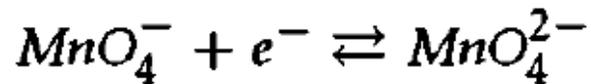
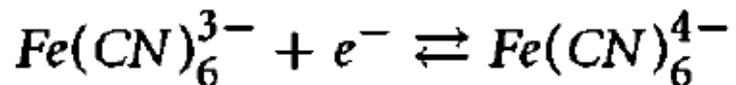


Электродные процессы. Кинетика элементарного акта переноса электрона

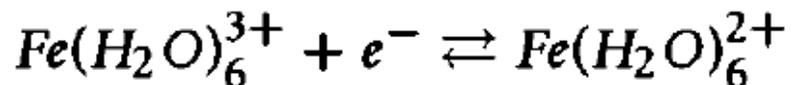
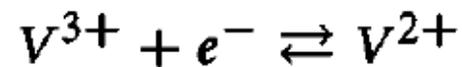
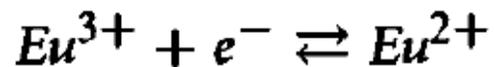
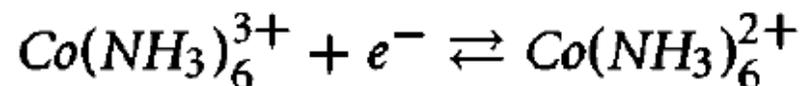
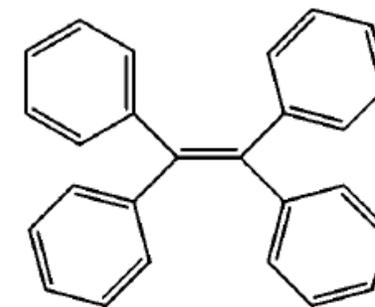
Почему некоторые реакции ПЭ быстрые, а другие – очень медленные?



