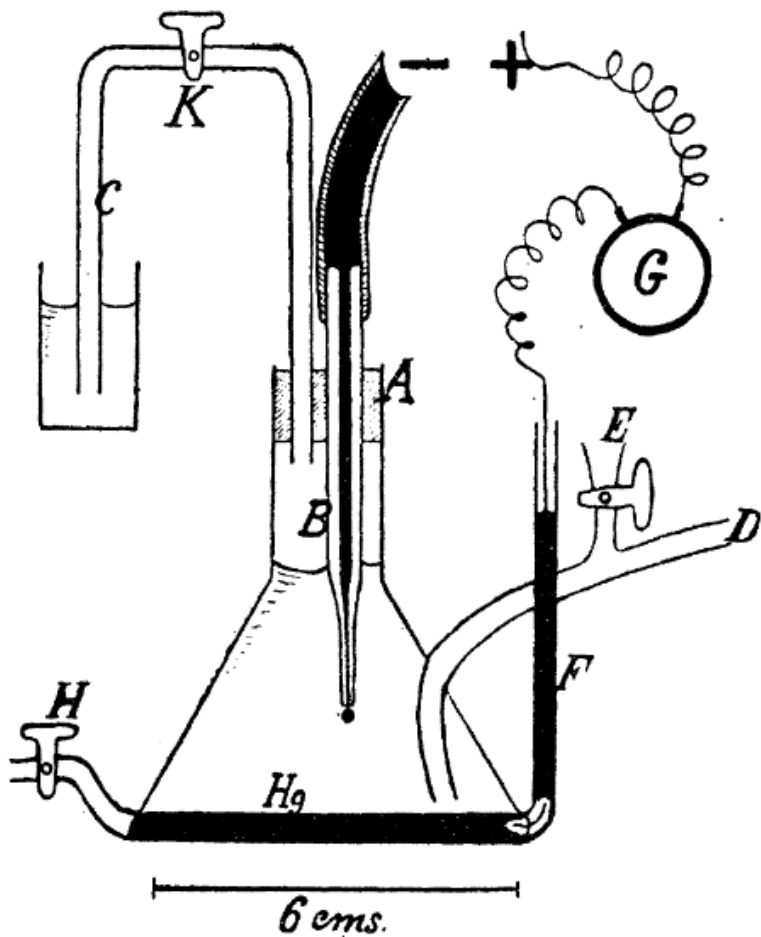
wo G eine Konstante bedeutet und ν als stetige Funktion von K mit zunehmender Stärke der Säure von 0 bis zu 1 variiert.



Johannes Nicolaus Brønsted
(1879 – 1947)

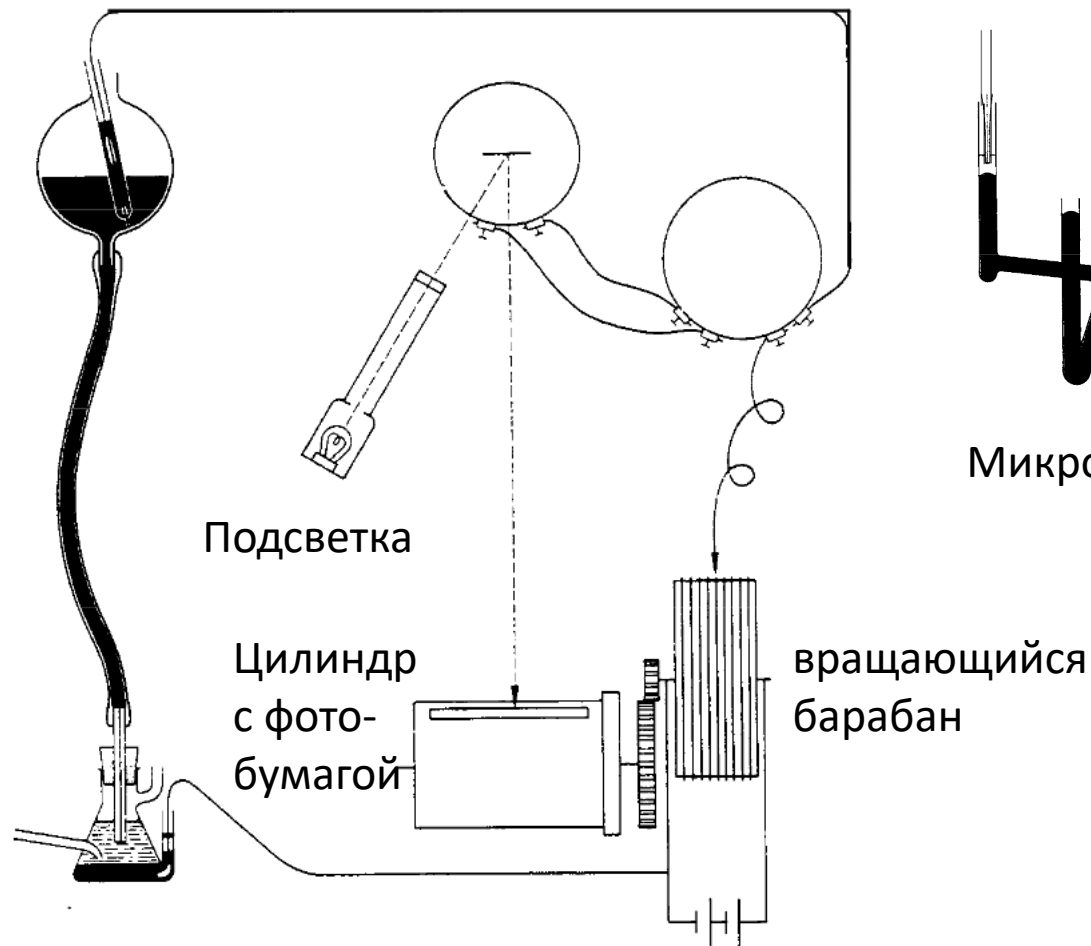
Z. phys. Chem. 1078 (1924) 185-235
Chem. Rev. 5 (1928) 231-338

