

Кинетика электродных процессов в условиях медленной стадии переноса электрона. 3.

Принцип построения исправленных тафелевских зависимостей

Неоднозначность определения параметров k и α

«Катионный катализ»

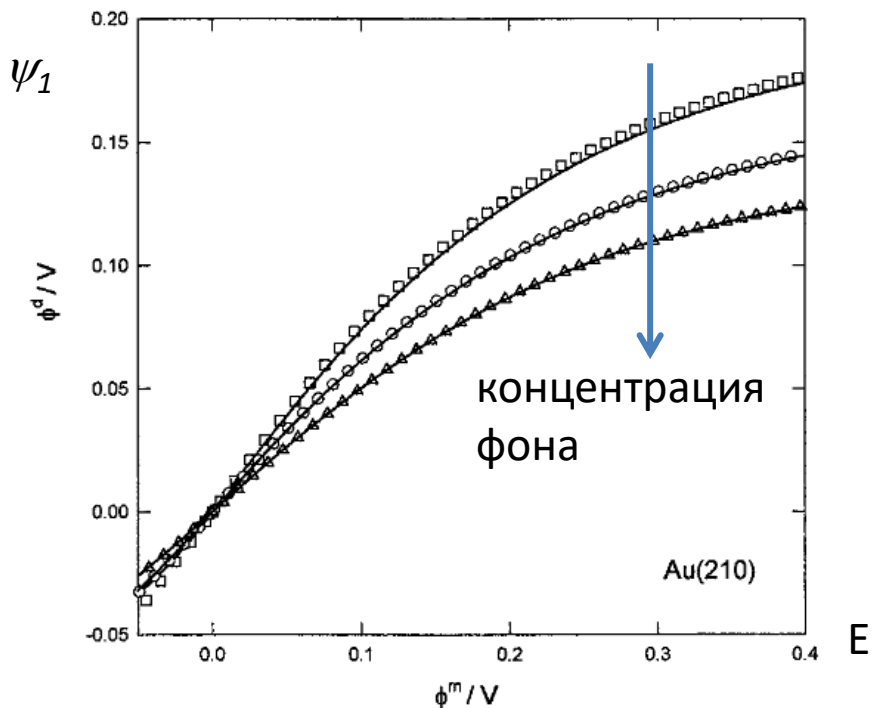
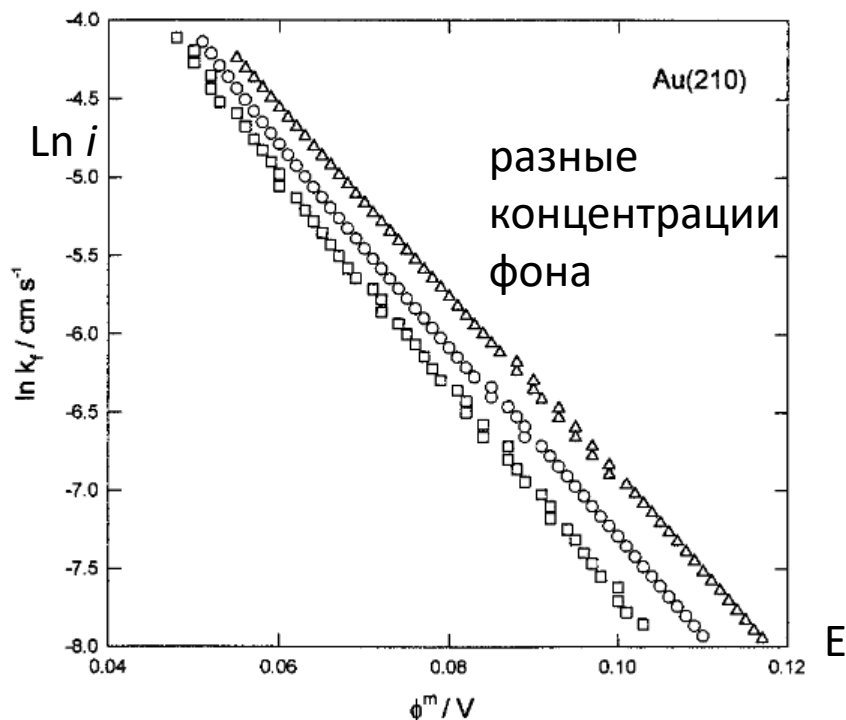
$$i = nFkc_o \exp\left(\frac{(\alpha - z_o)F\psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha FE}{RT}\right)$$

Исправленная Тафелевская зависимость

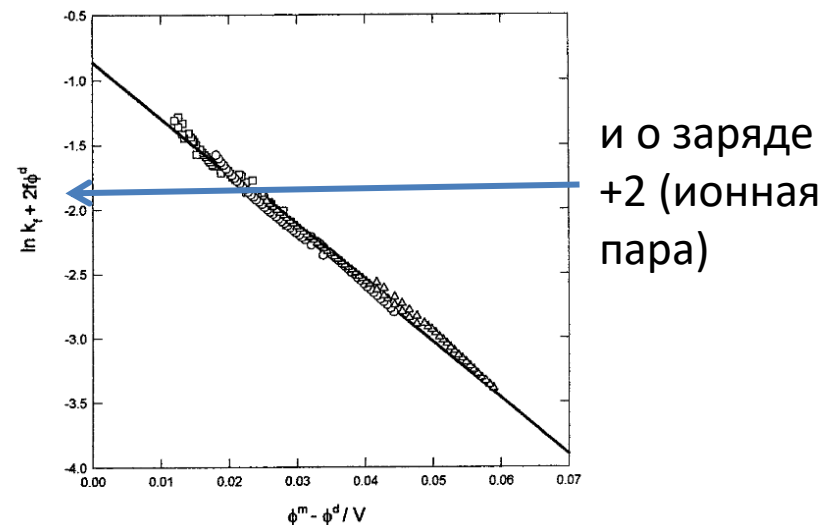
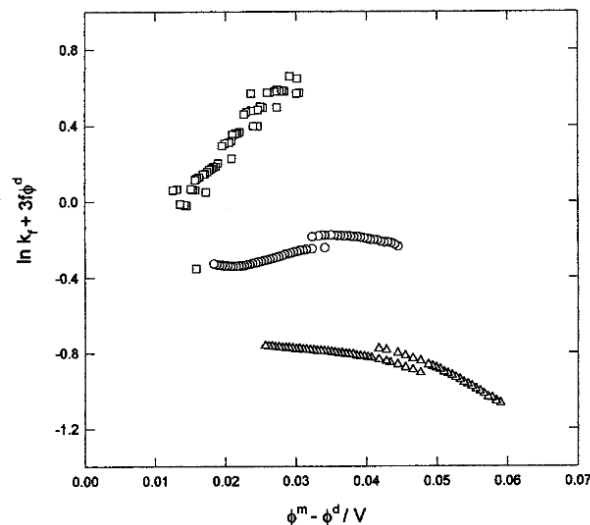
$$\ln i + \frac{z_o F \psi_1}{RT} = \text{const} - \frac{\alpha F}{RT} (E - \psi_1)$$

