

## 7. Перенос электрона на границе жидкость/жидкость

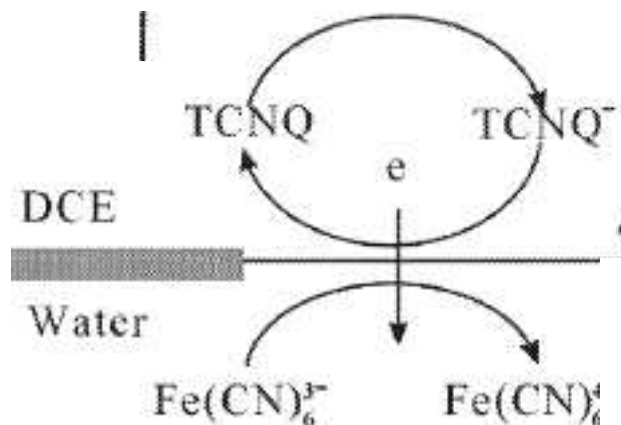
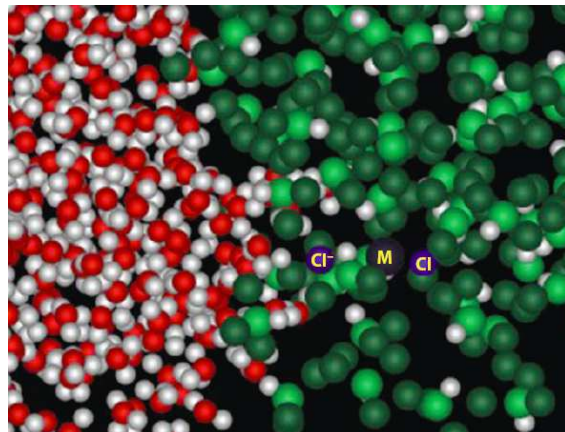
- строение ITIES (interface between two immiscible electrolyte solutions)
- измерения в четырехэлектродных ячейках
- взаимоотношения между ионным и электронным переносом
- зондирование с использованием ультрамикроэлектродов
- модельные описания констант скорости
- металлический медиатор на ITIES

## ВОДА

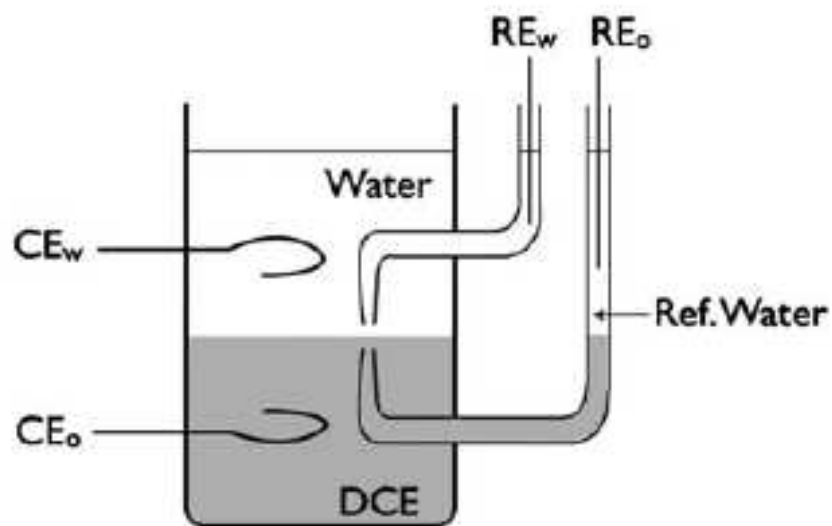
Типичные ионы, существующие в обеих жидкостях: ТАА, перхлорат

## OIL («масло»)

THF  
DCE  
NB  
CCl<sub>4</sub>  
....  
RTIL



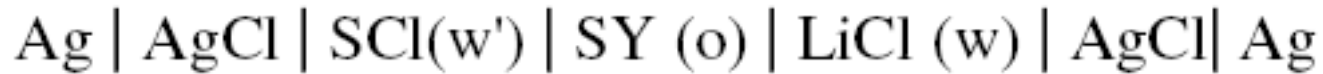
$$\Delta G^\circ = -nF(\Delta E^\circ + \Delta_w^\circ \phi)$$



$$\begin{aligned} \Delta_w^\circ \phi_i &= \Delta_w^\circ \phi_i^0 + \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln \left(\frac{a_{i,w}}{a_{i,o}}\right) \\ &= \Delta_w^\circ \phi_i^{0'} + \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln \left(\frac{C_{i,w}}{C_{i,o}}\right) \end{aligned}$$

