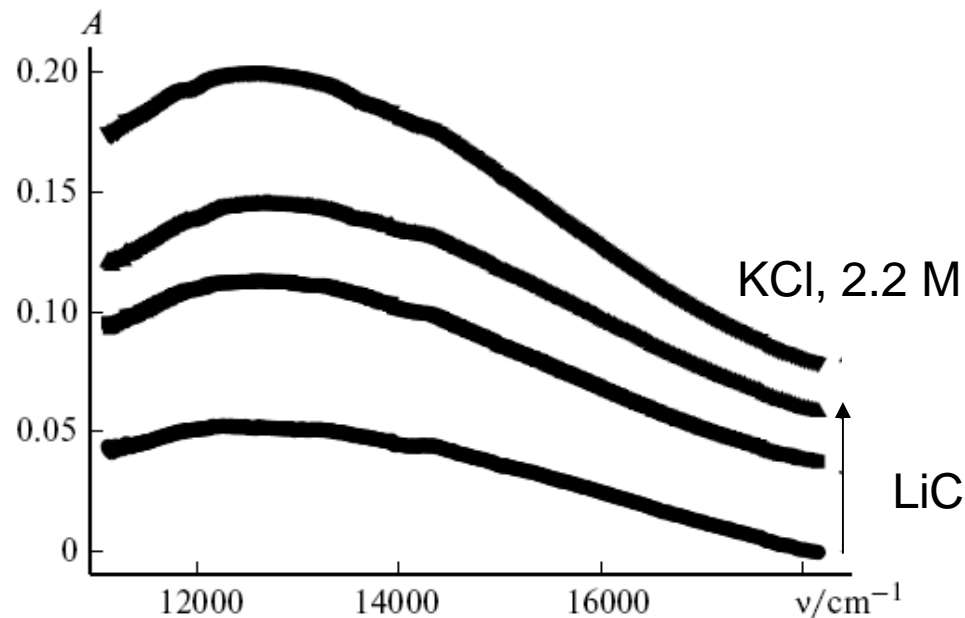


4. Анион-анионная ассоциация с переносом заряда и аналогии в электродных процессах

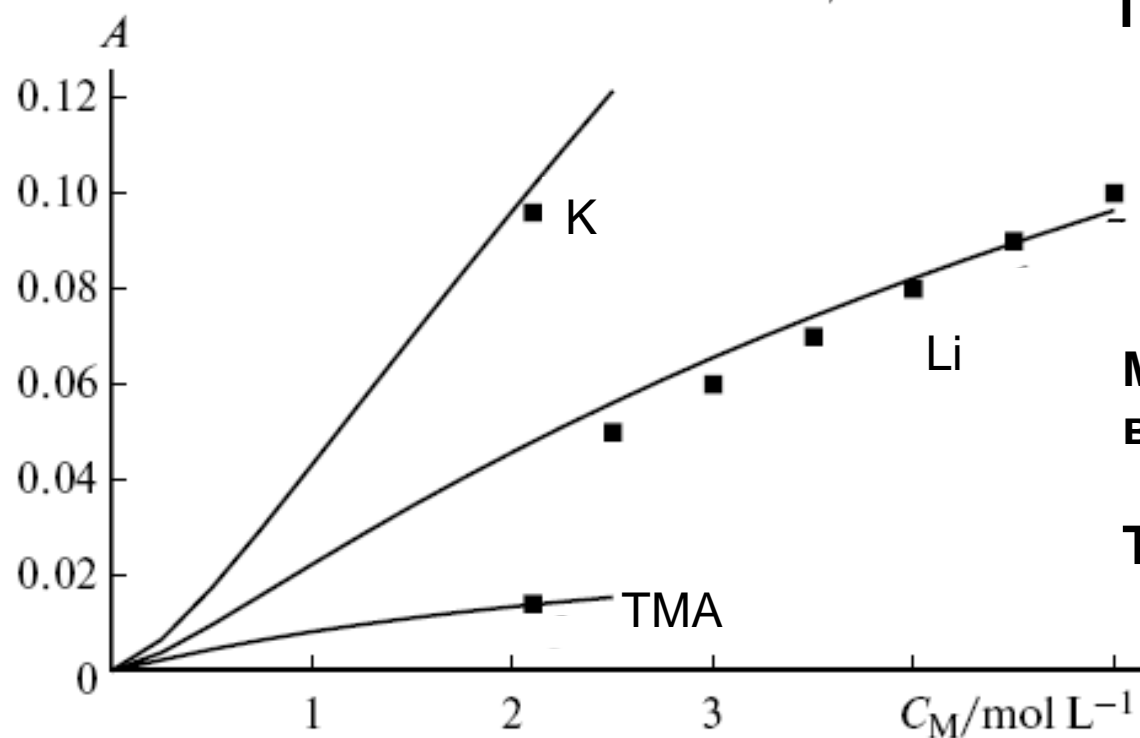
- Экспериментальные проявления ассоциации
- Применимость уравнения Фуосса
- Возможная роль катионов раствора фона
- Аналогии с процессами восстановления анионов на отрицательно заряженной поверхности
- Метод Фрумкина-Петрия для определения среднего заряда реагента



Интенсивность полосы зависит от электронного перекрытия и концентрации пар

Ширина полосы зависит от энергии реорганизации

Гексацианоферрат



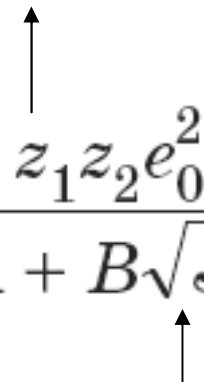
Межанионные расстояния в кристаллических решетках:

TMA > Li > K

Ionic Association. III. The Equilibrium between Ion Pairs and Free Ions

By RAYMOND M. FUOSS¹

JACS 1958, 80, 5059–5061

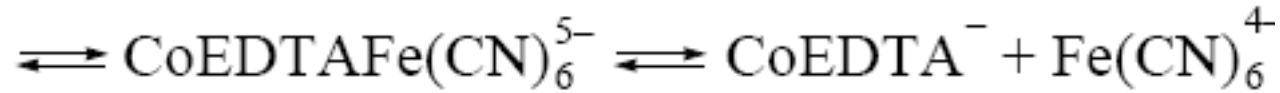
$$K_{\text{acc}} = \frac{4\pi N_A r_{\text{min}}^3 \exp\left[-\frac{U(r_{\text{min}})}{kT}\right]}{3000}$$
$$U(r_{\text{min}}) = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{\epsilon r_{\text{min}} (1 + B\sqrt{J} \cdot r_{\text{min}})}$$


Для анион-анионных пар
константа увеличивается
с ростом ионной силы

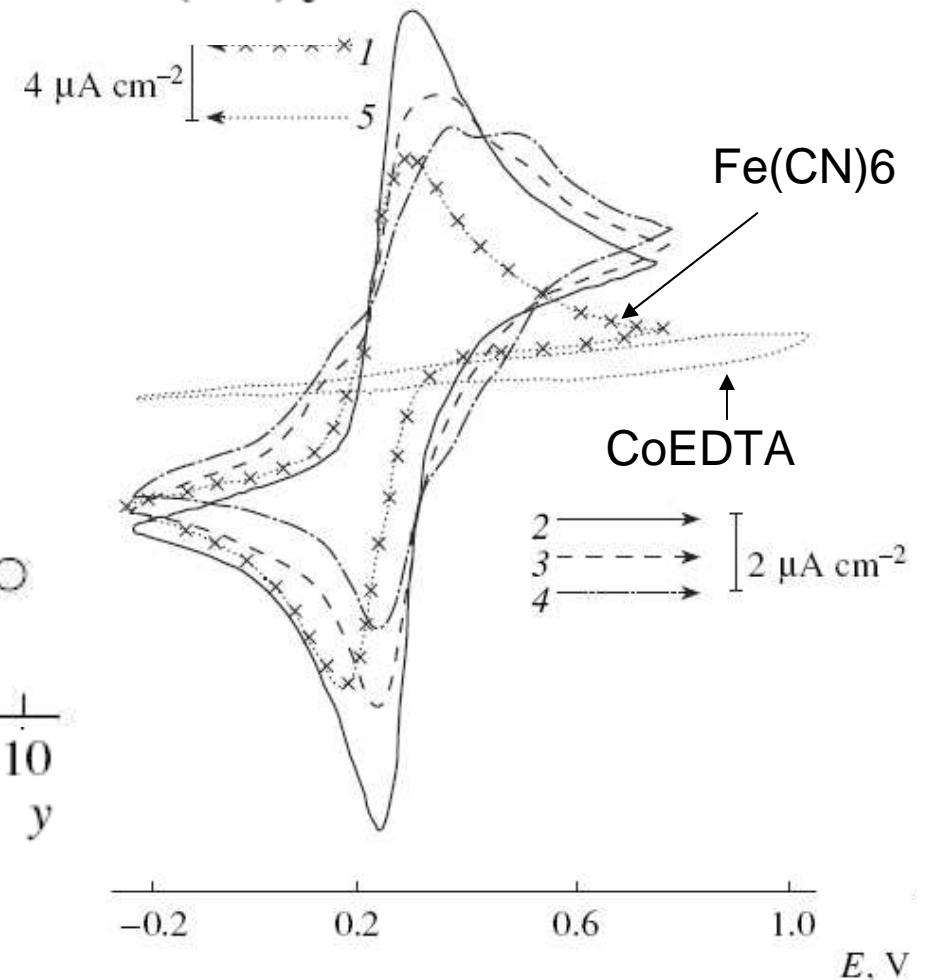
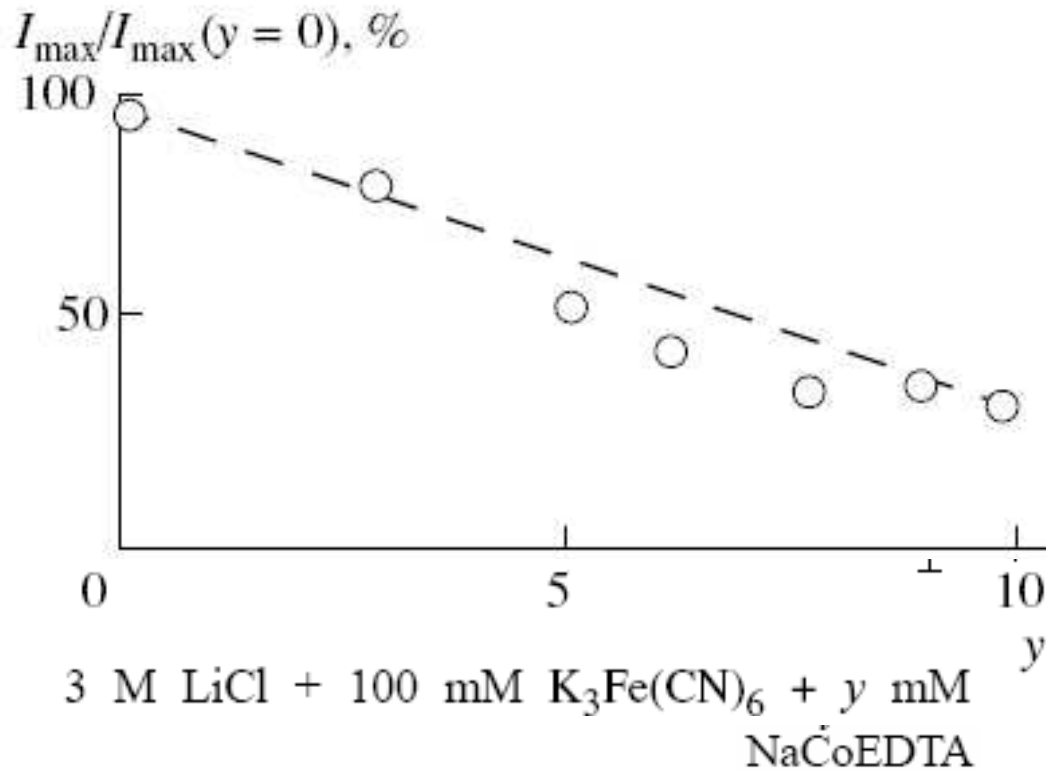
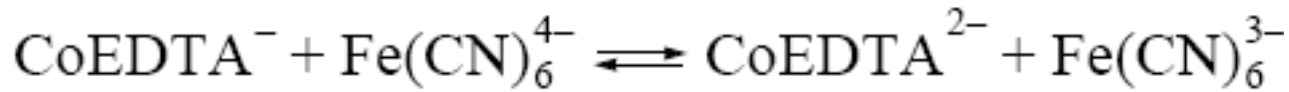
Но это уравнение никак не объясняет
влияния природы однозарядного
катиона – только косвенно через
величину r_{min}