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

0.5 mM $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4) + [0.093; 0.0372; 0.0093] \text{ M HClO}_4$

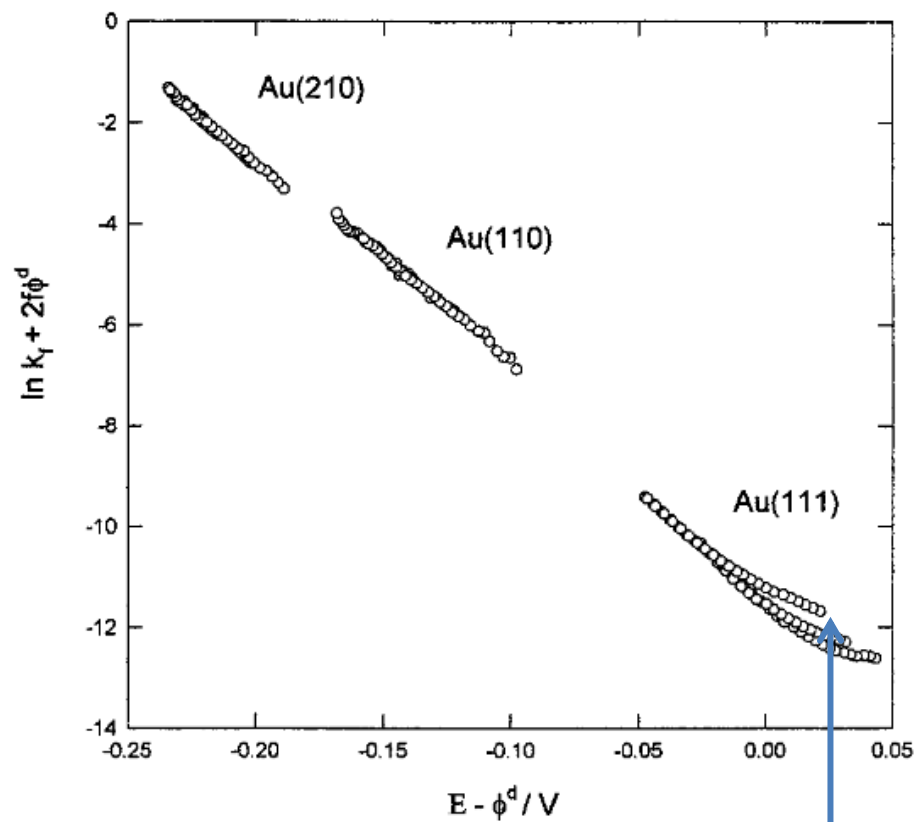
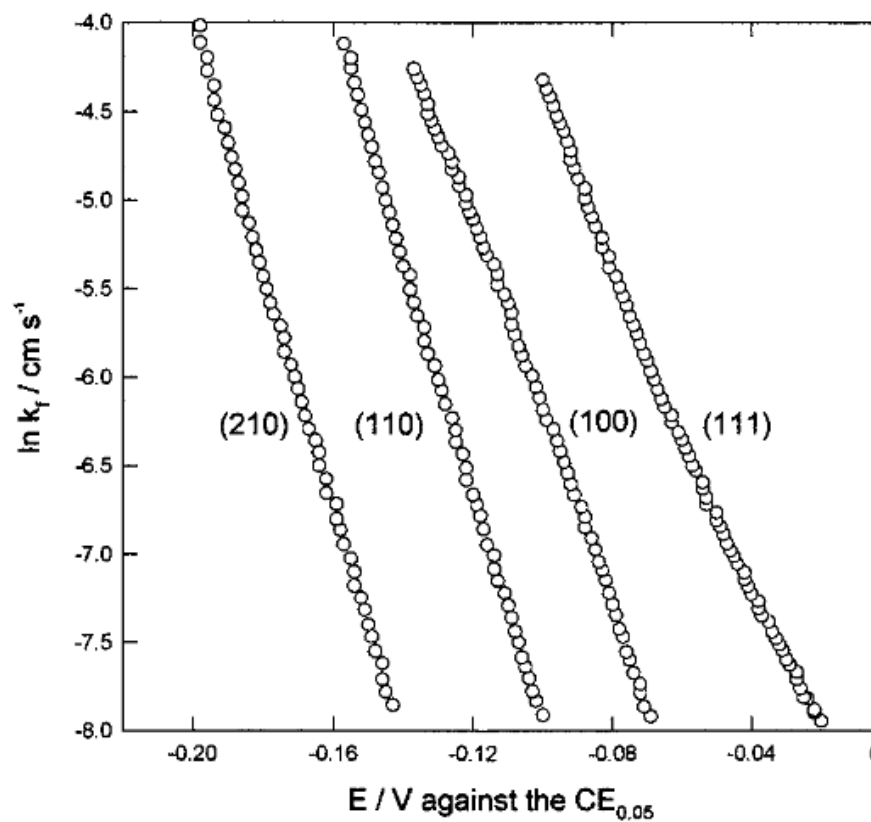


