

Кинетика электродных процессов в условиях медленной стадии переноса электрона. 2.

Электростатические взаимодействия в реакционном слое

Разряд иона гидроксония

Восстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности

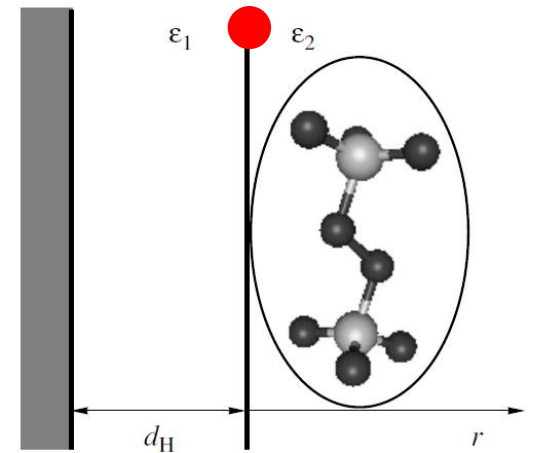
Окисление катионов на положительно заряженной поверхности

Аналогии с гомогенными реакциями

Исправленные тафелевские зависимости

Оригиналы статей А.Н. Фрумкина и соавторов:

http://www.elch.chem.msu.ru/wp3/index.php/en/history-2/a-n-frumkin/collection_frumkin/
Некоторые переводы этих статей на русский: в Избранных трудах Фрумкина, М., Наука, два тома - 1987 и 1988.



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

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

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

Для катодной реакции:

- перенапряжение растет при смещении потенциала в сторону более отрицательных значений (вторая экспонента растет),
- изменения пси-прим потенциала зависят от знака заряда поверхности, первая экспонента снижается если пси-прим потенциал отрицательный и заряд реагента отрицательный.

Выделение водорода на ртути из растворов кислоты разных концентраций

Потенциал
электрода

$$\rightarrow \varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln [H^+]_s - \frac{2RT}{F} \ln i + const$$

«Дзета»-потенциал

Концентрация
реагента в
реакционном слое

$$[H^+]_s = [H^+] e^{-\frac{\zeta F}{RT}}$$

A.N. Frumkin,
Z. phys. Chem. A
160 (1932) 116;
164 (1933) 121

$$\zeta \sim const. + \frac{RT}{F} \ln [H^+] - \text{Штерн}$$

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + const. - \text{Нернст}$$

Рассматривались данные школы Гейровского для серий растворов с добавками фонового электролита KCl

Tabelle 1. Abhängigkeit des ζ -Potentials von dem Abscheidungspotential φ_k , berechnet nach der Theorie von STERN.

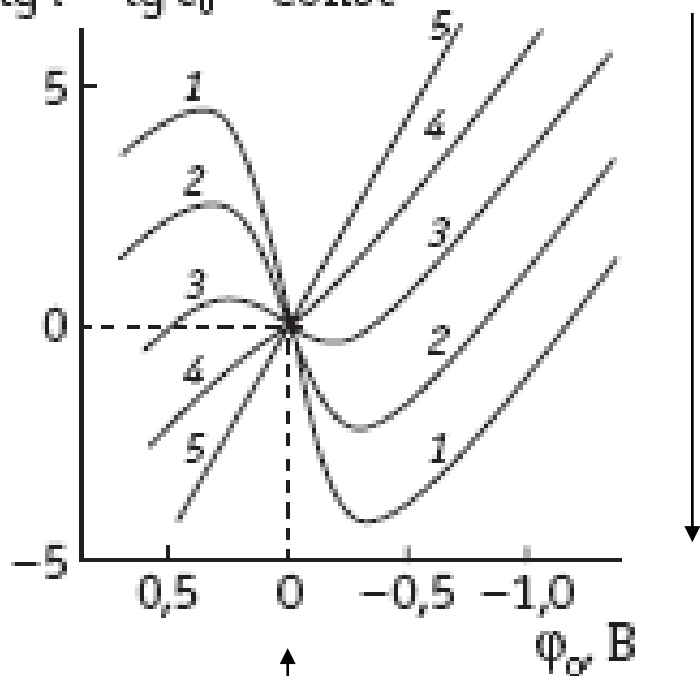
0.1 norm. HCl		0.001 norm. HCl	
φ_k	ζ	φ_k	ζ
-1.20	-0.070	-1.30	-0.184
-1.30	-0.075	-1.40	-0.189
-1.40	-0.079		

Очень похоже на потенциалы внешней плоскости Гельмгольца по Гуи-Чапмену

9.6

Восстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности

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



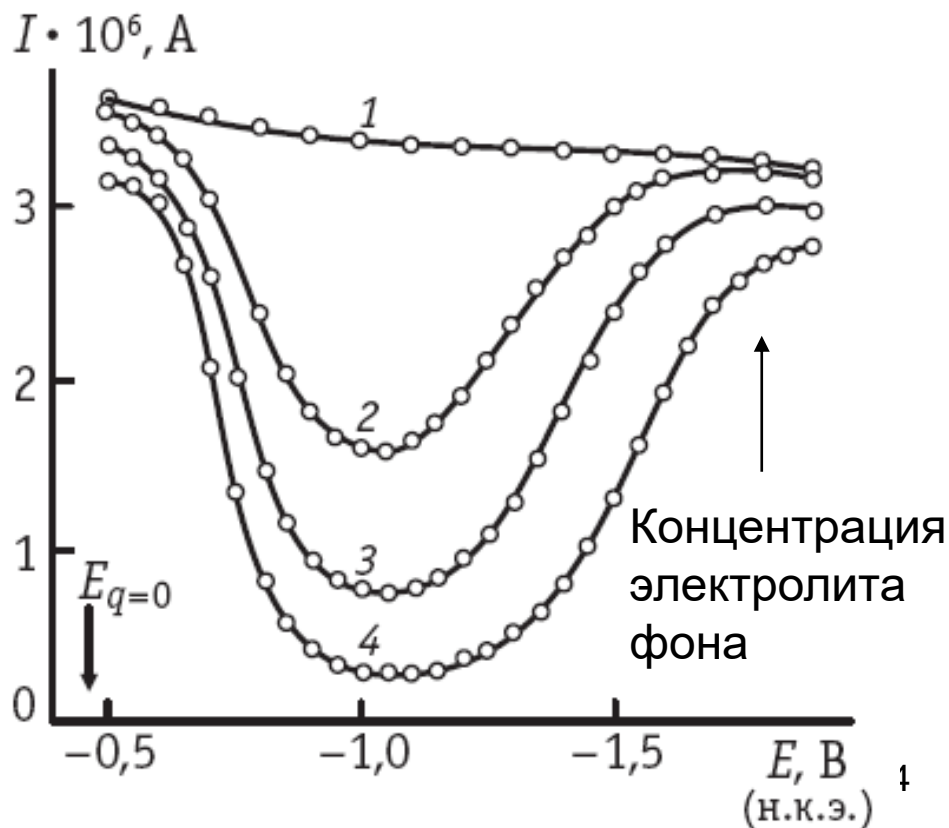
Потенциал
нулевого
Заряда
(пнз)

Восстановление
пероксодисульфата
(полярография)

Снижение концентрации электролита фона:

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

и растет по абсолютной величине



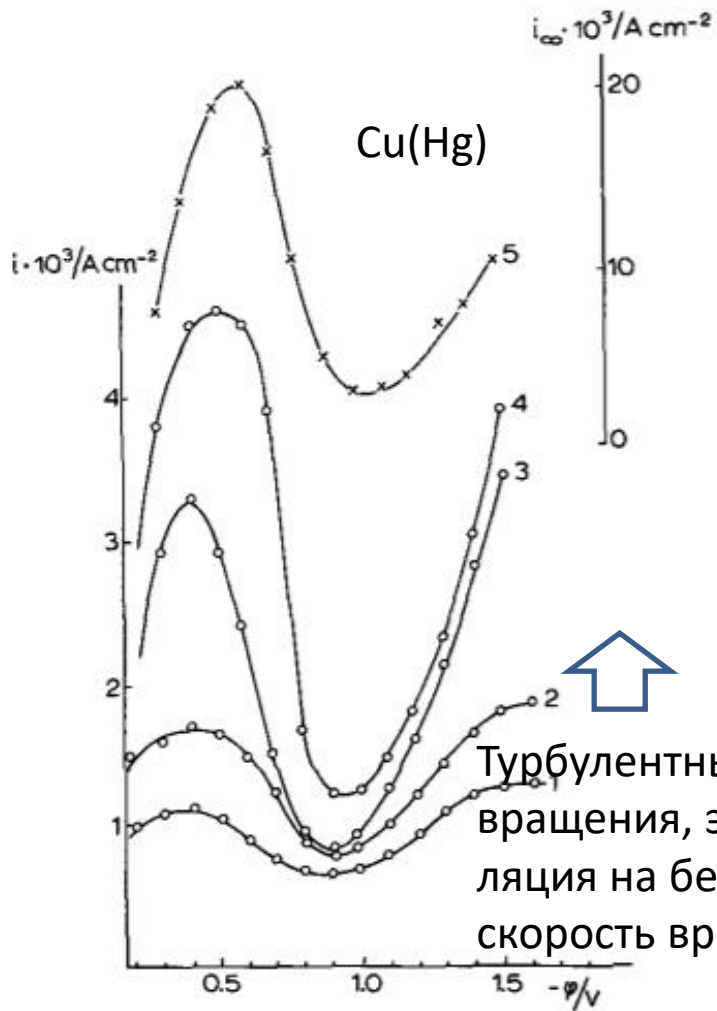
Концентрация
электролита
фона

E, V
(н.к.э.)

