

# Кинетика стадии переноса заряда - теория и экспериментальная проверка

Восстановление анионов – пример яркого проявления электростатики в кинетике электродных процессов

Р. Герни, 1931 → принцип Франка-Кондона

Теория Маркуса

Расчет внутрисферной энергии реорганизации и энергии реорганизации растворителя

Зависимость коэффициента переноса от перенапряжения

Квантово-механическая теория переноса электрона  
(Левич-Догонадзе-Чизмаджев-Кузнецов)

**9.1, 9.6****Теория замедленного разряда: А.Н.Фрумкин, 1933**

Линейная зависимость энергии активации от падения потенциала в зоне реакции

$$\Delta G^\ddagger = \alpha \Delta G_{nэ} = \alpha F (\Delta_p^m \varphi - \psi_1)$$

Зависимость концентрации реагента от потенциала в зоне реакции (*пси-прим потенциал*) и энергий адсорбции (*g*) реагента и продукта

$$c_O^{adc} = c_O \exp\left(\frac{g_O - z_O F \psi_1}{RT}\right); c_R^{adc} = c_R \exp\left(\frac{g_R - z_R F \psi_1}{RT}\right)$$

$$i = nFkc_O \exp\left(\frac{(\alpha n - z_O) F \psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha n F E}{RT}\right)$$

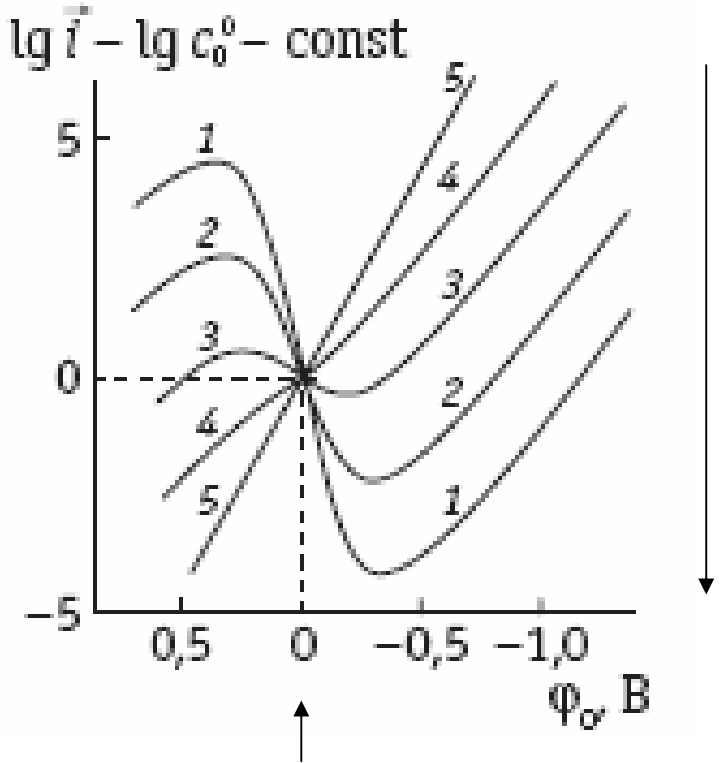
Исправленная Тафелевская зависимость

$$\ln i + \frac{z_O F \psi_1}{RT} = const - \frac{\alpha n F}{RT} (E - \psi_1)$$

В этих координатах при корректном выборе пси-прим потенциала совпадают *i, E* – кривые для разных концентраций электролита фона и электродов с разными точками нулевого заряда

**9.6**

**Восстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности**



Снижение концентрации электролита фона:

$$\frac{(\alpha n - z_0) F \psi_1}{RT} < 0$$

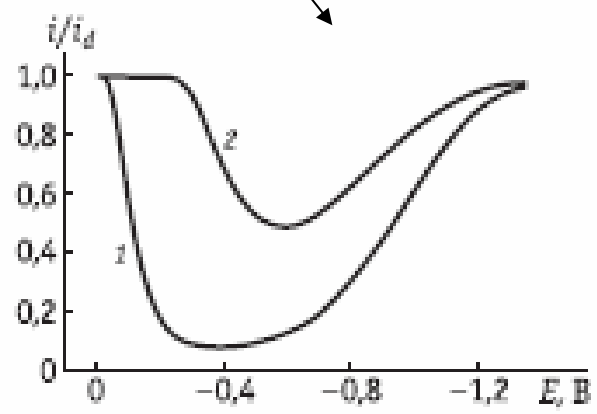
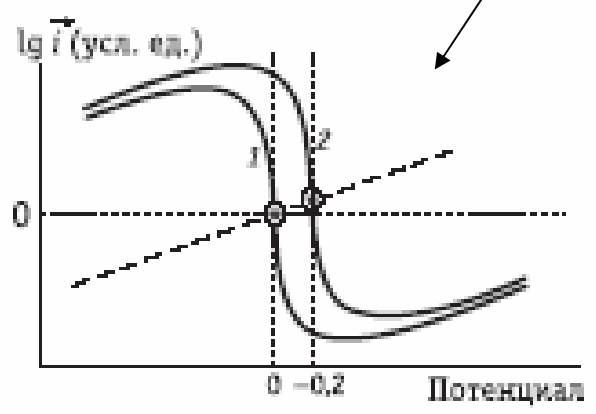
и растет по абсолютной величине

**Металлы с разными пнз:**

↑  
Потенциал  
нулевого  
Заряда  
(пнз)