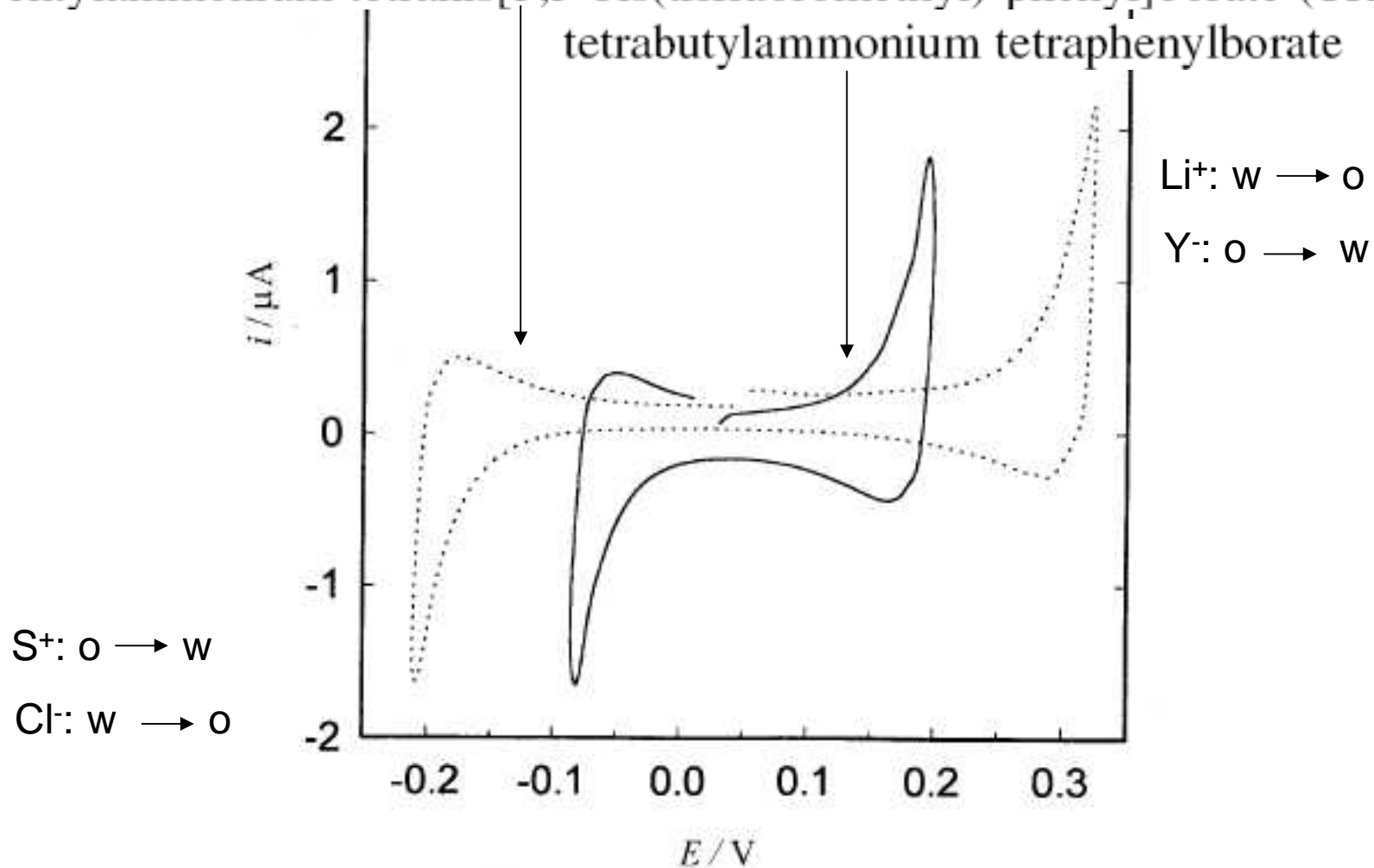
XRD границы: см Faraday Discuss. **2005**, 129, 23

