

6. Модельные и молекулярные расчеты работ подвода реагентов

- реагенты с неравномерным распределением заряда, зарядовые распределения из квантовохимических расчетов
- оценка работ подвода с учетом реального распределения зарядов
- ориентационные эффекты для квазисферических реагентов
- ориентационные эффекты для заведомо несферических реагентов
- распространение подхода на ионные пары
- исправленные тафелевские зависимости

Работы подвода в выражении для энергии активации

$$F(\alpha - z_{\text{ок}})\psi_1 - \alpha F\eta$$

Линейная зависимость от перенапряжения (теория замедленного разряда)

$$W_{\text{ок}} + \frac{[\lambda + (-F\eta + W_{\text{red}} - W_{\text{ок}})]^2}{4\lambda}$$

Квадратичная зависимость от перенапряжения (теория Маркуса)

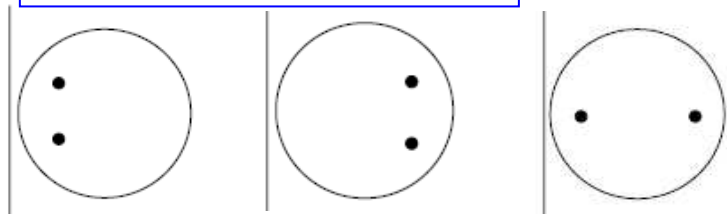
$$W_{\text{ок}} = z_{\text{ок}}F\psi_1, \quad W_{\text{red}} = (z_{\text{ок}} - 1)F\psi_1$$

(для **точечных** реагентов/продуктов в плоскости с потенциалом ψ_1)

Зависимость потенциала в диффузном слое от расстояния z , отсчитанного от внешней плоскости Гельмгольца (ОНП):

$$\psi(z) = \frac{4RT}{F} \arctan \left\{ \tanh \left(\frac{F\psi_{\text{ОНП}}}{4RT} \right) \exp \left(-\frac{z}{\kappa} \right) \right\}$$

$$W = \sum_i q_i \psi(z_i)$$



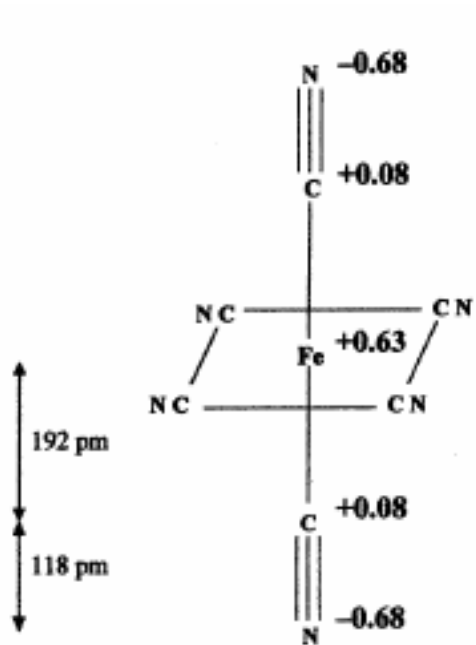
Обратная дебаевская длина:

$$\kappa = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon RT}{2CF^2}}$$

Концентрация фона + реагента



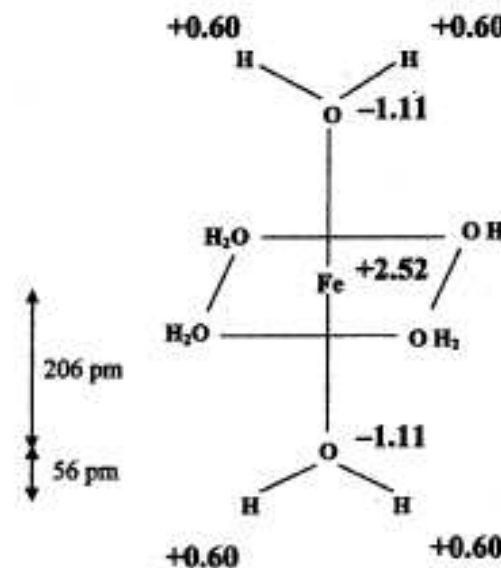
Примеры зарядовых распределений

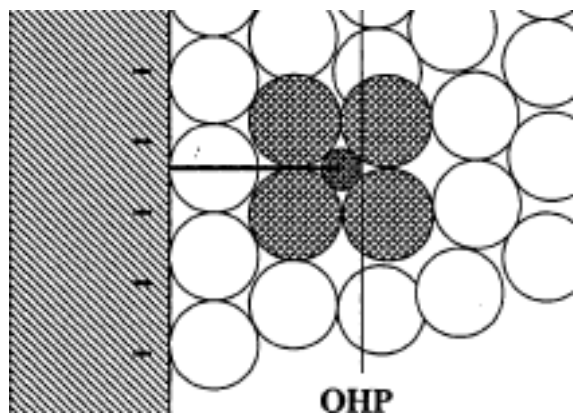


$q(\text{Fe})/e$	$q(\text{C})/e$	$q(\text{N})/e$
+0.63	+0.08	-0.70
(+0.16)	(+0.14)	(-0.84)
+1.03	+0.021	-0.69
(+1.16)	(-0.05)	(-0.81)