Восстановление пероксодисульфата (вращающийся дисковый электрод)

Au

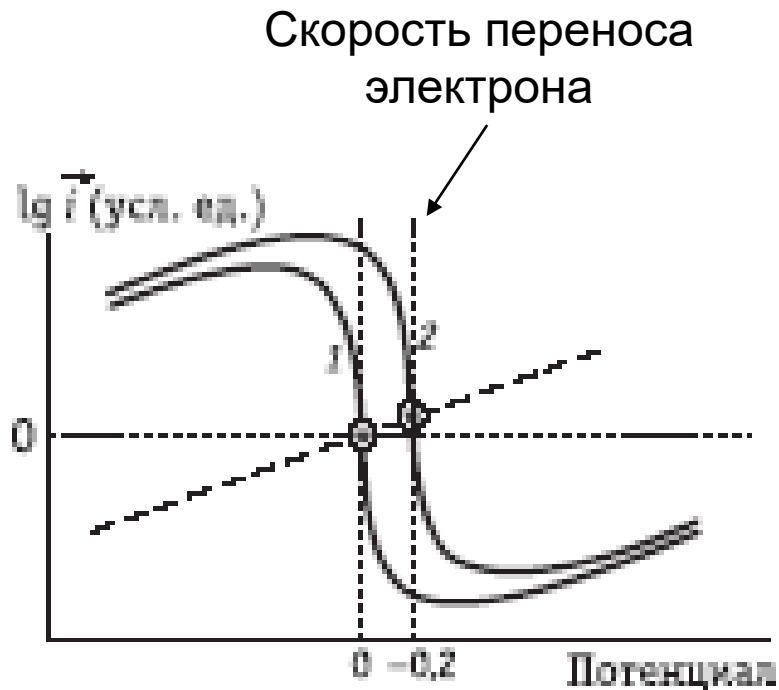
Вклад замедленной миграции в предельный ток



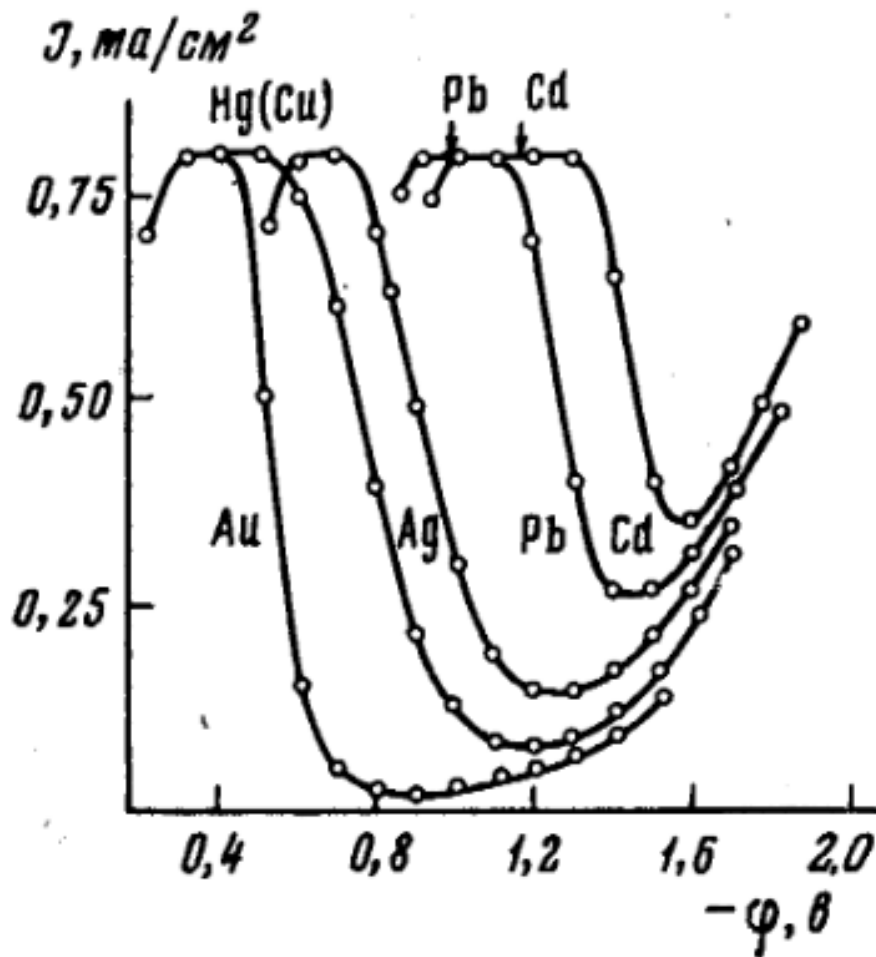
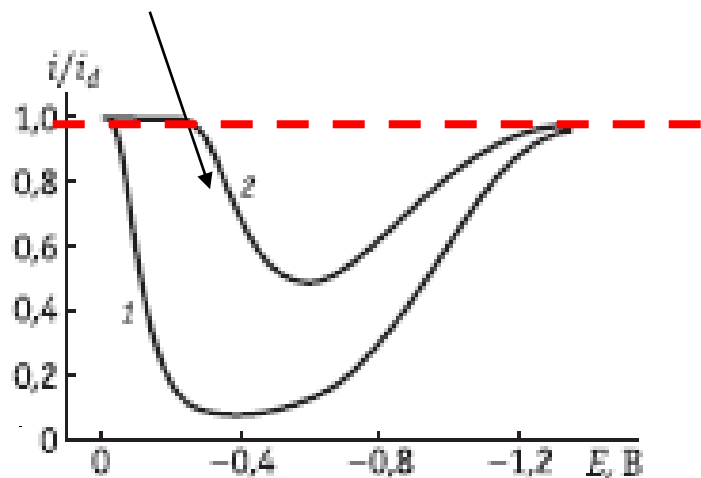
Турбулентный режим вращения, экстраполяция на бесконечную скорость вращения



Металлы с разными потенциалами нулевого заряда (пнз):



