

Задача 2 (2013)

Перенос электрона на большие расстояния (long range electron transfer)

В задаче используются сведения из разделов «Кинетика электродных процессов» и «Строение заряженным межфазных границ».

Все необходимые данные есть в стандартных справочниках и в учебнике.

Оформление решения – как для задачи 1. Срок отправки решений по адресу tsir@elch.chem.msu.ru – до 10.04.2013 включительно.

Восстановление $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ проводят на ртутном электроде, модифицированном слоями алкантиолов с разной длиной алкильной цепи (K. Slowinski et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11910-11919). Известны емкости этих слоев.

Table 1. Characterization and Properties of Alkanethiolate Monolayers on Mercury

alkane-thiolate	Q^a [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	mean molecular area ^b [$\text{\AA}^2/\text{molecule}$]	contact angle ^c [deg]	capacitance [$\mu\text{F}/\text{cm}^2$]
C ₈ SH	77 ± 8 (30)	20.8		
C ₉ SH	70 ± 10 (30)	22.9	112 ± 4	1.30 ± 0.10 (10)
C ₁₀ SH	73 ± 9 (30)	21.9	112 ± 4	1.25 ± 0.08 (10)
C ₁₂ SH	79 ± 8 (150)	20.3	114 ± 4	1.04 ± 0.05 (30)
C ₁₄ SH	70 ± 12 (30)	22.9	114 ± 4	0.90 ± 0.09 (8)
C ₁₆ SH			116 ± 4	0.80 ± 0.10 (10)
C ₁₈ SH	80 ± 10 (30)	20.0	120 ± 8	0.74 ± 0.06 (10)

Получена следующая зависимость скорости восстановления от числа углеродных атомов в цепи:

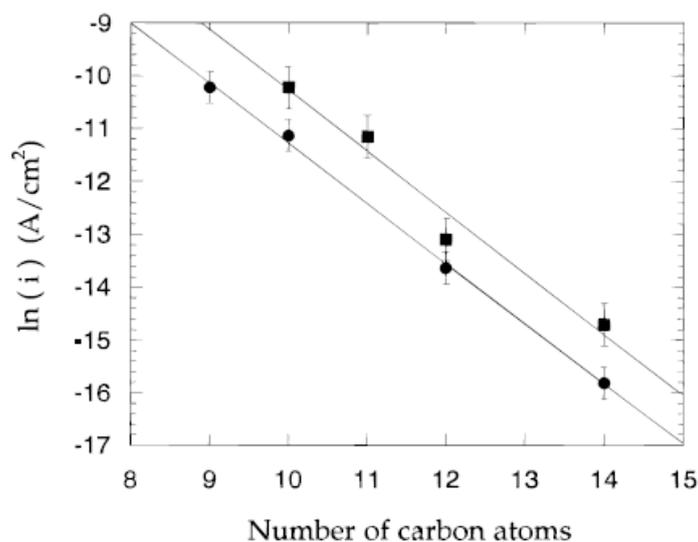


Figure 6. Plots of the logarithm of the tunneling current density vs number of the alkanethiolate chain carbon atoms recorded at -0.65 V at the HMDE coated with the ω -hydroxyalkanthiolate (square symbols) and alkanethiolate monolayers (closed circles) in a 1.0×10^{-3} M $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, 0.50 M KCl solution.

All potentials were measured and are reported vs saturated calomel reference electrode (SCE).

1. Дайте прогноз – какова будет скорость этой реакции при том же потенциале на немодифицированном ртутном электроде. Энергию внутрисферной реорганизации принять равной 0.1 эВ, эффективную частоту – равной 10^{13} c^{-1} .
 - в том же растворе,
 - в растворах 0.05 и 0.0005 М КСl при том же заряде электрода.

2. В каком интервале потенциалов удастся исследовать кинетику переноса электрона на немодифицированном электроде в отсутствие диффузионных ограничений, если использовать ртутный каплющий электрод с периодом капляния 15 с при скорости вытекания ртути из капилляра 0.5 мг/с?

3. Сравните приведенные выше данные для ртути с аналогичными для грани Au(210), модифицированной аналогичными тиольными слоями (L.V.Protsailo and W. R.Fawcett, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3497–3505). Эти данные получены при той же концентрации реагента в растворе 0.1 М NaClO₄ и представлены в форме зависимости гетерогенной константы скорости от перенапряжения.

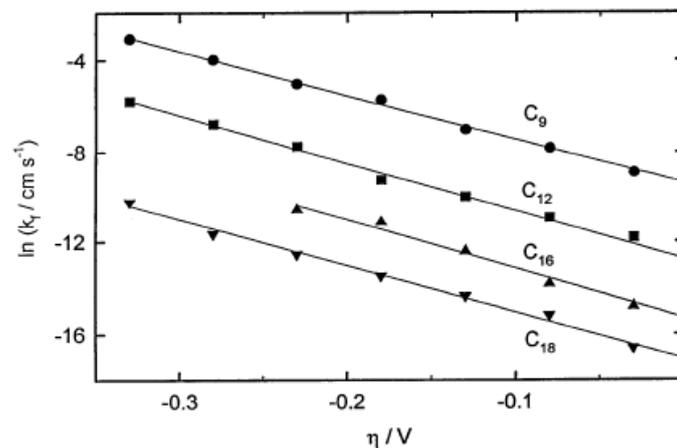


Fig. 7. Plot of the logarithm of the rate constant for reduction of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ at Au (210) modified by a SAM consisting of an alkanethiol with chain length corresponding to C₉ (●), C₁₂ (■), C₁₆ (▲), and C₁₈ (◆).

Какие обнаруживаются различия и каковы могут быть их причины?