

Лекция 6 (20.04.2022)

Кинетика стадии переноса заряда

Уравнение Тафеля

Феноменологические обоснования

Экспериментальное определение скорости стадии переноса заряда

Теория замедленного разряда

Экспериментальная проверка – зависимости тока:

- от потенциала
- от концентрации электролита фона
- от температуры
- от природы материала электрода

Восстановление анионов: электростатика против свободной энергии

Исправленные тафелевские зависимости

Аналогии в гомогенных редокс-реакциях

8.4

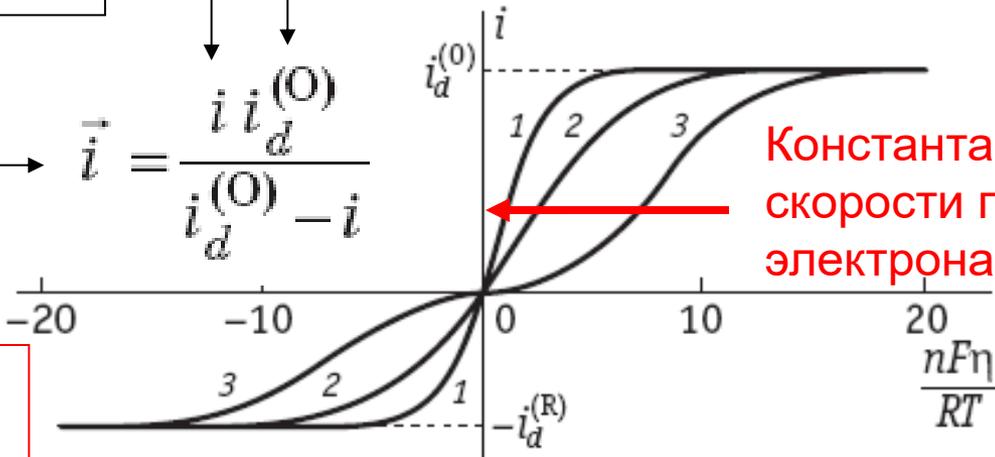
При стационарной диффузии к плоскому электроду:

Скорость стадии переноса электрона

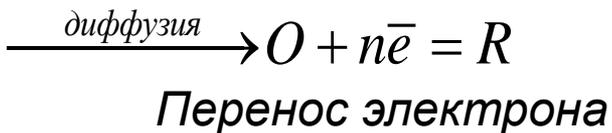
$$\bar{i} = \frac{i_d i_d^{(O)}}{i_d^{(O)} - i}$$

Смешанный ток

Предельный диффузионный ток



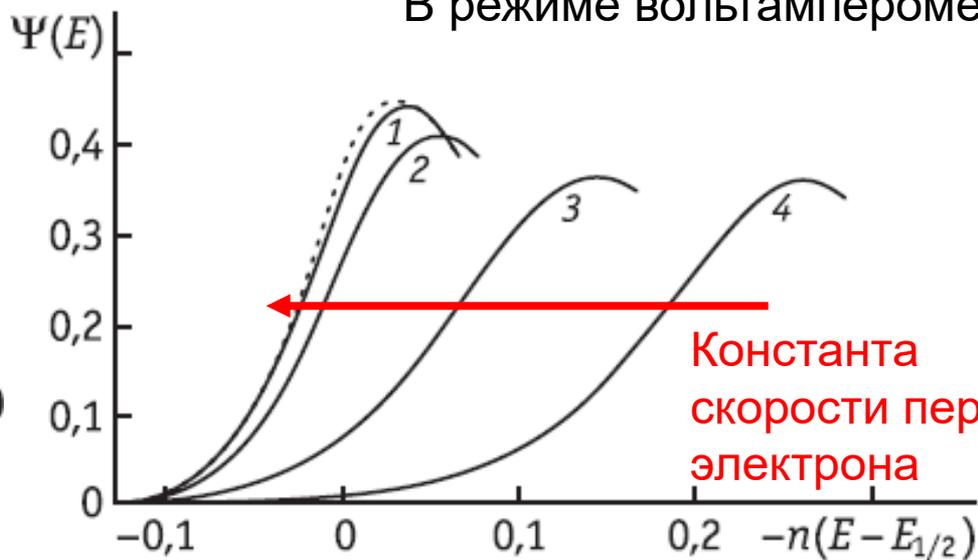
Константа скорости переноса электрона



$$\Lambda = \frac{k_s^0}{\left(D_O^{1-\alpha} D_R^\alpha \frac{RT}{F} v \right)^{1/2}}$$

$$i = F s D_O^{1/2} c_O \left(\frac{RT}{F} \right)^{1/2} v^{1/2} \Psi(E)$$

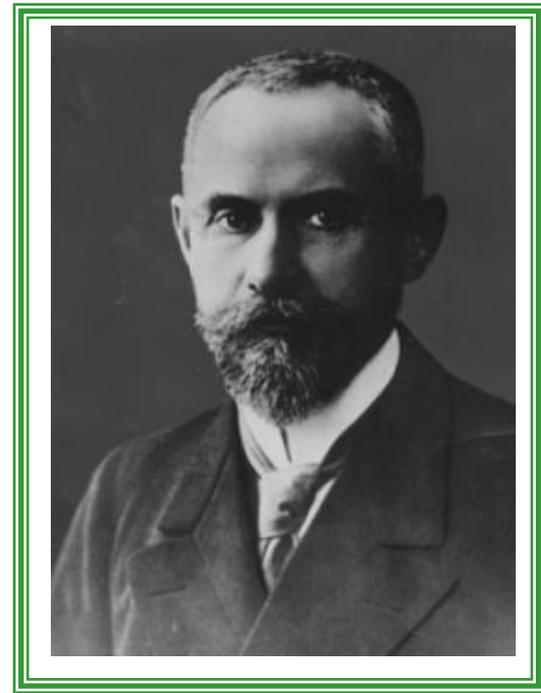
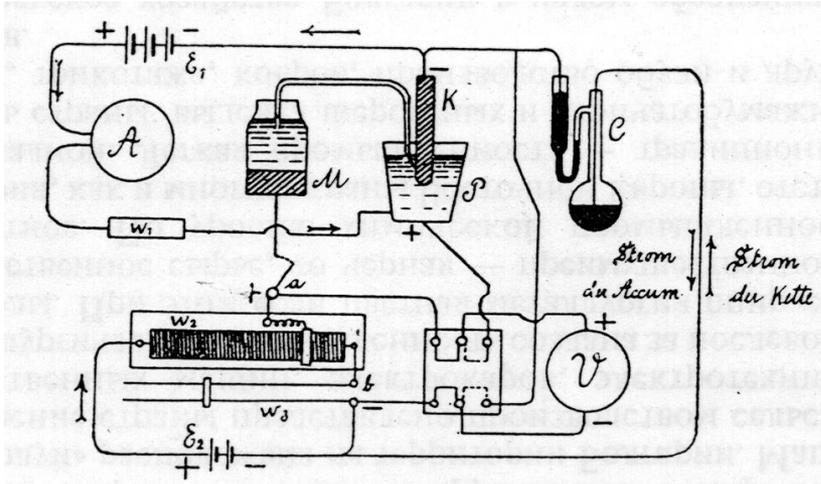
В режиме вольтамперометрии