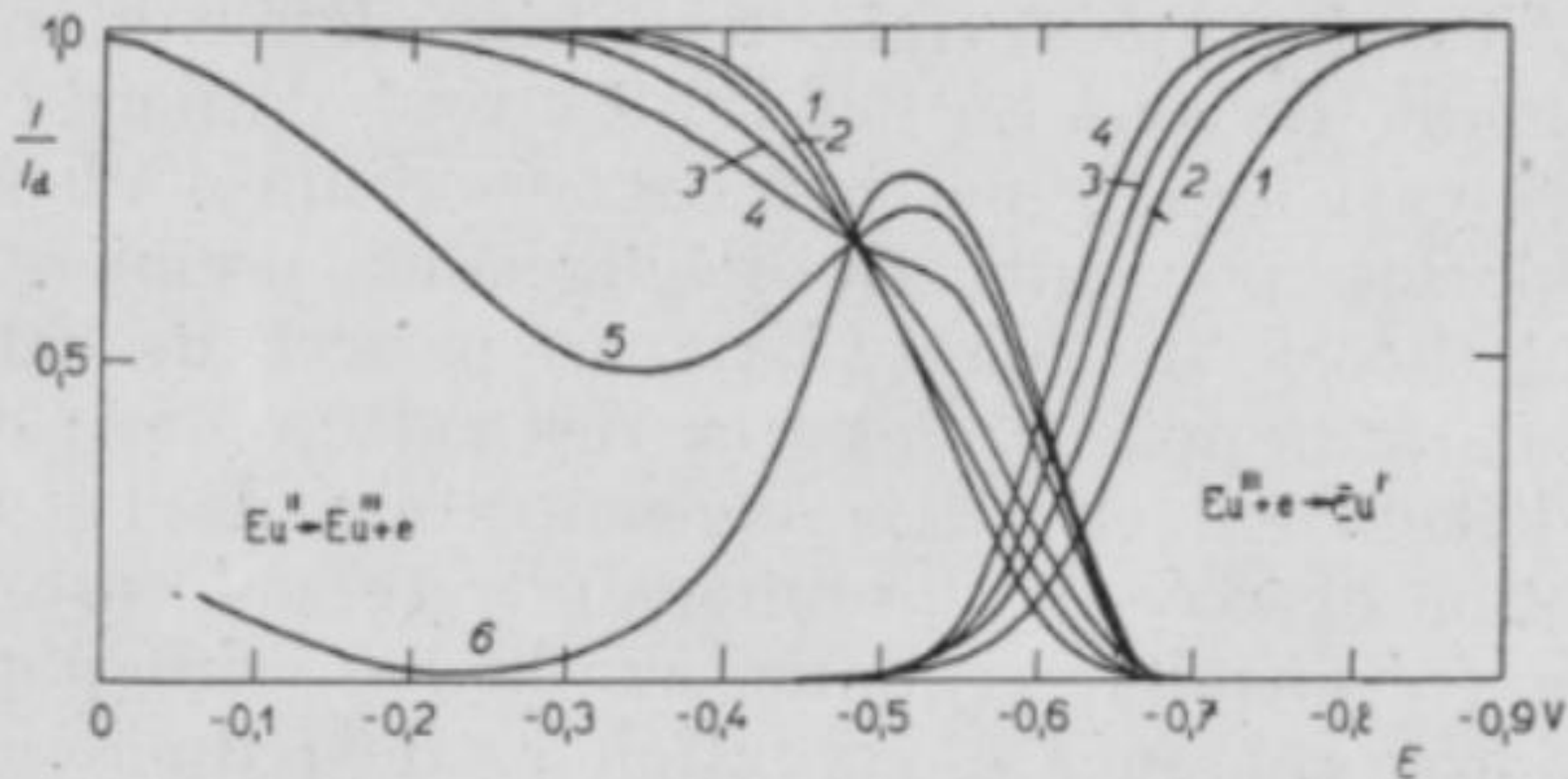
Смешанный ток



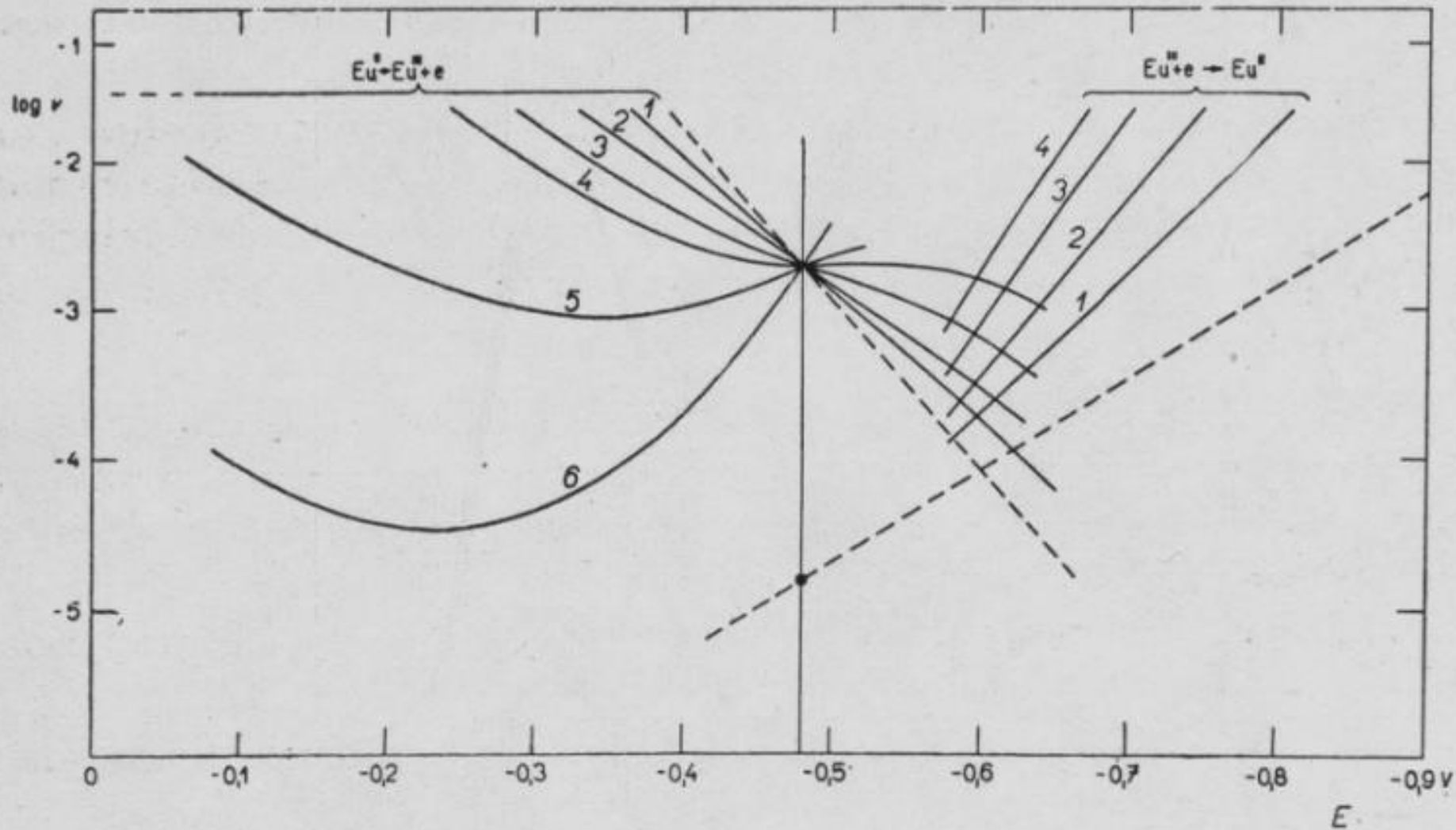
Вращающийся дисковый электрод, низкая (одинаковая) концентрация электролита фона

Окисление катионов на положительно заряженной поверхности

Для анодной реакции перенапряжение увеличивается с ростом потенциала (вторая экспонента растет). Первая экспонента при этом снижается если пси-прим потенциал положительный и заряд реагента положительный.



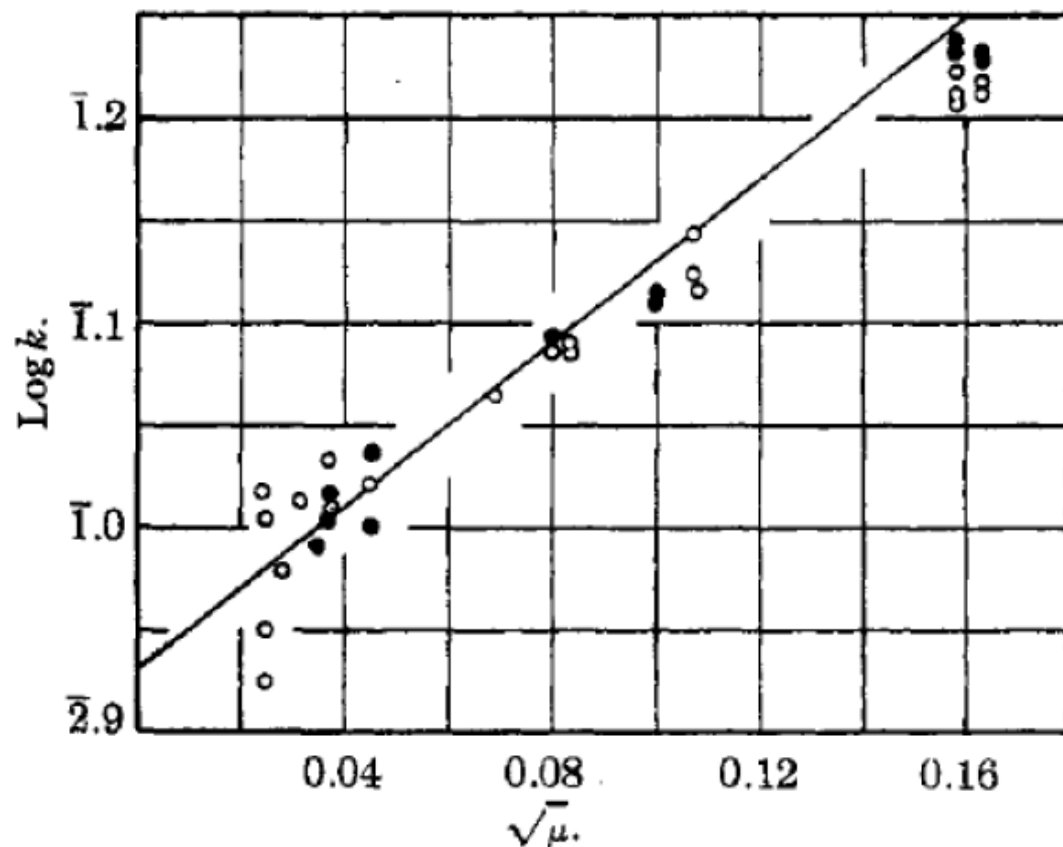
Исправлено на вклад диффузионных ограничений:



Анион-анионные реакции

The Oxidation of Iodide Ion by Persulfate Ion.