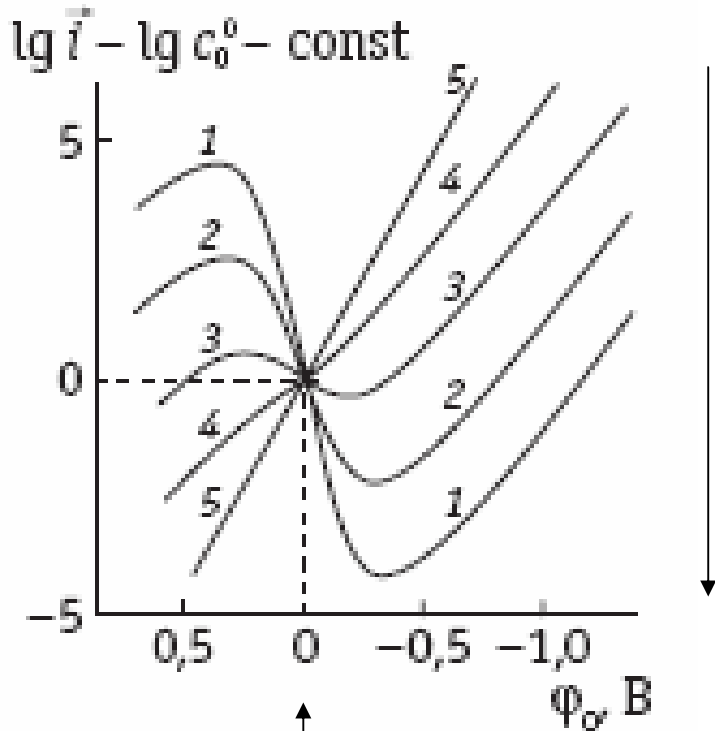
Скорость переноса  
электрона

Смешанный ток



**9.6**

# Восстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности

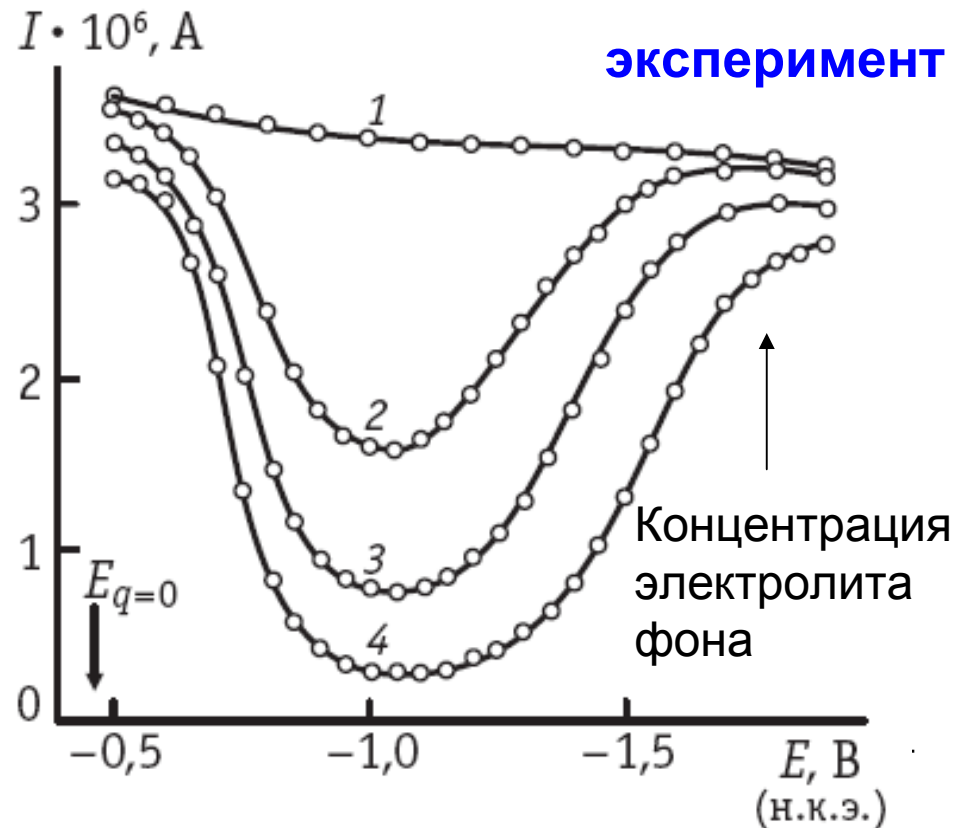


Потенциал нулевого Заряда (пнз) **расчет**

