

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-Догондзе-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

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

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

Исправленная Тафелевская зависимость

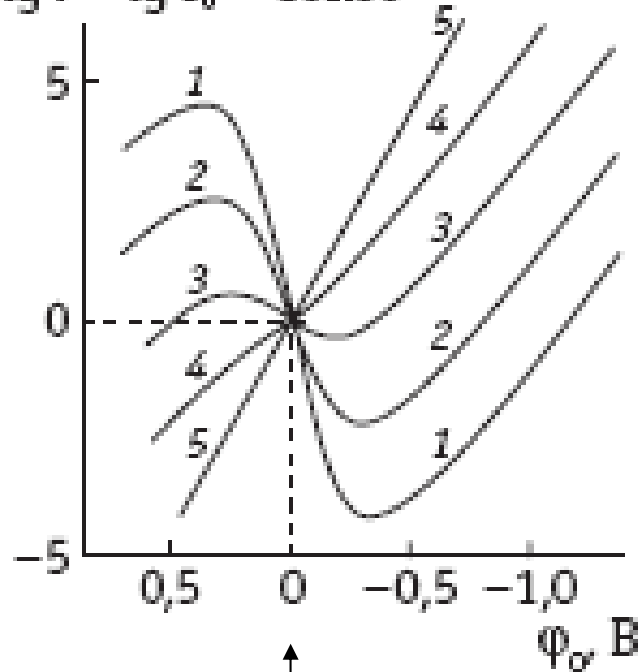
$$\ln i + \frac{z_O F \psi_1}{RT} = const - \frac{\alpha n F}{RT} (E - \psi_1)$$

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

$\lg \bar{i} - \lg c_0^0 - \text{const}$



Потенциал
нулевого
Заряда
(пнз)

Снижение концентрации электролита фона:

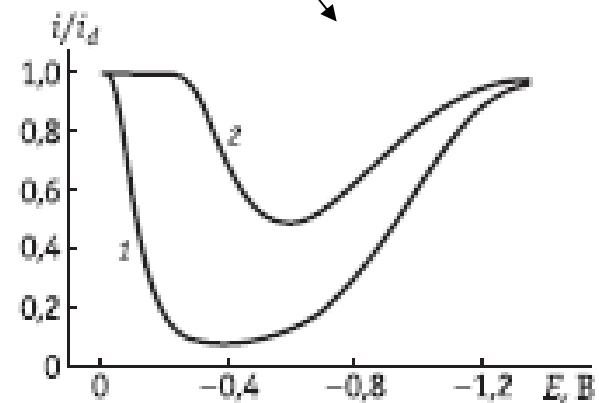
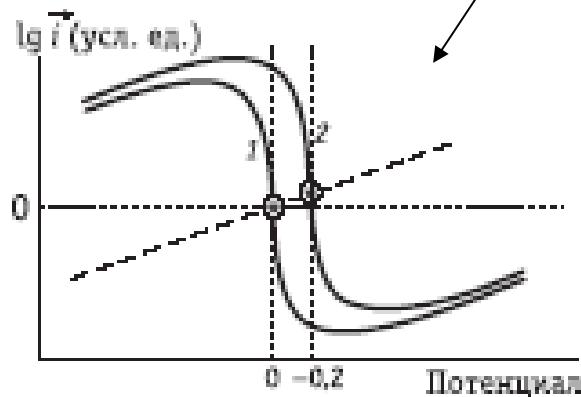
$$\frac{(\alpha n - z_o)F\psi_1}{RT} < 0$$

и растет по абсолютной величине

Металлы с разными пнз:

Скорость переноса
электрона

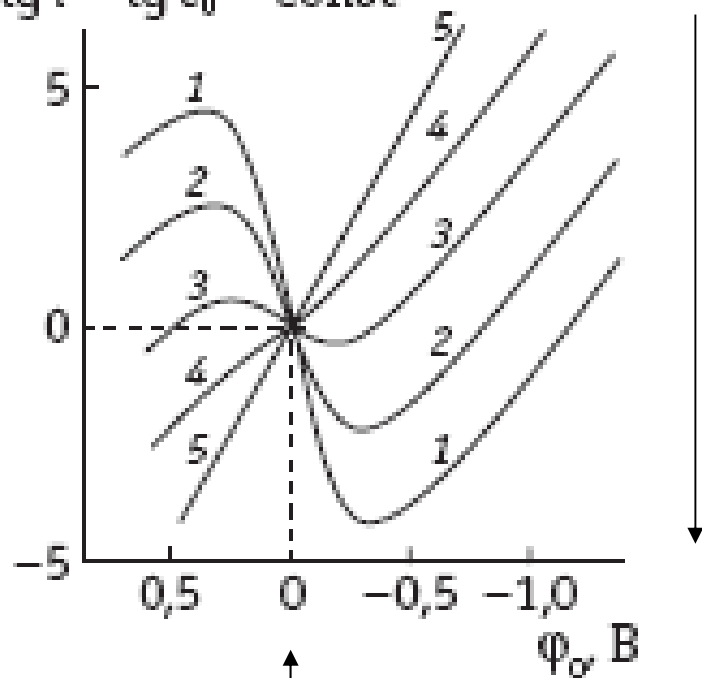
Смешанный ток



9.6

Восстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности

$$\lg \bar{i} - \lg c_0^0 - \text{const}$$



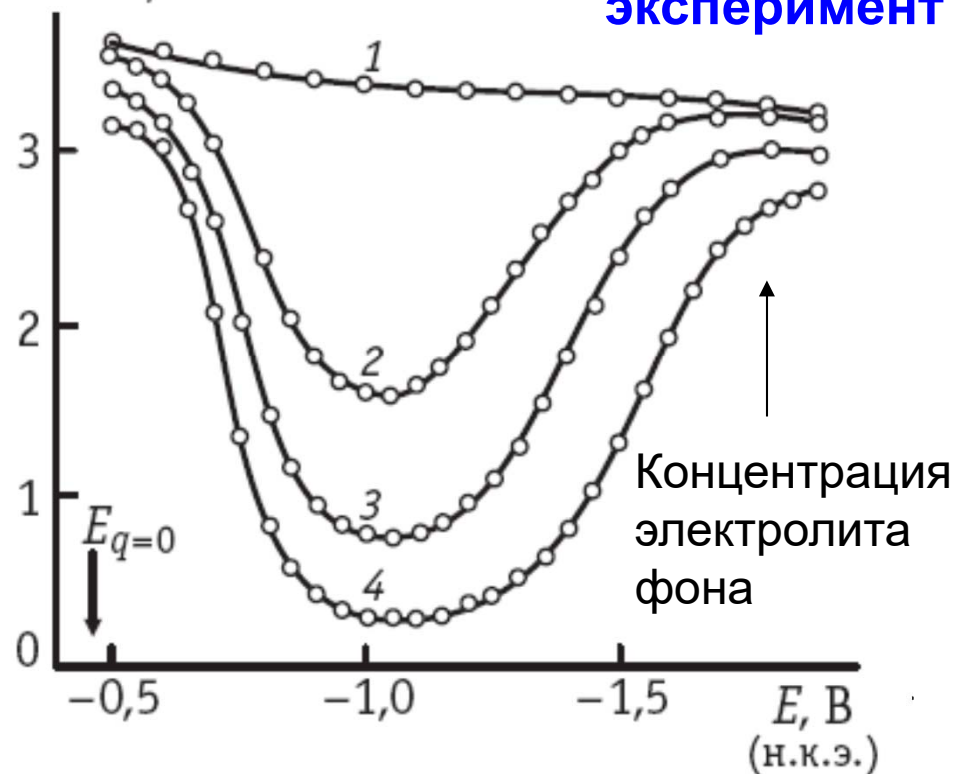
Потенциал
нулевого
Заряда
(пнз)

расчет

Восстановление
пероксодисульфата

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

$$I \cdot 10^6, \text{ A}$$

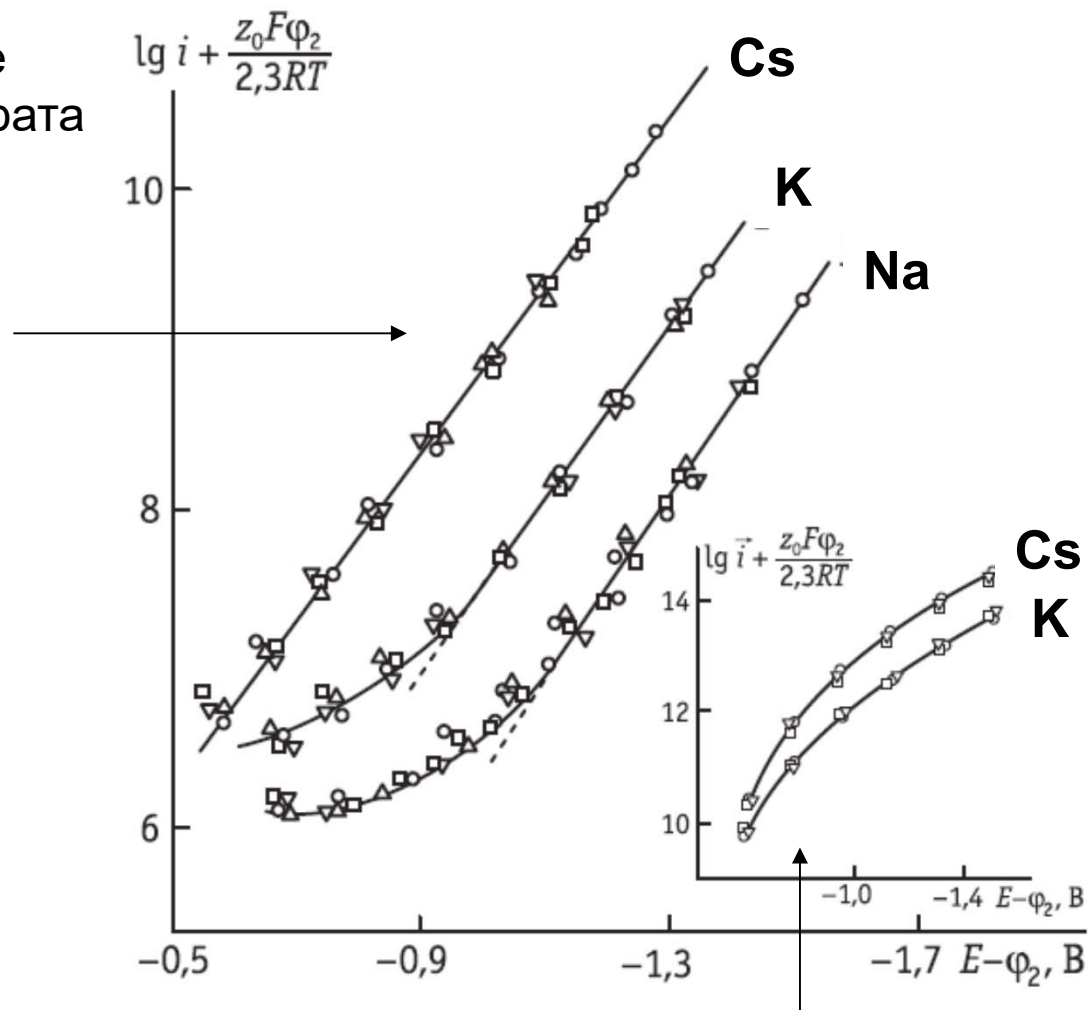
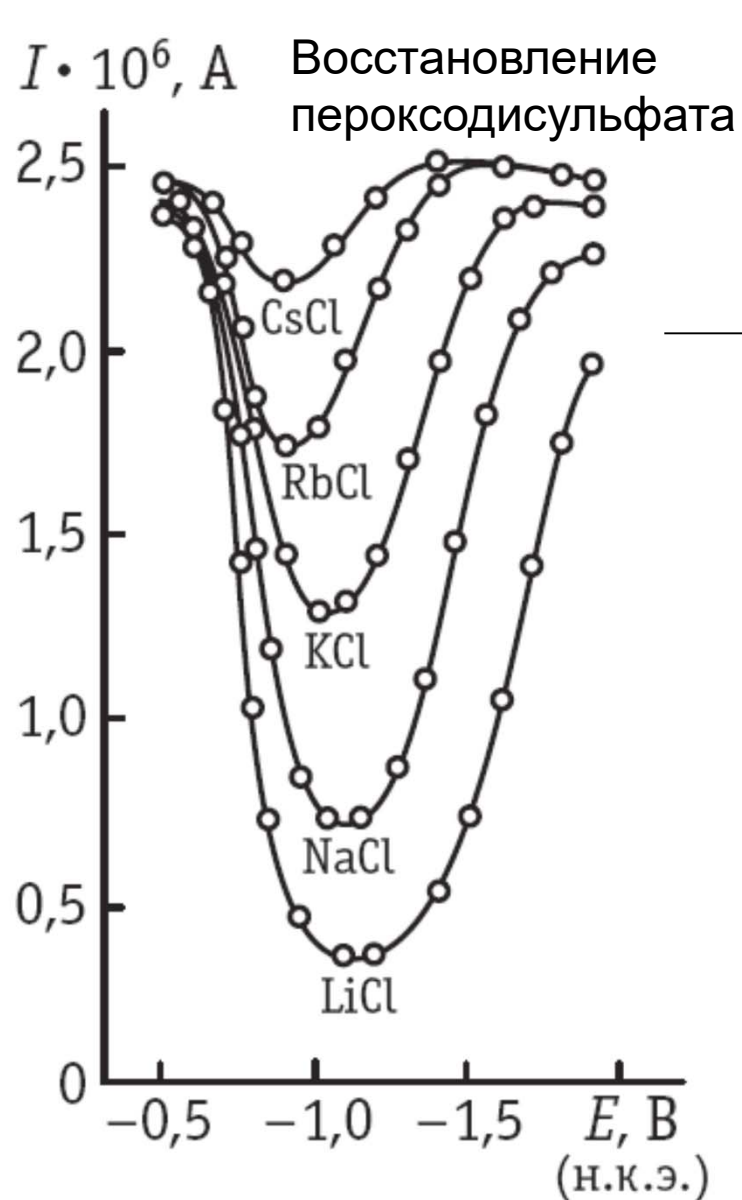