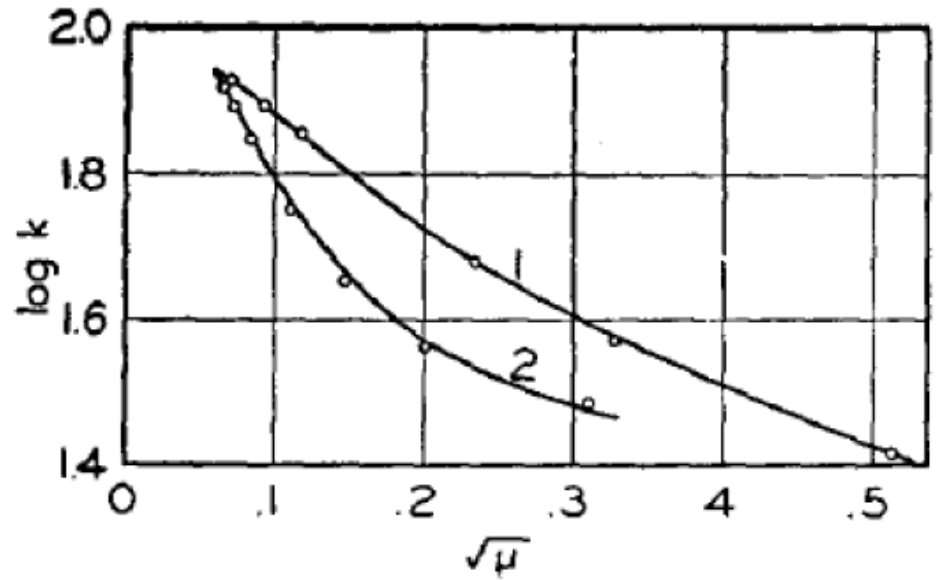
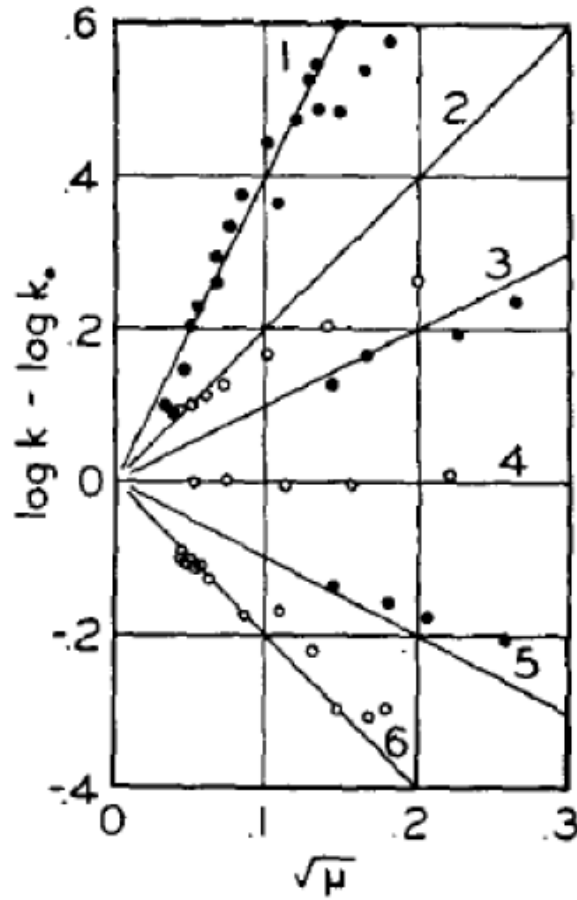
$$\log k = \log k_0 + z_A z_B \sqrt{\mu}$$



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



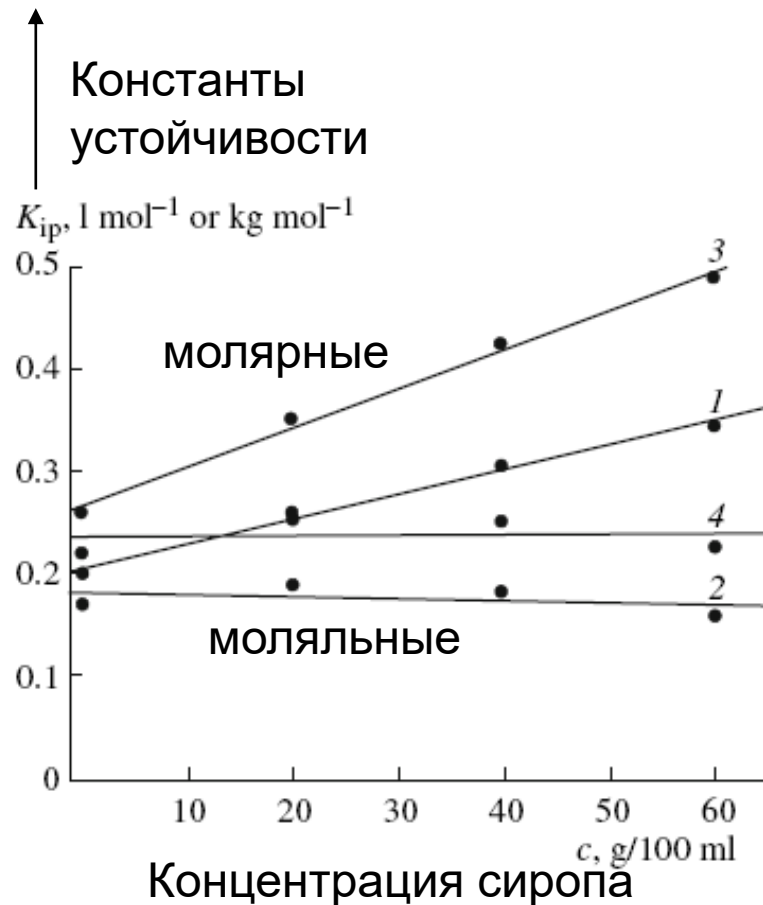
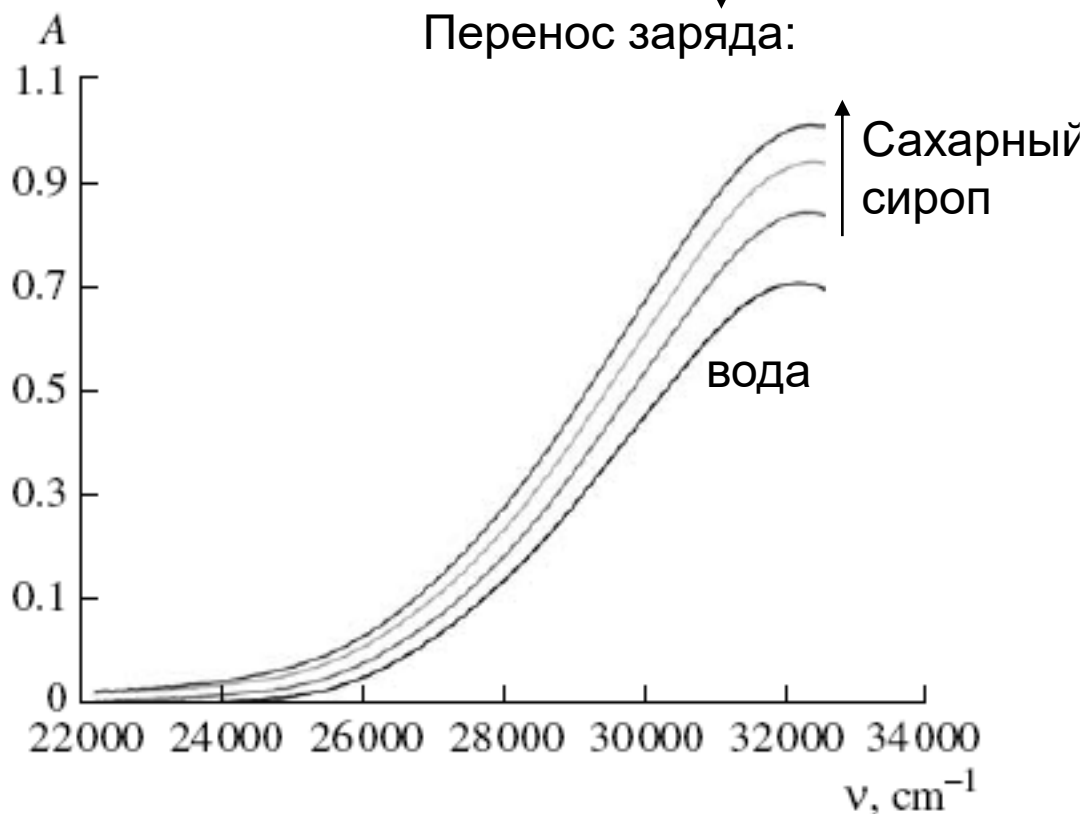
1,1-электролит (1), 1-2 электролит (2)
- реакция 6

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-анионная ассоциация (при высоких концентрациях электролита фона)



Перенос заряда:



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



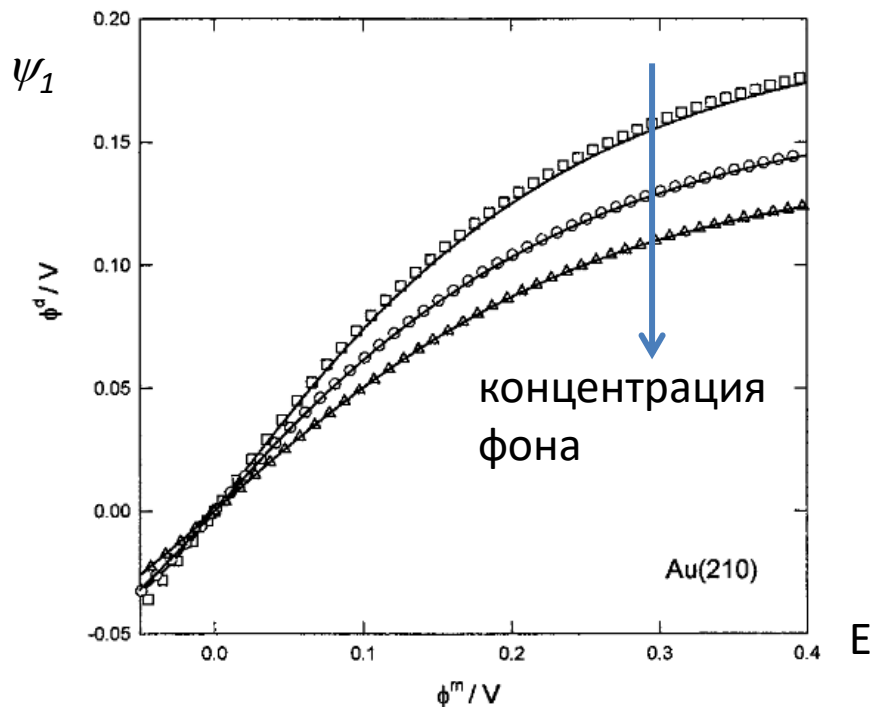
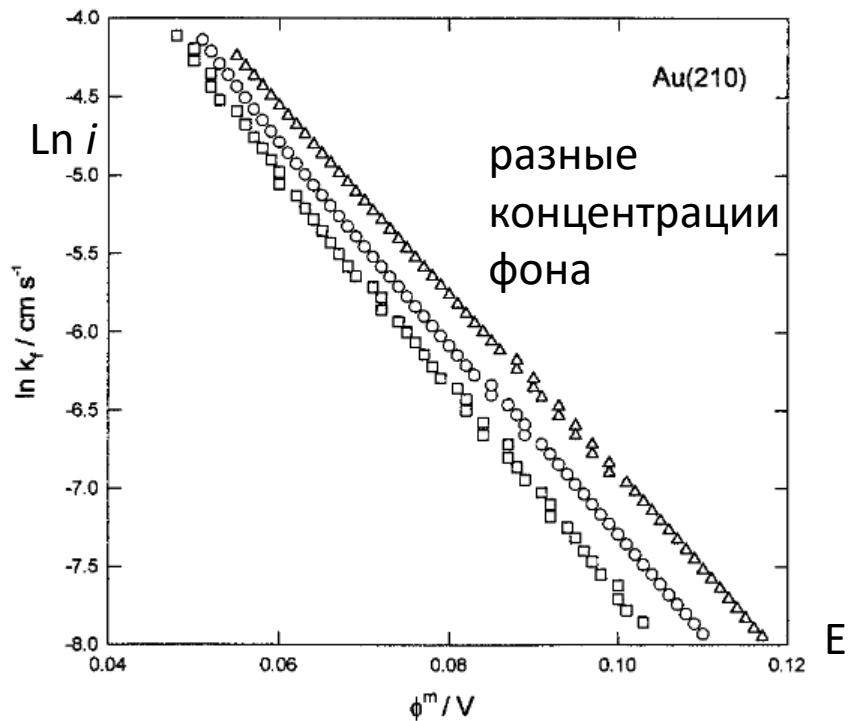
Исправленная Тафелевская зависимость