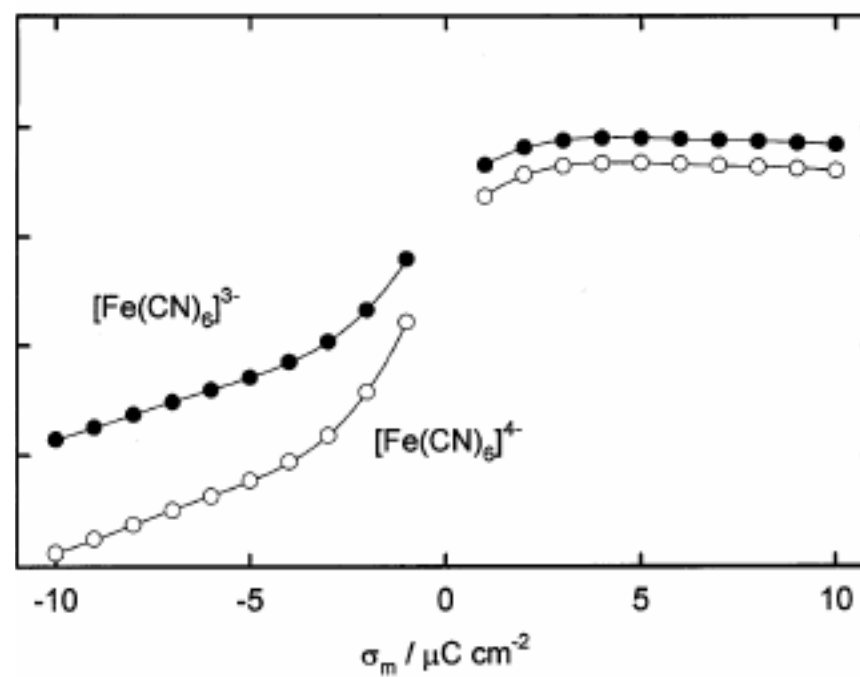
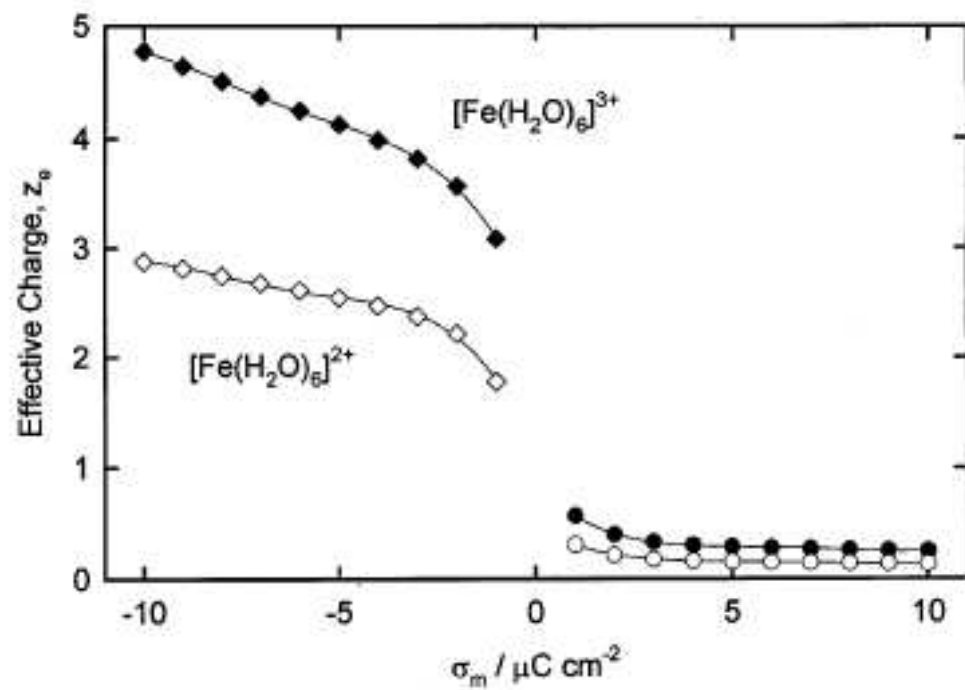
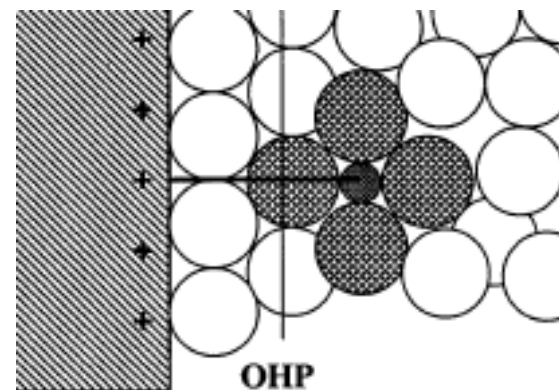


$q(\text{Fe})/e$	$q(\text{O})/e$	$q(\text{H})/e$
+2.52	-1.11	+0.60
(+1.84)	(-0.52 to -0.53)	(+0.28)
+2.71	-1.16 to -1.22	+0.61 to +0.62
(+2.34)	(-1.24 to -1.18)	(+0.57 to -0.58)