эксперимент

Концентрация
электролита
фона

9.6

Восстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности – катионный катализ

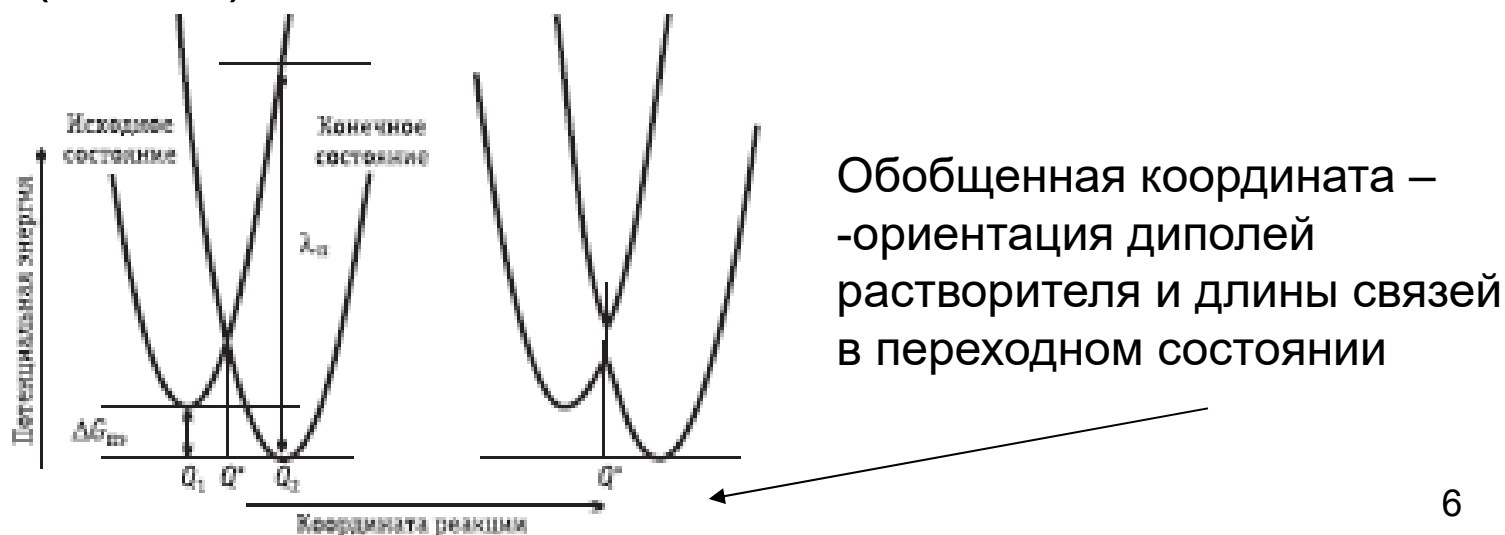


Восстановление
гексацианоферрата

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).



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:

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

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

$$i = nFc_O k_{\text{пэ}}$$

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

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

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

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

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

$$\frac{(\Delta G_{\text{пэ}} + \lambda_{\text{п}})^2}{4\lambda_{\text{п}}}$$

Все обозначения
см. в 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

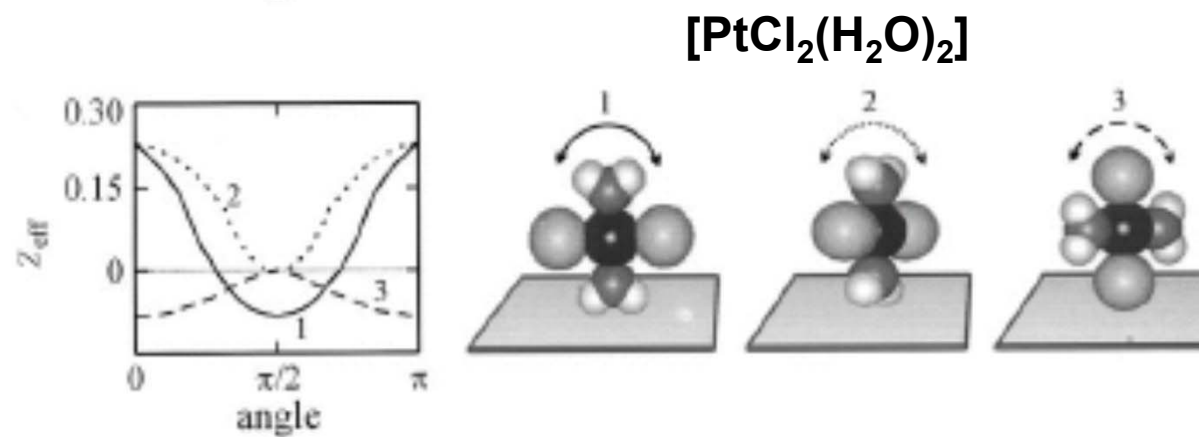
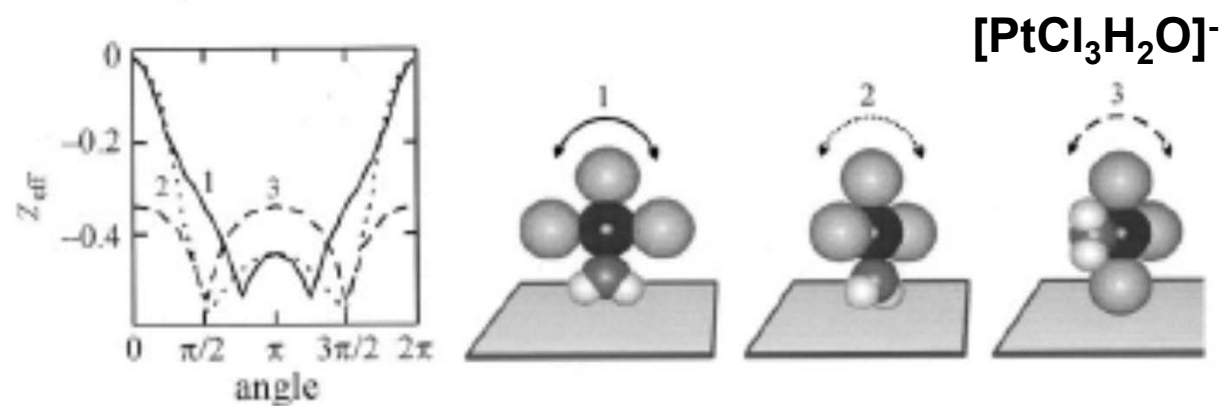
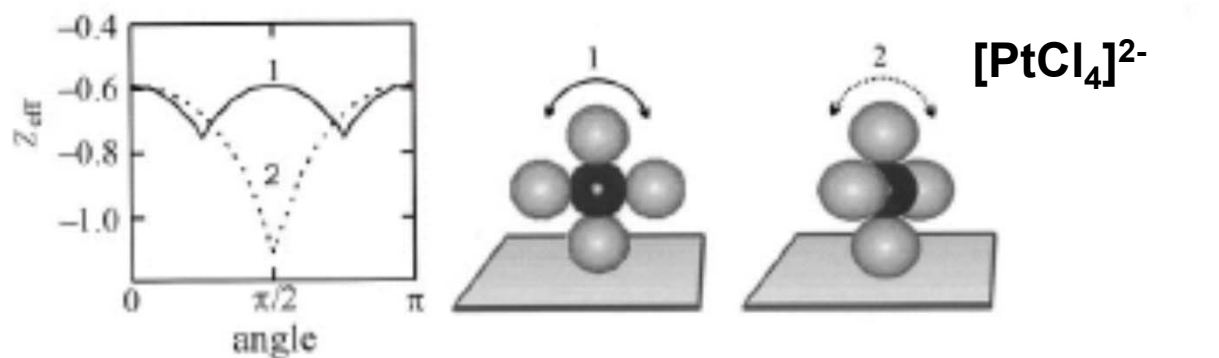
Неопределенность расстояния максимального приближения

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

Реальное распределение потенциала в зоне реакции

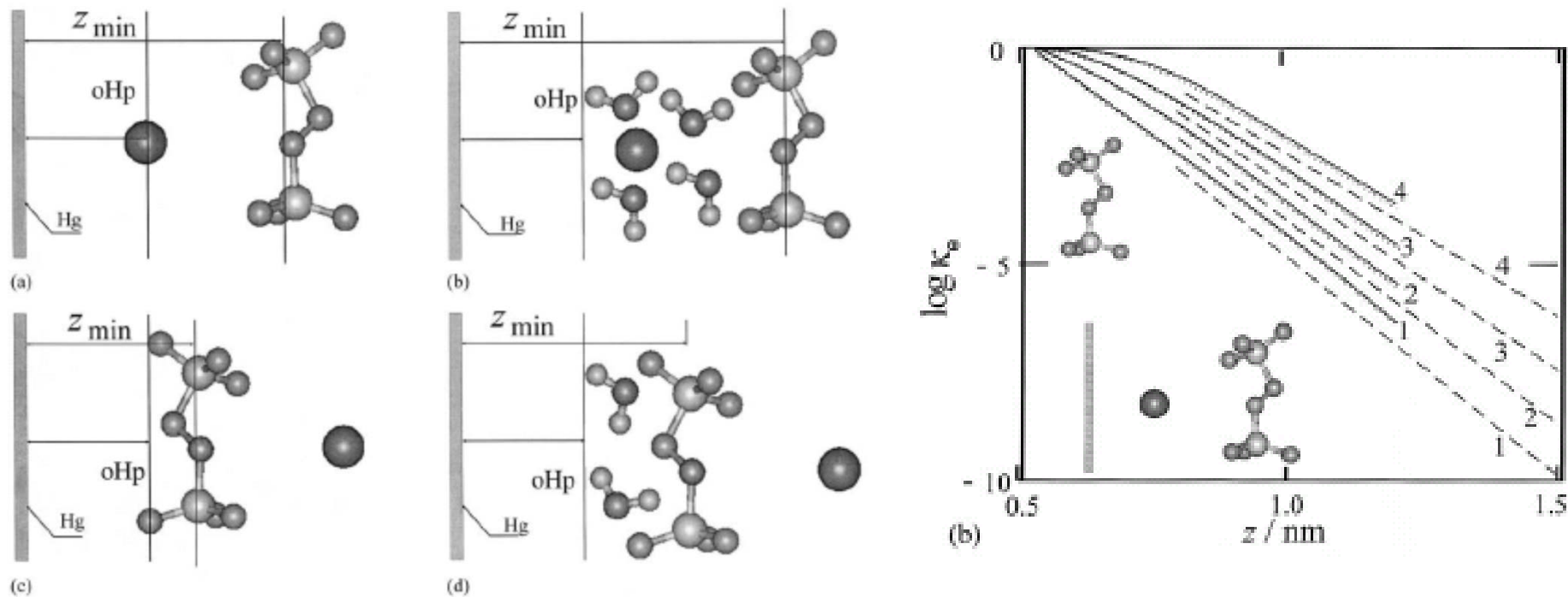
Зависимость энергии адсорбции от потенциала