# «Окно» потенциала в поляризуемых ITILS



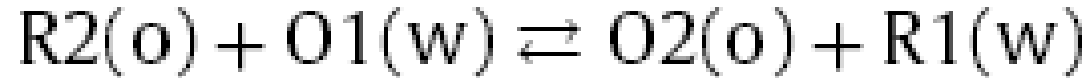
tetrapentylammonium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl]borate (TPATFPB)

tetrabutylammonium tetraphenylborate



$$\Delta_{\text{O}}^{\text{w}} \phi_i^{\text{O}} / \text{V}$$

	NB	<i>o</i> -NPOE	1,2-DCE
H <sup>+</sup>	0.337		0.549 <sup>j</sup>
Li <sup>+</sup>	0.396	0.376 <sup>c</sup>	0.591 <sup>j</sup>
Na <sup>+</sup>	0.354	0.311 <sup>c</sup>	0.591 <sup>j</sup>
K <sup>+</sup>	0.243	0.222 <sup>c</sup>	0.518 <sup>j</sup>
Rb <sup>+</sup>	0.201	0.198 <sup>c</sup>	0.435 <sup>c</sup>
Cs <sup>+</sup>	0.160	0.128 <sup>c</sup>	0.363 <sup>c</sup>
Me <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.035	0.030 <sup>d</sup>	0.160 <sup>d</sup>
Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	-0.059	-0.066 <sup>d</sup>	0.019 <sup>d</sup>
Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	-0.170	-0.090	-0.091
Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	-0.248	-0.241	-0.182
Pe <sub>4</sub> N <sup>+</sup>		-0.324	-0.360
Hex <sub>4</sub> N <sup>+</sup>		-0.494	-0.494
Ph <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	-0.387		-0.338
Ph <sub>4</sub> As <sup>+</sup>	-0.373	-0.314	-0.338
F <sup>-</sup>			-0.598
Cl <sup>-</sup>	-0.308	-0.454	-0.555
Br <sup>-</sup>	-0.373		-0.407
I <sup>-</sup>	-0.195	-0.196 <sup>f</sup>	-0.446 <sup>k</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		-0.253 <sup>e</sup>	-0.342 <sup>k</sup>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0.083	-0.090 <sup>e</sup>	-0.170 <sup>d</sup>
SCN <sup>-</sup>		-0.166 <sup>f</sup>	-0.261
Picrate <sup>-</sup>	0.048	0.035	-0.176
Ph <sub>4</sub> B <sup>-</sup>	0.373	0.314	0.338
			-0.057 <sup>d</sup>



$$I_{el} = FA(k_f c_{O1}^w c_{R2}^o - k_b c_{R1}^w c_{O2}^o)$$

↑  
Прямая  
реакция

↑  
Обратная  
реакция

**Перенос электрона**

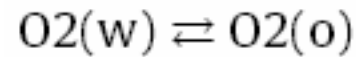
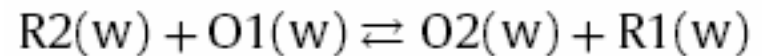
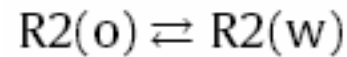
$$k_f = k_0 \exp \left[ \frac{(1 - \alpha)F(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_{el}^0)}{RT} \right]$$

$$k_b = k_0 \exp \left[ \frac{-\alpha F(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_{el}^0)}{RT} \right]$$

