

Точная наука электрохимия

- Наш Тёмочка
- Уравнение Батлера – Фольмера – Эрдей-Груза
- Страсти вокруг теории электродной реакции и не только

Наш Тёмочка

Хотя М.И. и занимался экспериментами, но с самого начала его явно привлекали общие, теоретические проблемы. Продолжения работы с дейтерием и тяжелой водой после стажировки у Поляни не последовало. Для М.И. 1935-ый год на публикации выдался обильным. К тому же в списке печатных работ еще нет указания на обширную сноску в статье А.И. Шлыгина и А.Н. Фрумкина об электроадсорбции водорода, которая подчиняется логарифмической изотерме. В сноске изложен подход М.И. к интерпретации изотермы через допущения о неоднородности поверхности, позже ее назовут изотермой Темкина. Электроадсорбция водорода является стадией его выделения на катоде - простейшей электродной реакции, послужившей основой развития представлений об электрохимической кинетике. В англоязычной литературе для нее существует специальная аббревиатура HER - Hydrogen Evaluation Reaction, у нас подобное обозначение не в ходу.

Фрумкин и в дальнейшем будет привлекать М.И. к развитию теоретических положений, относящихся к этой проблеме. Он как мэтр станет называть М.И. «наш Тёмочка», для остальных это перейдет просто в «Тёма». Электрохимики, судя по ссылкам, незаслуженно выносят М.И. Темкина вместе с его изотермой за скобки теоретической электрохимии. Поговорим об этом подробнее.

Уравнение Батлера – Фольмера – Эрдей-Груза

Еще в 1905г. Ю. Тафель для многих металлов установил простую зависимость плотности тока (i), что эквивалентно скорости выделения водорода (V), от избыточного потенциала катода, т.е. его перенапряжения (η)

$$\eta = a + b \lg I = a + b \lg FV$$

F - число Фарадея, уравнивающее размерность электрических и химических величин, «грамм-эквивалент» электрона.

В 1930г. М. Фольмер вместе со своим венгерским аспирантом Т. Эрдей-Грузом дал этому четкое объяснение. Раньше подобные взгляды высказал Дж. Батлер, но в дальнейшем он переключился на биологию и стал более известен в области ферментативного катализа. В зарубежной литературе его

имя продолжают ставить рядом с Фольмером, а у нас чаще указывают Эрдей-Груза.

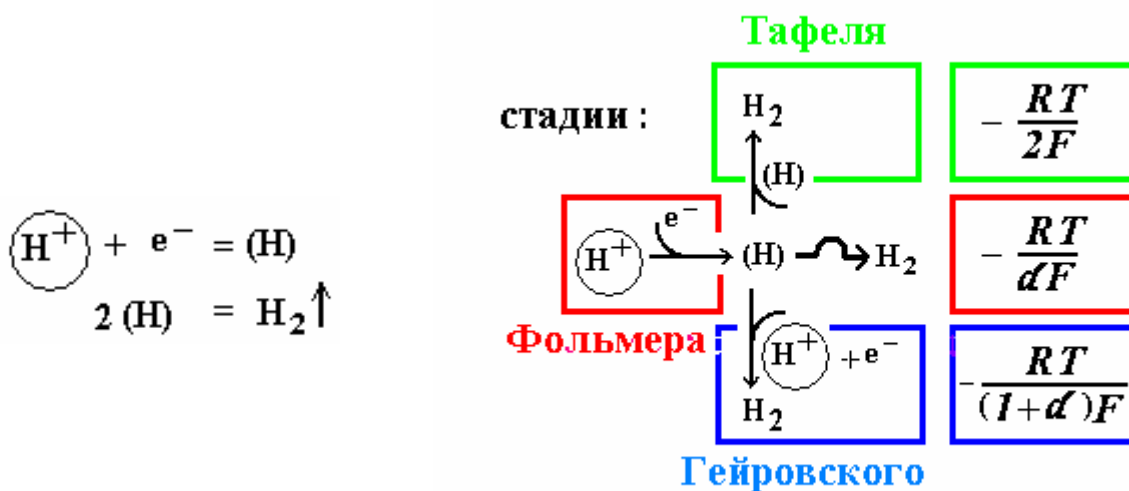
В современной записи основное положение Фольмера можно пояснить следующим образом. При хемосорбции, например, налетающая из газа частица должна преодолеть энергетический барьер отталкивания. Как учат в школе, величина этого барьера E входит в уравнение Аррениуса для константы скорости активированной реакции

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

При погружении электрода в электролит вблизи его поверхности возникает слой ориентированных ионов, т.е. граница твердое тело/жидкость представляет собой электрический конденсатор. Электродная реакция – это как бы пробой такого конденсатора, двойного электрического слоя. Электрическое поле в зависимости от направленности и знаков зарядов реагирующих частиц может ускорять или замедлять электродную реакцию, т.е. химическая энергия активации будет уменьшаться или увеличиваться на некую долю α от потенциала электрода φ

$$k = Ae^{-\frac{E-\alpha F\varphi}{RT}} \quad \text{или} \quad k = Ae^{-\frac{E-(1-\alpha)F\varphi}{RT}}$$

Процесс выделения (разряда) водорода на катоде можно представить такой схемой.