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



Расчет
эффективных
зарядов
реагента

**Пример: моделирование ориентационных эффектов для
ионных пар $[\text{S}_2\text{O}_8]^{2-}$ с катионом щелочного металла**



Оценка порядка величины трансмиссионного коэффициента

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

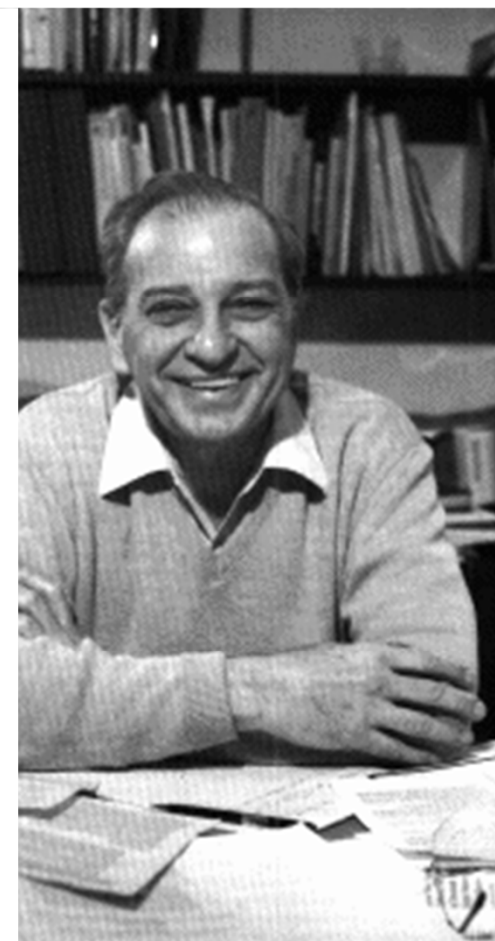
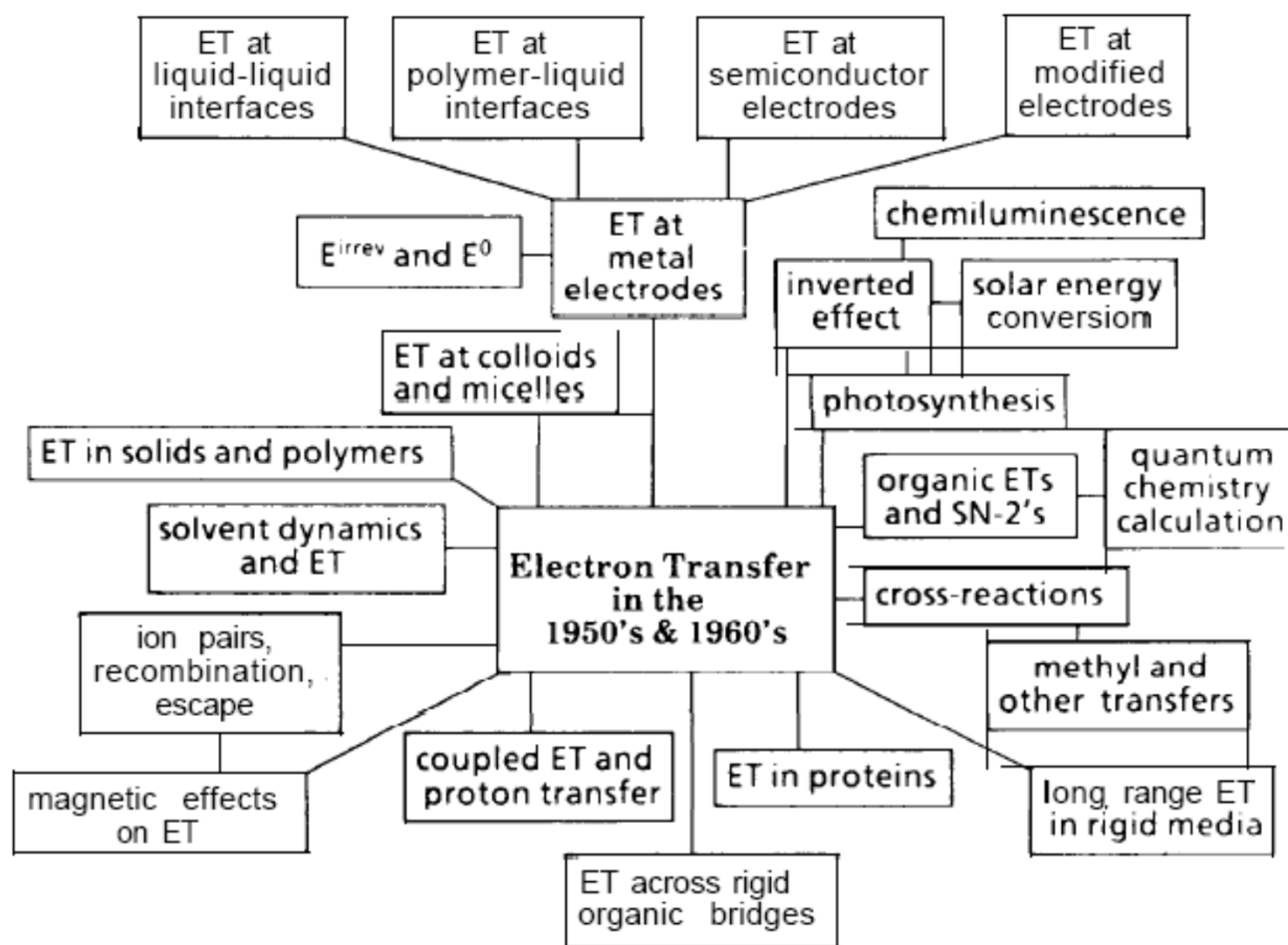
$$\lambda_{вн} = \frac{1}{2} \sum_j f_j (\Delta Q_j)^2; f_j = \frac{2f_O f_R}{f_O + f_R}$$