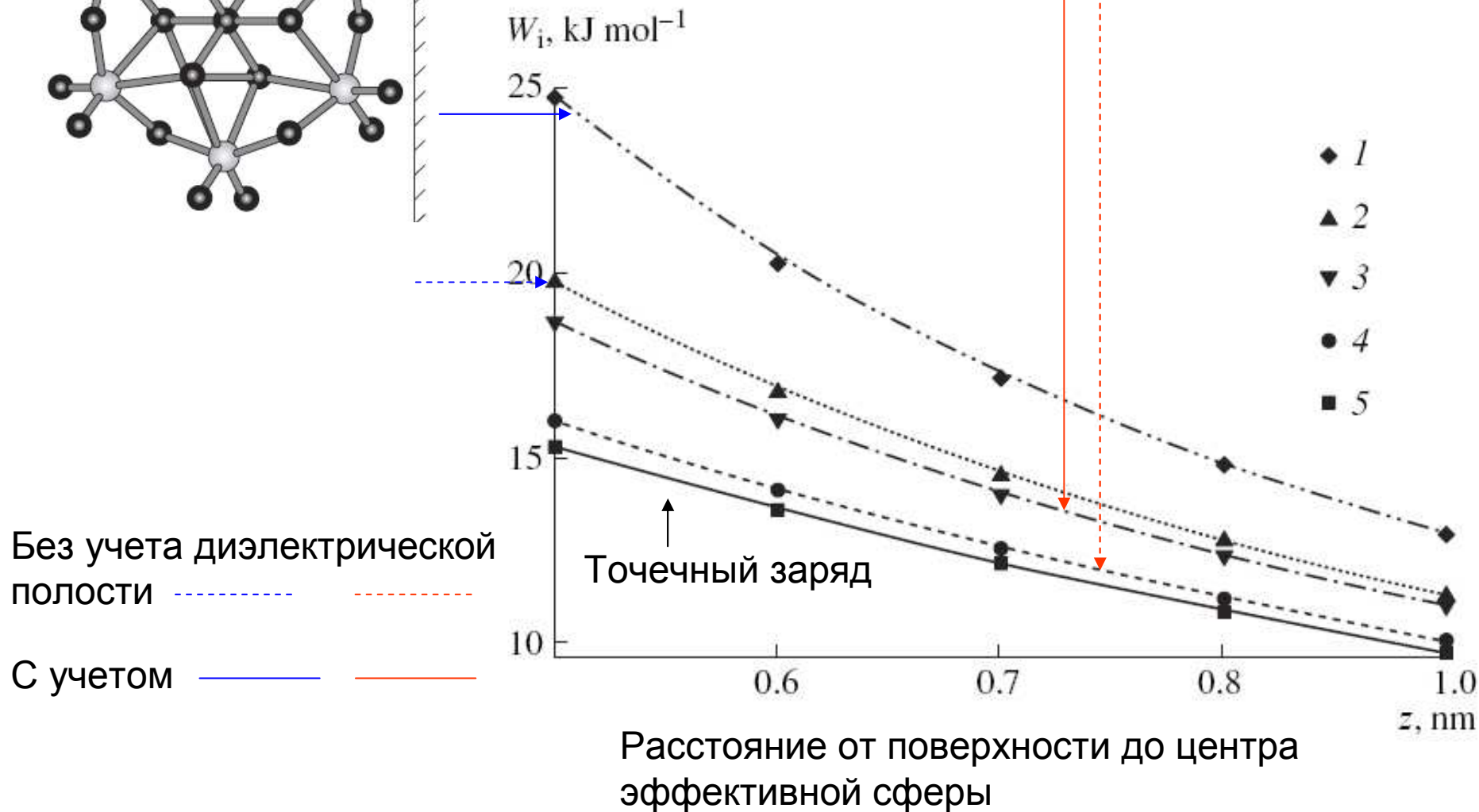
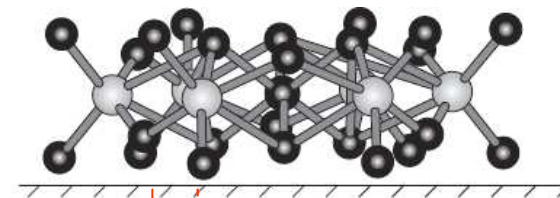
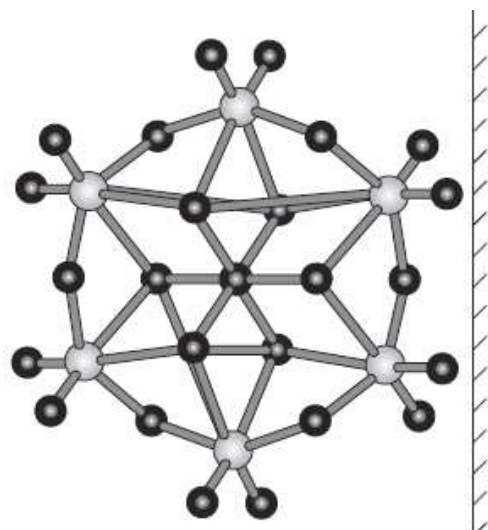