Полярография (Гейровский и его школа)

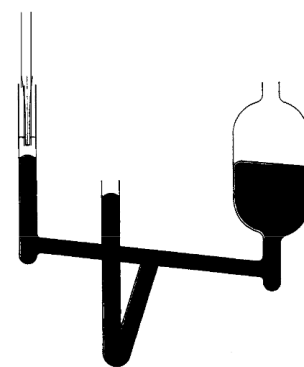


Elektrolýsa se rtueovou kapkovou kathodou (Czech)
(Electrolysis with the dropping mercury cathode).

Chemické Listy 16 (1922) 256-264

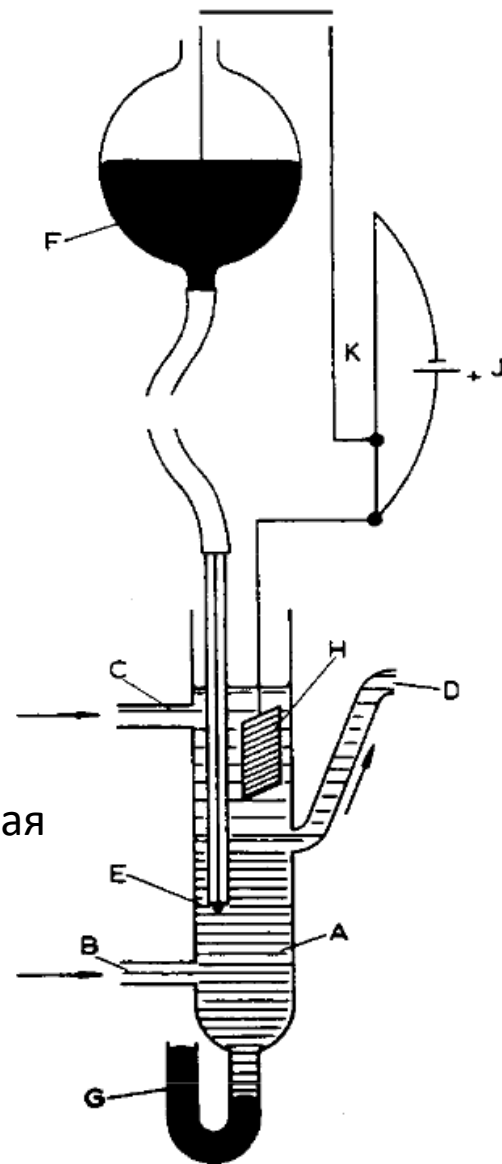


Первый полярограф – попытка быстрой регистрации



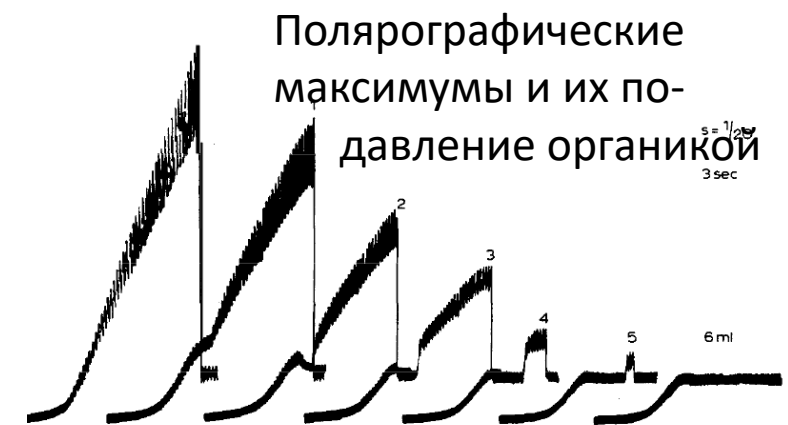
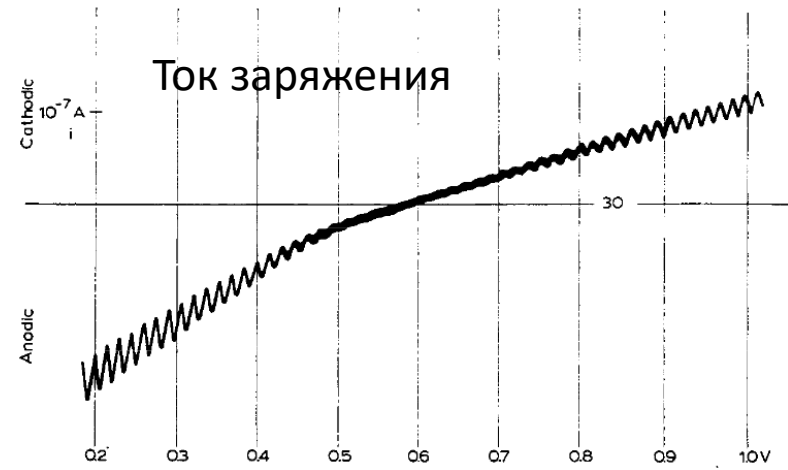
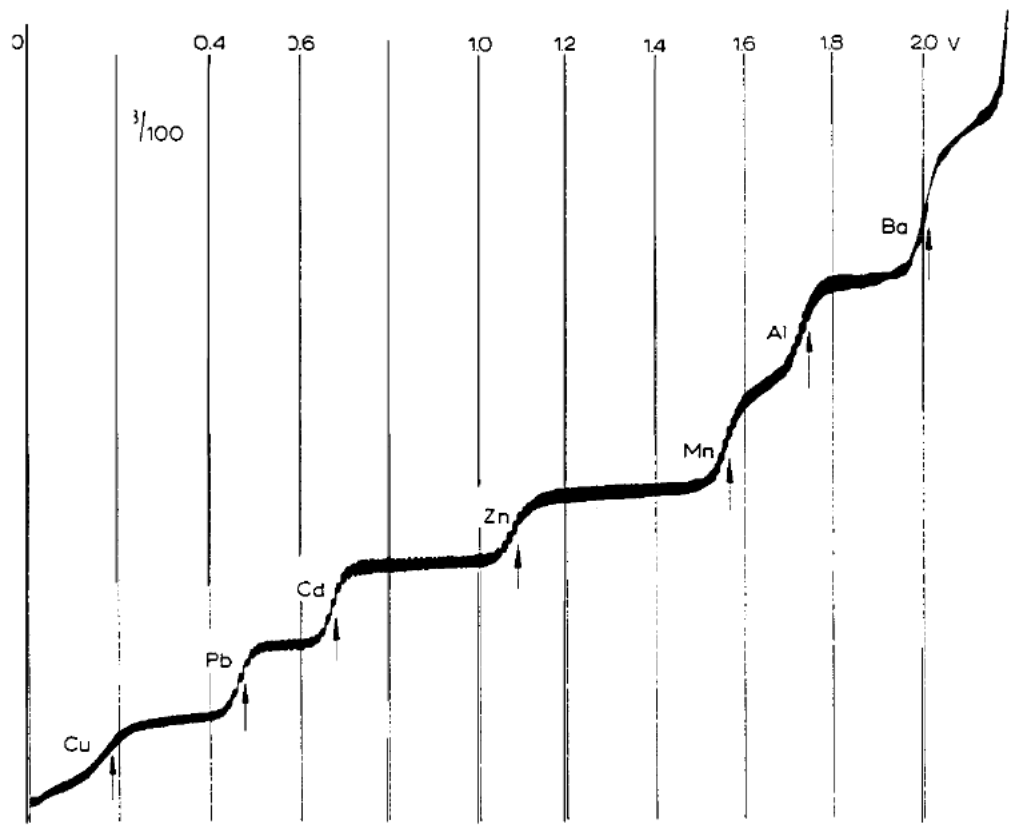
Микроанализ