Исправлено
в предположении
о заряде реагента
+3



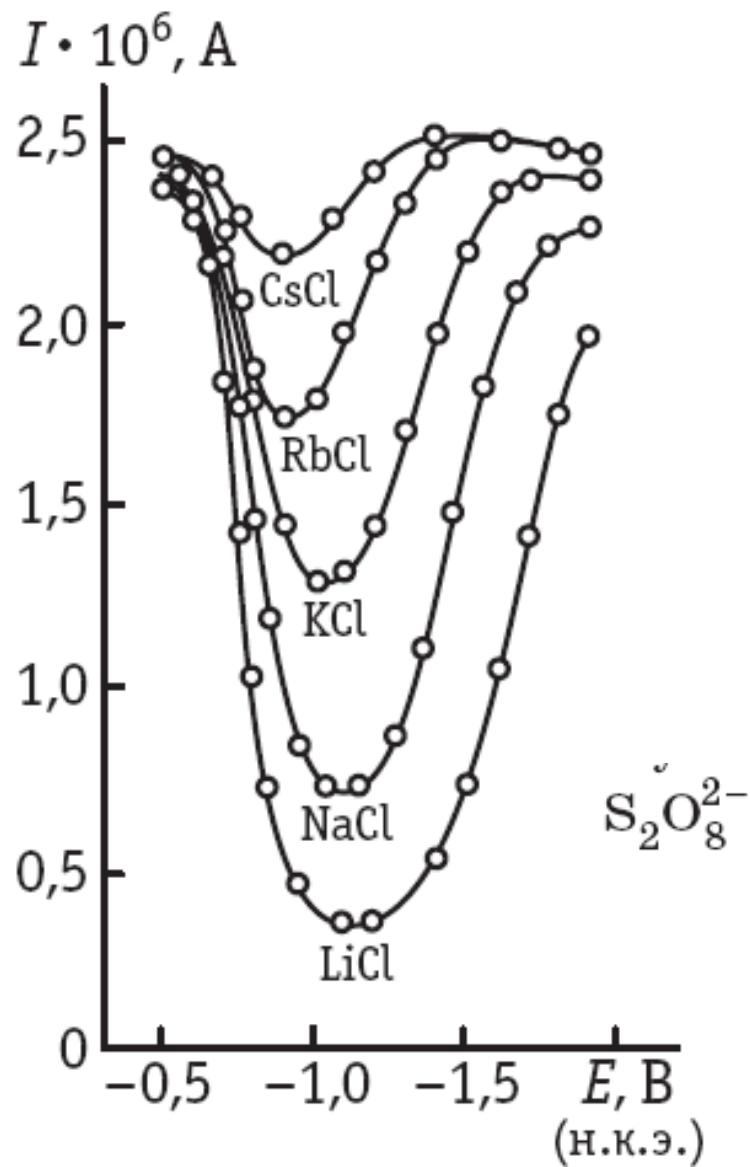
0.5 mM $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4) + 0.0093 \text{ M HClO}_4$

Разные грани монокристалла золота (у них отличаются т.н.з.)