Феноменологическое описание  
по аналогии с уравнением  
Батлера-Фольмера

или

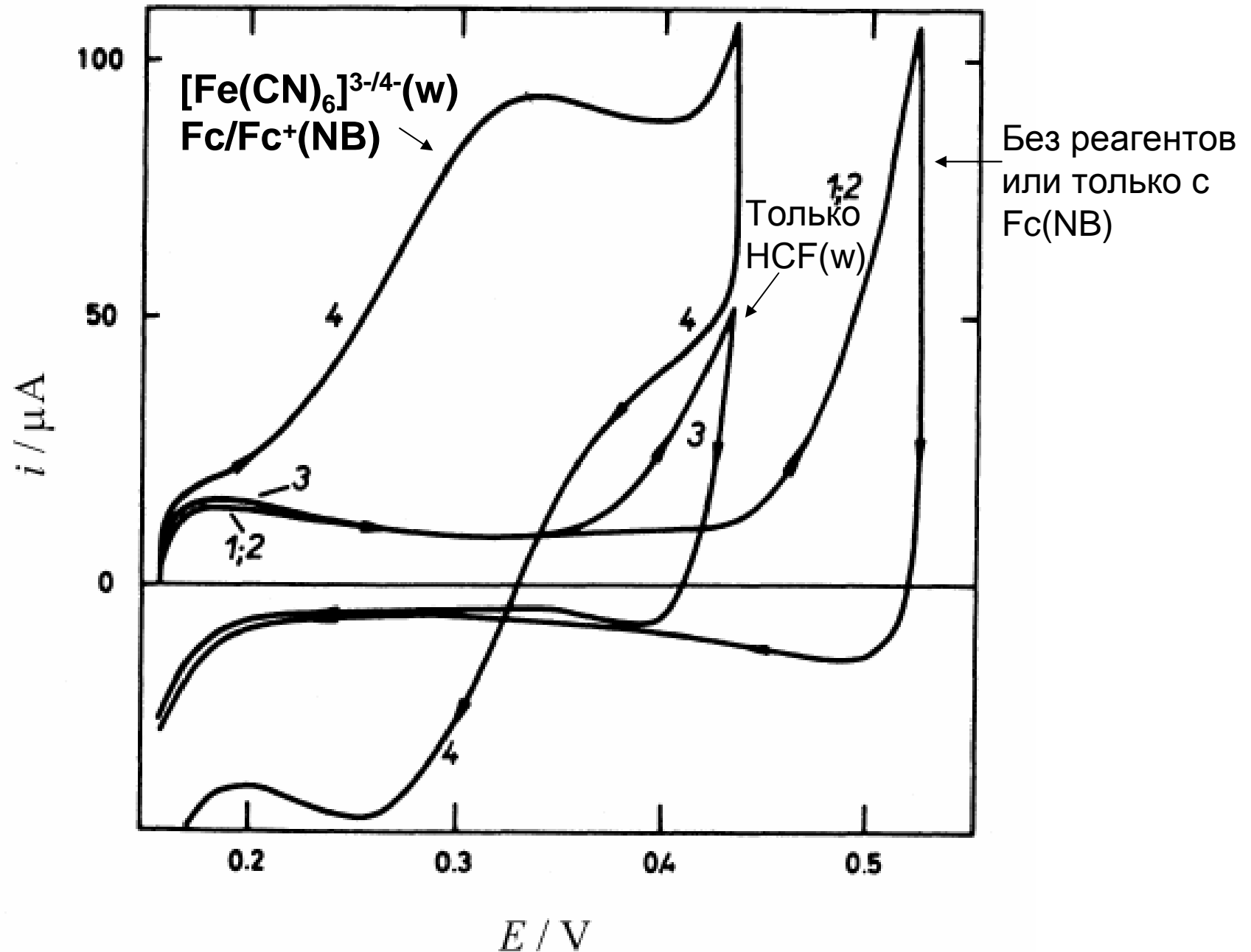
**перенос иона?