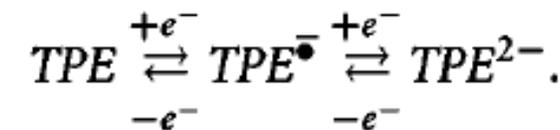
0.2



0.1


 7×10^{-3}

 4×10^{-3}

 3×10^{-4}

 5×10^{-8}


Тетрафенилэтилен

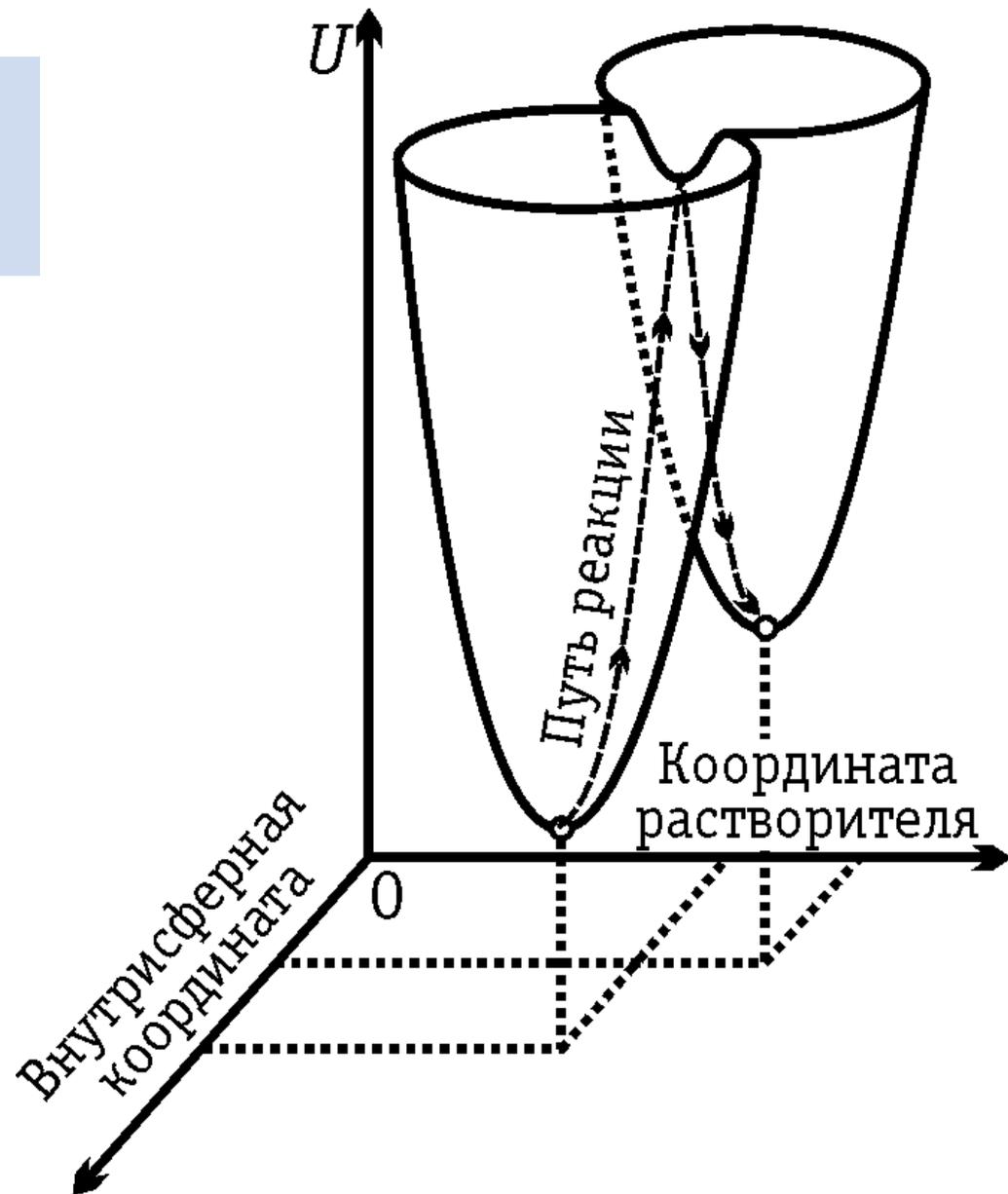


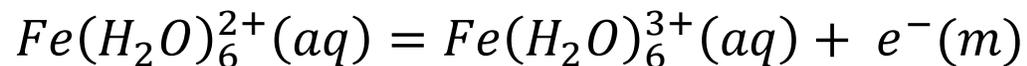
0.1 cm/s

0.008 cm/s