Восстановление пероксодисульфата

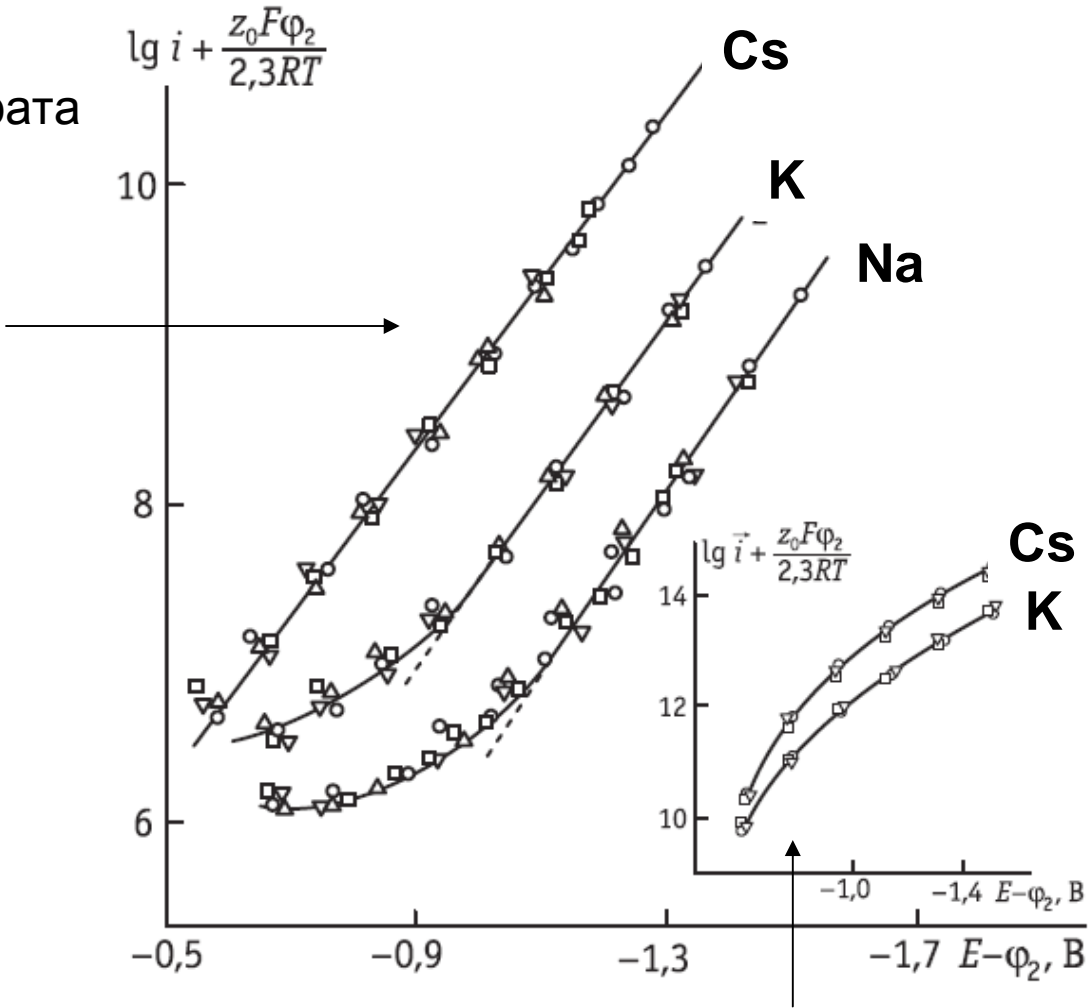
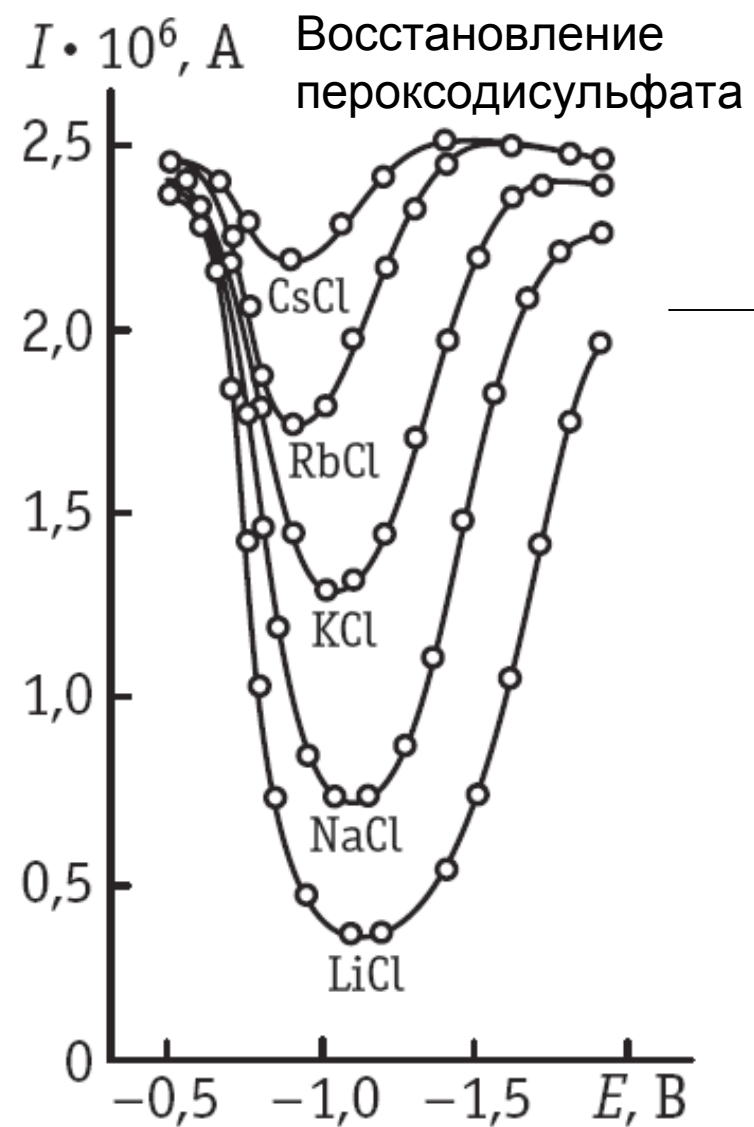
**Было пропущено в лекции!**

Форма «ямы» в эксперименте отличается из-за наличия предельного диффузионного тока.