Константа скорости переноса электрона

Уравнение Тафеля (эмпирическое)

Z. Phys. Chem. 1905, Bd.50, S.641-712



1862-1918

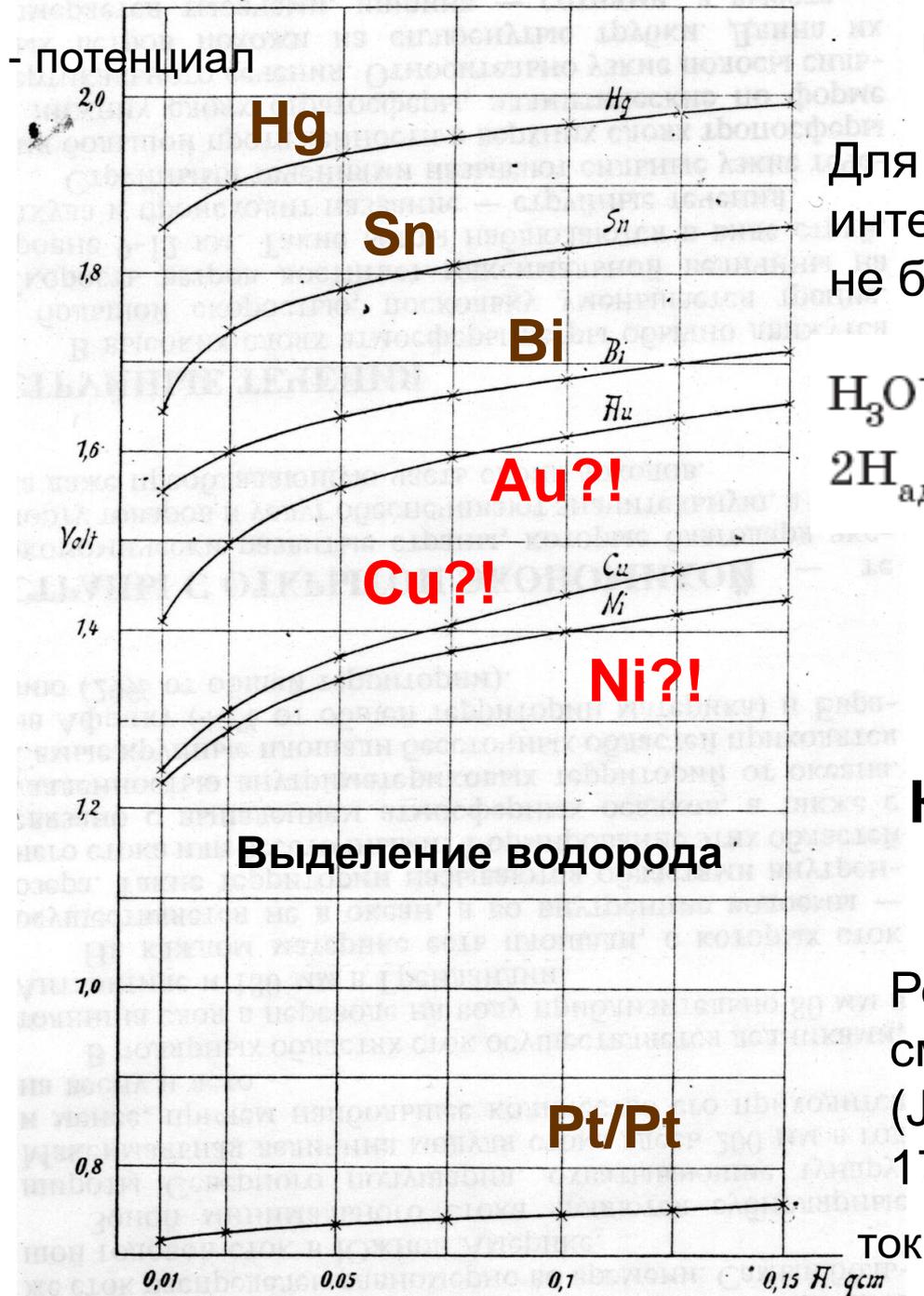
Hg

Pb

11. An Quecksilber (und annähernd auch an Blei und Kadmium) wurde für die Abhängigkeit des Kathodenpotentials ε von der Stromdichte J die Gleichung: - потенциал

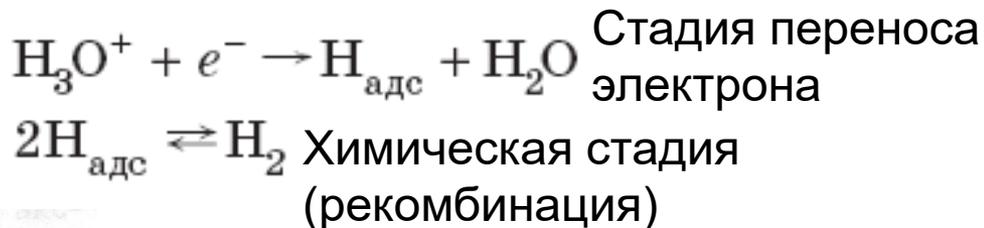
$$\varepsilon = a + b \log J \text{ ток}$$

bestätigt gefunden, worin a und b Konstante sind. Der Wert für b fand sich bei 12° zu 0.107 .



Что измерил Тафель?

Для каждого металла был исследован интервал перенапряжений шириной не более 0.2 – 0.3 В.



Для рекомбинации скорость $\sim \theta^2$

Как истолковал Тафель то, что он измерил?

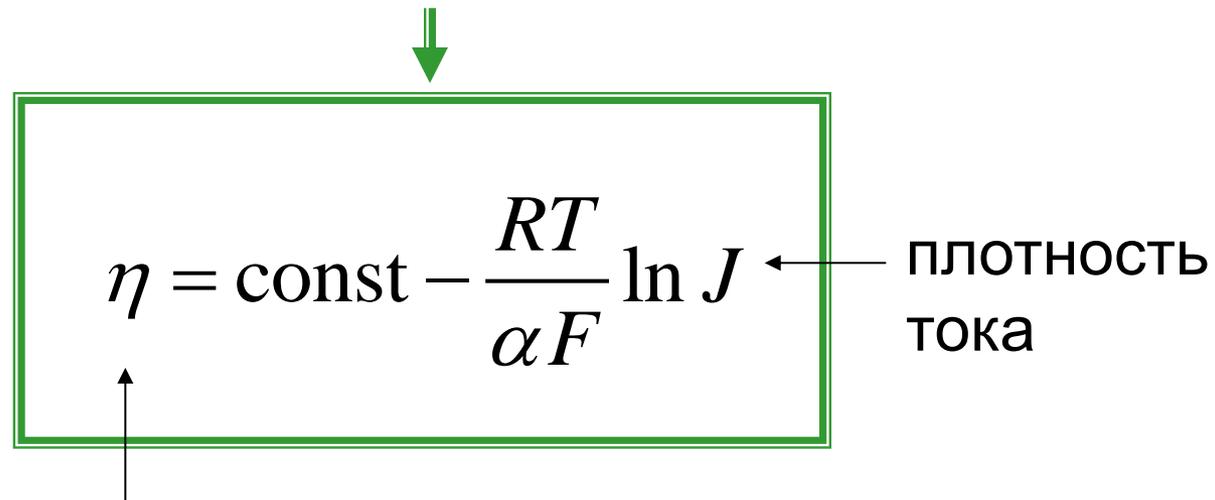
Рекомбинационный механизм, см. K.Muller "Who was Tafel?" (J.Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ., 17 (1969) 54