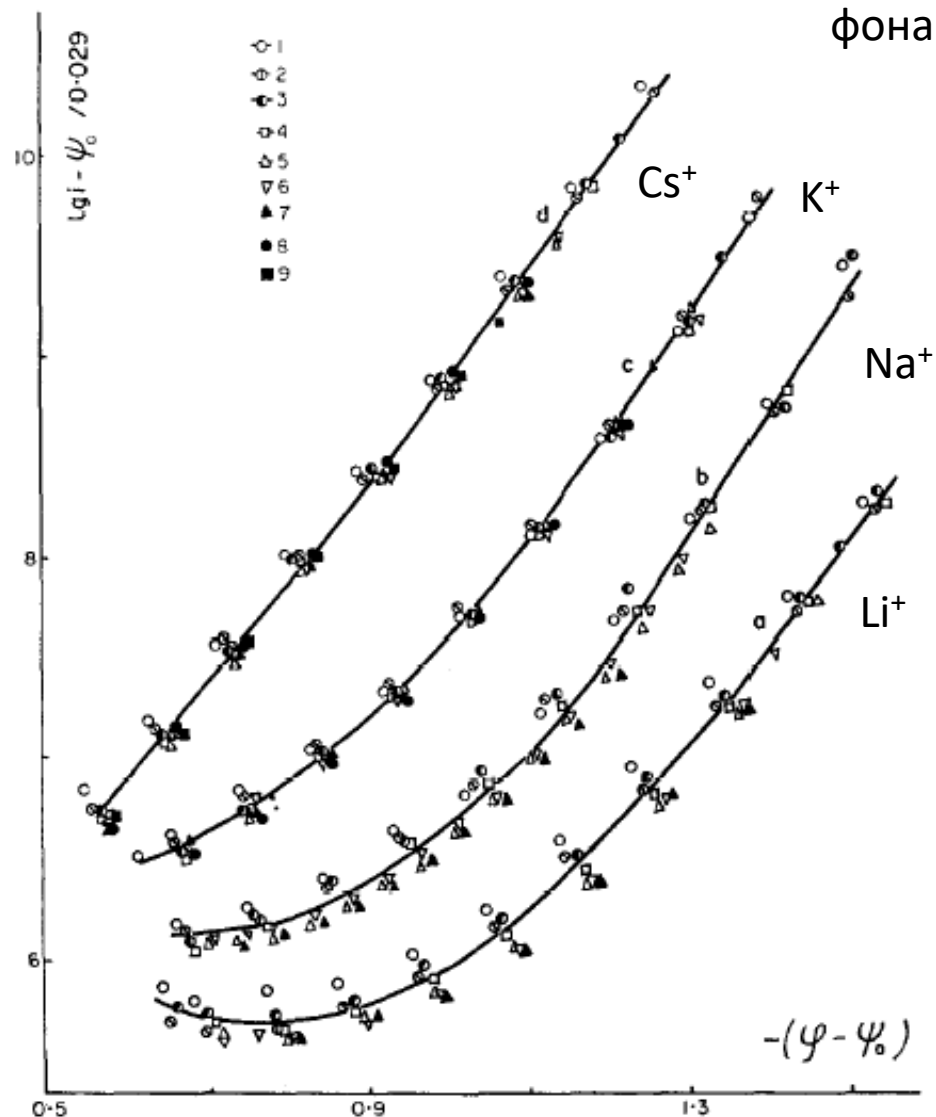


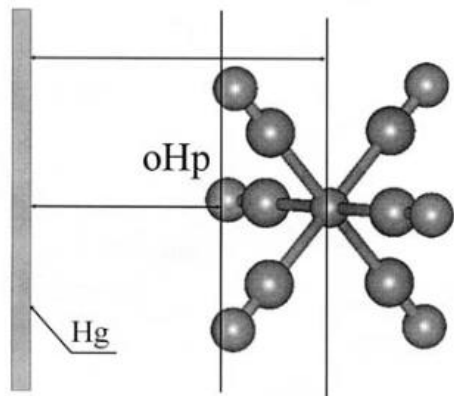
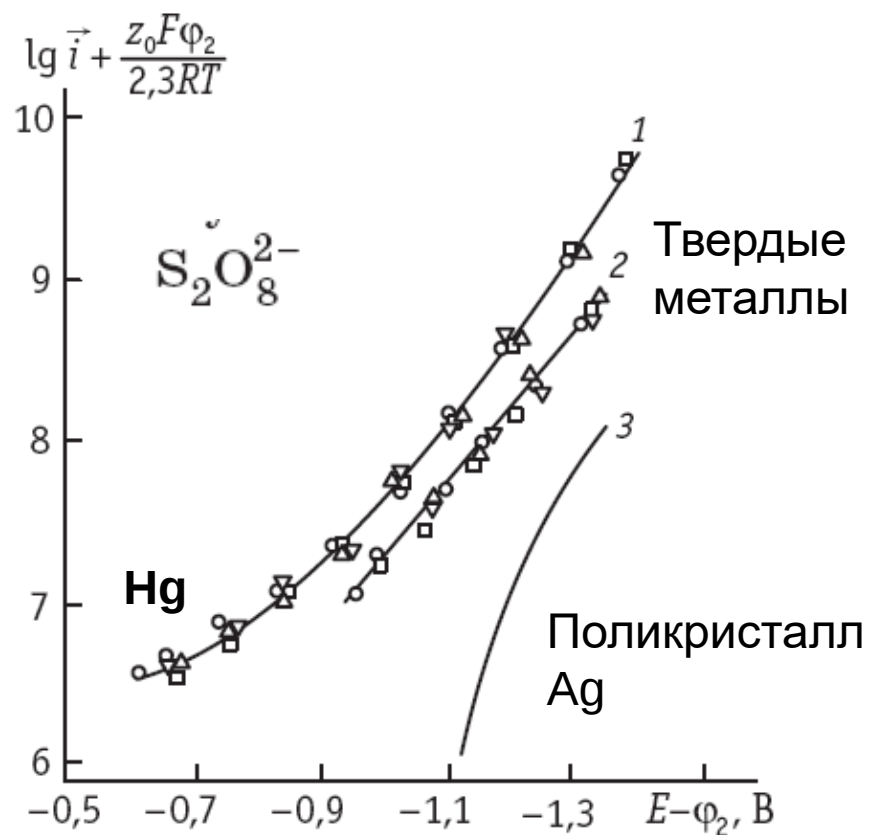
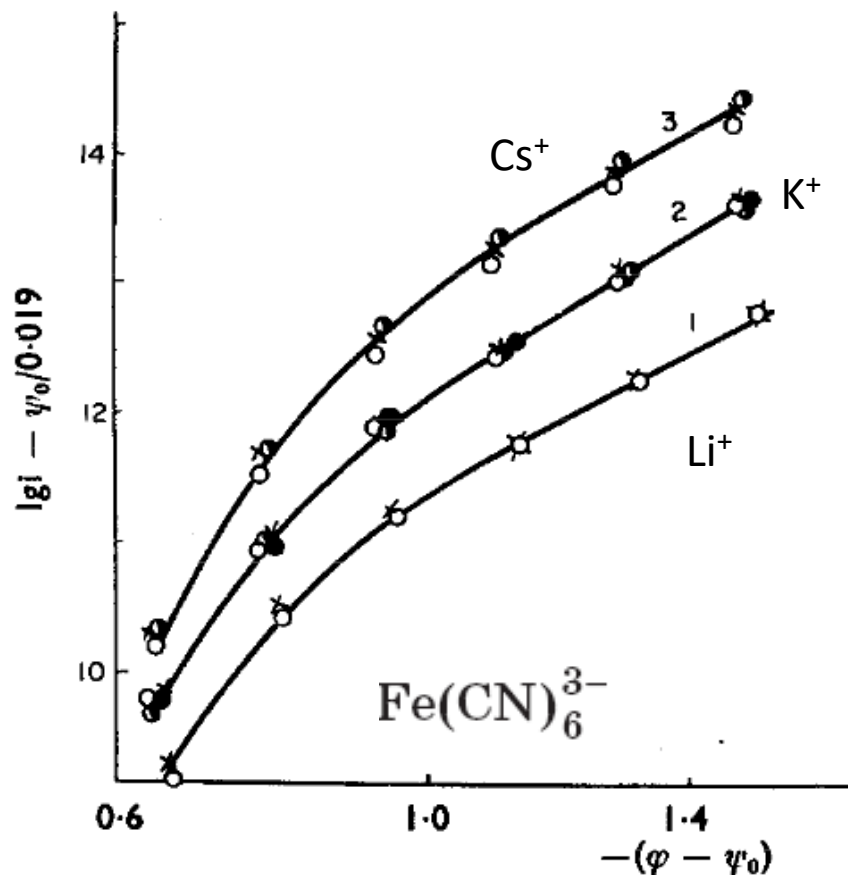
разные
концентрации
фона

Исправление немонотонных кривых восстановления анионов



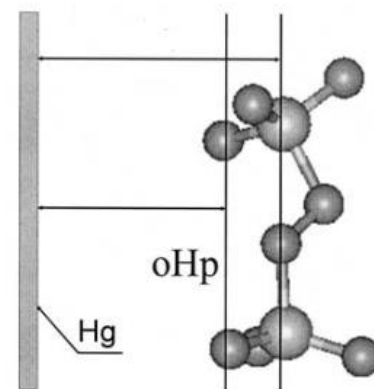
Точки 1...9 – разные концентрации
электролитов фона для каждого катиона
фона





Отклонения от приближения точечного реагента:

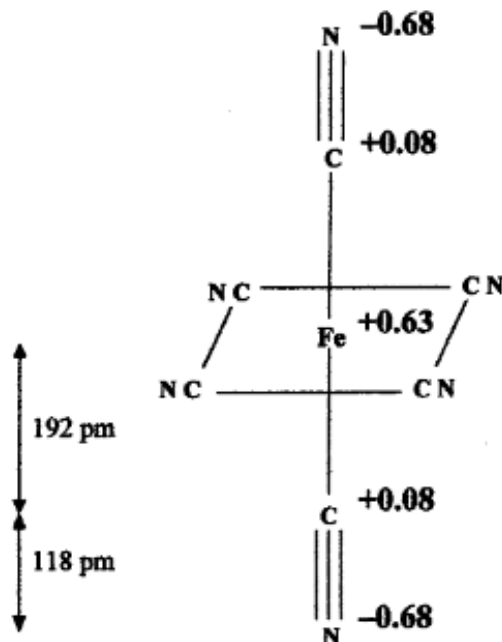
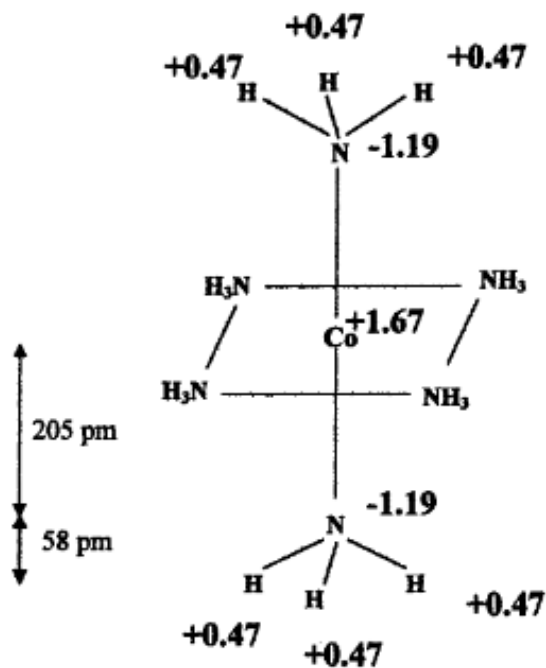
- локализация вне ОНР,
- неравномерное распределение заряда в частице реагента



	$r(\text{Co-N})/\text{pm}$	$\angle \text{CoNH}/^\circ$	$r(\text{N-H})/\text{pm}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	204.7 (198.2 [25])	113.1	101
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	232.1 (ax) 228.8 (eq)	110.9	101
	$r(\text{Fe-C})/\text{pm}$	$r(\text{C-N})/\text{pm}$	
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	191.9 (191.3 [26])	117.9	
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	194.33	117.8	

Уточнения
(если они нужны!)
можно произвести по
данным молекулярных
расчетов:

$q(\text{Co})/e$		$q(\text{N})/e$
+1.67	III	-1.19
(+1.68)	II	(-1.24)
+1.55	III	-1.05
(+1.22)	II	(-1.02)
$q(\text{Fe})/e$		$q(\text{C})/e$
+0.63	III	+0.08
(+0.16)	II	(+0.14)
+1.03	III	+0.021
(+1.16)	II	(-0.05)



но «точечные» заряды
на атомах условны, за-
висят от выбора расчет-
ного метода.

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

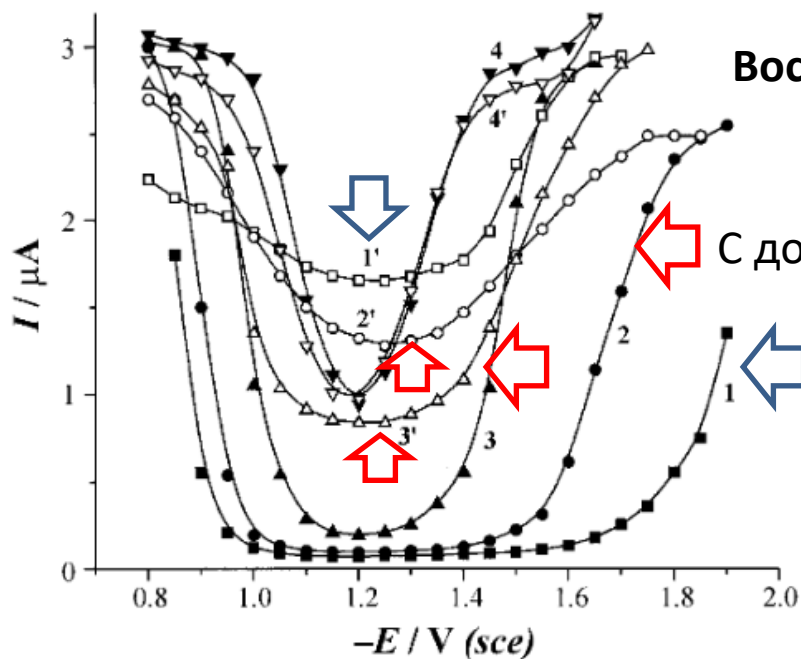
Неопределенность расстояния максимального приближения

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

Реальное распределение потенциала в зоне реакции

Зависимость энергии адсорбции от потенциала

Восстановление аквахлоридных комплексов Pt(II)



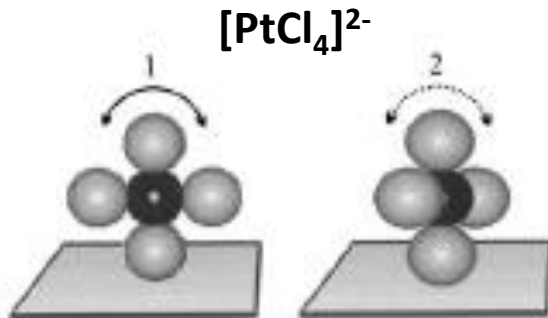
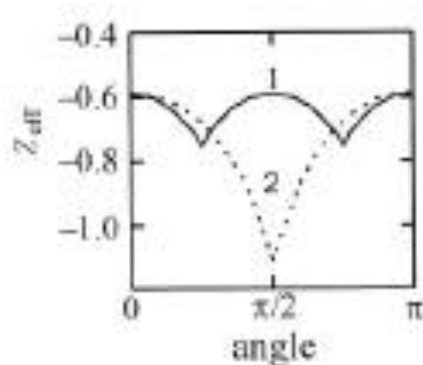
Polarograms measured on DME in 0.5 mM $K_2PtCl_4 + a$ mM KCl solutions; $a = 0(1,1')$, 9 (2,2'), 100 (3,3'), 1000 (4,4'). Data for freshly prepared (1–4) and equilibrium (1'–4') compositions are presented.