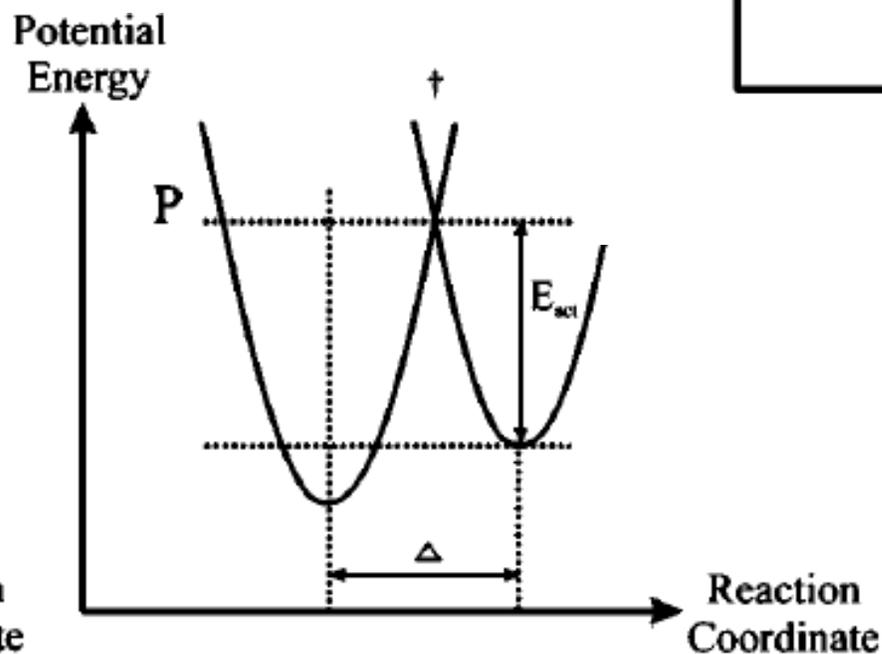
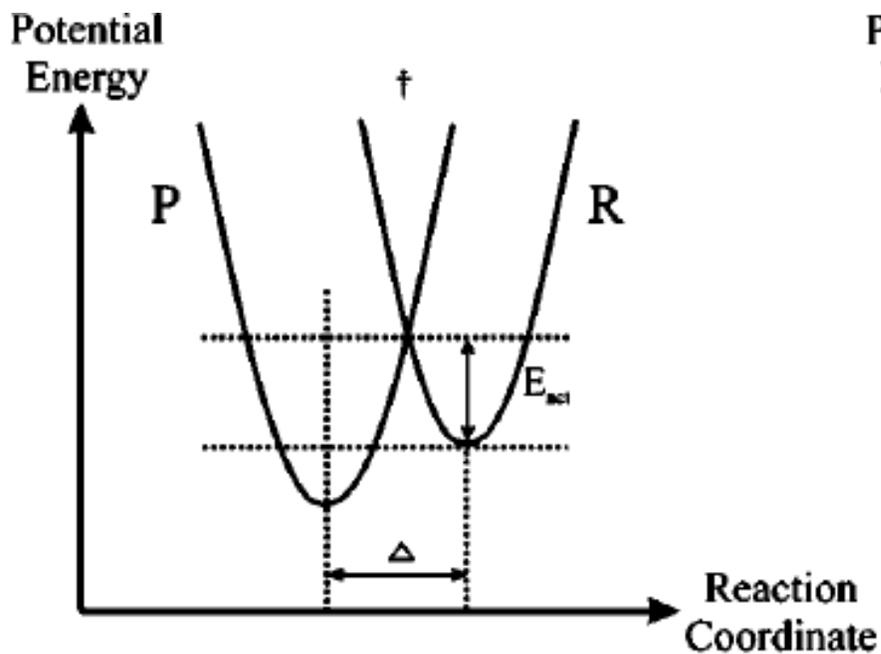
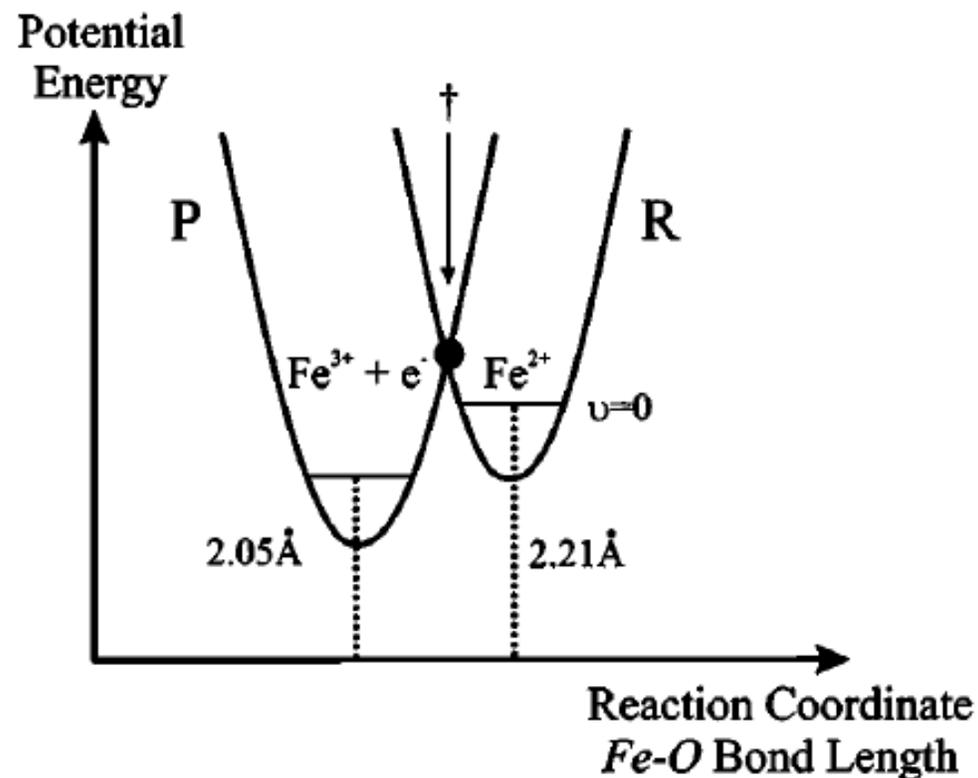
Безызлучательный перенос электрона может осуществляться при близких (или равных) уровнях энергии электрона в частицах донора и акцептора.