**9.6**

Восстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности – катионный катализ



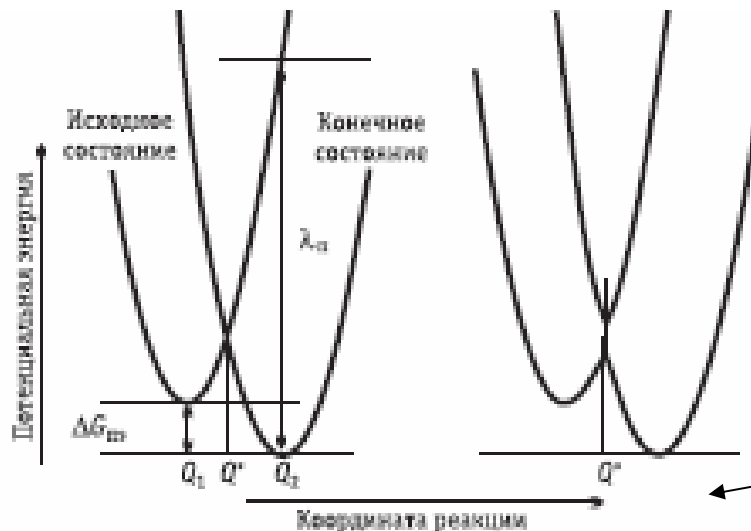
Восстановление гексацианоферрата

**Было пропущено в лекции!**

## Принцип Франка-Кондона

Безызлучательный электронный перенос может осуществляться только при близких (или равных) уровнях энергии электрона в частицах донора и акцептора.

Время перехода электрона (порядка  $10^{-15}$  с) существенно меньше времени, в течение которого ядра могут изменить свое положение ( $10^{-13}$  с).



Обобщенная координата –  
-ориентация диполей  
растворителя и длины связей  
в переходном состоянии

9.7

# Теория Маркуса (1956)

$$U_{H/K}(Q) = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q - Q_{H/K})^2 + U_{H/K}^0$$

Параболические термы начального/конечного состояний с одинаковой крутизной

$$\lambda = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q_2 - Q_1)^2$$

Энергия реорганизации,  $Q_1$  и  $Q_2$  – координаты минимумов  $U_H$  и  $U_K$

$$\Delta G_{нэ} = U_K^0 - U_H^0 \quad \text{Свободная энергия переноса электрона}$$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q^* - Q_1)^2 \quad \text{Энергия активации (Франк-кондоновский барьер)}$$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G_{нэ} + \lambda)^2}{4\lambda}$$

$$\alpha = \frac{d(\Delta G^\ddagger)}{d(\Delta G_{нэ})} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_{нэ}}{2\lambda}$$

коэффициент переноса

Перенапряжение

Работы подвода

$$-F\eta - W_H + W_K$$

# Скорость реакции переноса электрона $O + e = R$ : перевод на язык теории замедленного разряда

Работы подвода реагента  
и отвода продукта:

$$W_O = Fz_O\psi_1 + g_O; \quad W_R = Fz_R\psi_1 + g_R$$

$$c_O = c_O^{(0)} \exp\left(-\frac{W_O}{RT}\right)$$

$$i = nFc_O k_{\text{пэ}}$$

$$k_{\text{пэ}} = A_{\text{п}} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

$$A_{\text{п}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} \delta x$$

$$\kappa_{\text{эл}} = \frac{4\pi^2}{h} H_{DA}^2 \left(\frac{1}{4\pi\lambda_{\text{п}} kT}\right)^{1/2}$$

$$\frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} = \left(\frac{v_{\text{вн}}^2 \lambda_{\text{вн}} + v_{\text{р}}^2 \lambda_{\text{р}}}{\lambda_{\text{п}}}\right)^{1/2}$$

$$\frac{F\eta + W_R - W_O}{(\Delta G_{\text{пэ}} + \lambda_{\text{п}})^2}$$

$$4\lambda_{\text{п}}$$

Все обозначения  
см. в 9.7



9.7

Учет молекулярного строения реагента

$$\Delta G_{nэ} = F\eta + W_R - W_O \quad \Delta G^\ddagger = W_O + \alpha \Delta G_{nэ}$$