Внутрисферно: $\text{CoEDTA}^{2-} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

Экспериментальное
обнаружение пар

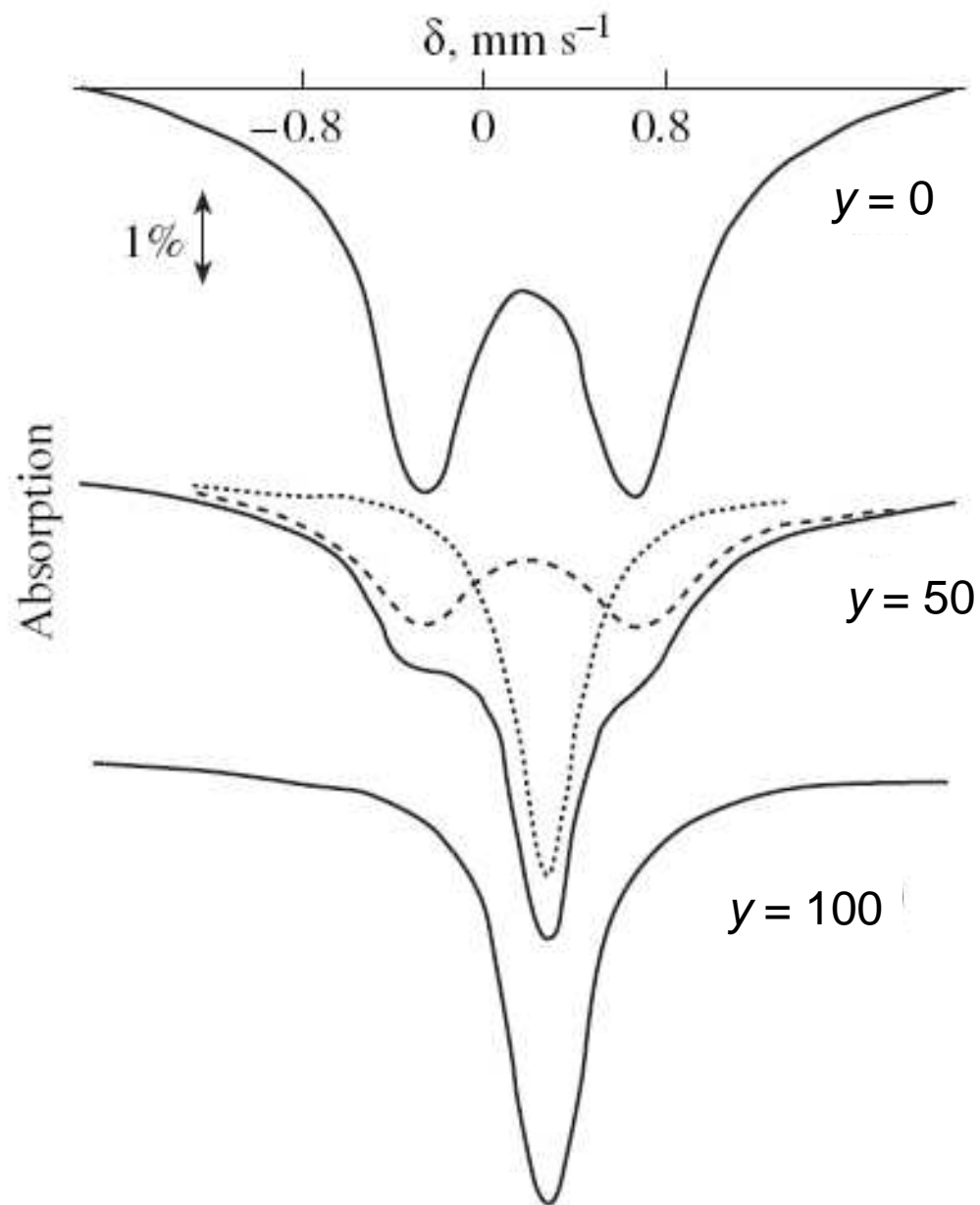


Внешнесферно:

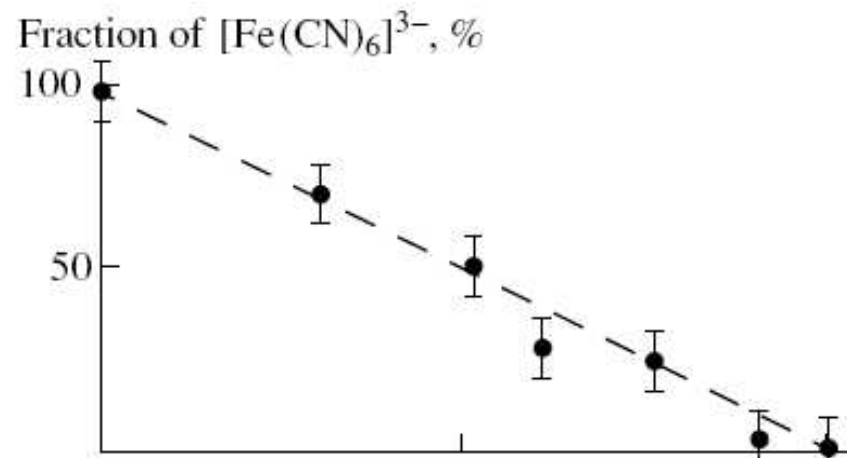


3 M LiCl + 100 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + y mM
NaCoEDTA

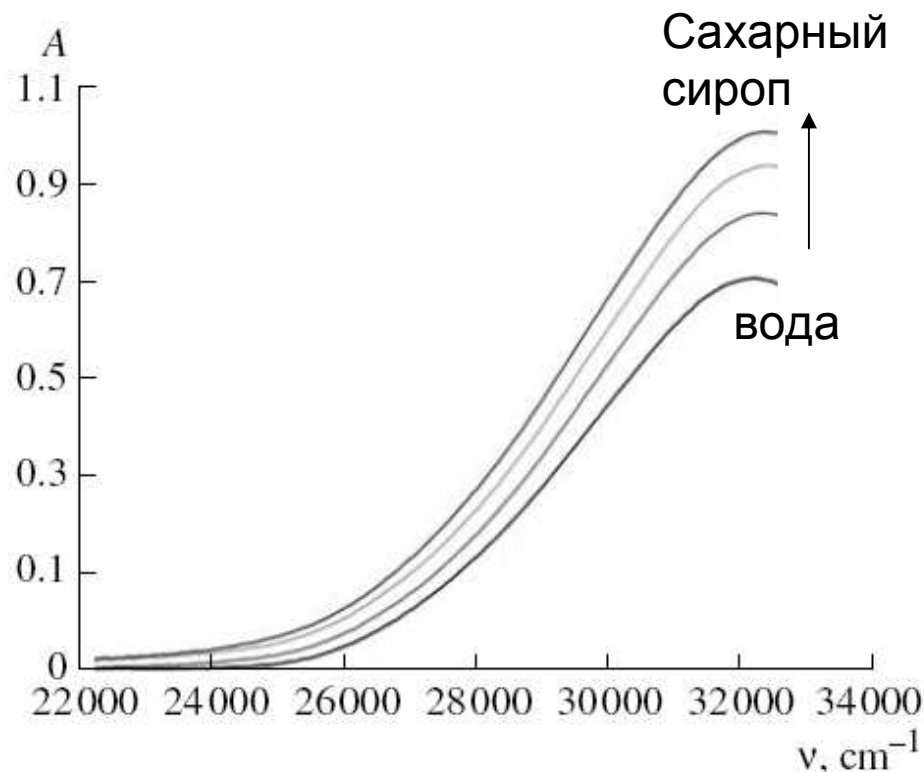
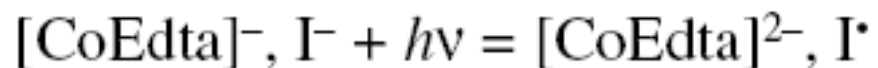
Экспериментальное
обнаружение пар



Мёссбауэр (^{59}Fe)



Эффекты растворителя



Эффекты давления

$$\ln k = \ln k^{P=0} - P\Delta V^\ddagger / RT$$

Chem. Rev. **2005**,
105, 2573-2608

↑
activation
volume
↓

см³/моль

$\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-/4-}/\text{K}^+$	$+14.7 \pm 0.6$
$\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-/4-}/\text{Et}_4\text{N}^+$	-8.2 ± 0.6
$\text{W}(\text{CN})_8^{3-/4-}/\text{K}^+$	$+22.5 \pm 1.1$
$\text{W}(\text{CN})_8^{3-/4-}/\text{Cs}^+$	$+16 \pm 2$
$\text{W}(\text{CN})_8^{3-/4-}/\text{Me}_4\text{N}^+$	-7.4 ± 0.5