Частоты из ИК-спектров, длины связей
из структурных данных

ELECTRON TRANSFER REACTIONS IN CHEMISTRY: THEORY AND EXPERIMENT

Nobel Lecture, December 8, 1992

Рудольф А. Маркус



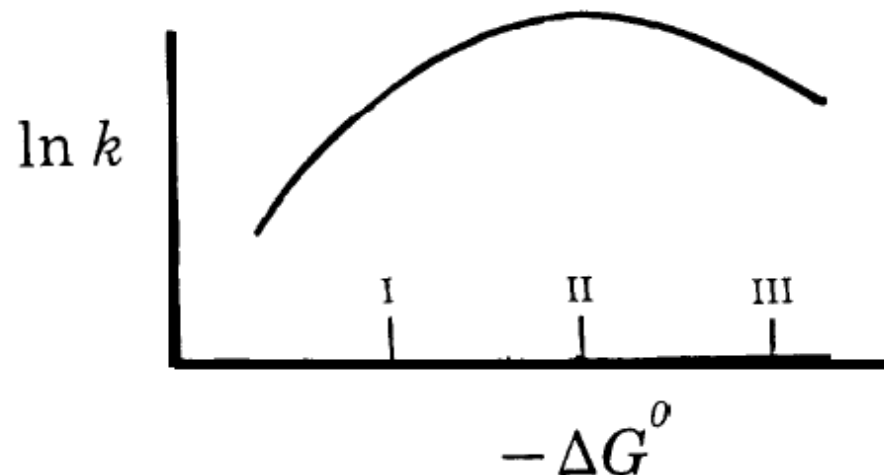
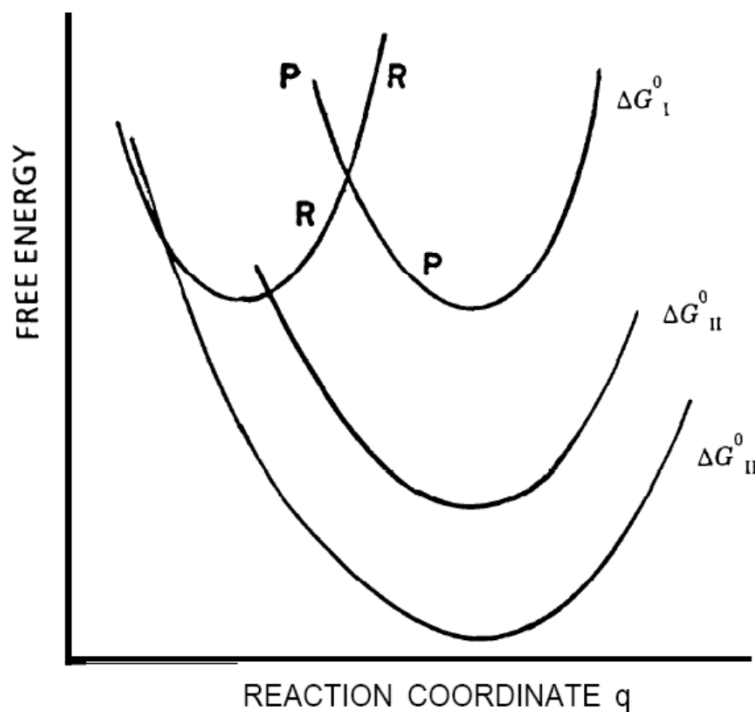
R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 24, 966 (1956); *ibid.*, 24, 979 (1956)

Прогнозы (~1960)

* Соотношение для констант скорости реакций электронного обмена и «перекрестной» реакции