В теории замедленного разряда

$$W_O = Fz_O\psi_1 + g_O; \quad W_R = Fz_R\psi_1 + g_R$$

Для полиатомного реагента

$$W = F \sum_j q_j \psi_j; \quad z = \sum_j q_j$$

Квантовая химия

Проблемы

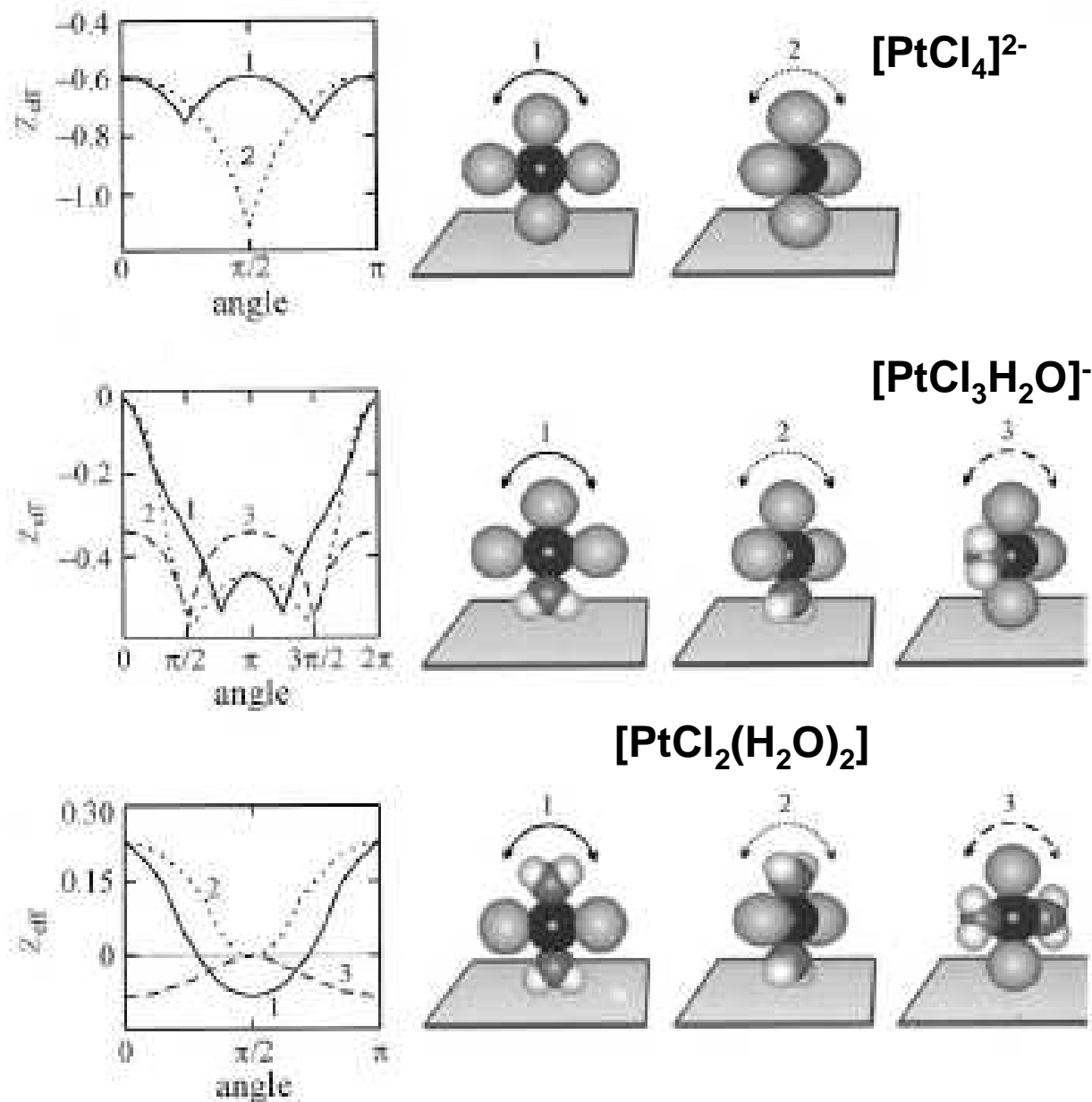
Неопределенность расстояния максимального приближения

Одновременное участие в реакции реагентов, находящихся на разных расстояниях от поверхности

Реальное распределение потенциала в зоне реакции

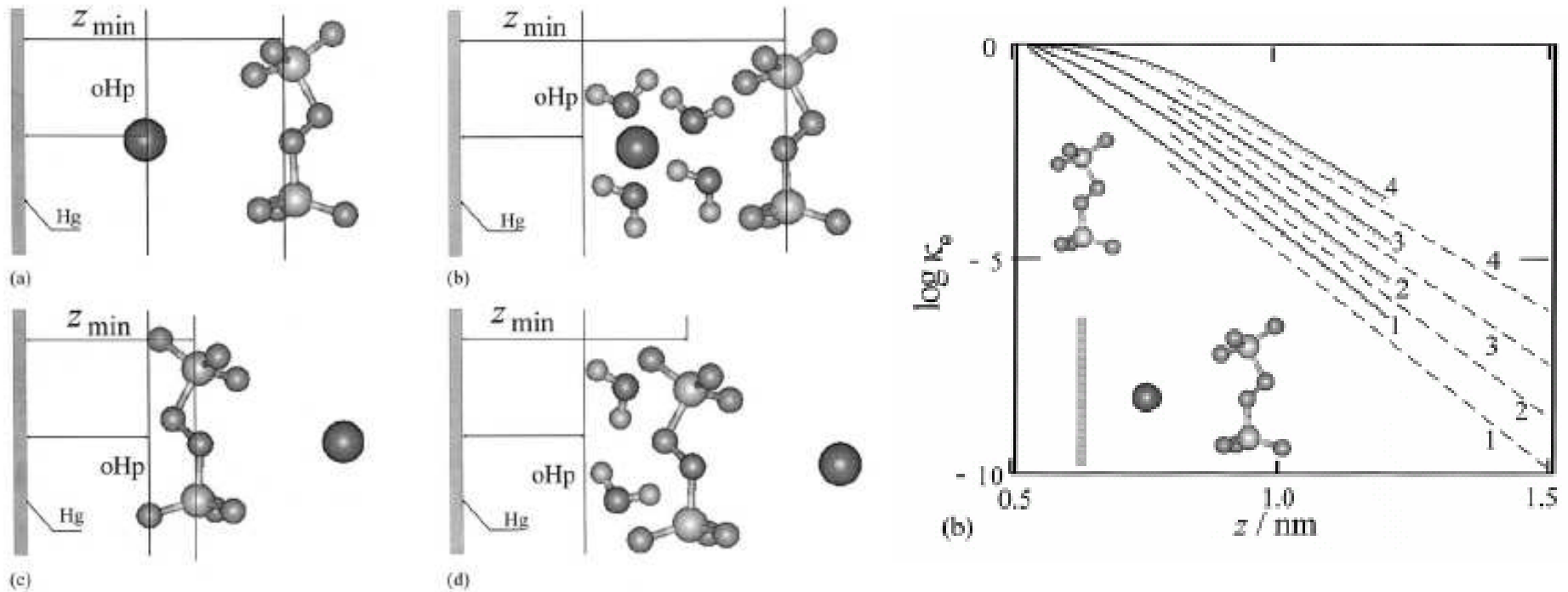
Зависимость энергии адсорбции от потенциала