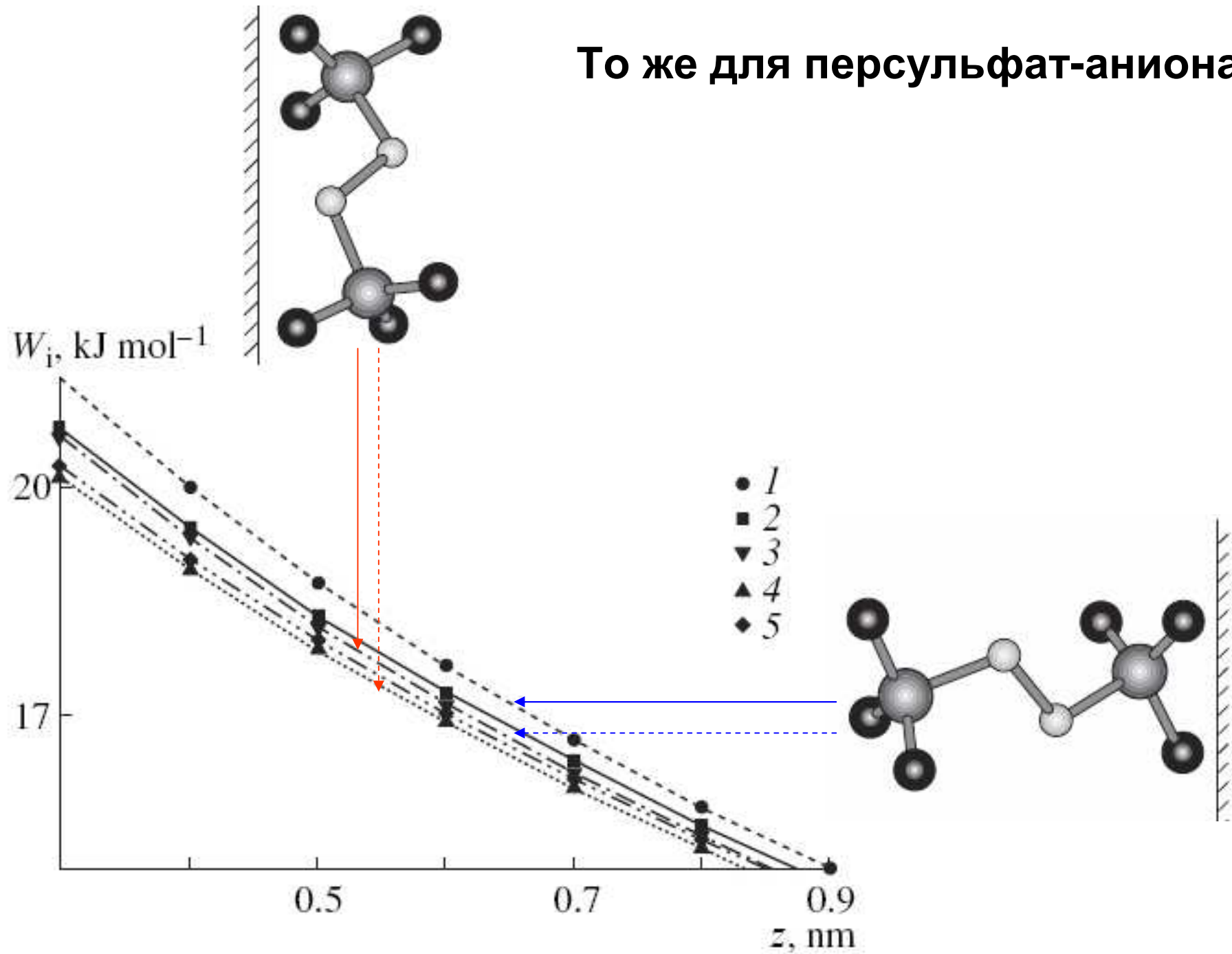
$$W = Fz_{\text{eff}}(\psi_x)_{\text{eff}}$$



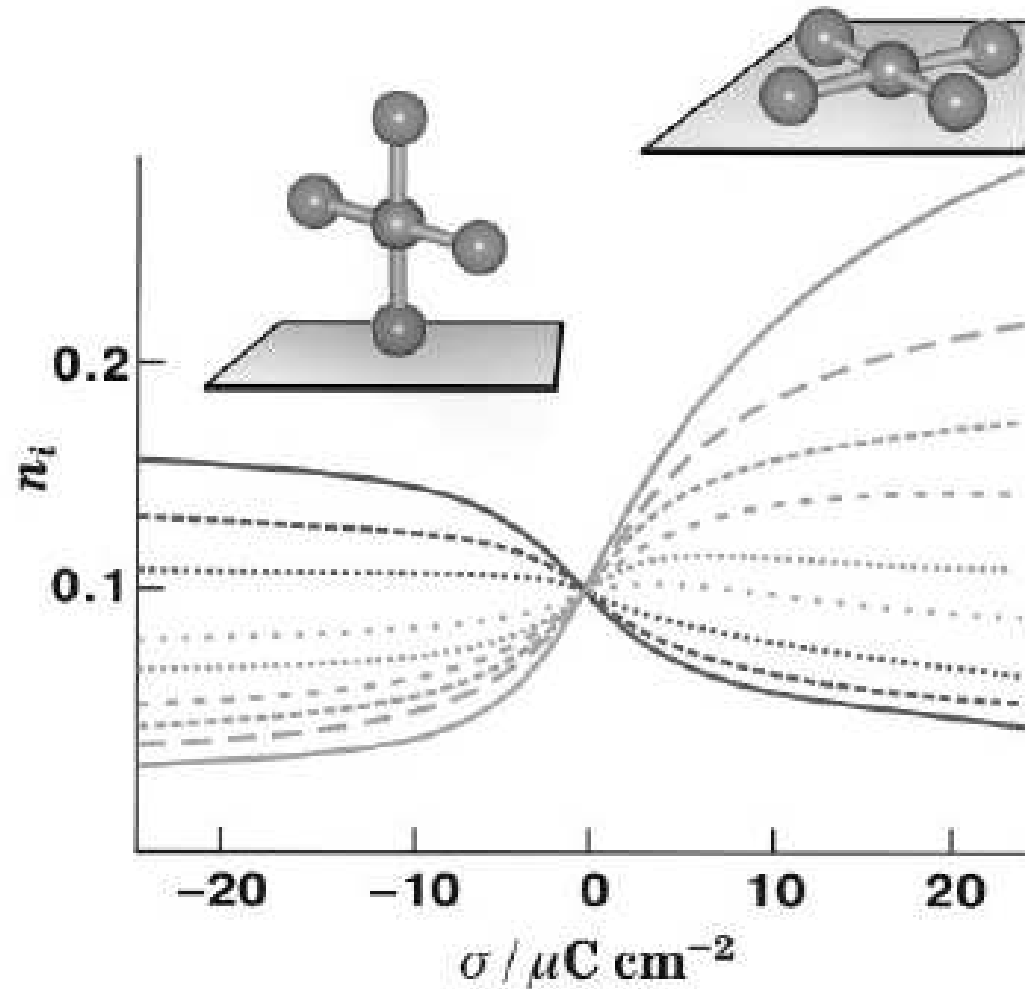
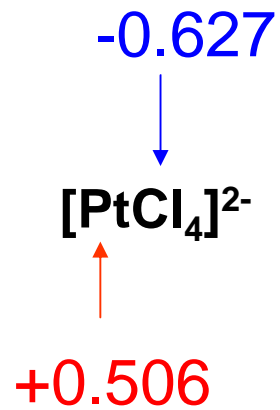
Ориентация несферических реагентов в реакционном слое