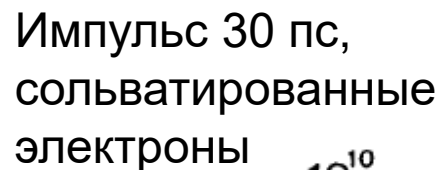
* Инвертированная область

$$\Delta G^* = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right)^2$$



* Эффект растворителя

* Соотношение для констант скорости электронного обмена и электродной реакции

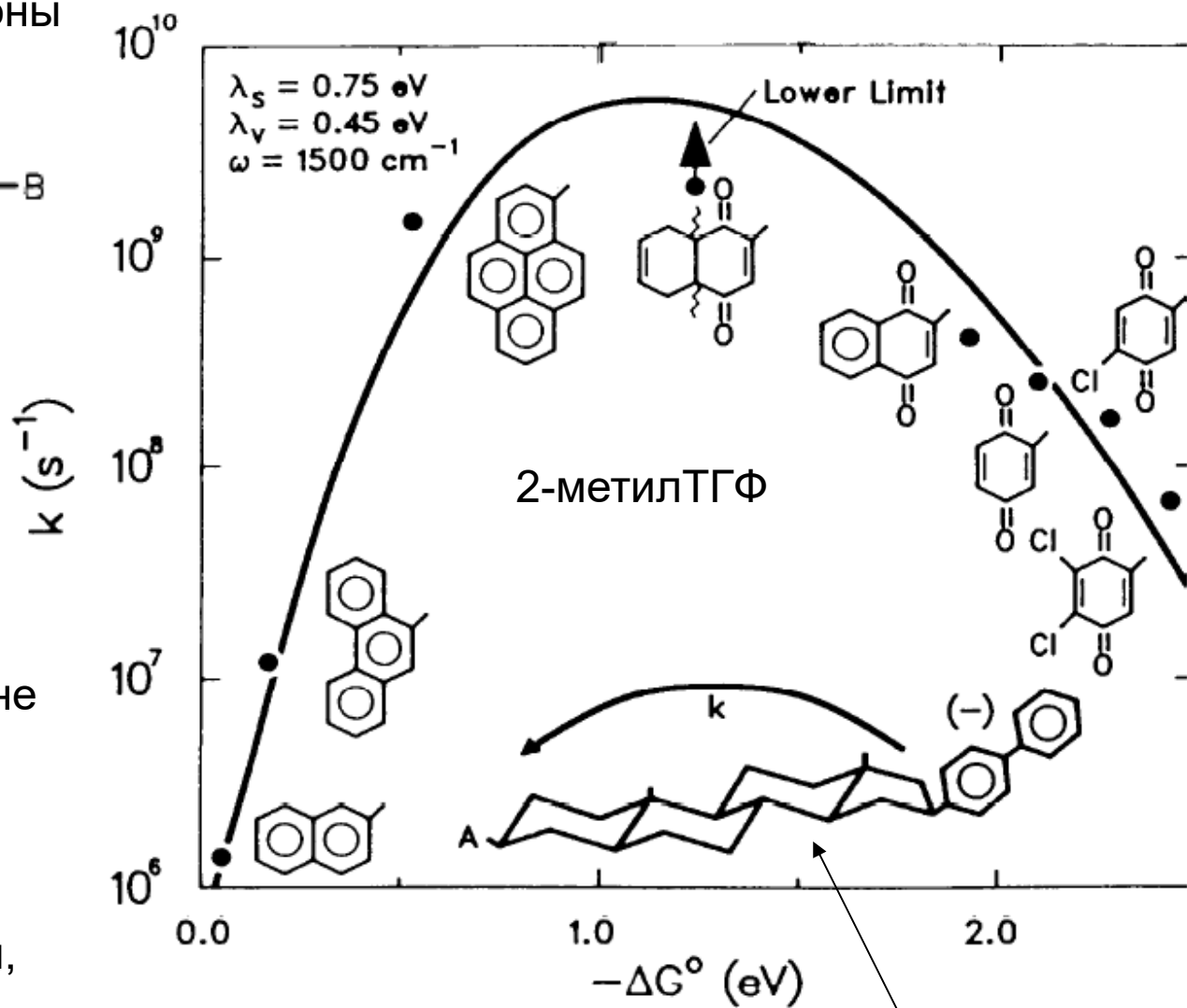


+ эксперименты в стеклах

+ эксперименты в октане

!! Прогноз подтвержден,
хотя основан только на
зависимости энергии активации
от свободной энергии.

J.R.Miller et al, JACS **1984**, *106*, 3047

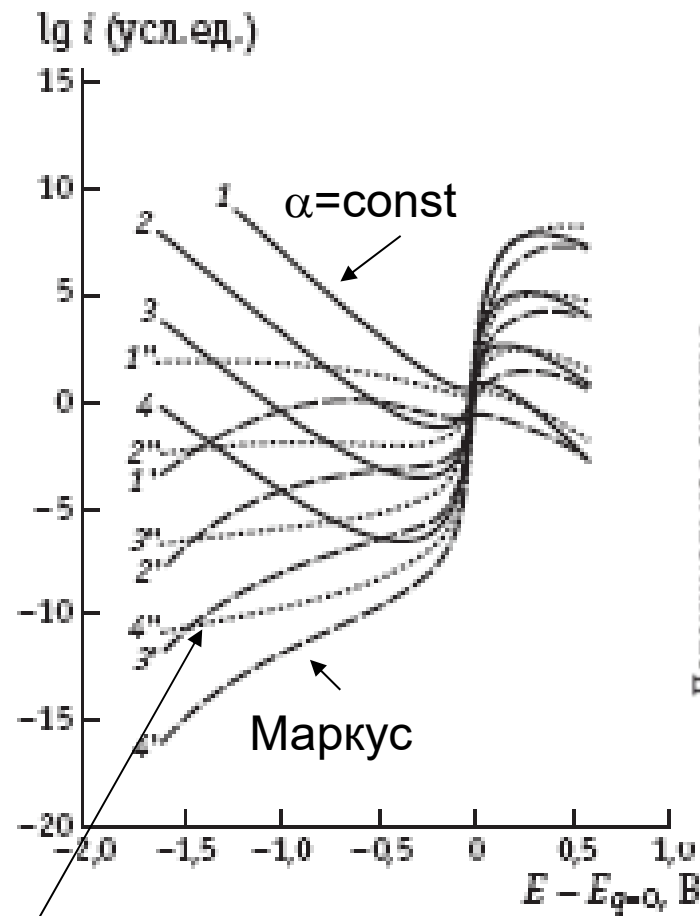


Из электрохимических данных

Андростановый
спейсер (Sp), ~10А

9.8

Процессы в окрестности безактивационной области



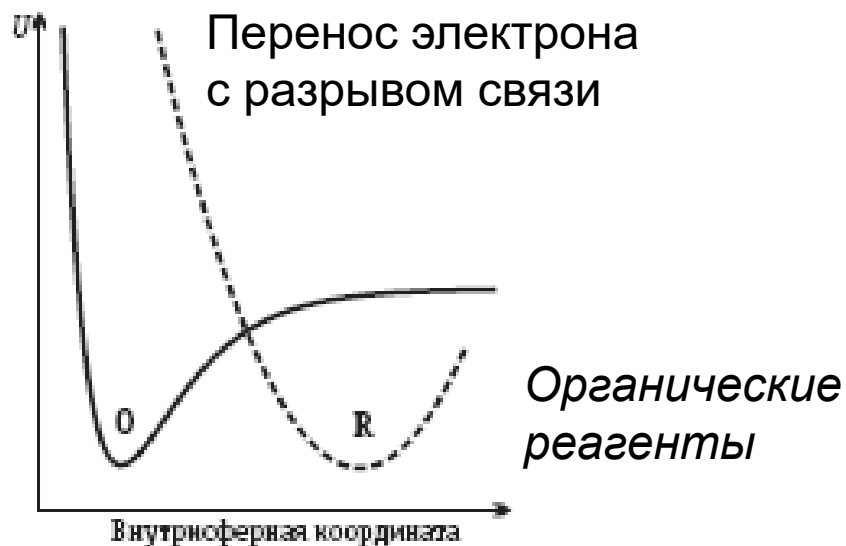
Инвертированная маркусовская область – для гомогенных реакций скорость снижается при дальнейшем отклонении от равновесия, для электродных – Безактивационный характер процесса