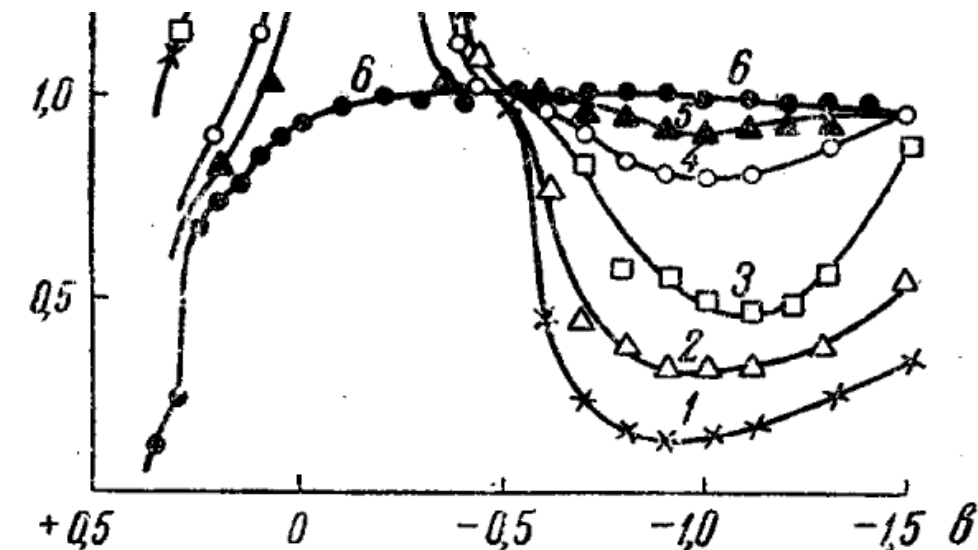
В образовании анион-анионных пар участвуют катионы

Наиболее вероятно образование катионных мостиков, стабилизирующих анион-анионные пары – в этой связи геометрия может быть близкой к геометрии кристаллической решетки солей.

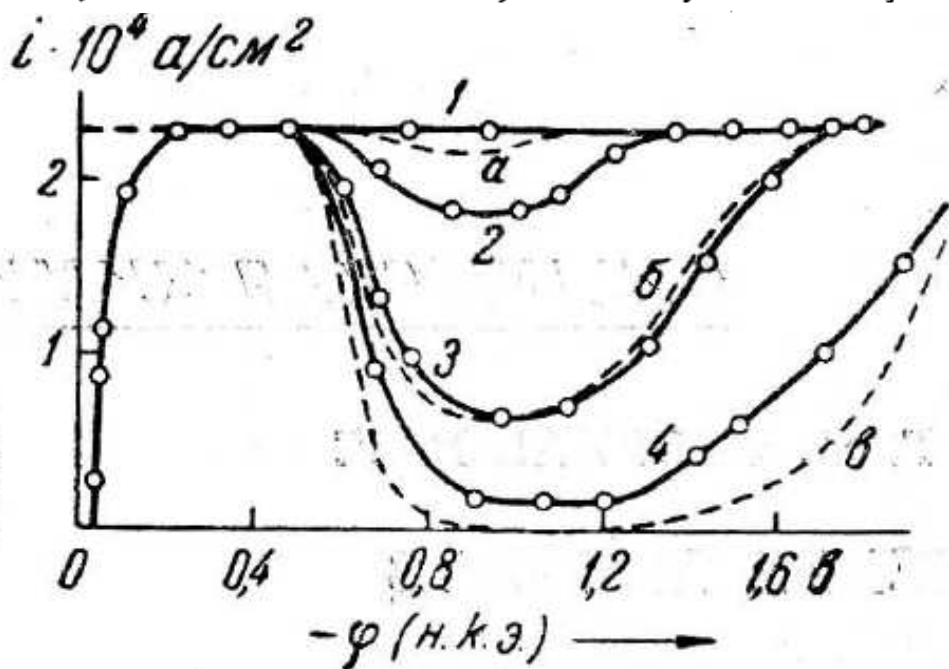
Аналогия: восстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности электрода