То же для персульфат-аниона



Ориентация несферических реагентов в реакционном слое



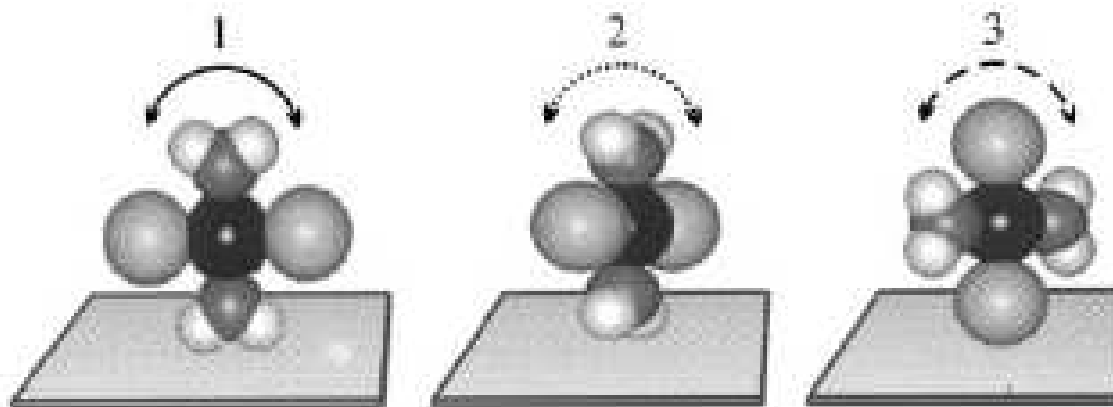
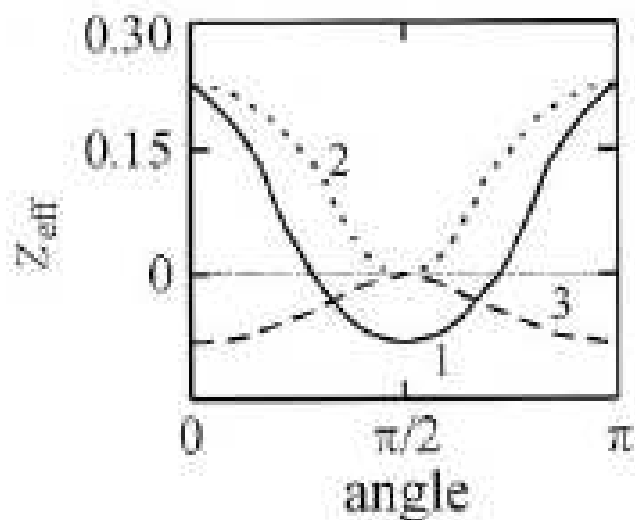
Ансамбль комплексов с разными углами относительно нормали к поверхности: $n_i = \exp(-W_i/kT)$

Ориентация нейтрального реагента – смена знака работы подвода

	$[\text{PtCl}_3\text{H}_2\text{O}]^-$	<i>trans</i> $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	<i>cis</i> $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{PtCl}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
$q(\text{Pt})$	0.574	0.772	0.667	0.875
$q(\text{Cl}_1)$	-0.601	-0.573	-0.469	-0.383
$q(\text{Cl}_2)$	-0.484			
$q(\text{O}_1)$		-0.918	-0.942	-0.971
$q(\text{O}_2)$	-0.937			-0.931
$q(\text{H}_1)$		0.552	0.552	0.546
			0.526	
$q(\text{H}_2)$	0.524			0.572
				0.552