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

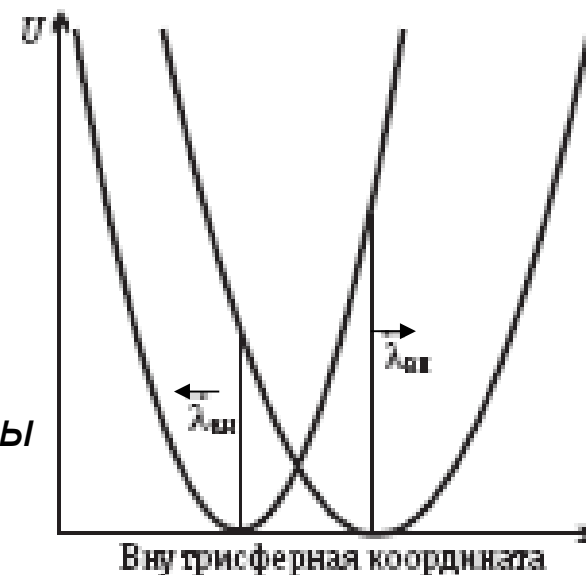
(Левич, Догондзе, Чизмаджев, Кузнецов)

Энергия электрона,
отсчитанная от уровня Ферми

Особые случаи



Комплексы
Co(II/III)
Cr(II/III)



Принципиальные проблемы

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

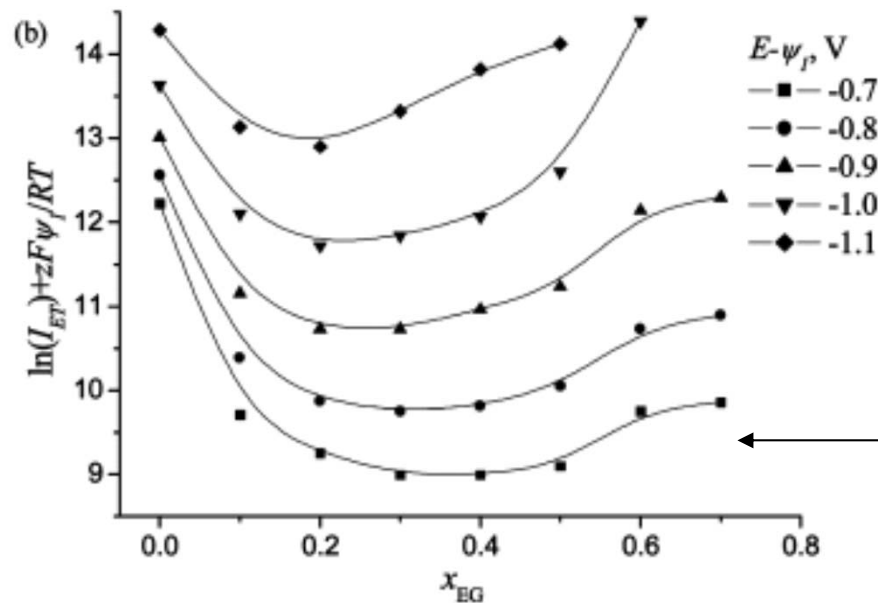
Динамический эффект растворителя (адиабатические реакции)

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

эффективное
время
релаксации ?

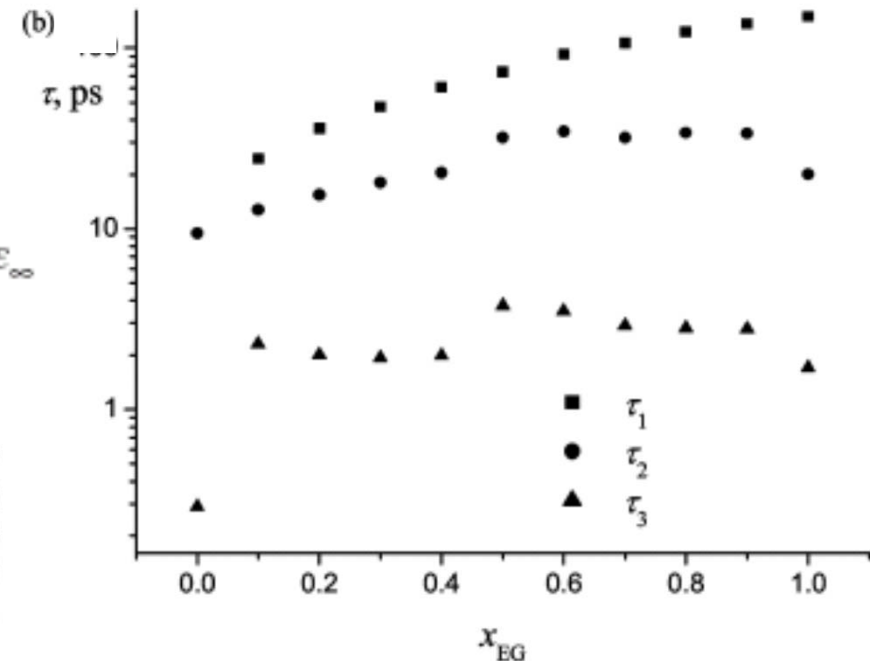
«степень
неадиабатичности»

$$\varepsilon^*(\nu) = \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + i2\nu\tau_1} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + i2\nu\tau_2} + \frac{\Delta\varepsilon_3}{1 + i2\nu\tau_3} + \varepsilon_\infty$$



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

= 1



Реальный диэлектрический спектр
(смеси вода-этиленгликоль)