**



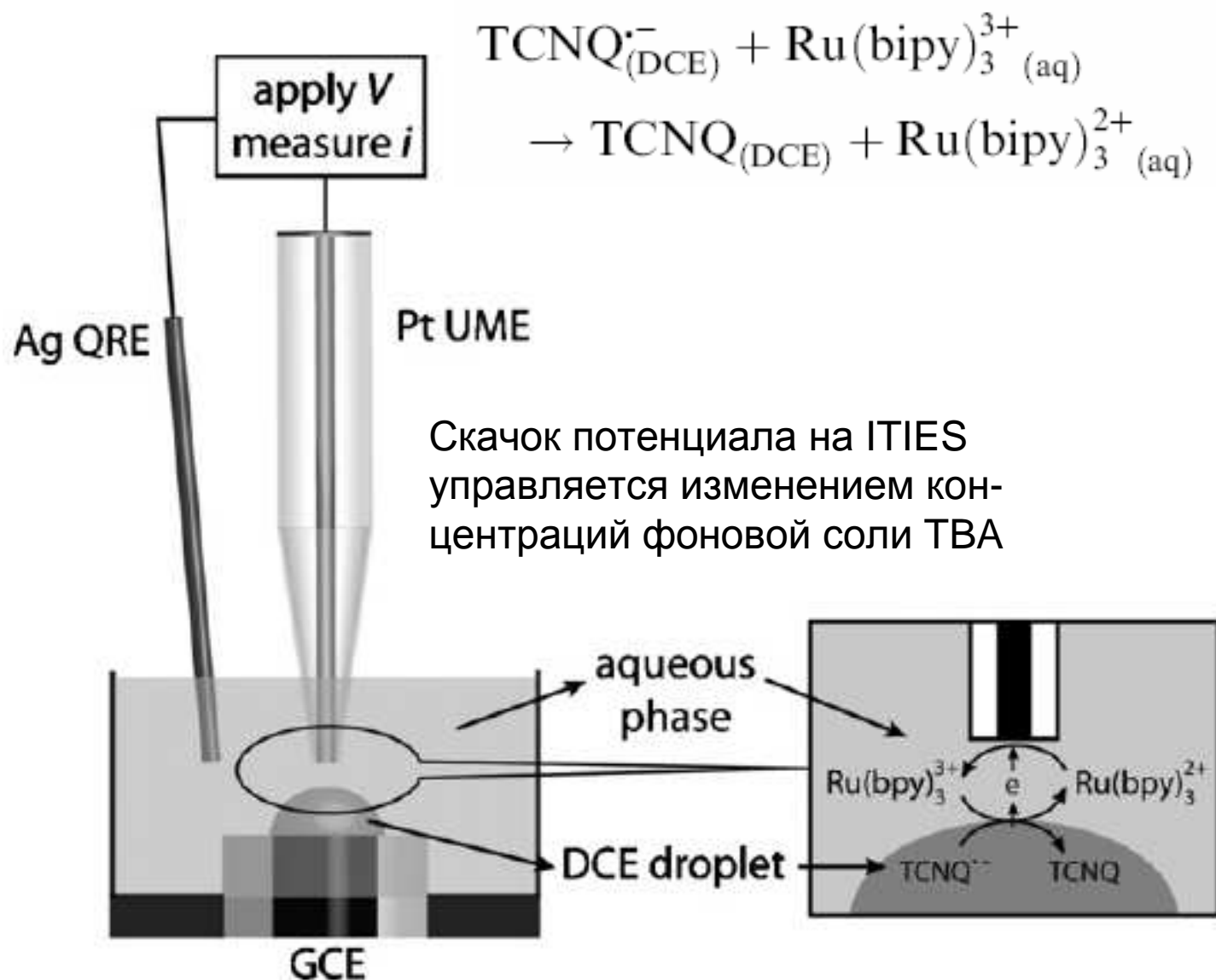
$$k_f = k_0 \exp \left[ \frac{z_i \alpha F(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_i^0)}{RT} \right]$$