Кружок вокруг протона означает, что он не «голый», а гидратированный, круглые скобки соответствуют адсорбированному состоянию атома водорода. Отдельным стадиям процесса (см. рисунок) присвоены собственные имена:

- Тафеля - химическая (просто каталитическая) десорбция водорода
- Фольмера – разряд протона
- Гейровского – электрокаталитическая десорбция.

Следуя Темкину стрелку для равновесной стадии мы нарисовали наподобие астрономического знака «весов». На рисунке также приведены теоретические значения для коэффициента b в эмпирическом уравнении Тафеля, получаемые из допущения о медленности соответствующих стадий.

В 1932г. А.Н. Фрумкин уточнил уравнение Фольмера - Эрдей-Груза, указав при этом на фундаментальный смысл величины α , аналогичной константе Дж. Бренстеда для случая кислотно-основного катализа. В своем докладе на III Всесоюзном совещании по электрохимии в 1950г. Фрумкин сказал:

«Электрическое поле двойного слоя влияет как на величину энергии активации элементарного акта разряда, так и на эффективную концентрацию реагирующих частиц. Значение первого эффекта было впервые количественно сформулировано Фольмером, второго — автором, которым для случая катодного выделения водорода была построена теория, учитывающая оба фактора и связывающая таким образом кинетику электрохимической реакции со строением двойного слоя».

Почти одновременно с Фольмером и Эрдей-Грузом, т.е. начиная с 1930г. Н.И. Кобозев и Н.И. Некрасов стали развивать альтернативную концепцию, отражающую ранние высказывания Тафеля о затрудненности десорбции – рекомбинации водорода и каталитической роли материала электрода. Как видно из рисунка, такая рекомбинационная теория, основанная на допущении о лимитирующем характере стадии десорбции водорода, непосредственно не связывает электрический потенциал электрода с кинетикой выделения водорода. Чтобы как-то справиться с этим затруднением, авторам приходилось вводить качественное утверждение об изменении энергии связи адсорбированного водорода с металлом под действием электрической поляризации. Попытка на такой основе описать всю совокупность экспериментов с неизбежностью приводит к несуразностям. Тем не менее, Кобозев с единомышленниками на протяжении более 20 лет упорно утверждал свою концепцию.

Страсти вокруг теории электродной реакции и не только

Поляни в «Личностном знании» писал:

«Ход научного открытия напоминает процесс вынесения трудного судебного решения».

«Научные разногласия никогда не остаются всецело внутри науки. Когда дело касается новой системы мышления о целом классе фактических (как предполагается) данных, встает вопрос,

следует ли в принципе принять или отвергнуть эту систему. Те, кто ее отвергнет на неопровержимых для них основаниях, неизбежно будут рассматривать ее как плод полной некомпетентности».

«Сторонники новой системы взглядов могут убедить свою аудиторию только посредством завоевания ее интеллектуальной симпатии по отношению к доктрине».

«Враждебная аудитория фактически может даже сознательно отказаться рассматривать новые концепции именно потому, что ее представители опасаются, что, если только они примут такую канву для рассуждений, она доведет их до выводов, которые для них неприемлемы».

«В итоге появляются ученики, образующие школу, представители которой на данный момент оказываются изолированными от всех внешних для школы ученых логическим разрывом. Они думают иначе, говорят на другом языке, живут в другом мире; по меньшей мере, одна из двух образующихся таким образом школ для этого периода времени и в той мере, в какой все это имеет место, оказывается (будь то обоснованно или нет) исключенной из научного сообщества».

В полном соответствии с идеями Поляни дискуссия школ Кобозева и Фрумкина вскоре вышла за чисто научные рамки. Кобозев был рядом с позицией университетских физиков. Еще до войны между «университетской» и «академической» наукой образовался разлом. Позиции сторон можно уяснить из приведенных в Приложении (см. «Спецхран») двух писем на имя Зампреда Совнаркома СССР тов. В.М. Молотова, относящиеся к 1944г. Одно – за подписью 4-х академиков: А.Ф. Иоффе, А.Н. Крылова, П.Л. Капицы и А.И. Алиханова. Другое – от проф. А.В. Фроста. Как видно, это уже не дискуссия, а настоящая борьба, она продолжилась с полной силой и после войны. Однако уже в это время «академические» физики и химики, создавая «ядерный щит Родины», получили свой маленький «ядерный щиток». Известна история, как Л.П. Берия обращался к И.В. Курчатову за разъяснением:

"Правда ли, что теория относительности и квантовая механика - это идеализм и от них надо отказаться?"