Пример: моделирование ориентационных эффектов для аквахлоридных комплексов Pt(II)



Расчет  
эффективных  
зарядов  
реагента

Пример: моделирование ориентационных эффектов для ионных пар  $[S_2O_8]^{2-}$  с катионом щелочного металла



Оценка порядка величины трансмиссионного коэффициента

## 9.7

## Формулы Маркуса для энергии реорганизации

$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_{on}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left( \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{R} \right)$$

Энергия реорганизации растворителя для **гомогенной** реакции переноса электрона

Энергия реорганизации растворителя для **гетерогенной** реакции переноса электрона

$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{8\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_{on}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{2R} \right)$$

Энергия внутрисферной реорганизации

$$\lambda_{вн} = \frac{1}{2} \sum_j f_j (\Delta Q_j)^2$$

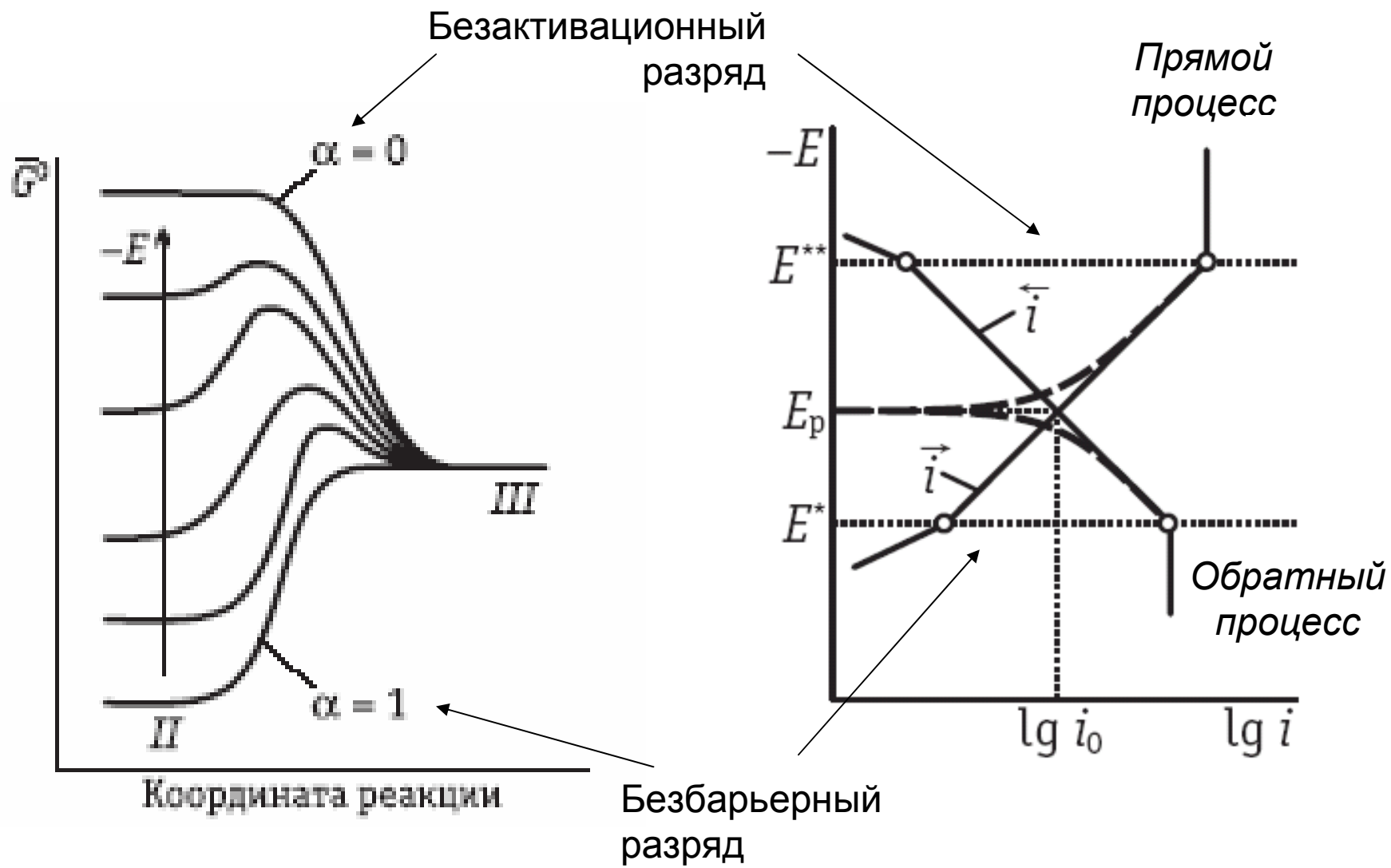
Внутрисферная энергия реорганизации

$$\lambda_{вн} = \frac{1}{2} \sum_j f_j (\Delta Q_j)^2; f_j = \frac{2f_O f_R}{f_O + f_R}$$