В свежеприготовленных растворах (еще не установилось равновесие) преобладает $[PtCl_4]^{2-}$, в равновесных растворах – аквахлоридные комплексы.

	$[PtCl_3H_2O]^-$	$[PtCl_2(H_2O)_2]^-$ (<i>trans</i>)	$[PtCl_2(H_2O)_2]^-$ (<i>cis</i>)	$[PtCl(H_2O)_3]^+$
$q(Pt)$	0.574	0.772	0.667	0.875
$q(Cl_1)$	–0.601	–0.573	–0.469	–0.383
$q(Cl_2)$	–0.484			
$q(O_1)$		–0.918	–0.942	–0.971
$q(O_2)$	–0.937			–0.931
$q(H_1)$		0.552	0.552	0.546
			0.526	
$q(H_2)$	0.524			0.572
				0.552

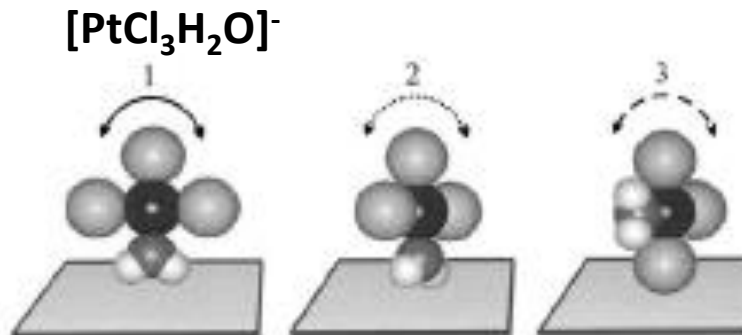
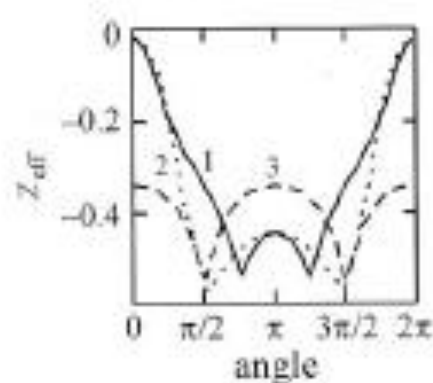
^a In the case of $[PtCl_4]^{2-}$ $q(Pt) = 0.506$ e and $q(Cl) = -0.627$ e.

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



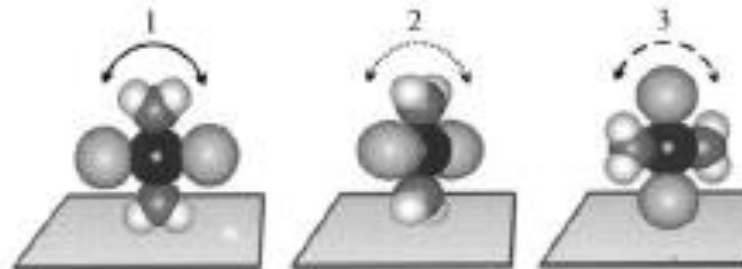
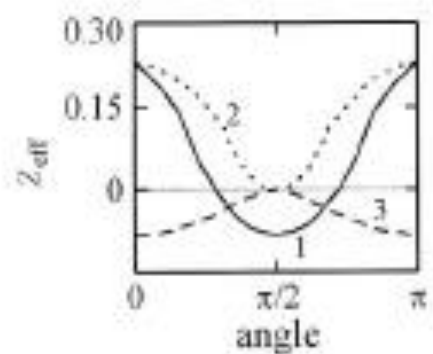
$$W = F \sum_j q_j \psi_j;$$

$$z_{eff} = W / F \varphi_2$$



$$c_i = c^0 \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right)$$

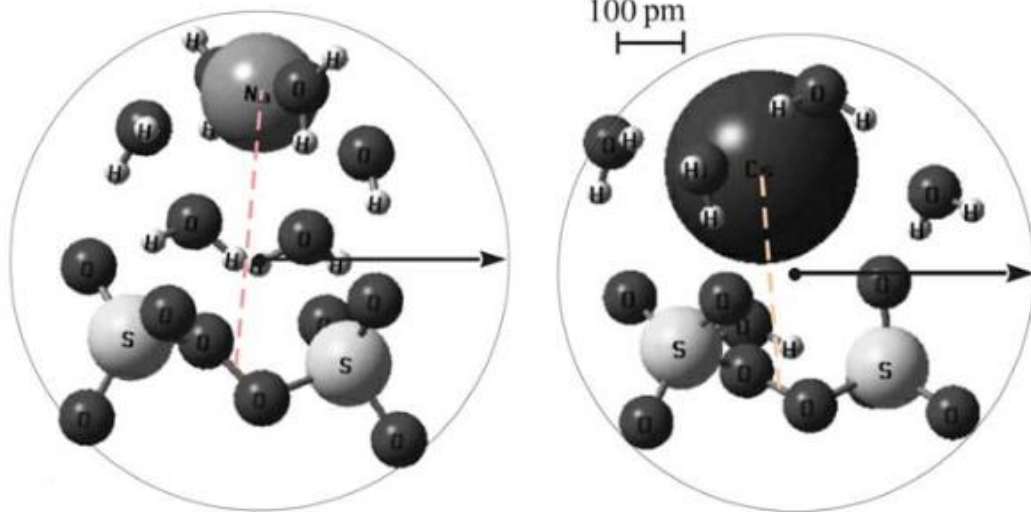
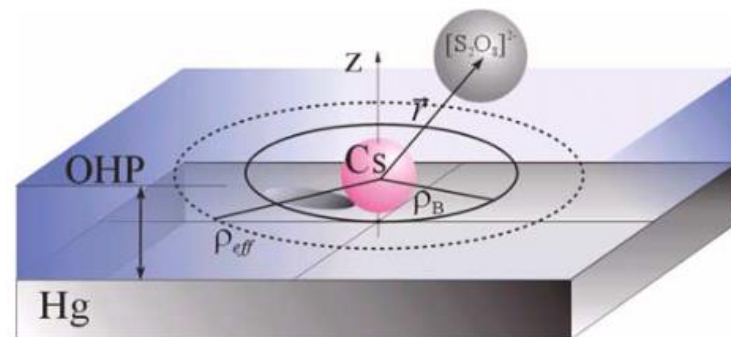
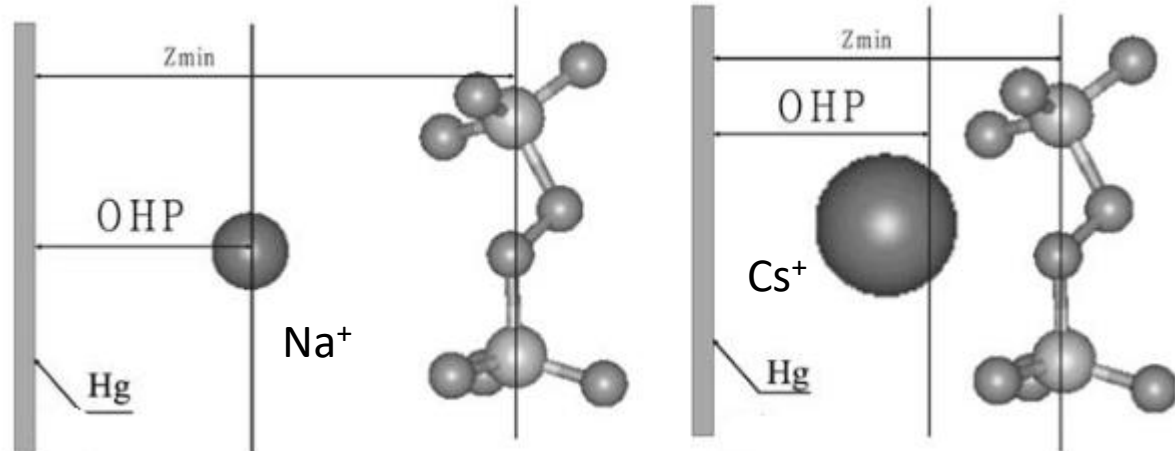
↑
Концентрация *i*-ой ориентации в реакционном слое