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

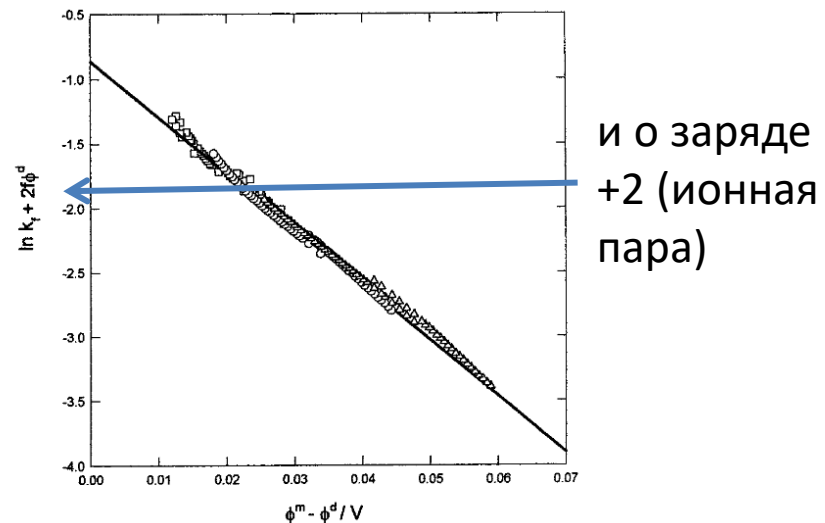
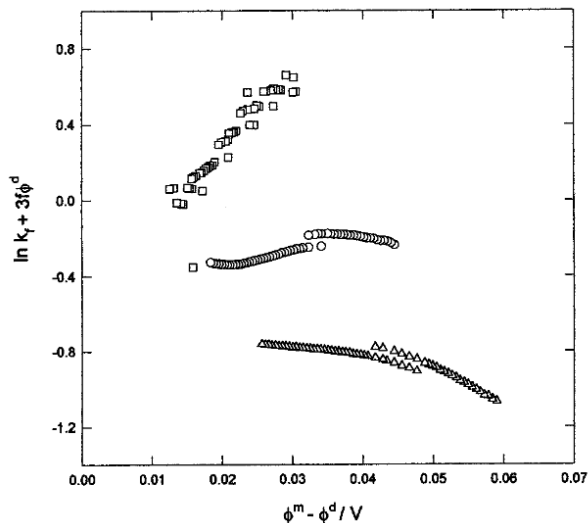
В этих координатах при корректном выборе пси-прим потенциала совпадают i, E – кривые для разных концентраций электролита фона и электродов с разными точками нулевого заряда

Неоднозначность определения параметров k и α

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

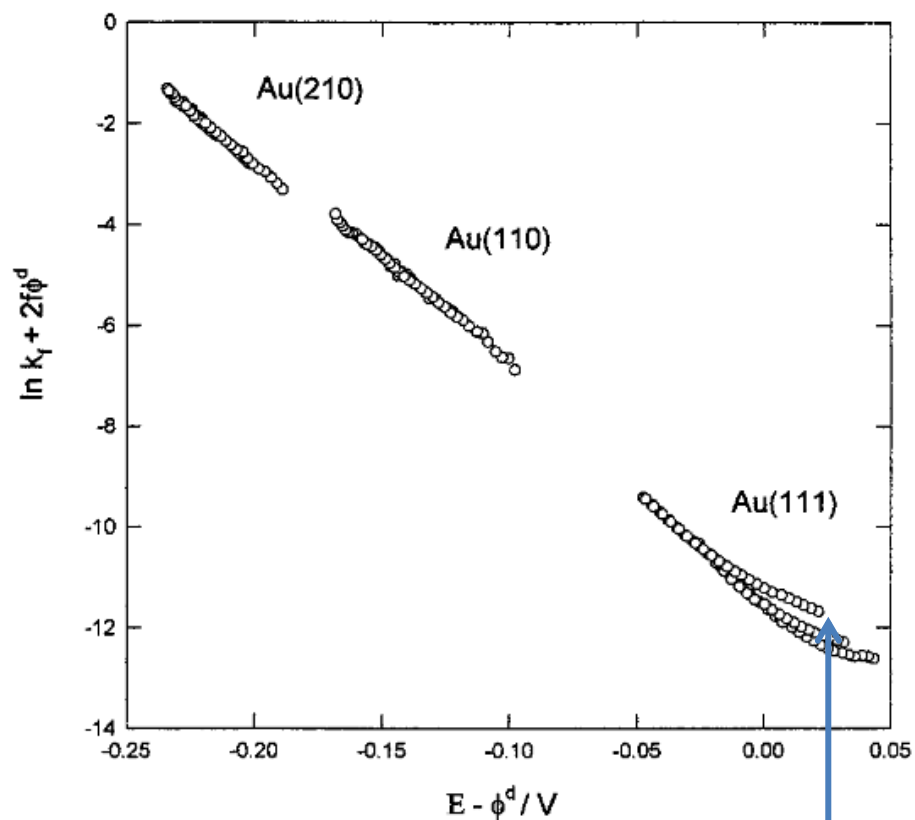
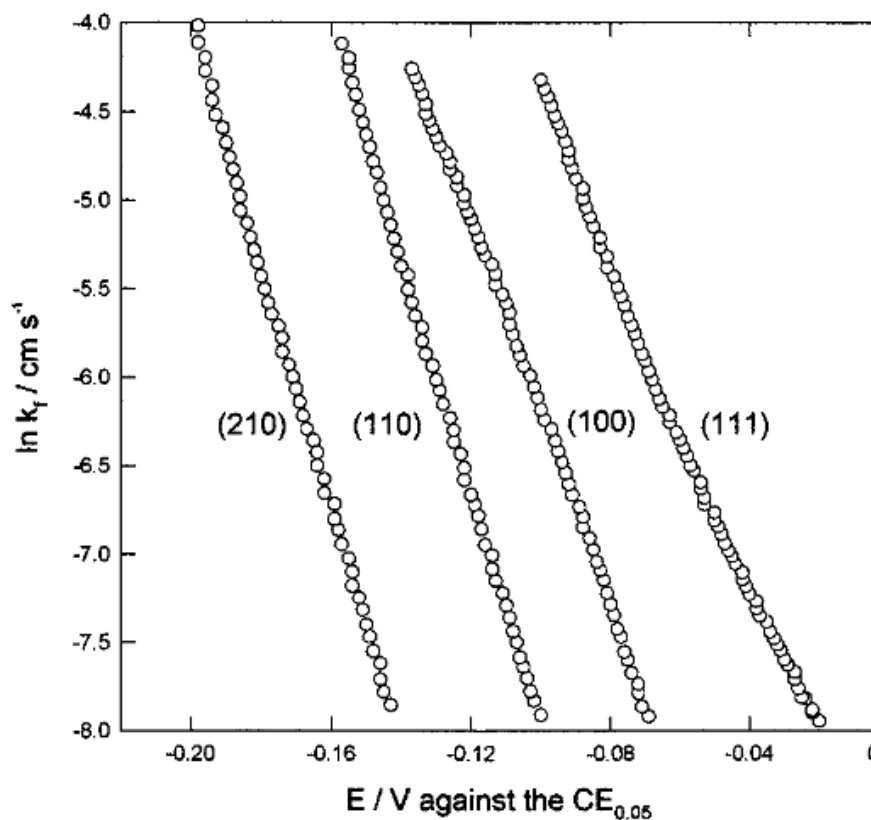