Полярографические изобретения



Проточная ячейка

(with M. Shikata) Researches with the dropping mercury cathode. Part II. The polarograph. Rec. trav. chim. 44 (1925) 496-498



Уравнение Ильковича

$$i_a = 0.627 nF \cdot D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

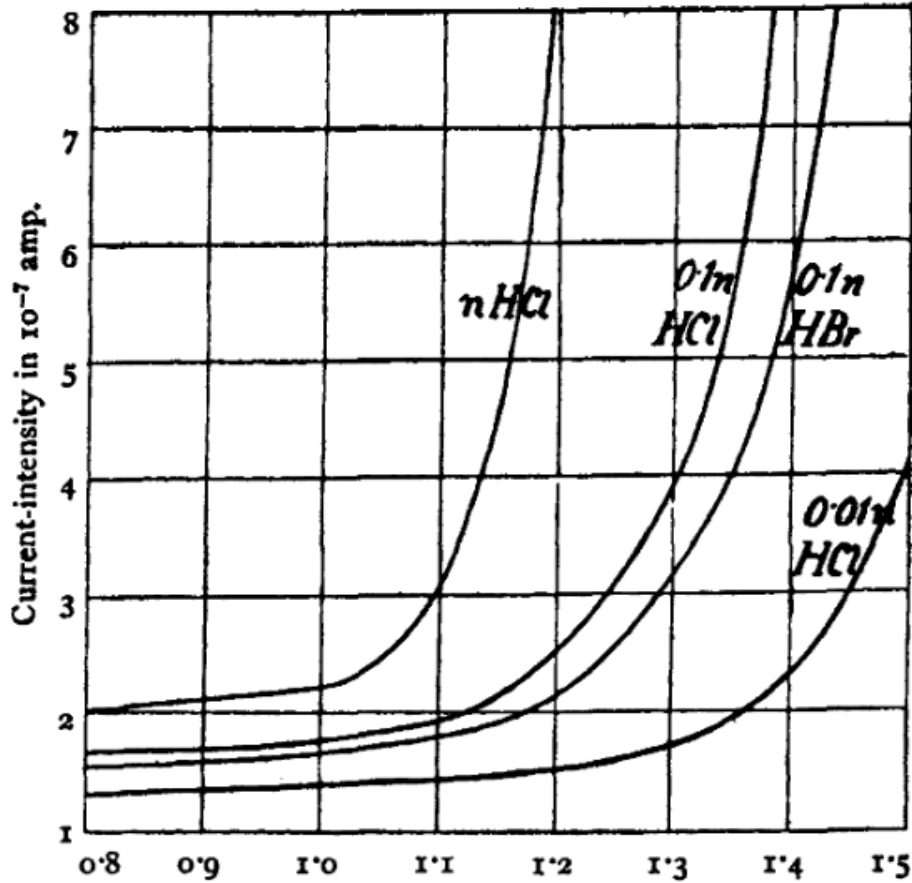
D. Ilkovic, Collection Czech. Chem. Commun., 6 (1934) 498

Т.А. Крюкова, С.И. Синякова, Т.В. Арефьева, Полярографический анализ (1959)