$$k_b = k_0 \exp \left[ \frac{-z_i F(1 - \alpha)(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_i^0)}{RT} \right]$$

# Вольтамперометрия на ITIES – определение констант скорости для медленных реакций

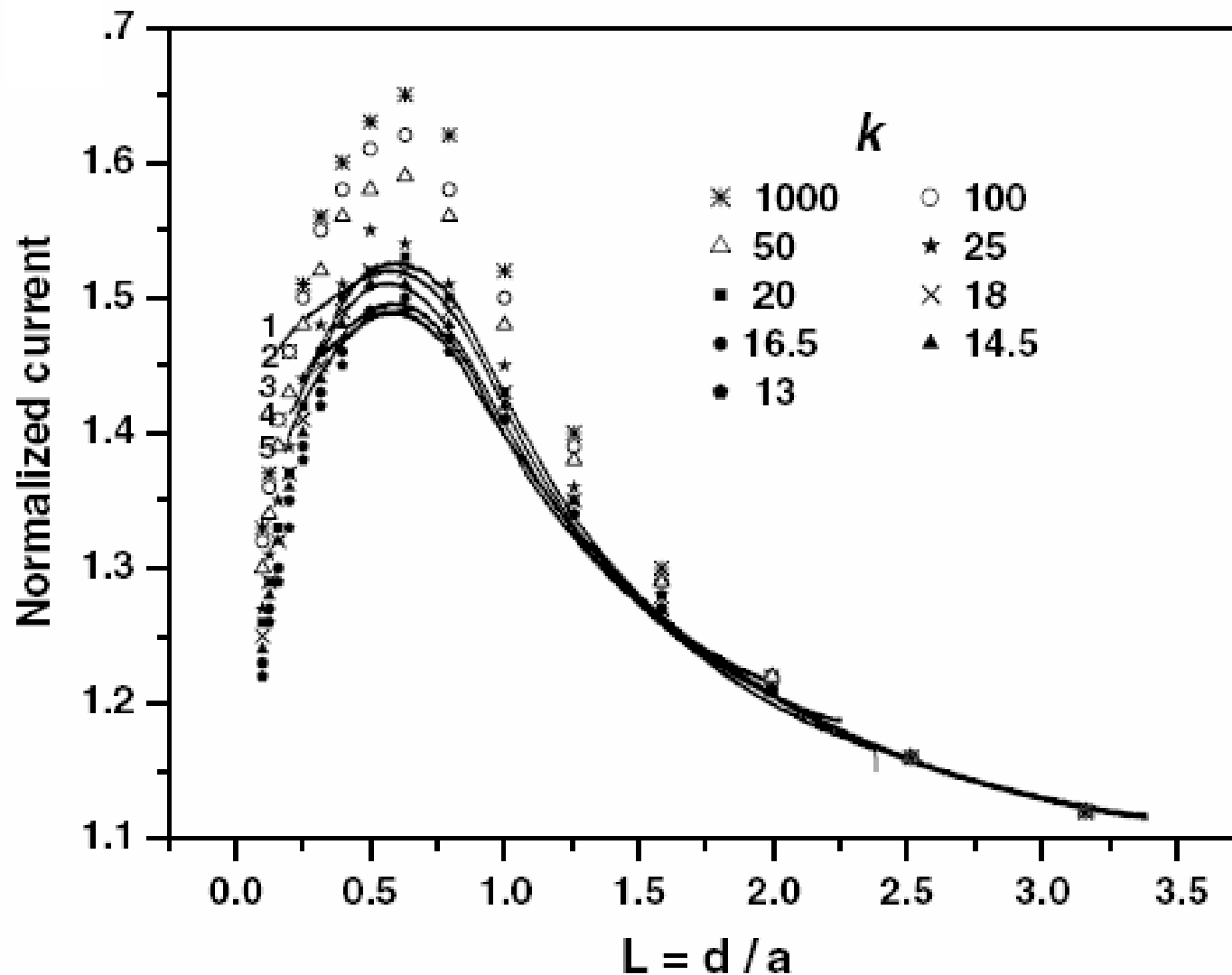


## Зондирование редокс-переходов при помощи ультрамикророзэлектрода (UME)



## Кривые отвода (L – расстояние от зондового электрода до ITIES)

Точки – расчет для разных констант скорости реакции на ITIES



Для  
сравнительно  
быстрых  
реакций

Конфигурация  
и теория  
SECM –  
- сканирующего  
электрохимического  
микроскопа



$$\Delta G^\ddagger = w^r + \frac{\lambda}{4} \left( 1 + \frac{\Delta G^{0'} + w^p - w^r}{\lambda} \right)^2$$

$$k'_{12} = 2\pi N_A (a_1 + a_2) (\Delta R)^3 k v \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad \text{Резкая граница}$$

↑  
расстояние      толщина «прослойки»

$$k''_{12} = 4\pi N_A (a_1 + a_2)^2 \Delta R k v L \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad \text{Послойка}$$

Experimental ET rate constants  $k_{12}$  and theoretical values calculated based on the sharp boundary model ( $k'_{12}$ ) and thick layer model ( $k''_{12}$ ) at different driving forces ( $\chi$ ) for ET from TCNQ $\cdot^-$  in DCE to aqueous Ru(bipy) $_3^{3+}$

$$\chi = \Delta G^\circ = -nF(\Delta E^\circ + \Delta_w^\circ \phi)$$

$\chi$ (V)	$k_{12}(\text{exp})$ (cm s $^{-1}$ M $^{-1}$ )	$k'_{12}$ (cm s $^{-1}$ M $^{-1}$ )	$k''_{12}$ (cm s $^{-1}$ M $^{-1}$ )
0.76	80 ± 5	142	3.6 × 10 $^4$
0.74	72 ± 5	130	3.5 × 10 $^4$
0.72	66 ± 5	118	3.2 × 10 $^4$
0.71	58 ± 4	113	3.1 × 10 $^4$
0.70	52 ± 4	108	2.9 × 10 $^4$