**Расчет
эффективных
зарядов
реагента**

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

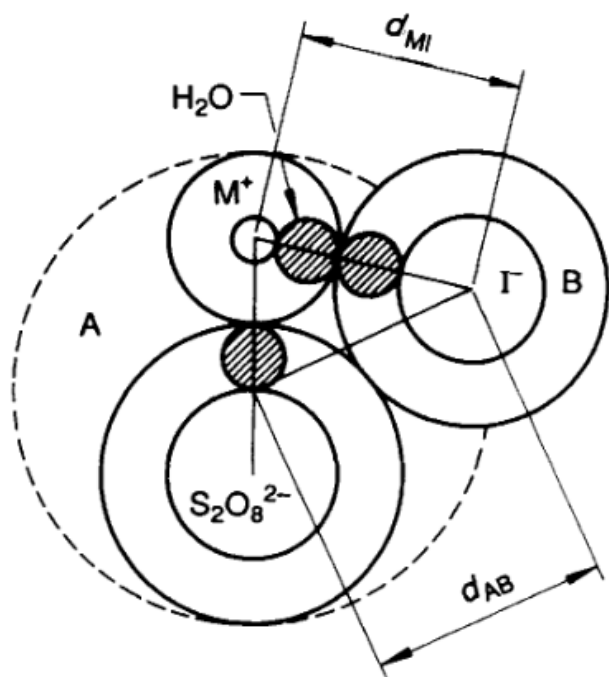
Локальное взаимодействие
реагента-аниона с катионом
(образование ионных пар
в реакционном слое)



(1) Ионные пары с цезием –
более прочные (сольватно-
неразделенные).

(2) Катионы цезия адсорбируются
специфически (слабо, но могут
частично проникать в плотный
слой).

Гомогенные реакции, катионный катализ (часто «сильнее» эффекта ионной силы или сравним с ним)



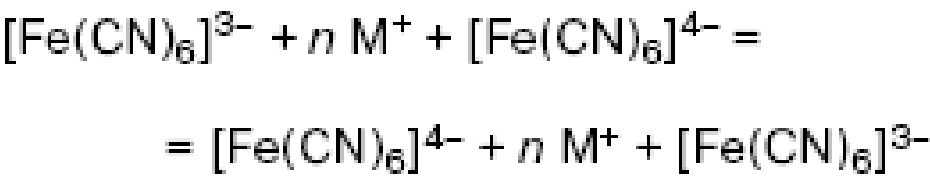
Second-order rate constants ($K/10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for the reaction of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ with I^- at 25 °C

alkali-metal iodide	$I/\text{mol l}^{-1}$			
	0.165	0.115	0.075	0.1 ^a
LiI	4.30	2.71	2.17	2.43
NaI	4.55	3.07	2.41	2.84
KI	6.85	4.70	3.45	4.12
RbI	7.75	5.52	4.38	—
CsI	9.15	6.87	5.45	—