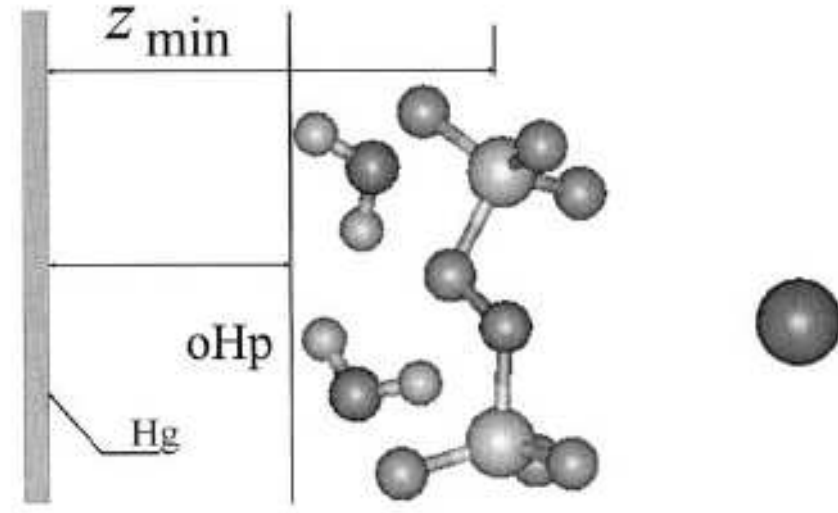
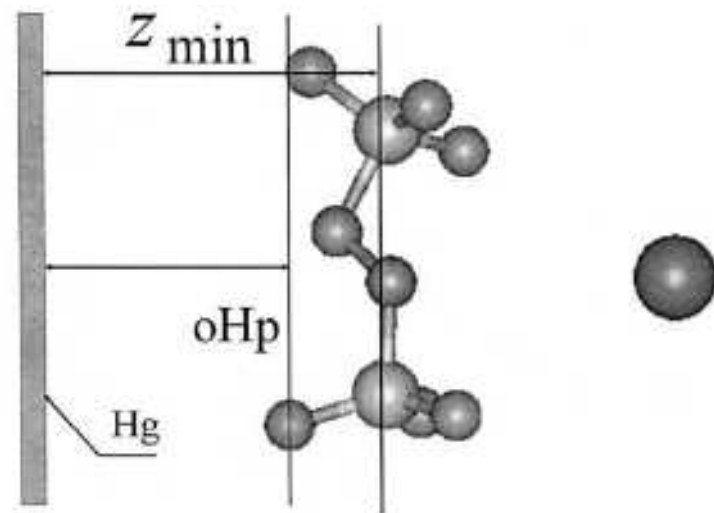
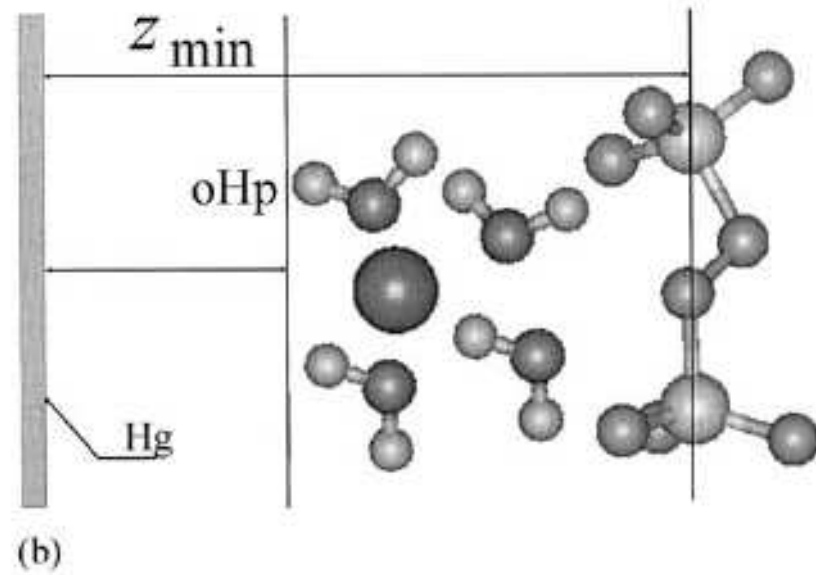
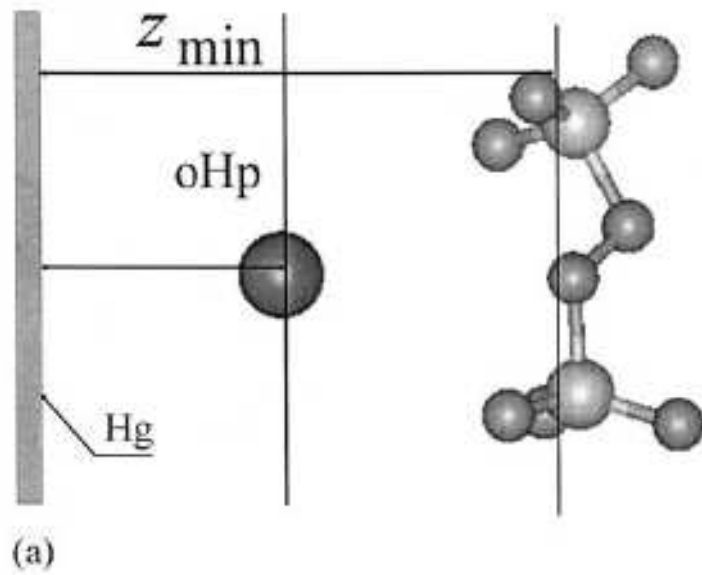
$$F(\alpha - z_{\text{ox}})\psi_1 - \alpha F\eta \leftarrow$$

При восстановлении нейтрального реагента – «анионное поведение».



С учетом реального зарядового распределения возможно как «анионное», так и «катионное».