# Процесс в инвертированной маркусовской области

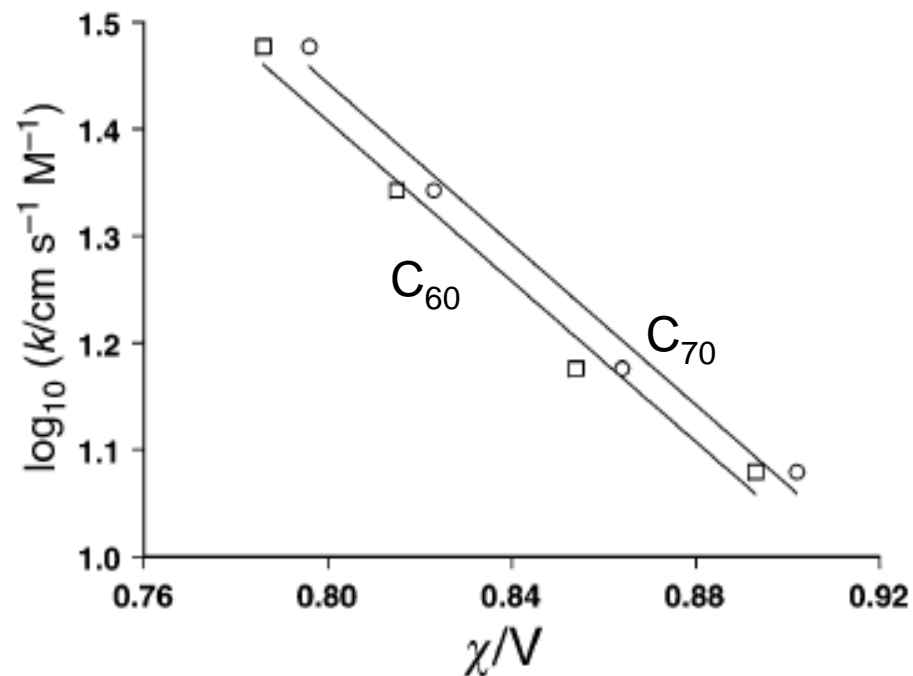
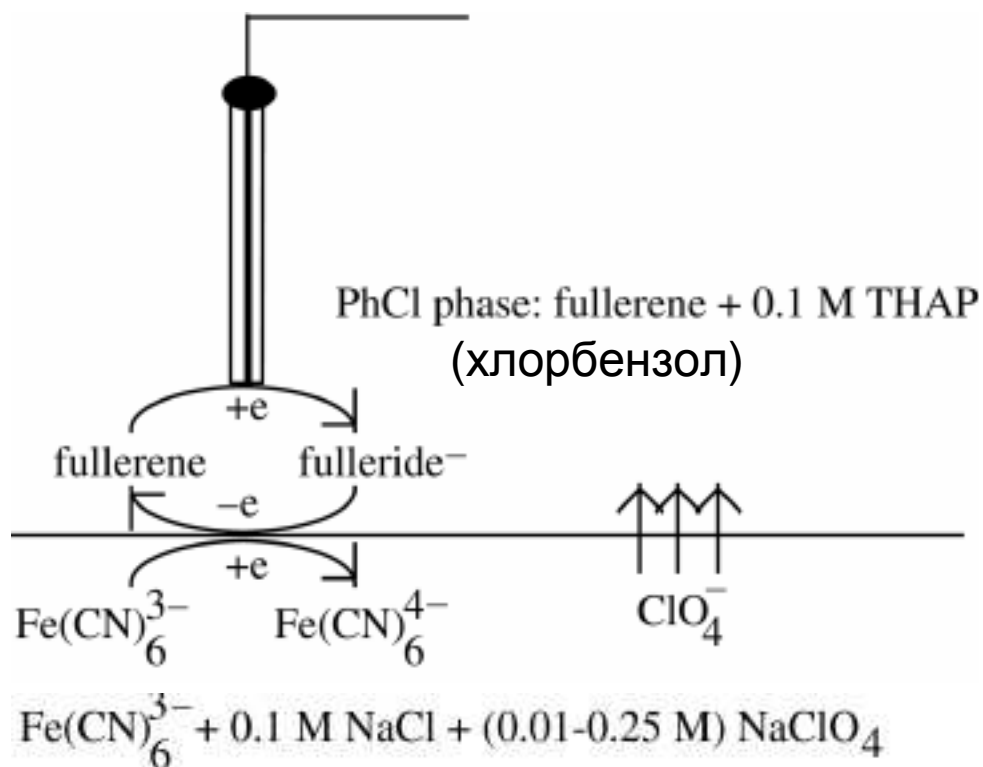
Радиусы реагентов  $\sim 0.45$  и  $\sim 0.64$  нм