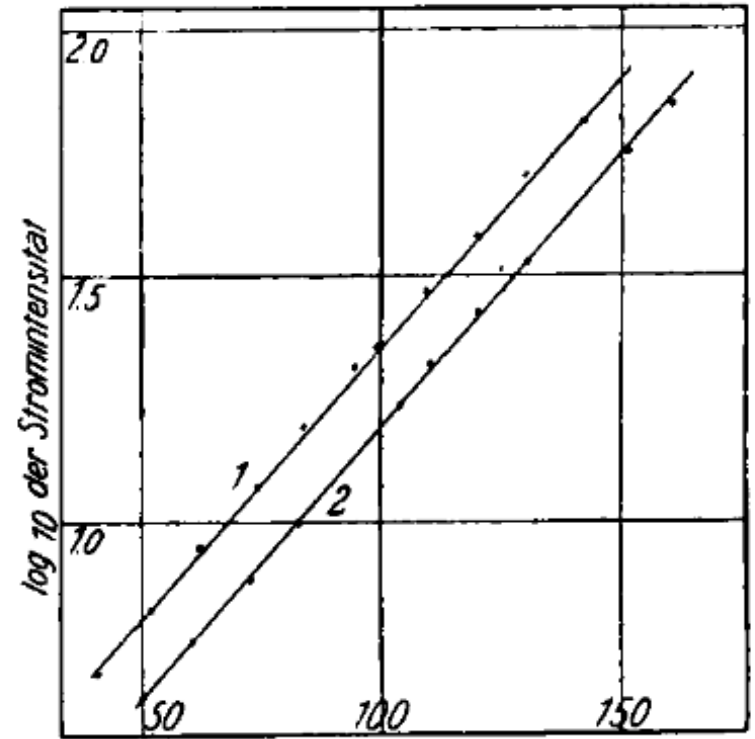
Я. Гейровский, Я. Кута, Основы полярографии (1965)

Выделение водорода на ртути

J. Heyrovsky, Trans. Faraday Soc.
19 (1924) 785-788



P. Herasymenko, Z. Elektroch.
34 (1928) 129-136



Kathodenpotentiale (Millivolt).

Fig. 2.

ie lineare Abhängigkeit zwischen π und $\lg i$.
1. Die Lösung von 0,1 n HCl in $\frac{n}{10}$ KCl.
2. Die Lösung von 0,01 n HCl in $\frac{n}{10}$ KCl.

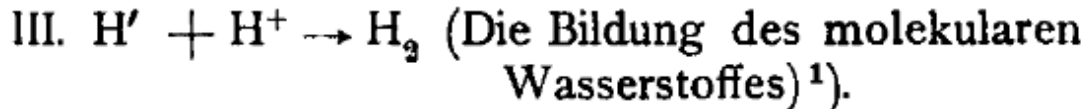
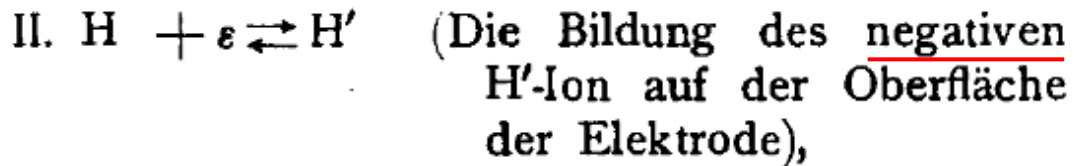
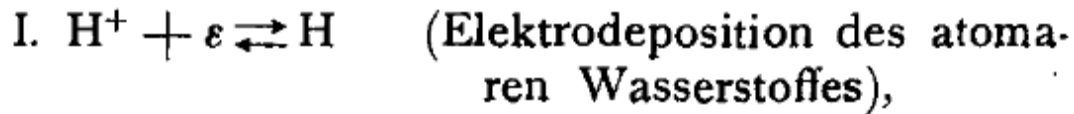


Данные школы Гейровского использовались Фрумкиным в ранних работах по теории замедленного разряда.

Фрумкин в МГУ:

- с 1929 – зав. лаб. технической электрохимии;
- с 1933 - кафедра

Ранняя формулировка «стадии Гейровского»



Экспериментальные работы по кинетике на кафедре разворачивались уже в 1930е годы

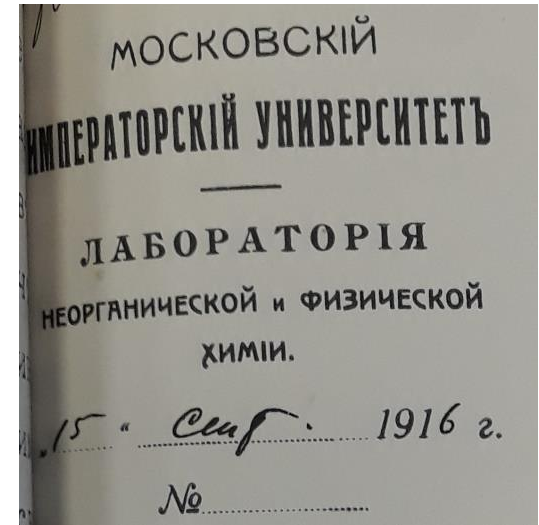


Адсорбированный гидрид-ион!