Распространение подхода на ионные пары



Исправленные тафелевские зависимости

$$i = \chi \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \xrightarrow[\alpha \text{ из наклона}]{\text{линейность}} \left(\ln i + \frac{z_0 F}{RT} \psi_1\right) \text{ versus } (\eta - \psi_1)$$

$$\Delta G^\ddagger = \alpha F(\eta - \psi_1) + z_0 F \psi_1$$

$$\Delta G^\ddagger = w_0 + \frac{(\lambda_R + \Delta G)^2}{4\lambda_R}$$

$$\Delta G = F\eta + w_R - w_0$$

$$w_0 = Fz_0\psi_1; w_R = F(z_0 - 1)\psi_1; w_R - w_0 = F\psi_1$$

$$\sqrt{2.3RT(\log(\chi) - \log(i)) - Fz_0\psi_1} = \frac{F(\eta - \psi_1)}{2\sqrt{\lambda_R}} + \frac{\sqrt{\lambda_R}}{2}$$

$$\sqrt{2.3RT(\log(\chi) - \log(i)) - Fz_0\psi_1} \text{ versus } (\eta - \psi_1) \quad \text{Критерий по } \lambda \text{ из наклона и отсечки!}$$

Исправленная «маркусовская» зависимость

Пример



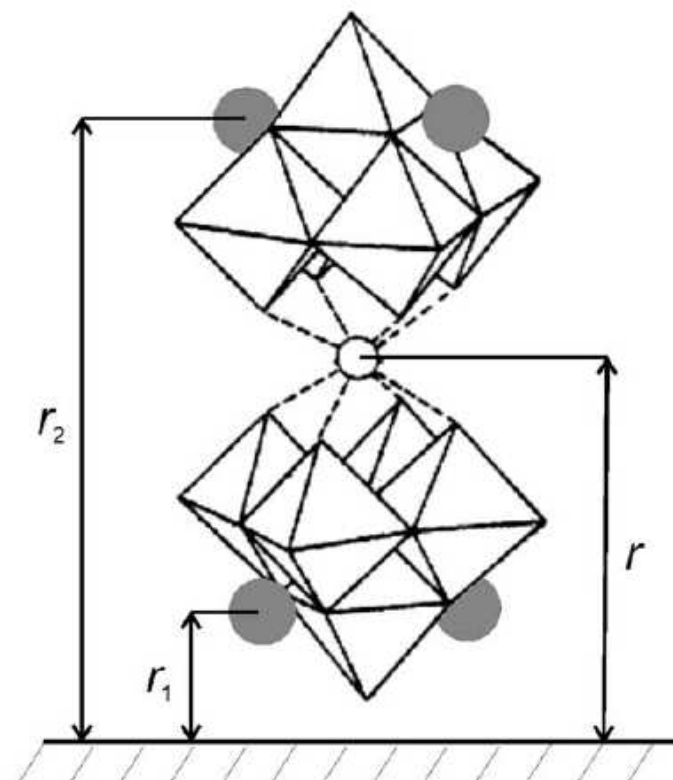
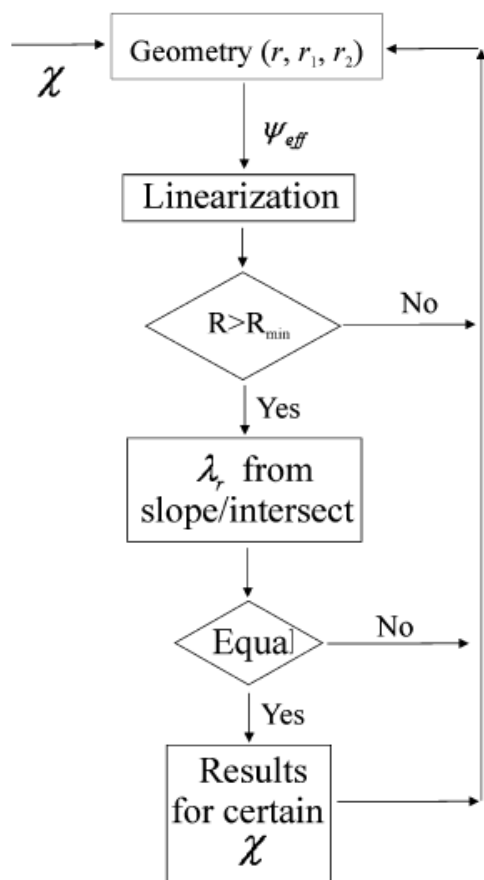
Oxidized form, $z = -6$