Исправлено
в предположении
о заряде реагента
+3



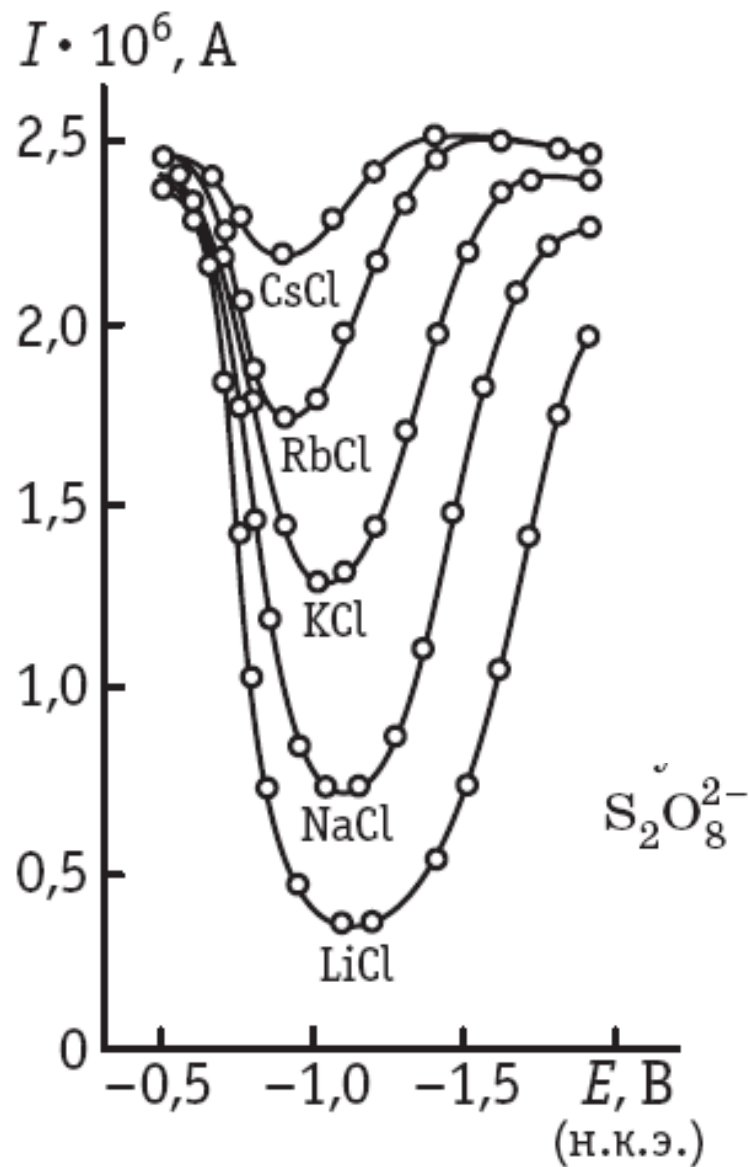
0.5 mM $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4) + 0.0093 \text{ M HClO}_4$

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

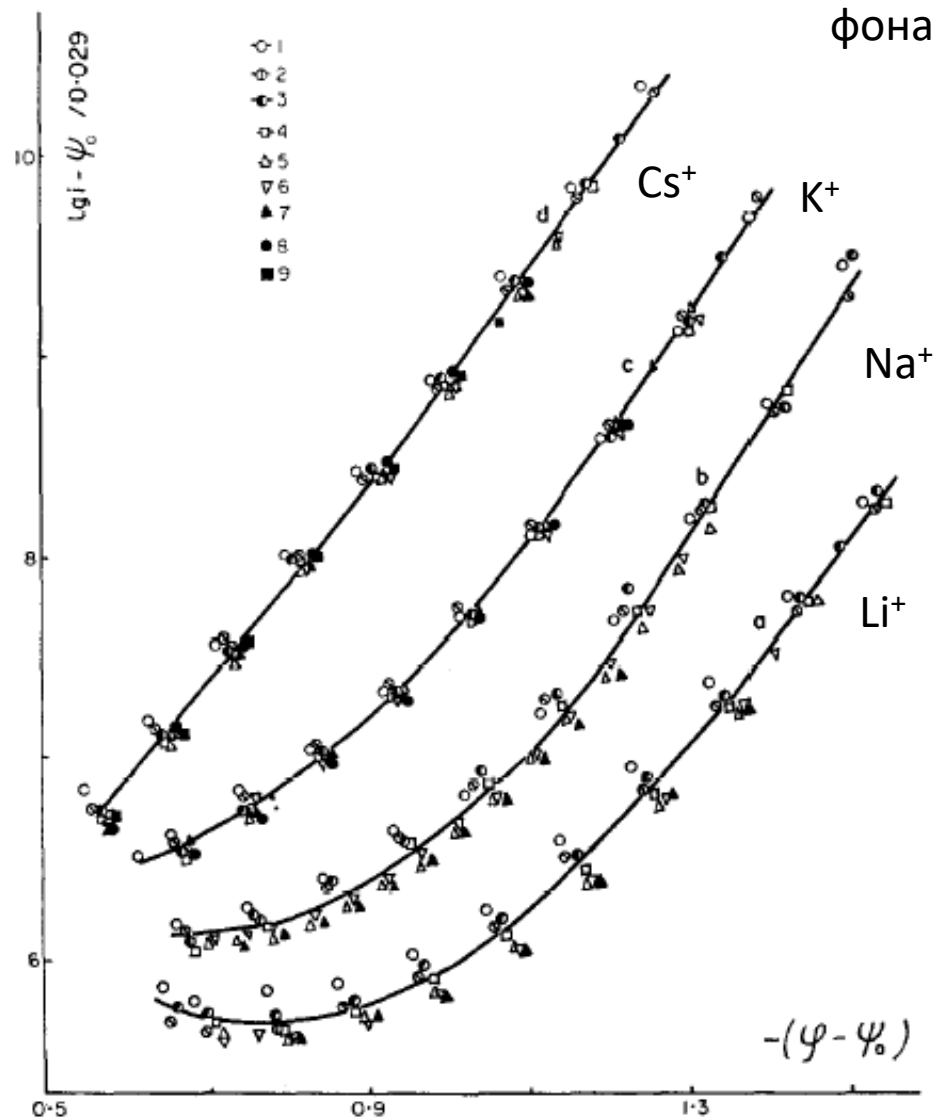


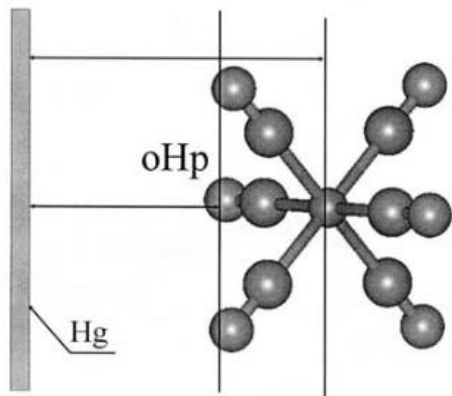
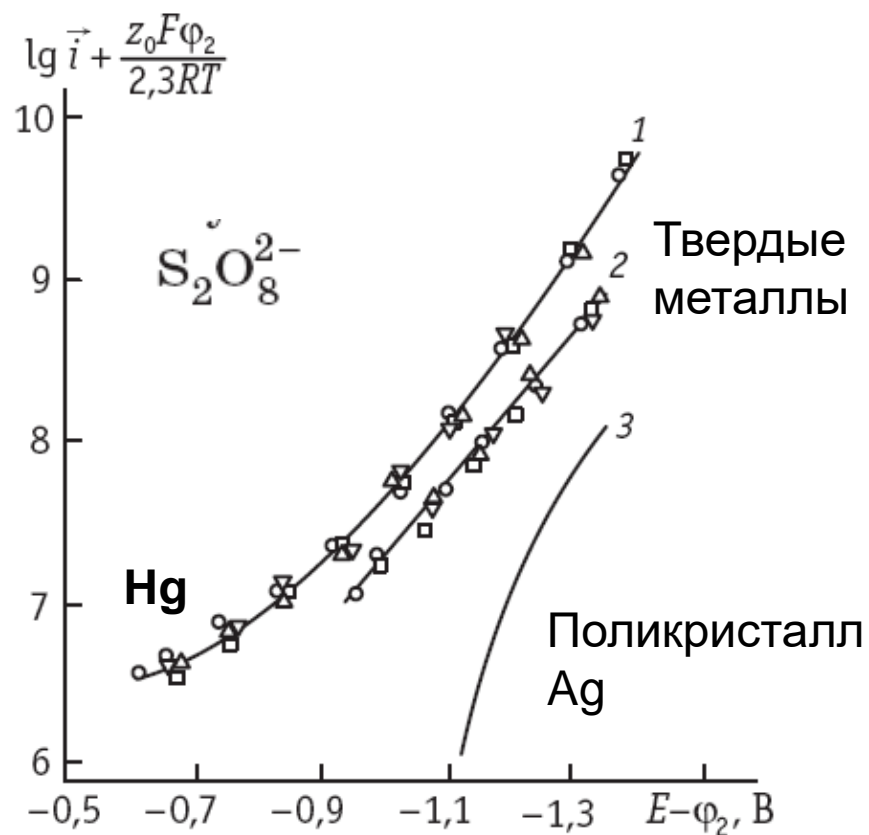
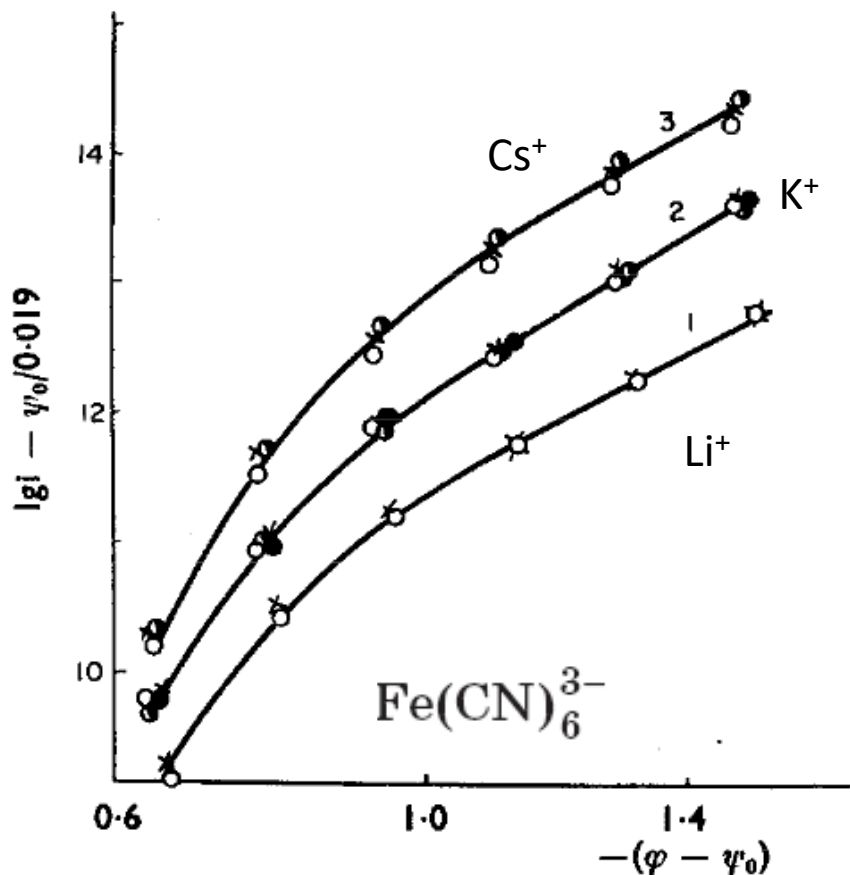
разные
концентрации
фона