Пока – первый найденный электрохимический диплом в МГУ (май 1929), руководитель **Шпитальский**, «Электролитический метод получения солей меди. Получение и изучение Медных солей уксусной кислоты»

В МГУ от Шпитальского происходят и электрохимия, и катализ

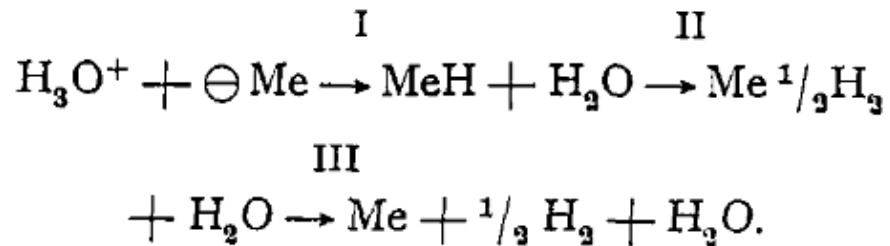
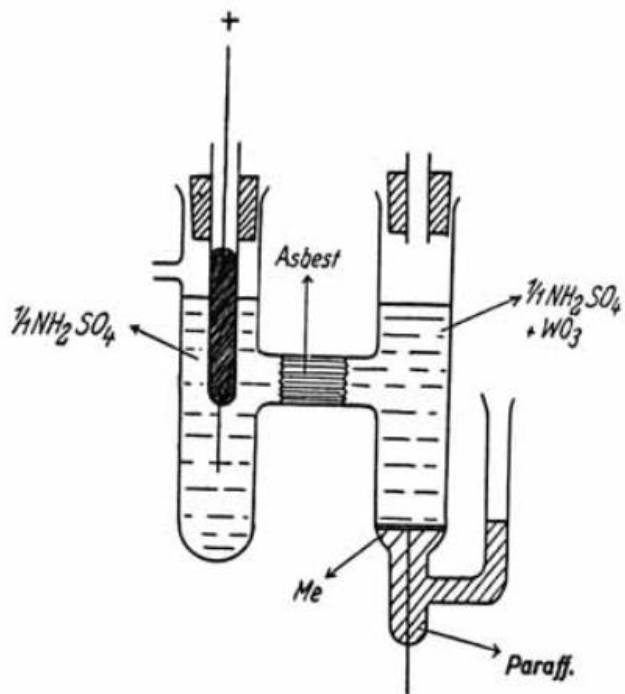


Физико-химическая лаборатория Шпитальского с 1923

Липа Лейбович Клячко-Гурвич

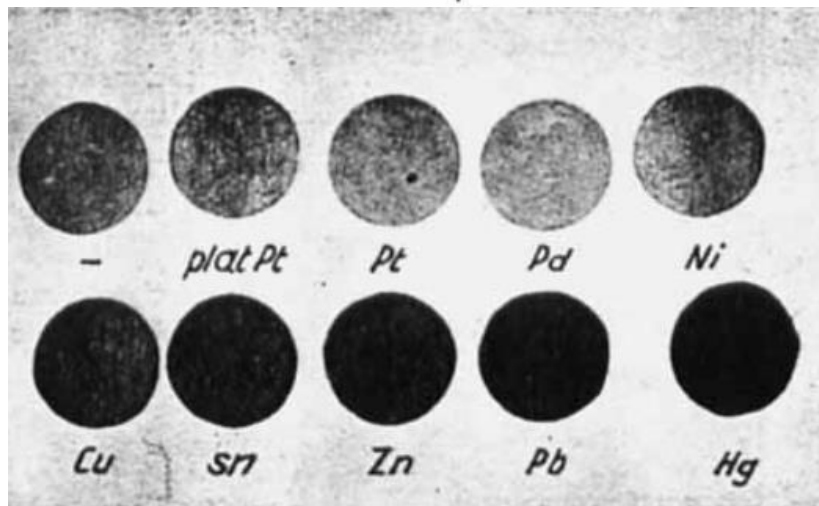


Атомарный водород как интермедиат (Кобозев и Некрасов)



\bar{q}	C_H
0	10^{-18}
5	$0,32 \cdot 10^{-14}$
8	$4 \cdot 10^{-13}$
10	$0,62 \cdot 10^{-11}$
13	$1,06 \cdot 10^{-10}$
15	$0,525 \cdot 10^{-9}$
29	$0,5 \cdot 10^{-8}$

Фиксация атомарного водорода по окрашиванию оксида вольфрама



Николай Иванович Кобозев
(1903-1974)