Уравнение Тафеля и представление о медленном переносе электрона

R. Audubert, J. chim. phys., 21 (1924) 351

J.A.V. Butler, Trans. Faraday Soc., 19 (1924) 729, 734

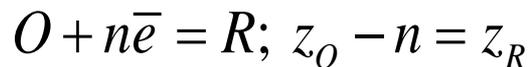
T. Erdey-Gruz, M.Volmer, Z. phys. Chem. A, 150 (1930) 203


$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{\alpha F} \ln J$$

← ПЛОТНОСТЬ
ТОКА

$$\eta = \Delta_p^M \varphi - \Delta_p^M \varphi_{\text{равн}} = E - E_{\text{равн}} \quad \text{- перенапряжение}$$

Обоснование эмпирических соотношений



$E = a + b \log i$ ← Эмпирическое уравнение Тафеля, 1905

$$a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0; b = \frac{2.3RT}{\alpha nF}$$

$$\uparrow |\eta| > RT/F$$

Уравнение Батлера-Фольмера
(Butler-Volmer Equation)

Уравнение
Аррениуса

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha nF \eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha)nF \eta}{RT} \right] \right\}$$

Перенапряжение: $\eta = \Delta_p^M \varphi - \Delta_p^M \varphi_{\text{равн}} = E - E_{\text{равн}}$

В условиях равновесия:

плотность
тока
обмена \rightarrow

$$i_0 = \vec{i} = \bar{i} = nF \bar{k}^{1-\alpha} \bar{k}^{\alpha} c_O^{1-\alpha} c_R^{\alpha}$$

$$\Delta_p^M \varphi_{\text{равн}} = \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{\bar{k}}{k} + \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{c_O}{c_R}$$

Уравнение Нернста

$$\vec{i} = nF \bar{k} c_O \exp \left(-\frac{\alpha nF \Delta_p^M \varphi}{RT} \right)$$

$$\bar{i} = nF \bar{k} c_R \exp \left(\frac{\beta nF \Delta_p^M \varphi}{RT} \right)$$

Соотношение Брэнстеда:
линейная зависимость энергии
активации от гальвани-потенциала

$$\Delta G^{\ddagger} = \alpha \Delta G_{\text{нэ}} = \alpha F \Delta_p^M \varphi$$

коэффициент переноса

свободная энергия реакции

Definition of the transfer coefficient in electrochemistry (IUPAC Recommendations 2014)

$$\alpha_a = (RT/F)(d \ln j_a / dE); \quad \alpha_c = -(RT/F)(d \ln |j_c| / dE)$$



Отсюда убрали n , т.к. перенос более чем одного электрона в одной элементарной стадии крайне маловероятен.

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\}$$

$$\vec{i} = n F \vec{k} c_o \exp \left(-\frac{\alpha n F \Delta_p^m \varphi}{RT} \right)$$

А здесь n нужно!

Теория замедленного разряда: А.Н.Фрумкин, 1933

Линейная зависимость энергии активации от падения потенциала в зоне реакции

$$\Delta G^\ddagger = \alpha \Delta G_{nэ} = \alpha F (\Delta_p^m \varphi - \psi_1)$$

Зависимость концентрации реагента от потенциала в зоне реакции (*пси-прим потенциал*) и энергий адсорбции (g) реагента и продукта

$$c_o^{adc} = c_o \exp\left(\frac{g_o - z_o F \psi_1}{RT}\right); c_R^{adc} = c_R \exp\left(\frac{g_R - z_R F \psi_1}{RT}\right)$$

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

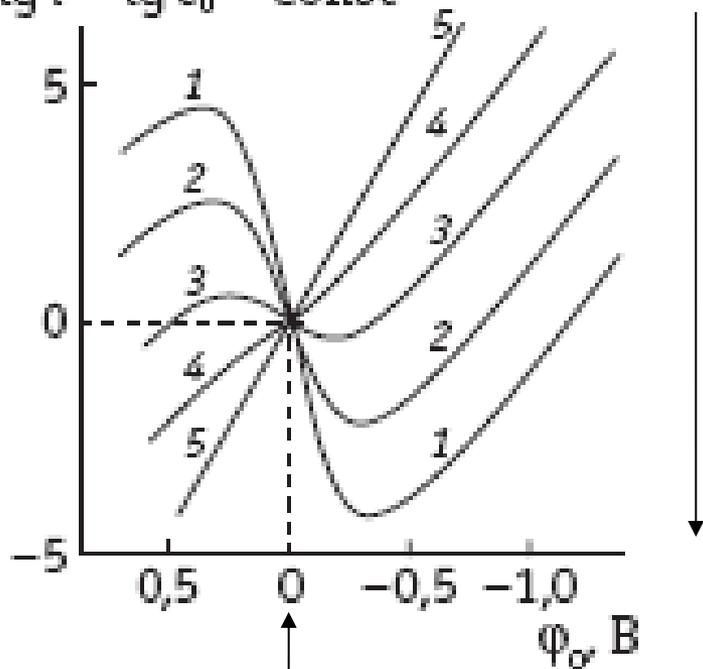
Исправленная Тафелевская зависимость

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

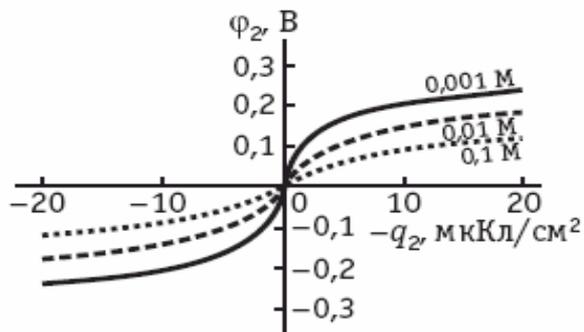
В этих координатах при корректном выборе пси-прим потенциала совпадают i, E – кривые для разных концентраций электролита фона и электродов с разными точками нулевого заряда

Восстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности

$$\lg \bar{i} - \lg c_0^0 - \text{const}$$



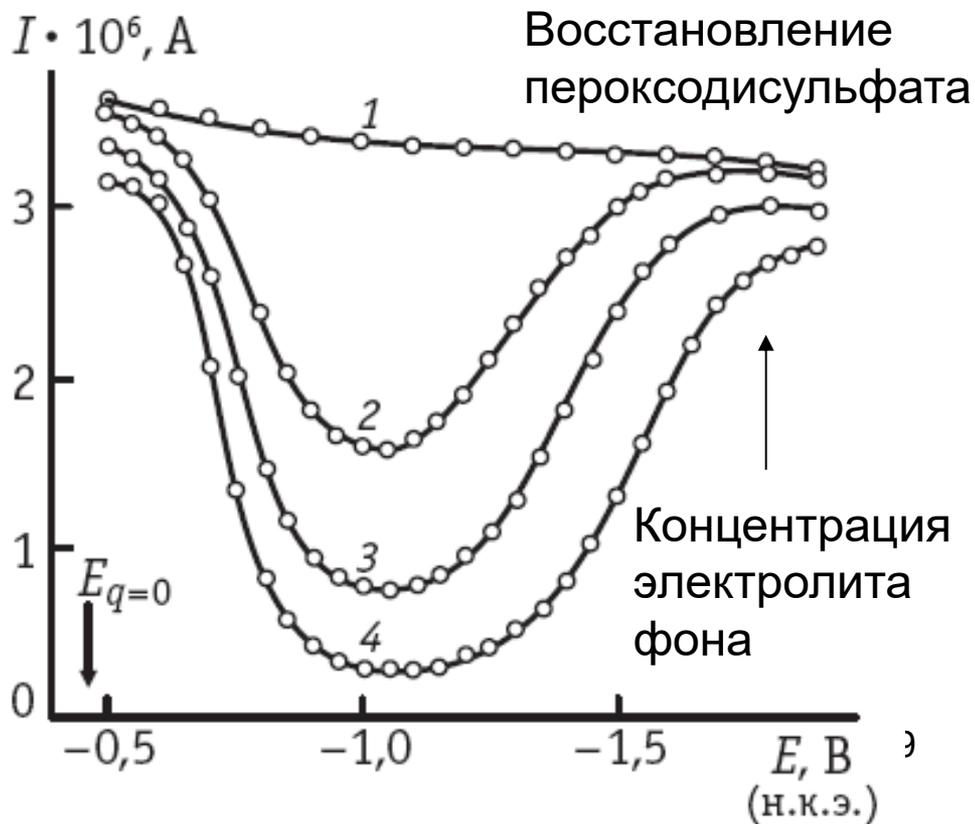
Потенциал нулевого заряда (пнз)



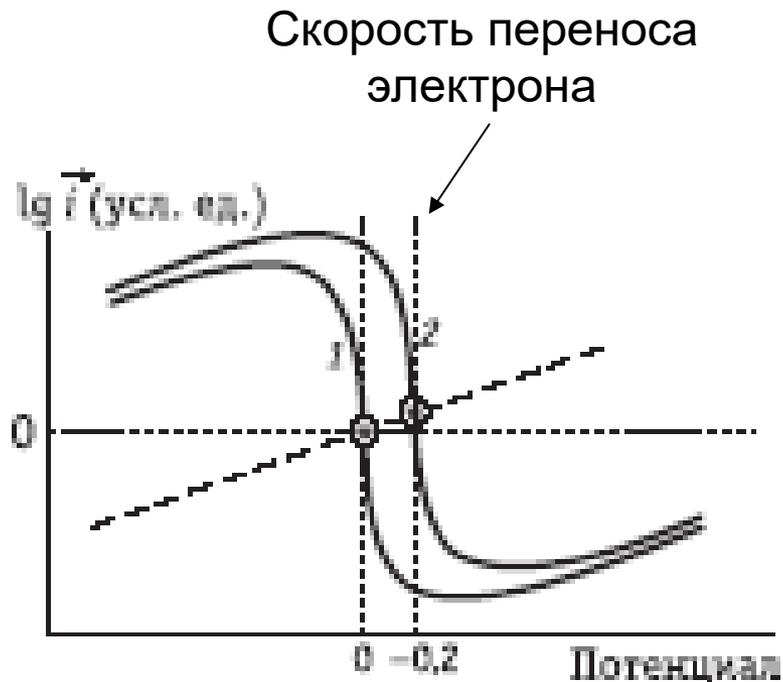
Снижение концентрации электролита фона:

$$\frac{(\alpha - z_0)F\psi_1}{RT} < 0$$

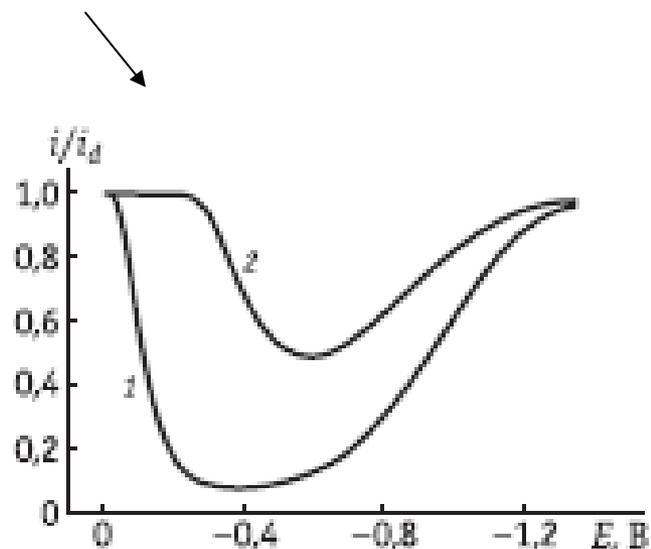
и растет по абсолютной величине



Металлы с разными потенциалами нулевого заряда (пнз):



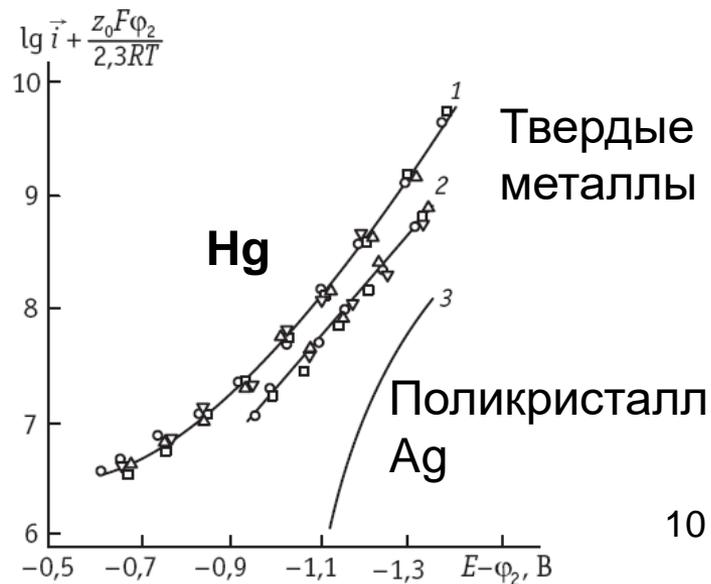
Смешанный ток



Проблемы:

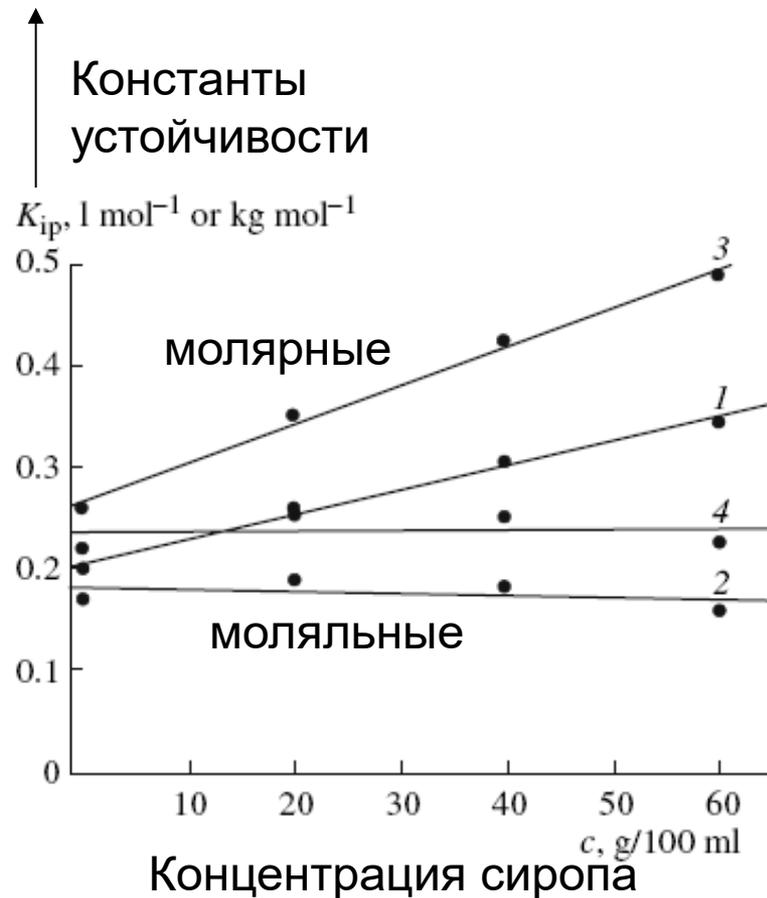
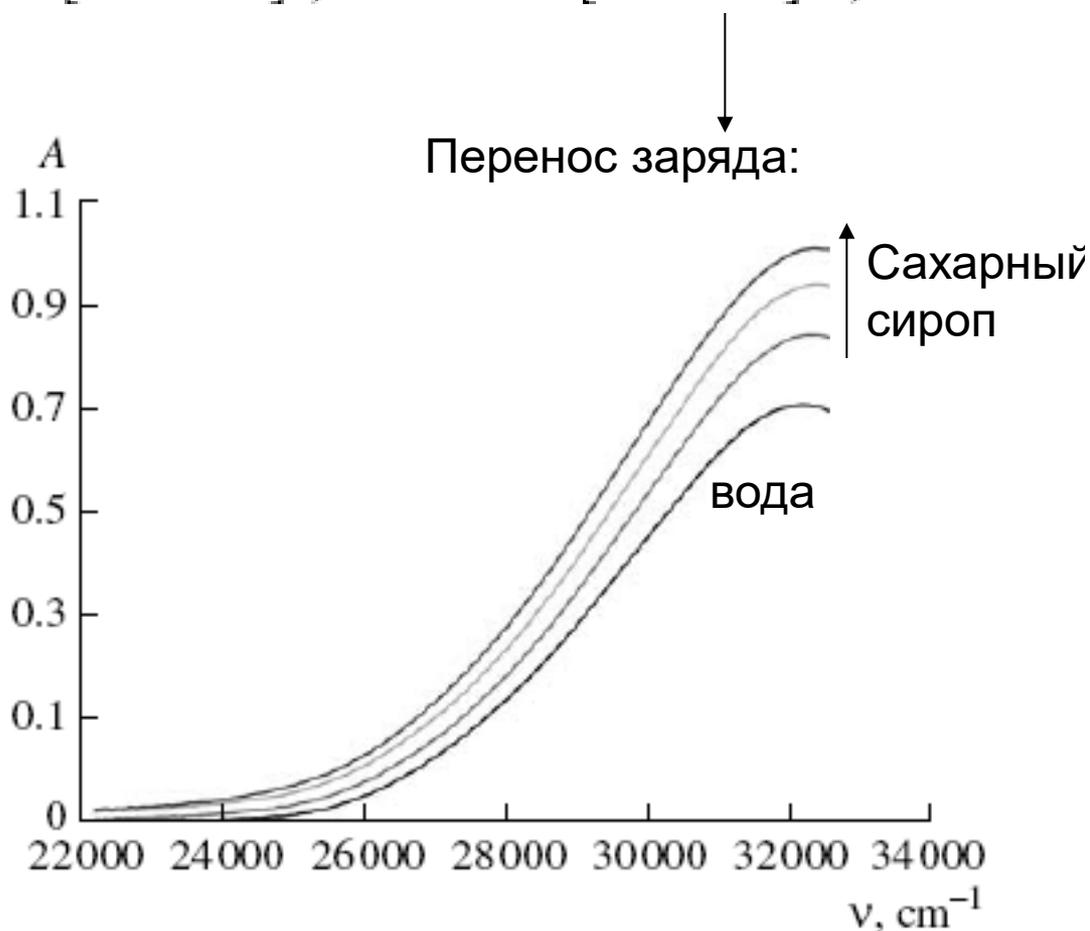
-неоднозначность локализации реагента