Reduced form, $z = -7$

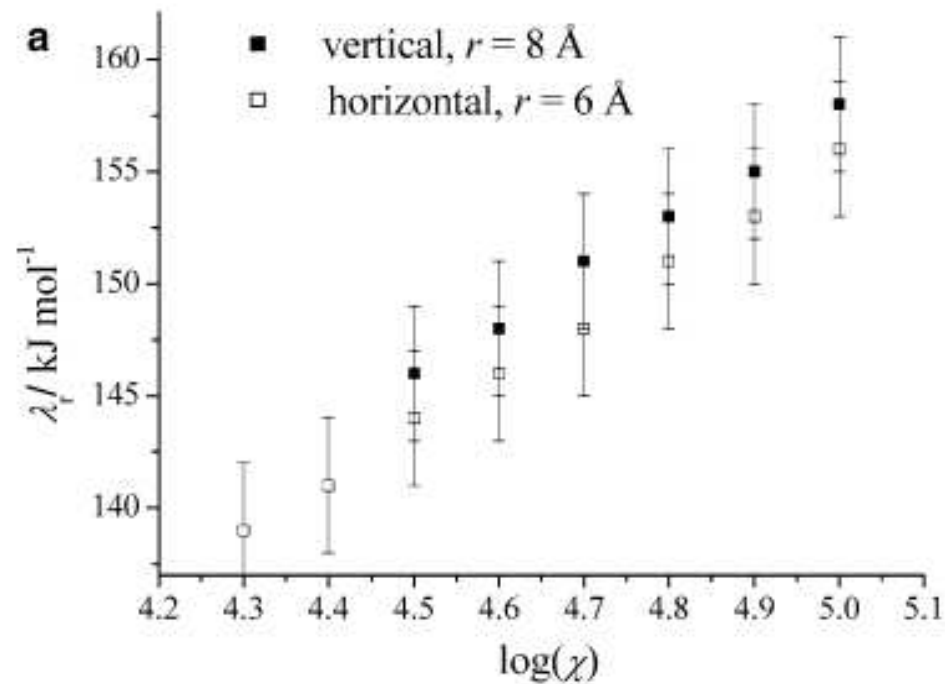
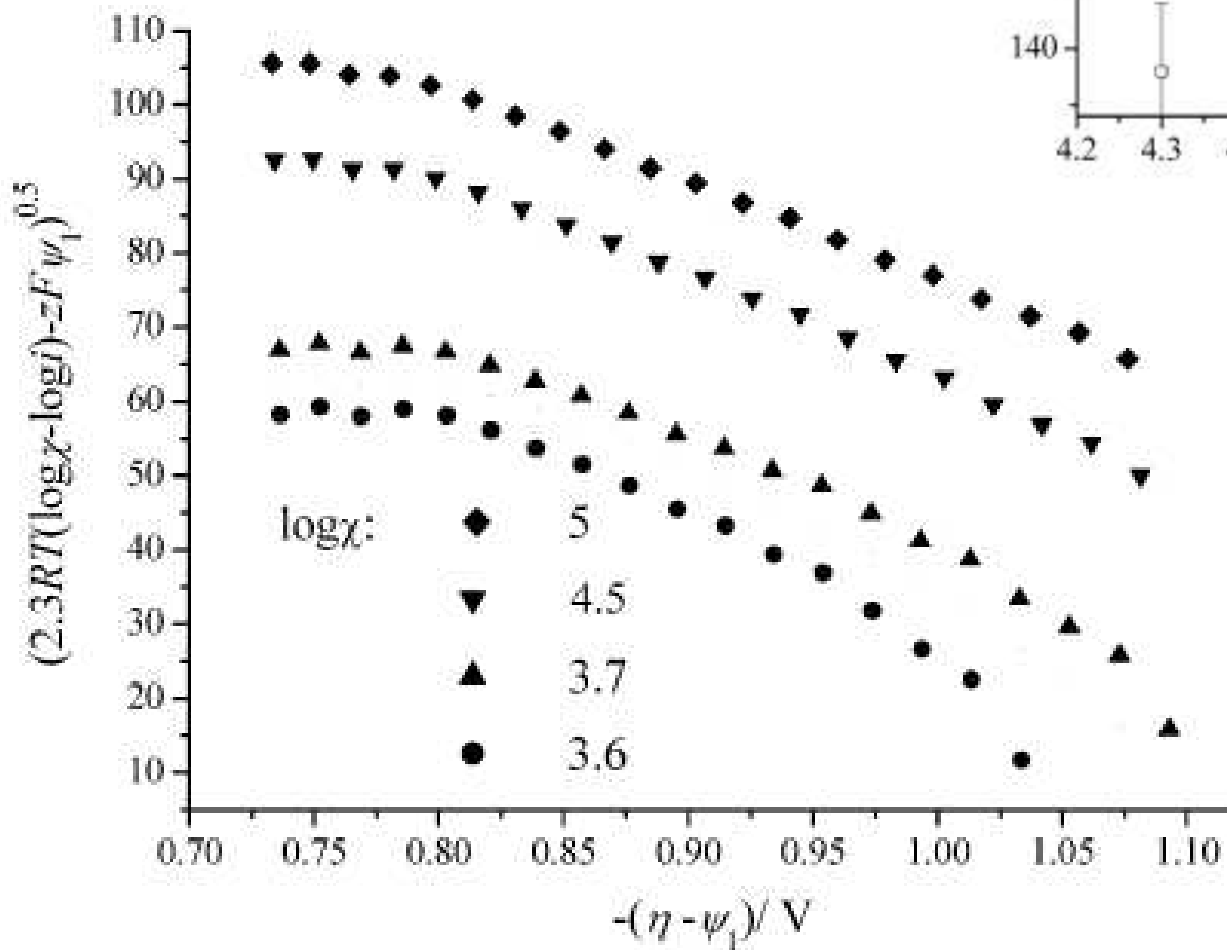
Ce^a
 W^b
 O^c from the first coordination sphere of Ce
 O^c from ligands, edge
 O^c from ligands, bridge
 O^c from ligands, center
 H^d

4.15
 2.69–2.90
 –1.11 (protonated)
 –(1.20–1.24)
 –(0.82–0.99)
 –(1.00–1.14)
 –(1.70–1.71)
 0.52

3.56
 2.76–2.91
 –1.11 (protonated)
 –(1.13–1.14)
 –(0.91–1.11)
 –(1.06–1.22)
 –(1.63–1.76)
 0.51



На выходе – сочетания параметров,
 которые удовлетворяют критериям
 - линейности
 - соответствия наклона и отсечки



+ «диагностика» безакти-
 вационного разряда