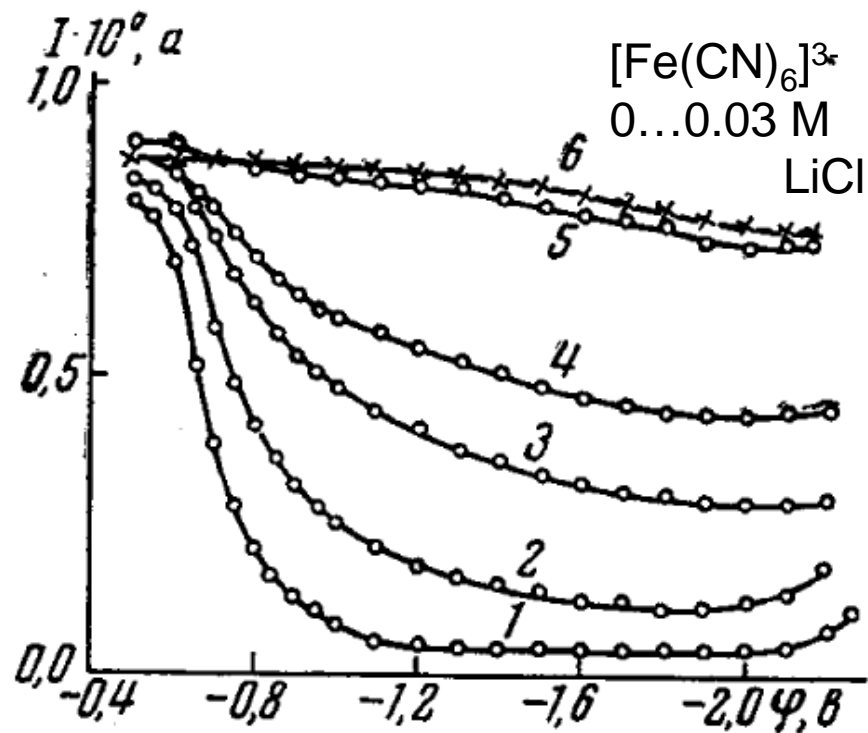
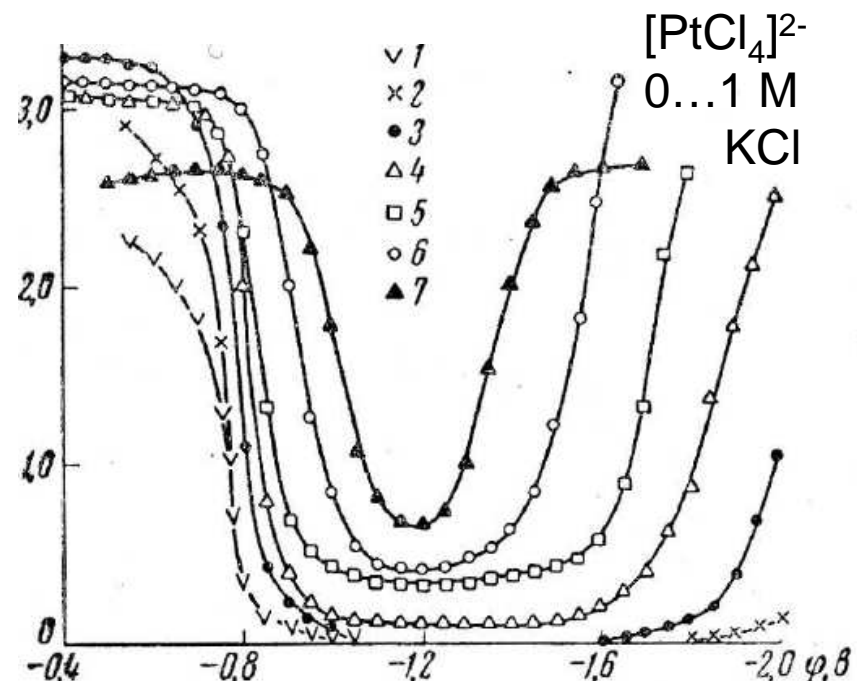
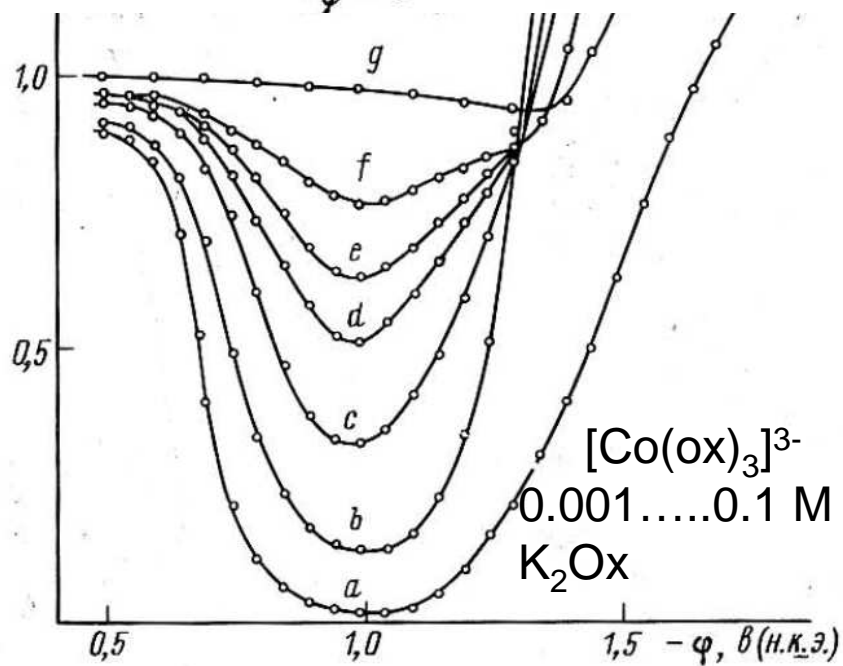
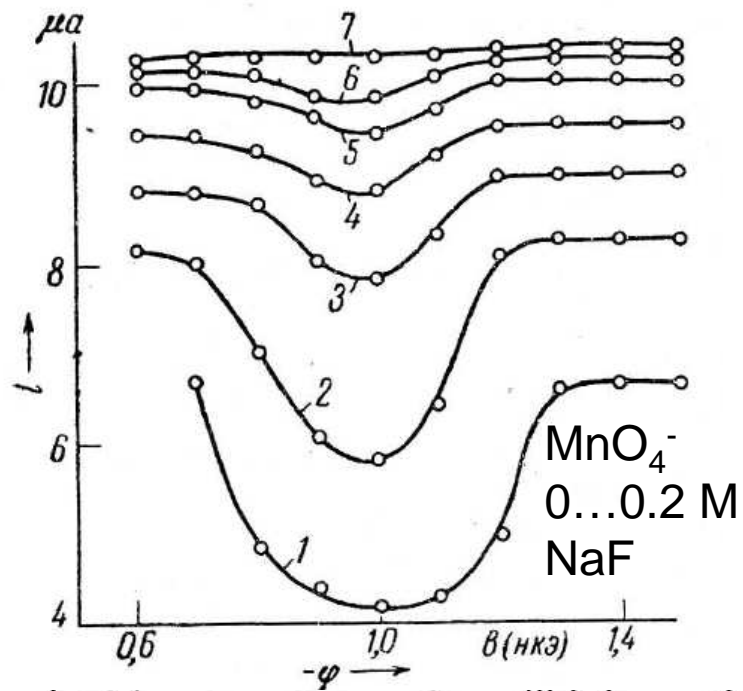
0...1 M Na_2SO_4