-зависимость пнз от кристаллографической ориентации поверхности



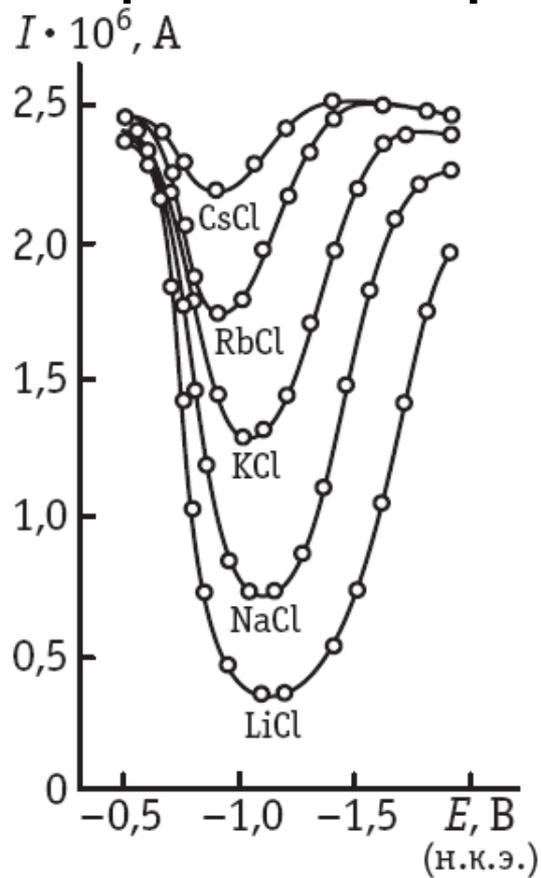
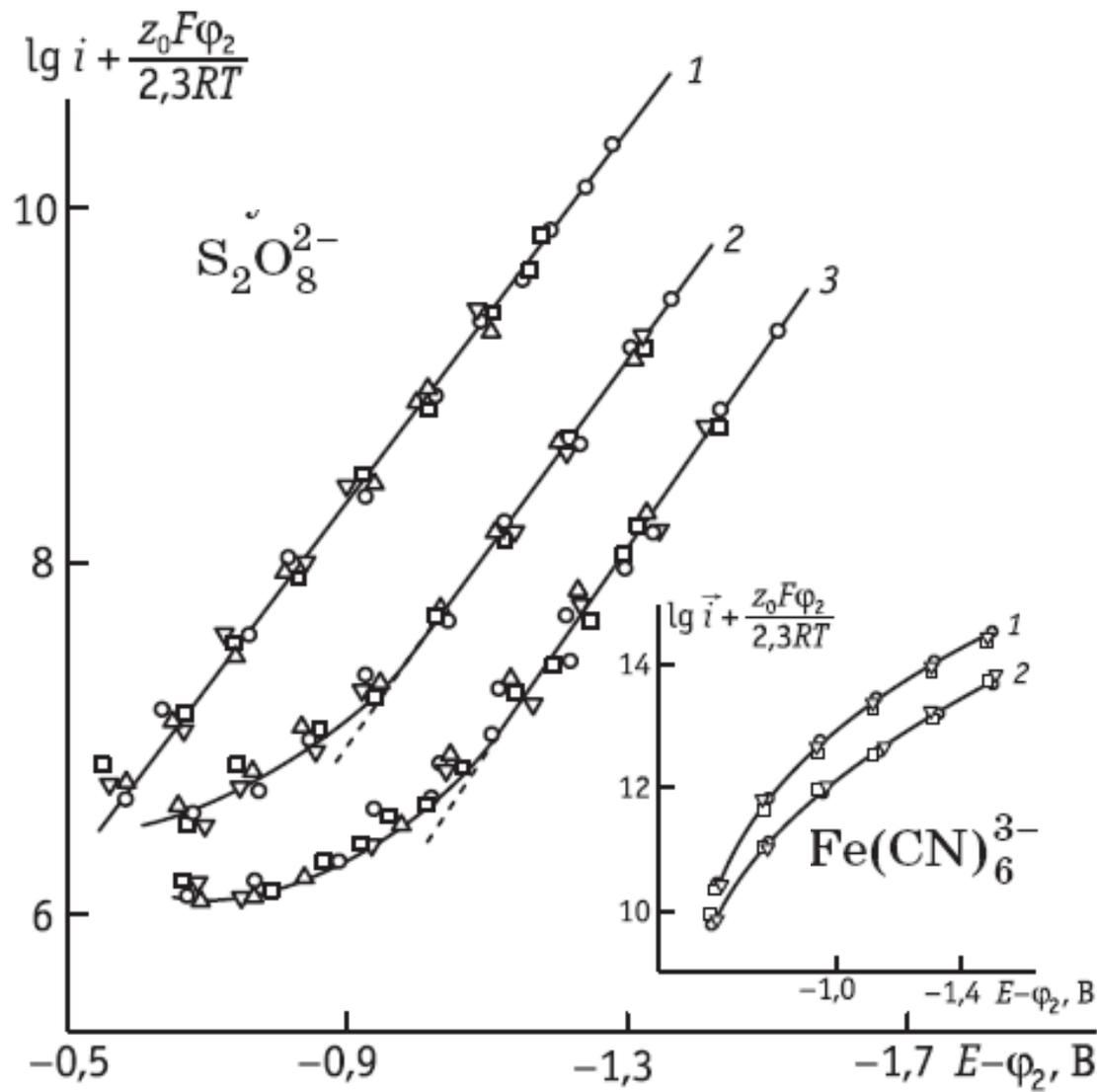
Важные аналогии с гомогенными реакциями переноса электрона

1. Анион-анионная ассоциация (при высоких концентрациях электролита фона)



Важные аналогии с гомогенными реакциями переноса электрона

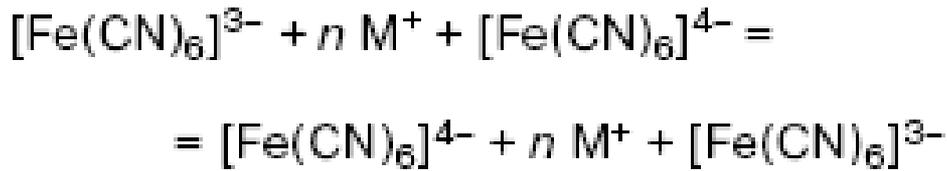
2. Катионный катализ



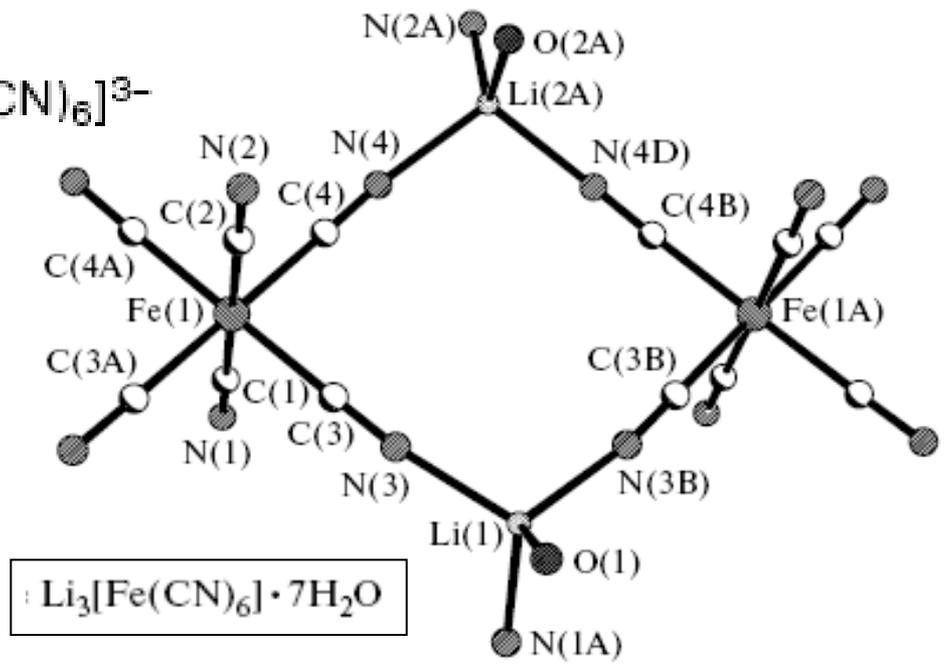
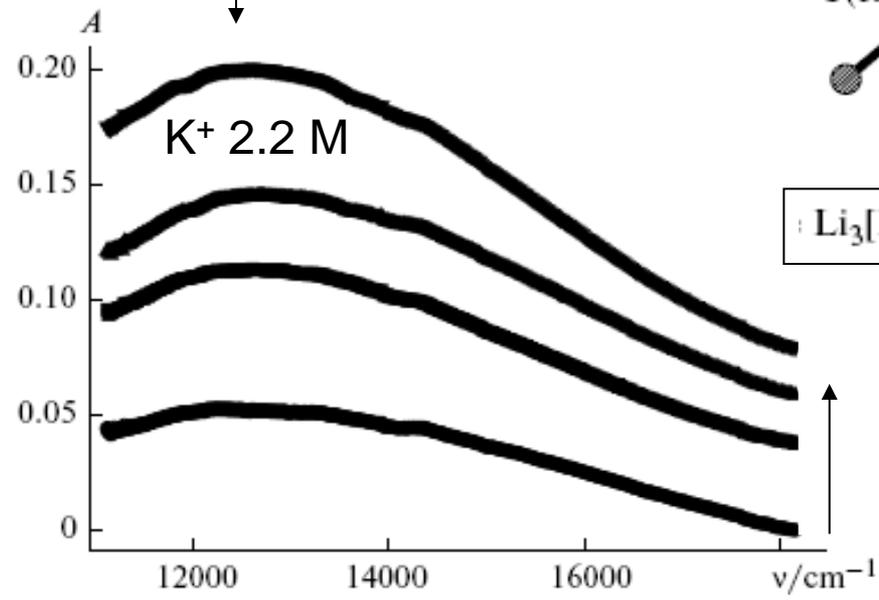
Гетерогенная электрохимическая реакция