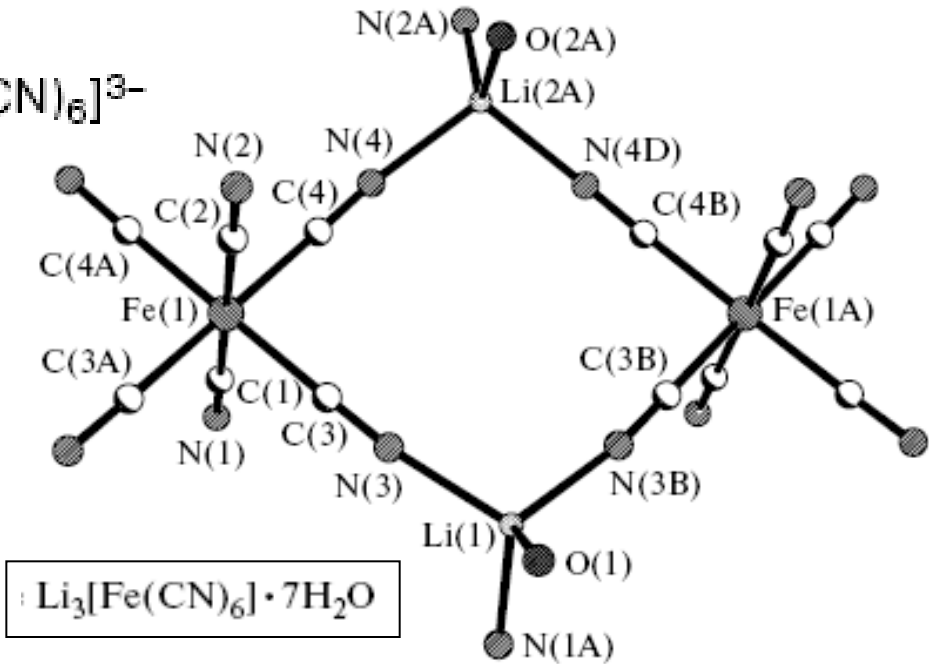
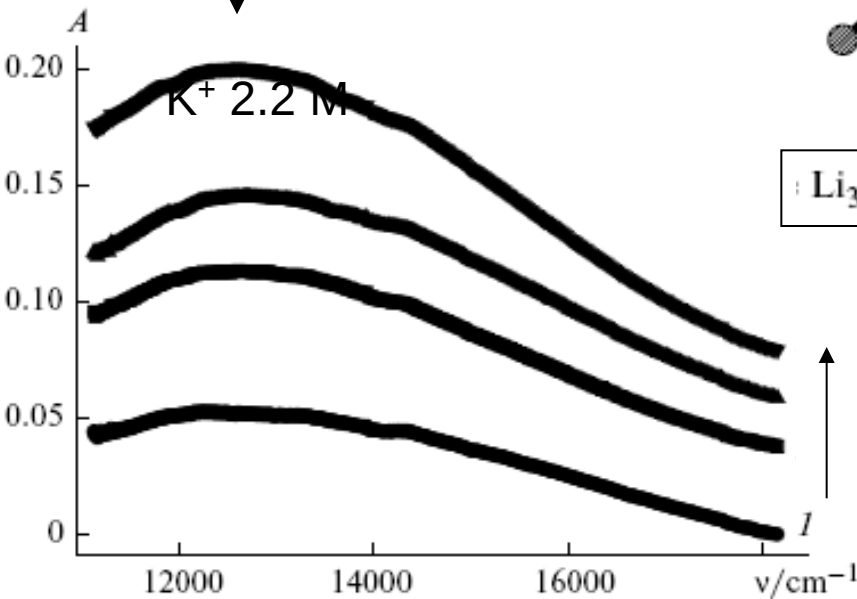
Нужны:

- независимые данные по константам устойчивости ионных пар;
- модели локальных электростатических взаимодействий;
- учет несферичности;
- данные для широкого интервала ионных сил.

Катионный катализ гомогенных реакций в растворах – анион-анионные пары



Полоса переноса анион-анионной пары заряда в спектре поглощения



Résultats

Рассмотреть полярографические кривые 5 и 6, полученные в растворах состава:

0.1 mM Eu(II) + 0.001 mM HClO₄ + x mM NaClO₄ (x = 10 [5] и 1.7 [6]). Потенциал дан в шкале нас.к.э.

Influence de la concentration en perchlorate de sodium

I – ток, *I*_d – предельный диффузионный ток.

Sauf spécification contraire, on a utilisé des solutions millimolaires en perchlorate d'euprium et 10⁻⁴ molaires en acide perchlorique, contenant des quantités variables de perchlorate de sodium, calculées de manière à réaliser des concentrations données en perchlorate total. Quelques courbes polarographiques typiques sont groupées dans le diagramme de la figure 1, en échelle relative de courant.

Методом построения исправленных тафелевских зависимостей проверить применимость теории замедленного разряда к процессу окисления Eu(II).

Использовать данные таблиц Рассела¹ для NaF, предполагая отсутствие специфической адсорбции электролита.

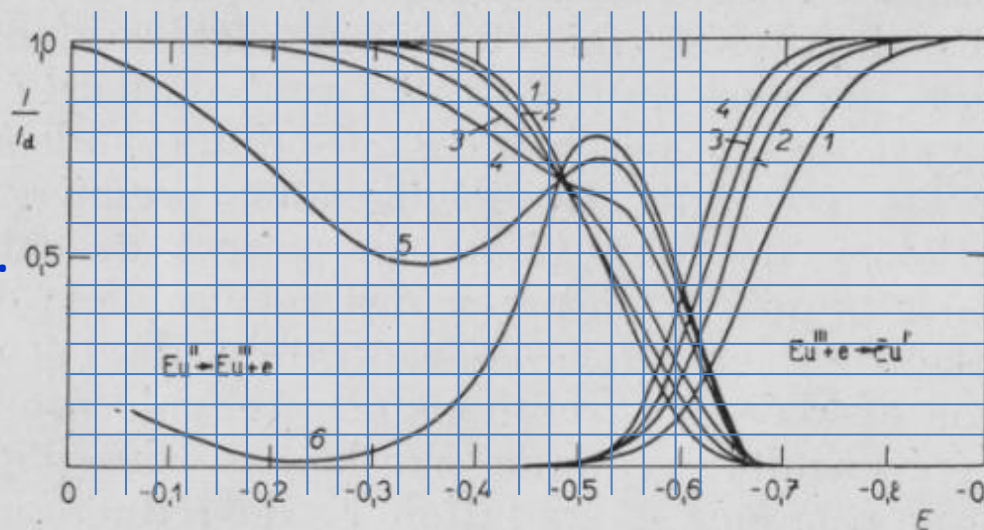


Fig. 1

Influence de la concentration en perchlorate de sodium sur les ondes polarographiques observées pour des solutions contenant 100% d'euprium(II) ou 100% d'euprium(III)

Concentration totale en perchlorate: 1 1M, 2 0,3M, 3 0,1M, 4 0,05M, 5 0,01M, 6 0,0017M. Concentration en euprium: 1 à 4 1 . 10⁻³M, 5 et 6 1 . 10⁻⁴M. Concentration en acide perchlorique: 1 à 4 1 . 10⁻⁴M, 5 et 6 1 . 10⁻⁶M.

¹ http://www.elch.chem.msu.ru/rus/spec/Vvedenie_v_spetsialnost_1/Russel.pdf