Частоты из ИК-спектров, длины связей из структурных данных

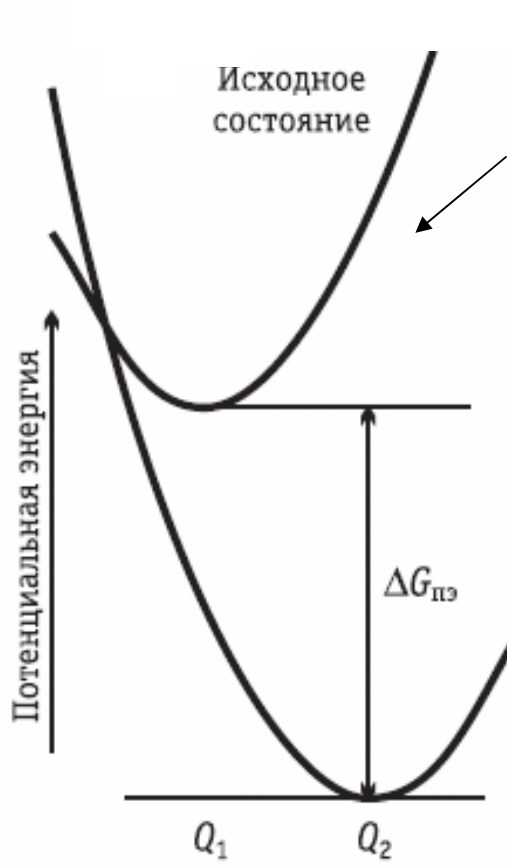
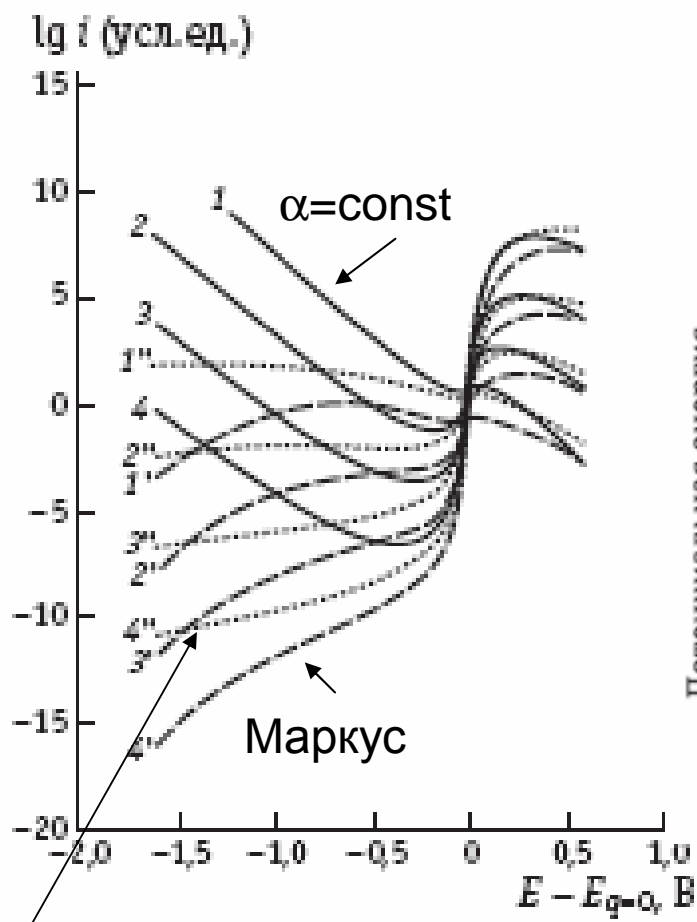
9.8

Предельные значения  $\alpha$ : 0 и 1



**9.8**

Процессы в окрестности безактивационной области



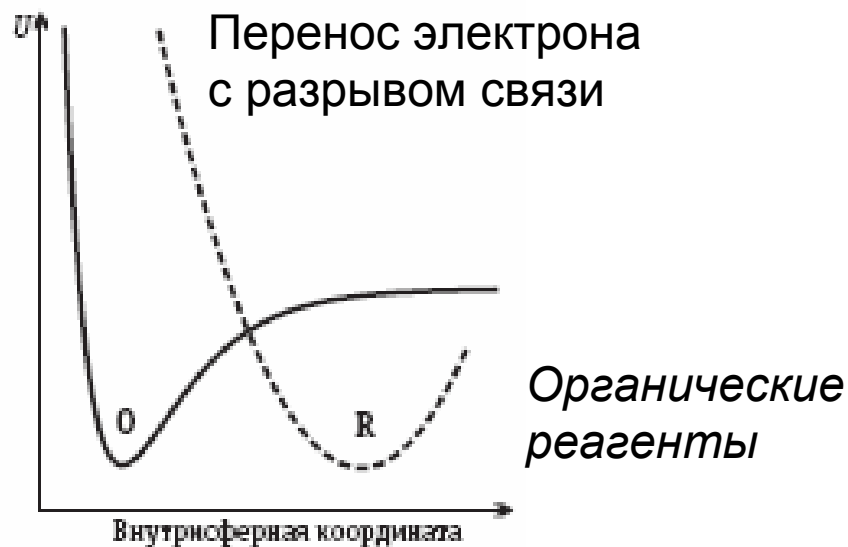
Инвертированная маркусовская область – для гомогенных реакций скорость снижается при дальнейшем отклонении от равновесия, для электродных – Безактивационный характер процесса

$$i = const \exp\left(-\frac{W_o}{RT}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(\Delta G_{нэ} + \lambda - \varepsilon)^2}{4\lambda RT}\right) \rho(\varepsilon) \frac{1}{1 + \exp(\varepsilon / RT)} d\varepsilon$$