Исправление немонотонных кривых восстановления анионов



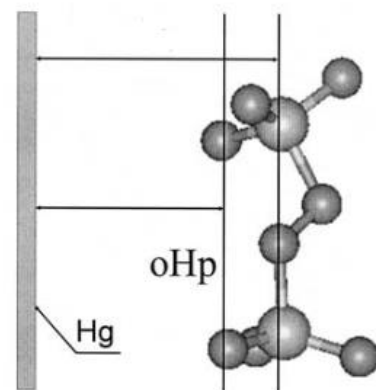
Точки 1...9 – разные концентрации
электролитов фона для каждого катиона
фона





Отклонения от приближения точечного реагента:

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



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

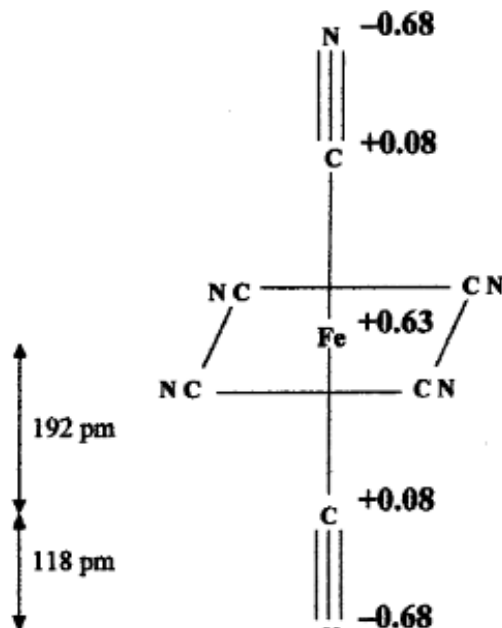
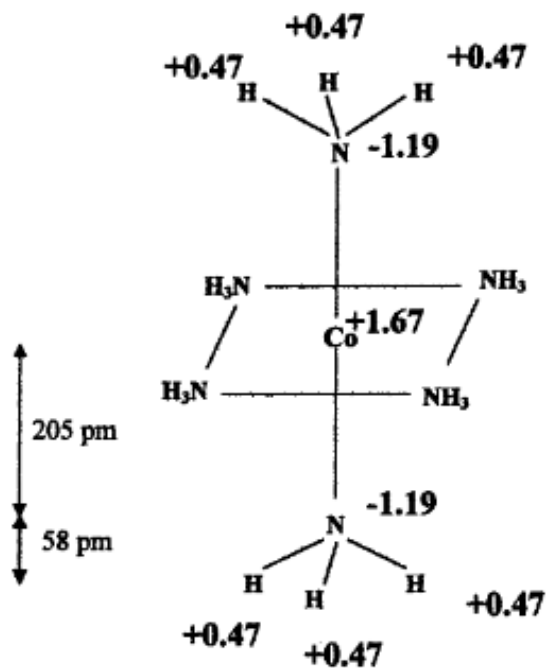
Реальное распределение потенциала в зоне реакции

Зависимость энергии адсорбции от потенциала

	$r(\text{Co-N})/\text{pm}$	$\angle \text{CoNH}/^\circ$	$r(\text{N-H})/\text{pm}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	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	

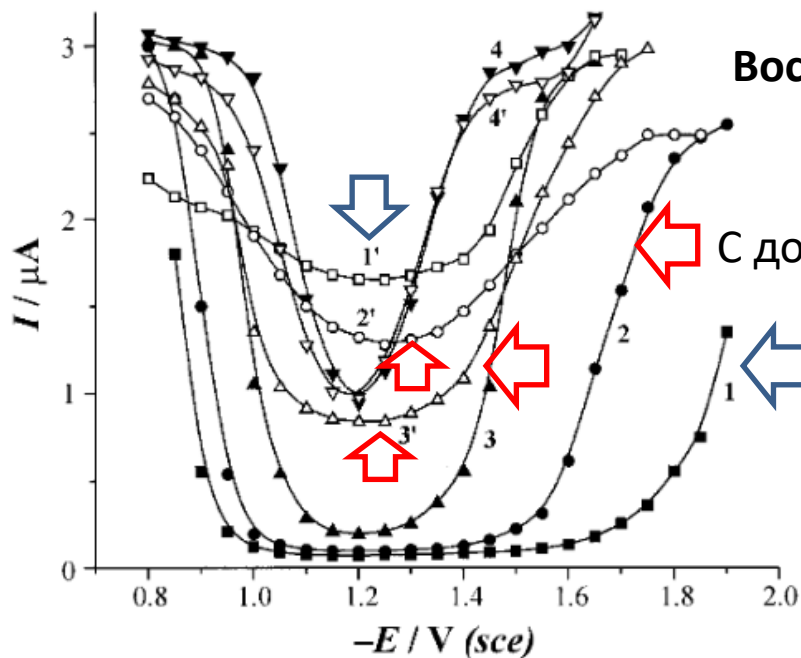
Уточнения
(если они нужны!)
можно произвести по
данным молекулярных
расчетов:

$q(\text{Co})/e$		$q(\text{N})/e$
+1.67	III	-1.19
(+1.68)	II	(-1.24)
<hr/>		
+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)
<hr/>		
+1.03	III	+0.021
(+1.16)	II	(-0.05)



но «точечные» заряды на атомах условны, зависят от выбора расчетного метода.

Восстановление аквахлоридных комплексов Pt(II)



С добавлением KCl, неглубокий гидролиз

Без KCl, глубокий гидролиз

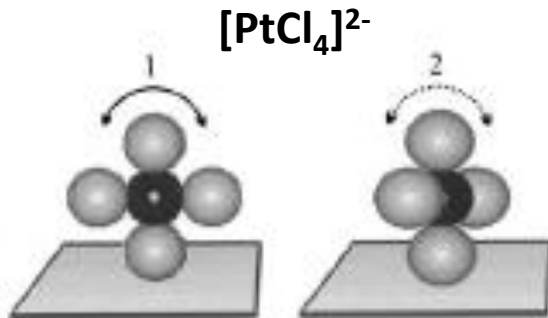
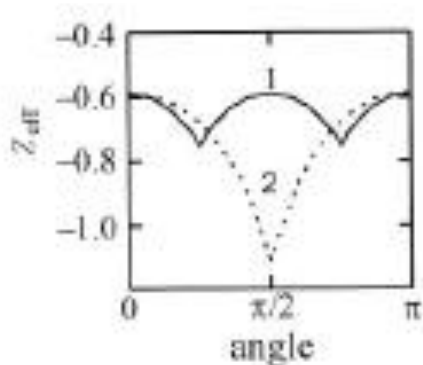
В свежеприготовленных растворах (еще не установилось равновесие) преобладает $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, в равновесных растворах - аквахлоридные комплексы.

Polarograms measured on DME in 0.5 mM $\text{K}_2\text{PtCl}_4 + a$ 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.