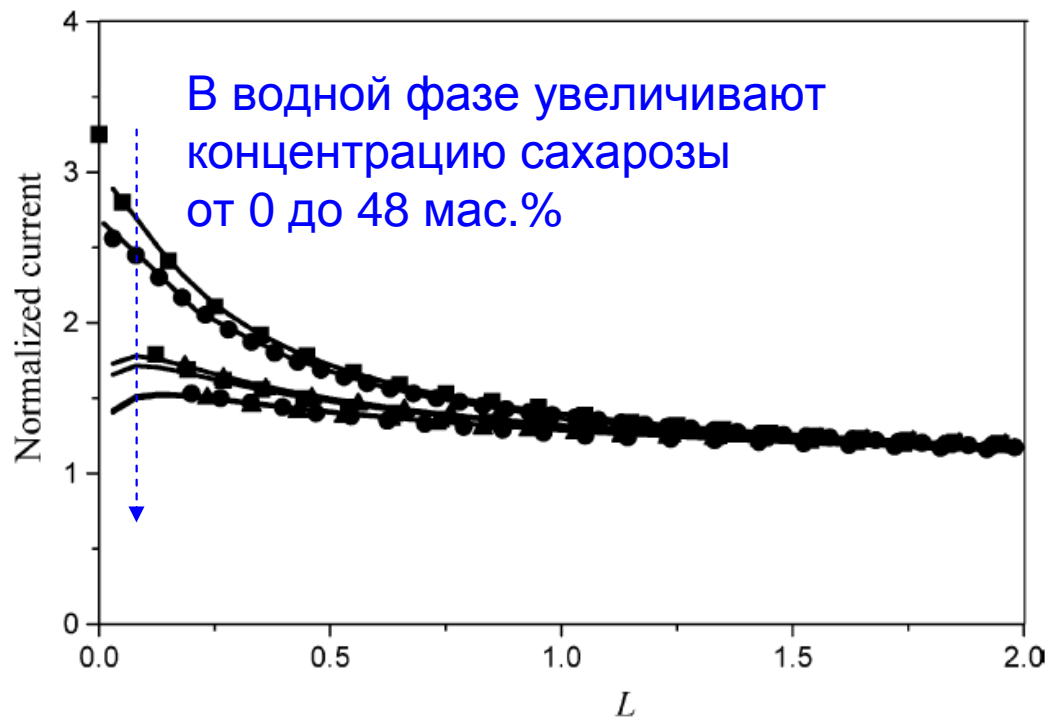
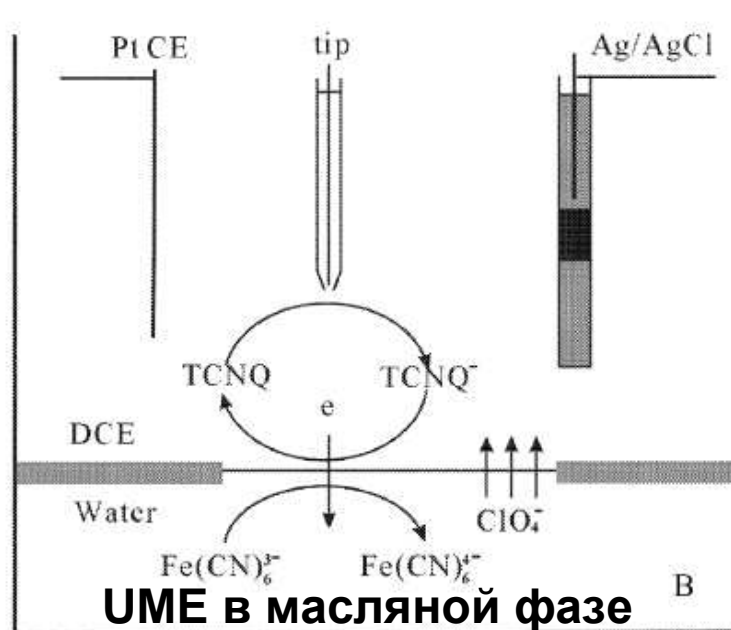
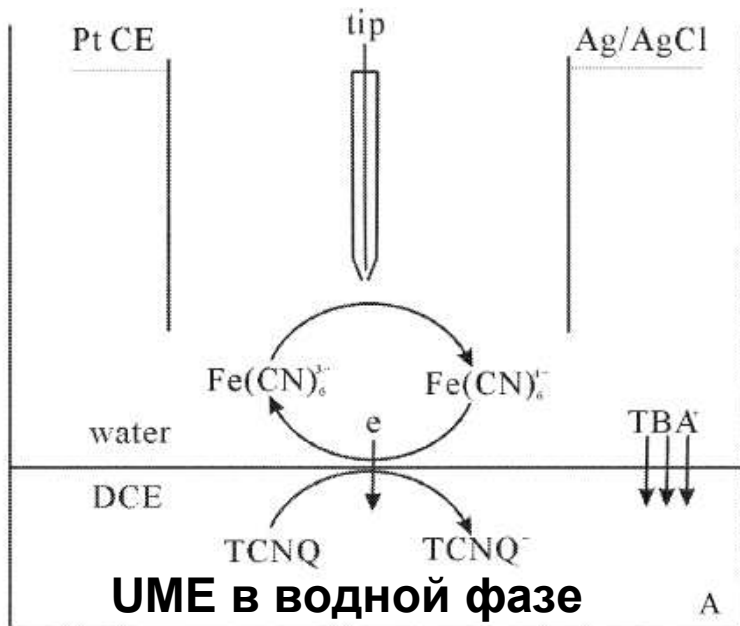


Энергия реорганизации растворителя  $\sim 0.78$  эВ



Переход в инвертируемую область  $\sim 0.8$  В





Sucrose (wt.%)	$k_{12}$ (cm/s)
0	0.0242
10	0.0170
20	0.0104
30	0.0072
40	0.0032
48	0.0021