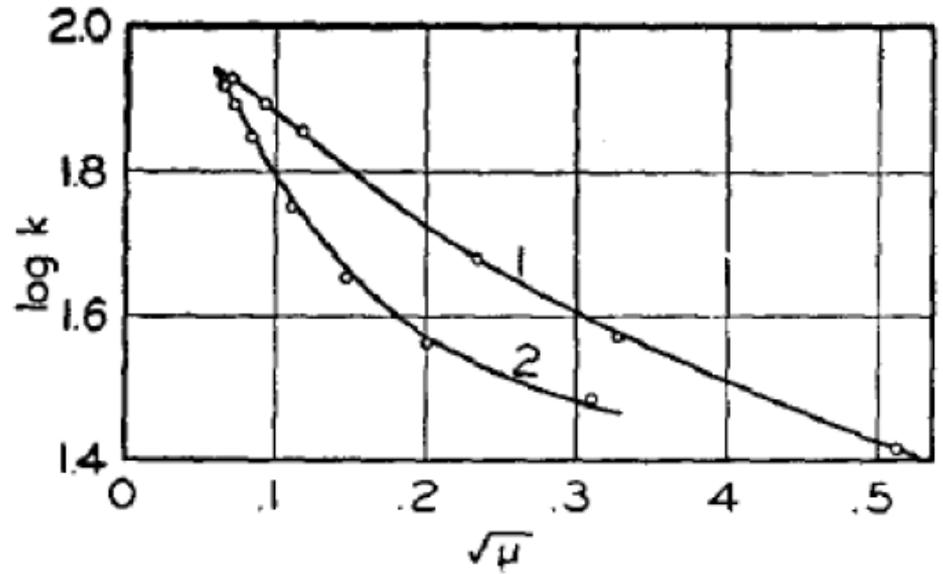
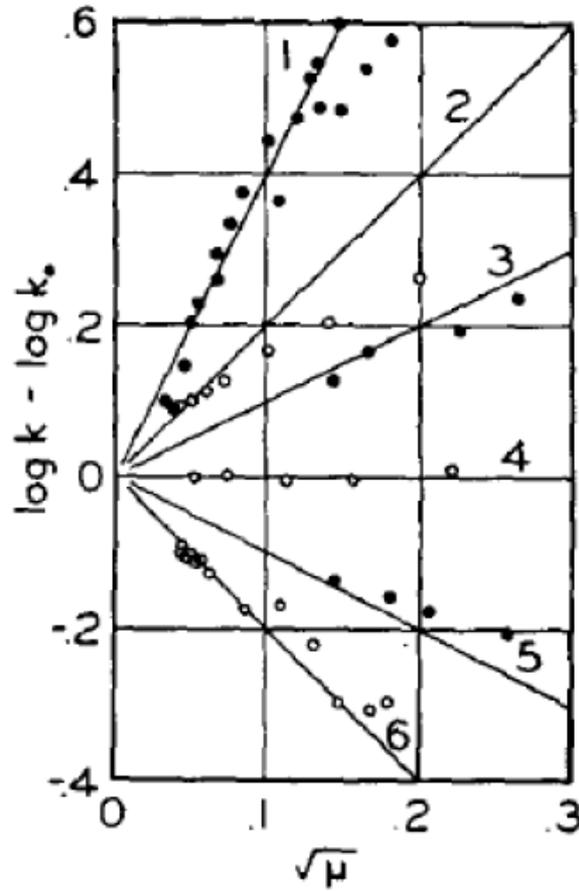
2. Катионный катализ

Гомогенная реакция в растворе



Полоса переноса заряда в спектре поглощения





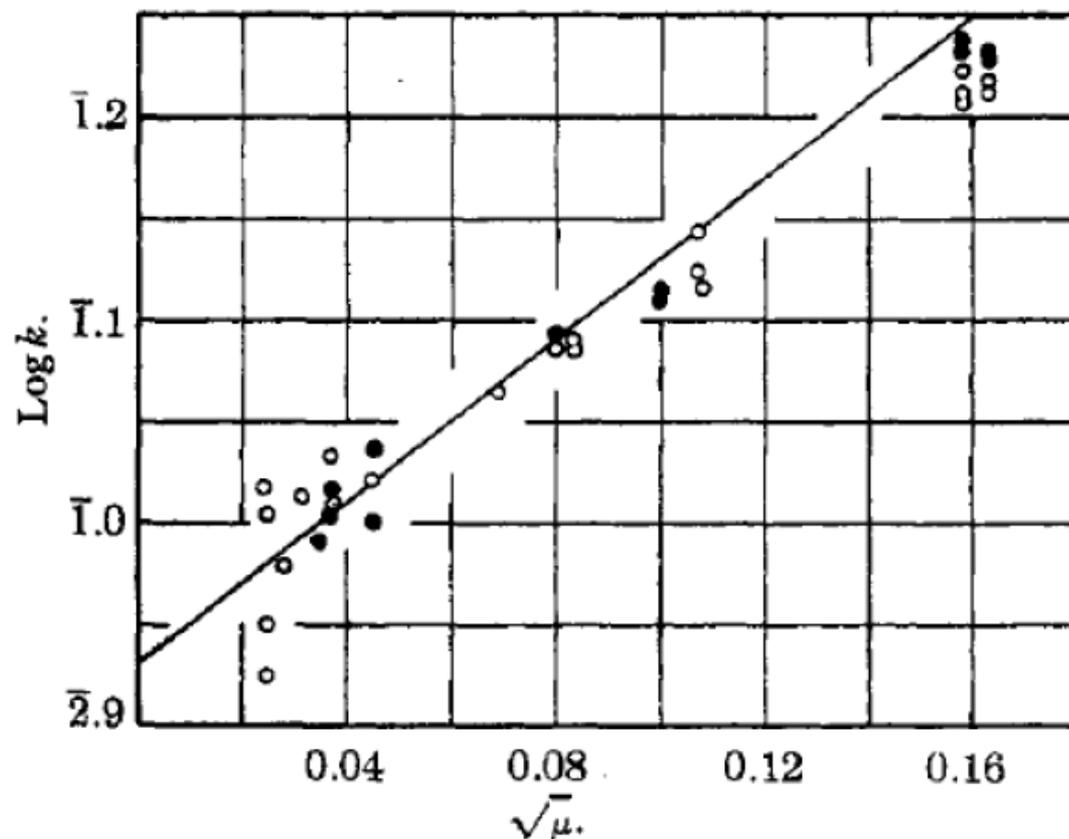
1,1-электролит (1), 1-2 электролит (2)
- реакция 6