	$[\text{PtCl}_3\text{H}_2\text{O}]^-$	$[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (<i>trans</i>)	$[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (<i>cis</i>)	$[\text{PtCl}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
$q(\text{Pt})$	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

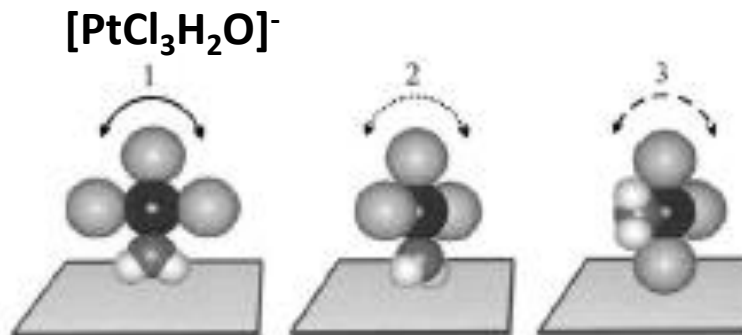
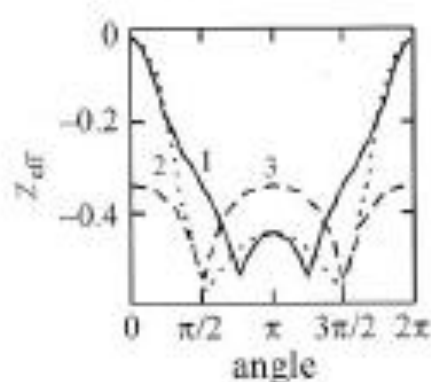
^a In the case of $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ $q(\text{Pt}) = 0.506$ e and $q(\text{Cl}) = -0.627$ e.

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



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

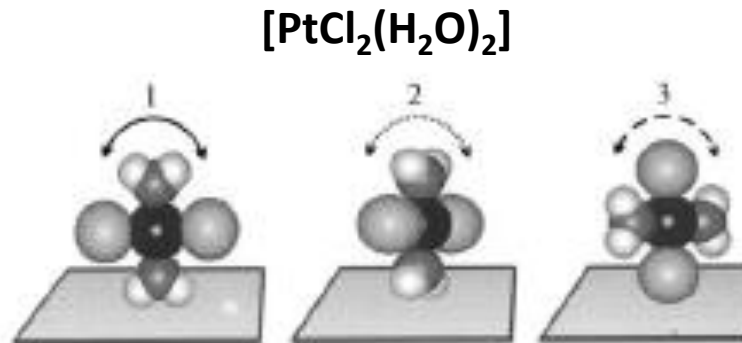
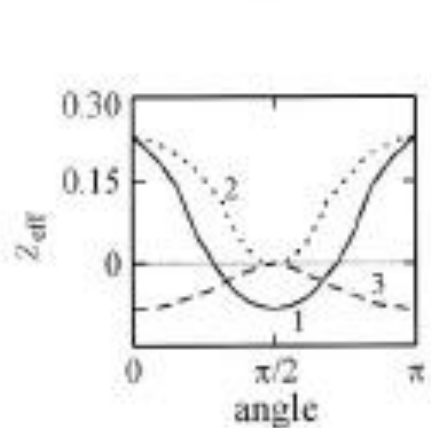
$$z_{\text{eff}} = W / F \varphi_2$$



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



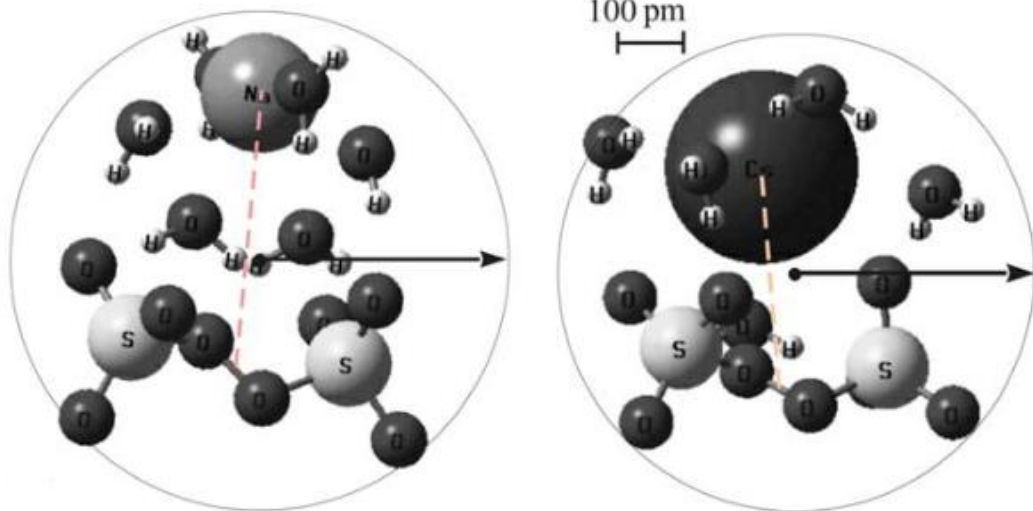
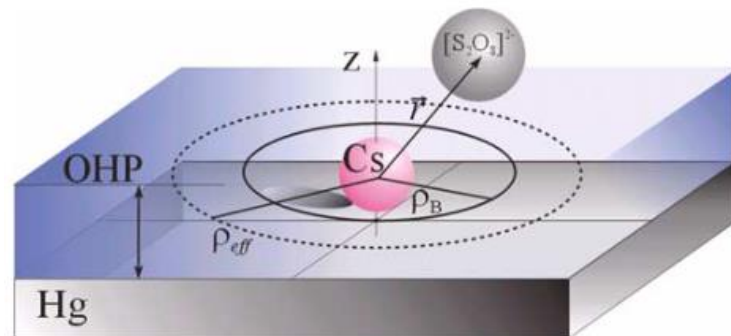
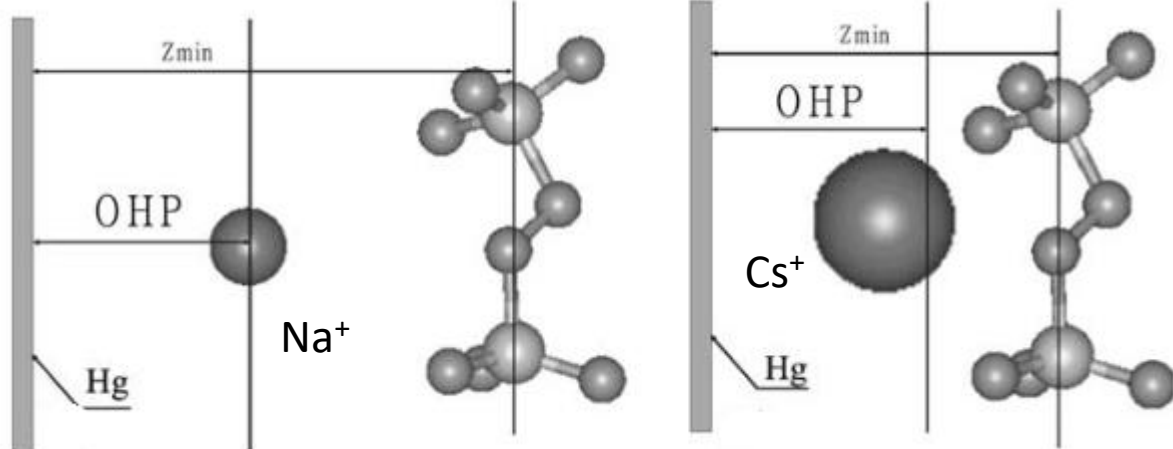
Концентрация i -ой ориентации в реакционном слое



Расчет эффективных зарядов реагента

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

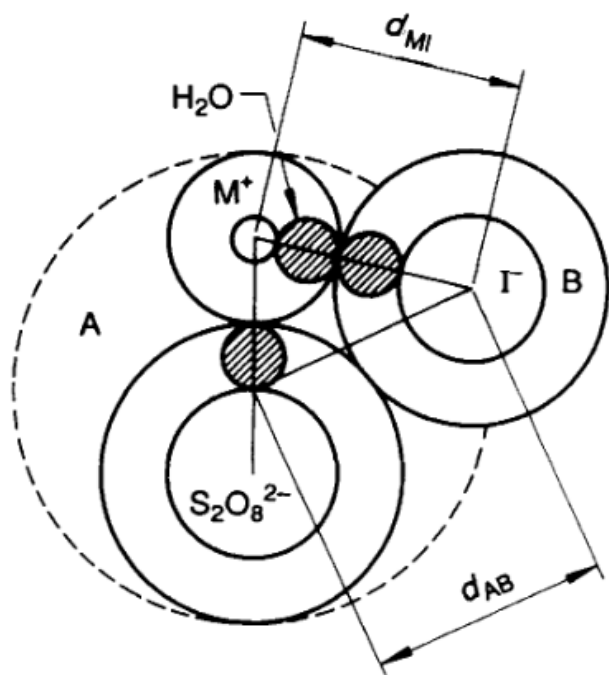
Локальное взаимодействие реагента-аниона с катионом (образование ионных пар в реакционном слое)



(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)



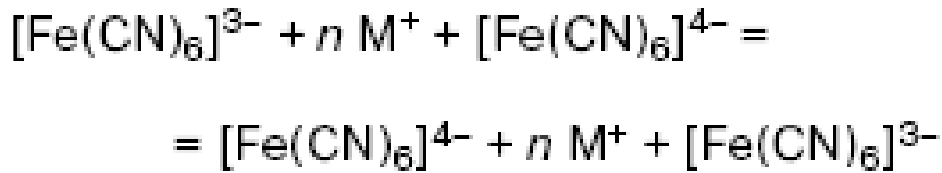
Second-order rate constants ($K/10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for the reaction of $S_2O_8^{2-}$ with I^- at 25 °C

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