Ответ был прост:

"Мы делаем атомную бомбу, действие которой основано на теории относительности и квантовой механике. Если от них отказаться, придется отказаться и от бомбы".

Готовившийся погром в физике подобный лысенковскому был остановлен.

Известны фрагменты другой истории того же времени. Противники Фрумкина подготовили письмо «наверх», его содержание, очевидно, было созвучно с приведенным письмом А.В. Фроста. Подписантами среди прочих были Г.В. Акимов, Н.И. Кобозев, Л.К. Лепинь, А.В. Фрост. Для предстоящего обсуждения была уже заготовлена «резолуция», возможно, это была подготовка к «III Совещанию по электрохимии». «Резолюцию» удалось добыть Б.Н. Кабанову, сотруднику Фрумкина, а с нею Александр Наумович обратился к Президенту АН СССР С.И. Вавилову. Планам «антифрумкинской» коалиции это, безусловно, навредило, но ...

«Ядерный щиток» был не так уж велик и защитил даже не всю науку. Кибернетика оказалась такой же «продажной девкой империализма», как генетика, в химии нашлась вредная теория «резонанса» и пр. Было, усомнились, даже в надобности для суверенной советской науки такой категории, как энтропия. Иммунитет у самих «атомных академиков» к научно-политическим репрессиям оказался не полным. «Главный» по В. Высоцкому академик А.Ф. Иоффе был по(у)нижен в должности. Не избежал неприятностей и «космополит №1 Фрумкин». В 1949г., в год успешного испытания нашей первой атомной бомбы РДС-1, он вынужден был покинуть пост директора Института физической химии АН СССР. Опала была не полной. За участие в атомном проекте при наработке плутония (коррозия, разделение изотопов, нейтрализация радиоактивных осколков) ему и С.З. Рогинскому была присуждена Сталинская премия II степени. Фрумкин оставался Зав. Отделом в том же Институте до образования Института электрохимии АН СССР, завкафедрой электрохимии в МГУ и научным руководителем лаборатории в Карповском институте*. С член-корреспондентом Рогинским было хуже – ему дали орден Трудового Красного Знамени и отобрали допуск к секретным работам, нонсенс. Положение несколько изменилось лишь со смертью И.В. Сталина.

* * *

Не слишком сложные формулы по теории разряда ионов водорода нам понадобились, чтобы как-то показать фактуру естественнонаучной стороны дискуссии с Кобозевым. Политическая – ясна из вышеизложенного.

Организовать деловую, научную дискуссию с участием сотрудников Кобозева и Фрумкина на уровне семинаров и коллоквиумов не получалось (см. Поляни). Значительная доля нагрузки по развитию классических положений в этой части и отстаиванию их легла на «нашего Тёмочку». К III Совещанию по электрохимии (1950г.) были подготовлены доклады:

* Справка о А.Н. Фрумкине приведена в «Спецхране»

- Фрумкин А.Н. «Кинетика электродных процессов и явления на границе раздела металл-раствор».
- Темкин М.И. «Энергия активации и предэкспоненциальный фактор при электрохимическом процессе»
- Эршлер Б.В. «Проблема абсолютного потенциала в электрохимии и нулевые точки металлов»

До этого (1946г.) М.И. опубликовал в «Известиях АН СССР» основополагающую статью «Проблема Вольта в электрохимии». Полные названия работ приведены с тем, чтобы показать основные направления в назревающей дискуссии.

Докладов от школы Кобозеа на этом совещании не было выставлено, дискуссия по проблеме не развернулась. Однако в 1954г. (спустя год после выхода в свет «Трудов совещания») О.М. Полтораки, тогда еще кандидат наук, направил в редакцию «Журнала физической химии» статью «Об энергии активации разрядки ионов водорода и теории замедленного разряда». Ее выводы содержали утверждение об ошибочности основных положений подходов Фольмера и Фрумкина. В порядке дискуссии статья была сразу же напечатана. Заметим, что в редколлегию журнала входили Я.М. Колотыркин, Н.Н. Семенов и А.Н. Фрумкин. Дискуссия продолжилась в 1955г. - ответ Фрумкина и Темкина «К вопросу об энергии активации разряда иона водорода» и вторая публикация Полторака. Итог был подведен в 1956г. (майский выпуск журнала) - после дополнительных разъяснений написано:

«Как это следует из дат поступления в редакцию Журнала физической химии статей М.И. Темкина и А.Н. Фрумкина (26.II.1955) и О.М. Полторака (7.III.1955), О.М. Полтораку понадобилось всего 9 дней, чтобы ознакомиться с нашими аргументами, опровергнуть их и оформить свою статью для печати. Такая поспешность, по-видимому, помешала ему внимательно рассмотреть содержание нашей статьи и понять свои ошибки, подробно разъясненные в ней. Впредь до появления нового фактического материала по рассматриваемому вопросу, считаем продолжение настоящей дискуссии излишним».