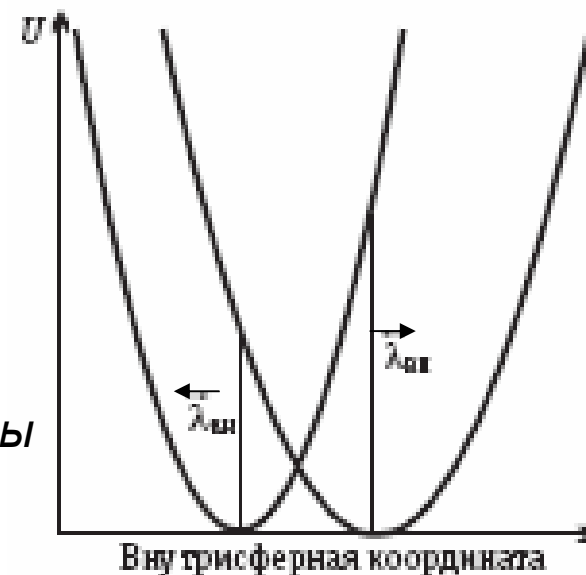
(Левич, Догондзе, Чизмаджев, Кузнецов)

Энергия электрона, отсчитанная от уровня Ферми

## Особые случаи



Комплексы  
Co(II/III)  
Cr(II/III)



Асимметрия внутрисферной реорганизации

## Принципиальные проблемы

- Моделирование электронного перекрывания и расчет трансмиссионного коэффициента
- Моделирование адиабатических реакций с учетом реального диэлектрического спектра растворителя
- Моделирование реакционного слоя

9.7

Динамический эффект растворителя (адиабатические реакции)

$$i = \text{const} \frac{1}{\tau^\theta} \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right)$$

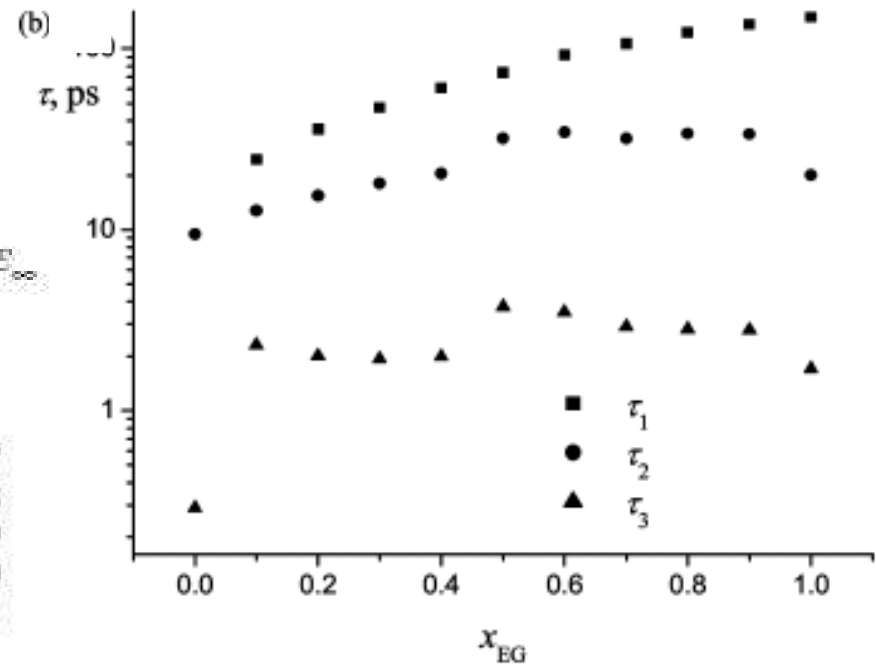
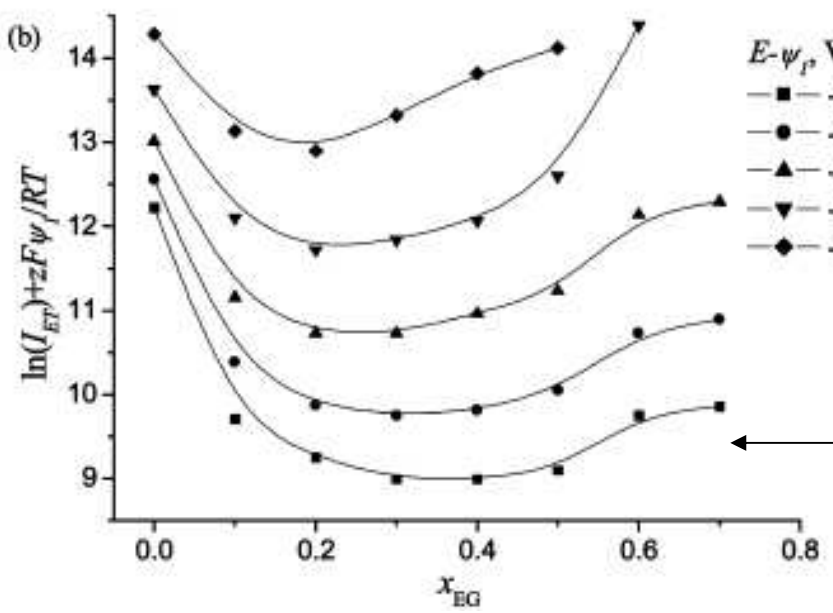
эффективное время релаксации ?

«степень неадиабатичности»

$$A_{\text{II}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} \delta x$$

= 1

$$\epsilon^*(\nu) = \frac{\Delta\epsilon_1}{1 + i2\nu\tau_1} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 + i2\nu\tau_2} + \frac{\Delta\epsilon_3}{1 + i2\nu\tau_3} + \epsilon_\infty$$



Реальный диэлектрический спектр (смеси вода-этиленгликоль)