Hg,
Крюкова, 1949



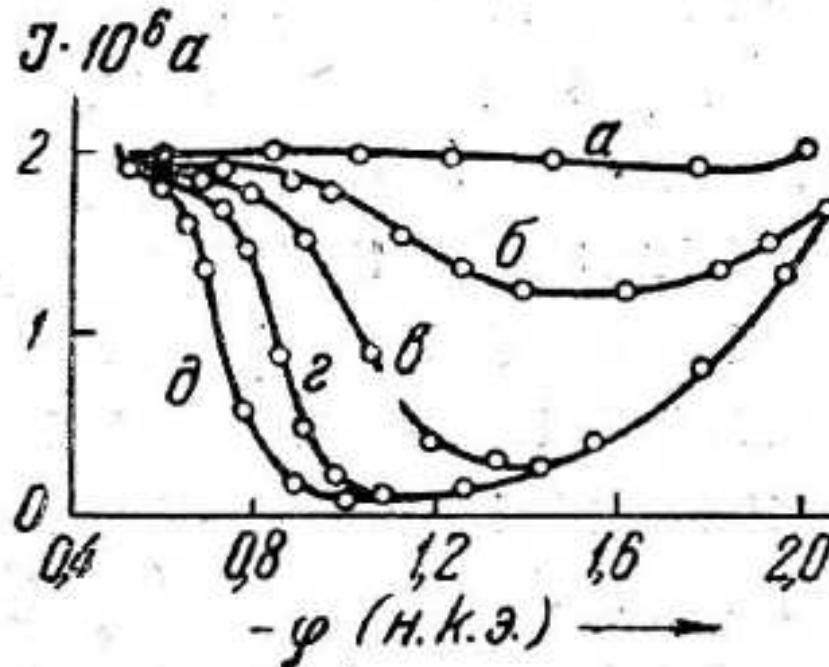
Au/Hg
Фрумкин-
Флорианович,
1951



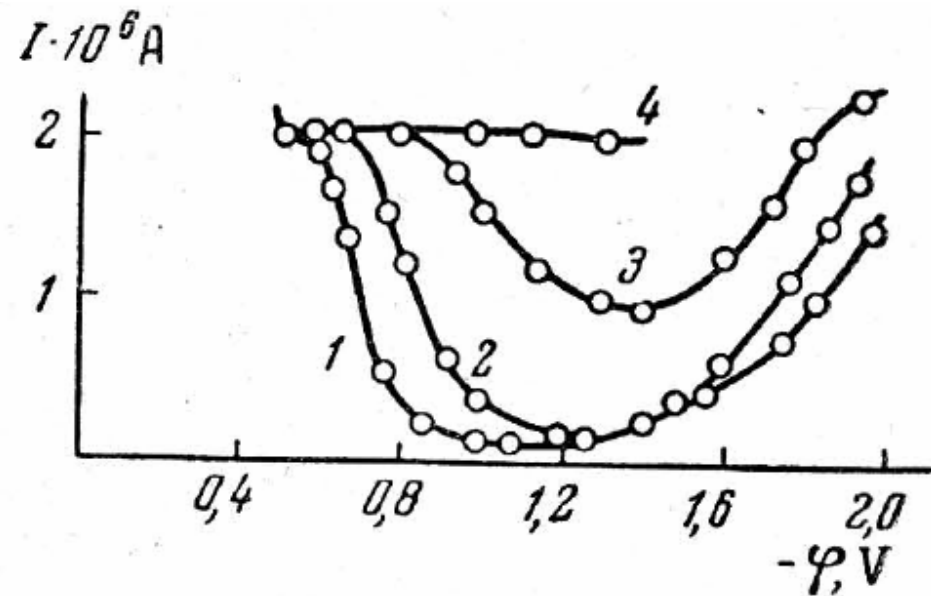
$$i = k [A] \exp \frac{\alpha F}{RT} \left(-\varphi + \frac{n + \alpha}{\alpha} \psi_1 \right)$$

Для нелокальных электростатических взаимодействий может быть рассчитан по Гуи-Чапмену