1. $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{++} + \text{Hg}^{++} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{+++}$.
2. $\text{BrCH}_2\text{COO}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{--} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8\text{CH}_2\text{COO}^{--} + \text{Br}^-$.
3. $\text{NO}_2 = \text{N} - \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_3^{--} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
4. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
5. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$.
6. $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{++} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{++} + \text{Br}^-$.

Анион-анионные реакции

The Oxidation of Iodide Ion by Persulfate Ion.

$$\log k = \log k_0 + z_A z_B \sqrt{\mu}$$



JACS 1938, 60, 687

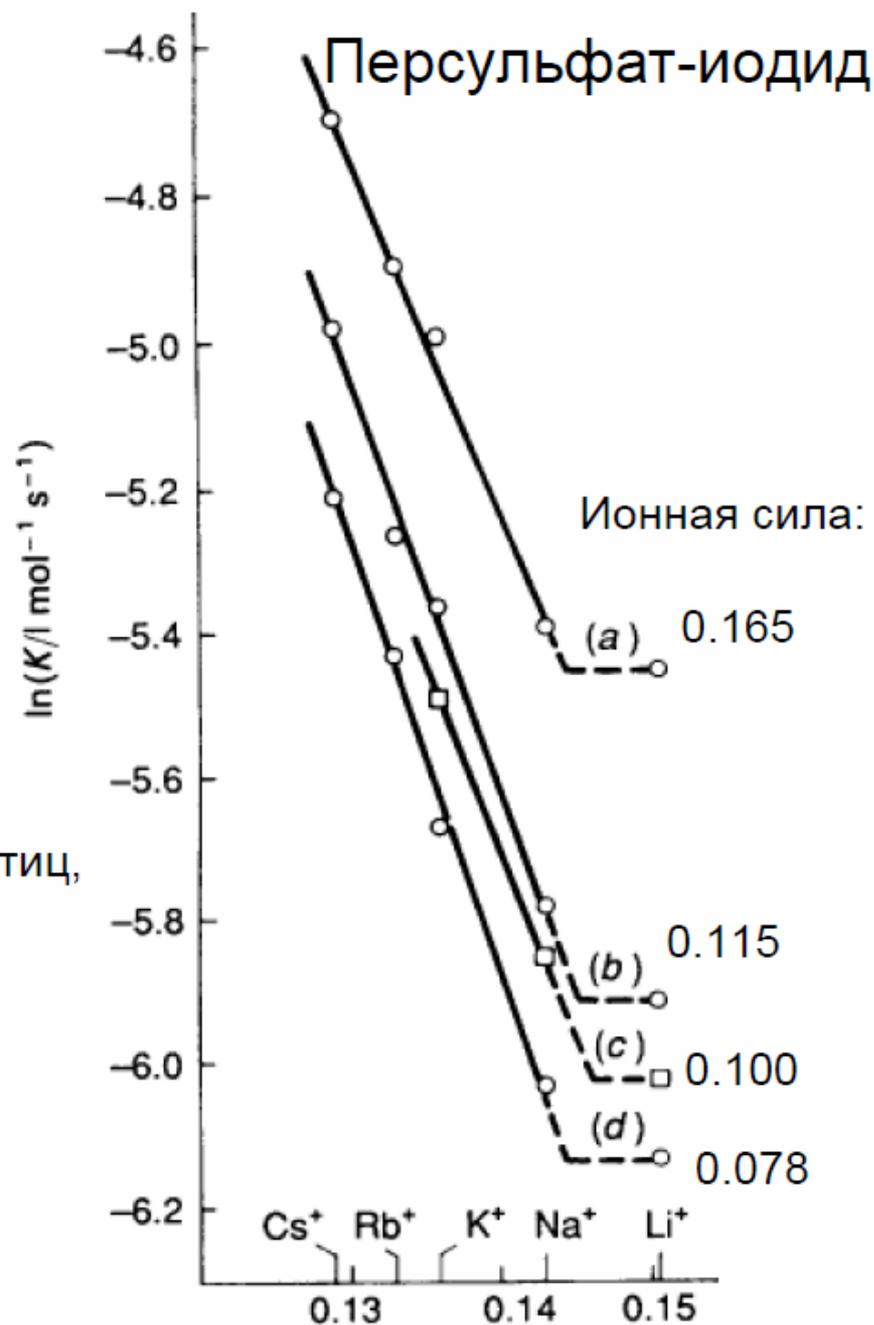
Fig. 3.—The plot of $\log k$ vs. $\sqrt{\mu}$: black circles, potassium nitrate present.

Обзор по реакциям
с персульфатом:
Chem. Rev. 1962, 62, 185

Катионный катализ (часто «сильнее» эффекта ионной силы или сравним)

Нужны:

- независимые данные по константам устойчивости ионных пар,
- модели локальных электростатических взаимодействий,
- учет реальной формы реагирующих частиц,
- данные для широких интервалов ионной силы.



ELECTRON TRANSFER REACTIONS IN CHEMISTRY: THEORY AND EXPERIMENT

Nobel Lecture, December 8, 1992

by

RUDOLPH A. MARCUS

Noyes Laboratory of Chemical Physics, California Institute of Technology.



Для описания констант скорости электрохимических и гомогенных реакций переноса электрона существует количественная теория.

Для большой группы достаточно медленных реакций эта теория была развита Р. Маркусом (с 1956 г.) и позволила:

- предсказывать зависимости констант скорости от природы растворителя,
- интерпретировать и прогнозировать отклонения от линейного соотношения Брэнстеда.

См. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/vorob'ev/>