Но безусловно возможны и локальные взаимодействия

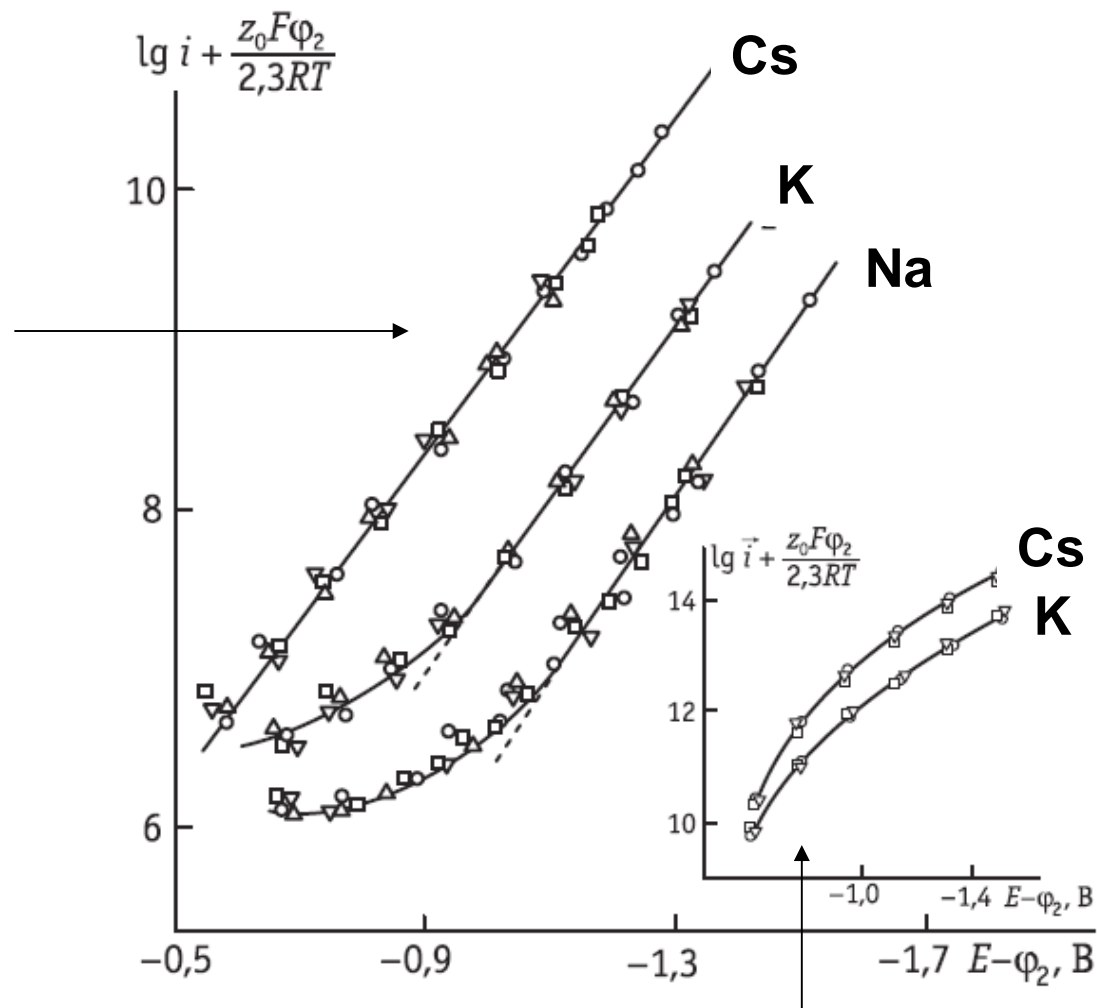
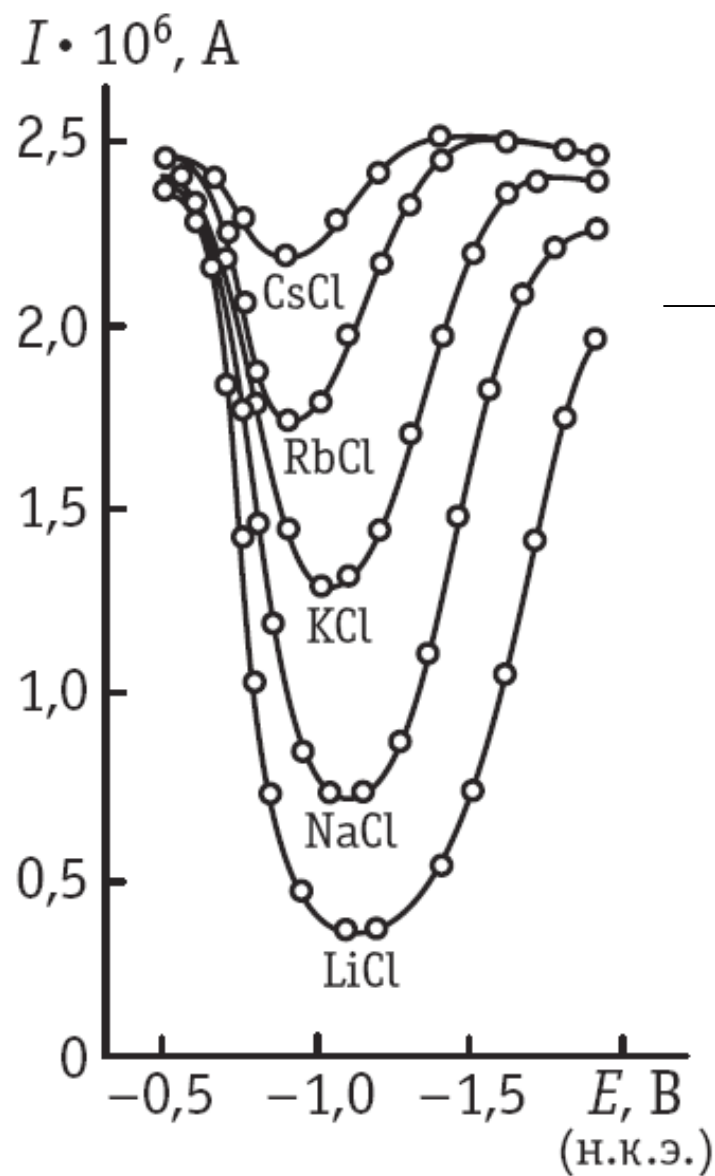


$S_2O_8^{2-}$, 0...0.0001 M $La_2(SO_4)_3$



$S_2O_8^{2-}$, 0...0.0001 M $Th(SO_4)_2$

Восстановление пероксодисульфата – исправленные тафелевские зависимости



Восстановление гексацианоферрата

Определение среднего заряда реагента по зависимости от концентрации фона

$$\left(\frac{\partial \log j}{\partial \log c}\right)_{\sigma = \text{const}} = \begin{cases} -\bar{z}/n & (\sigma < 0) \\ \bar{z}/n & (\sigma > 0) \end{cases} \quad \text{ДАН, 1962, 147, 418}$$

- только при достаточно высоких зарядах поверхности $|\sigma|$
- только при близких константах скорости для всех форм реагента!