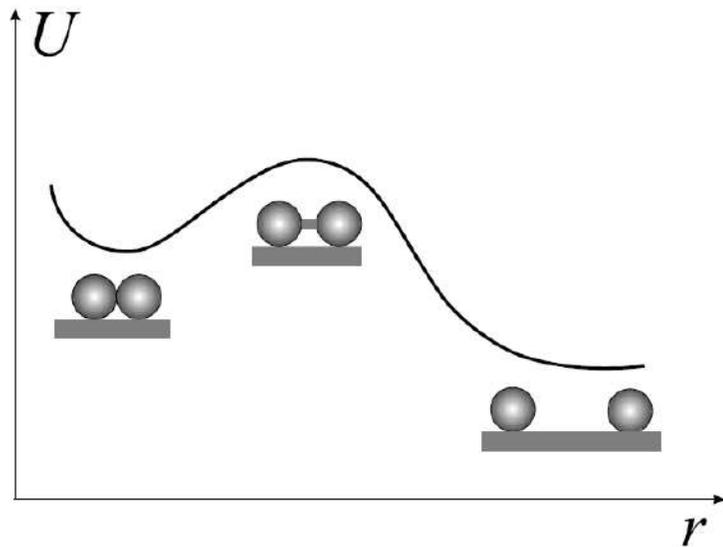
- **Р. Герни (1931 г.):** переход электрона с металла на реагент возможен только при равных энергиях начального и конечного состояний.
- Время перехода электрона ($\sim 10^{-15}$ с) много меньше времени, необходимого для изменения положения атомов ($\sim 10^{-13}$ с).
- Обобщенная координата – ориентация диполей растворителя и длины связей в переходном состоянии



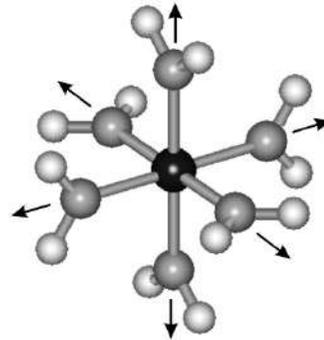


- Чем сильнее отличаются координаты реакции для реагента и продукта, тем выше энергия переходного состояния

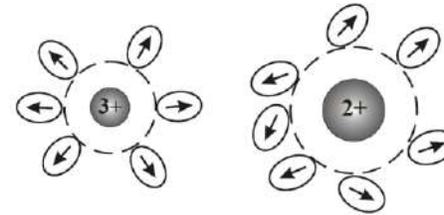




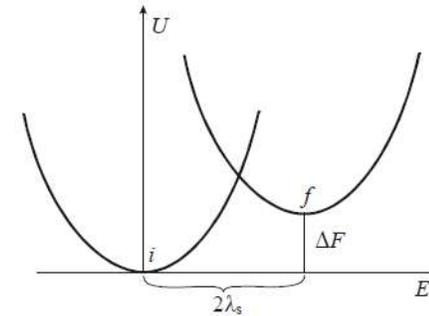
○ диссоциативная адсорбция



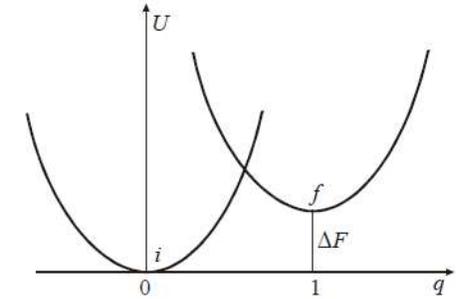
○ изменение длин связей



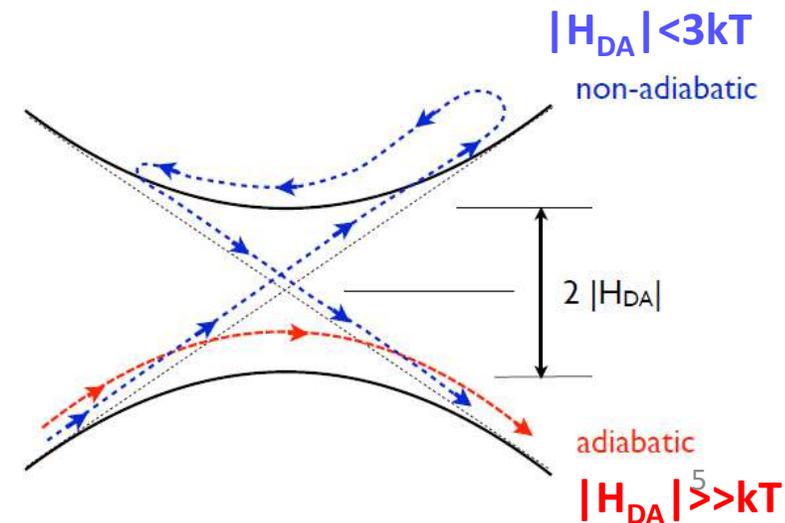
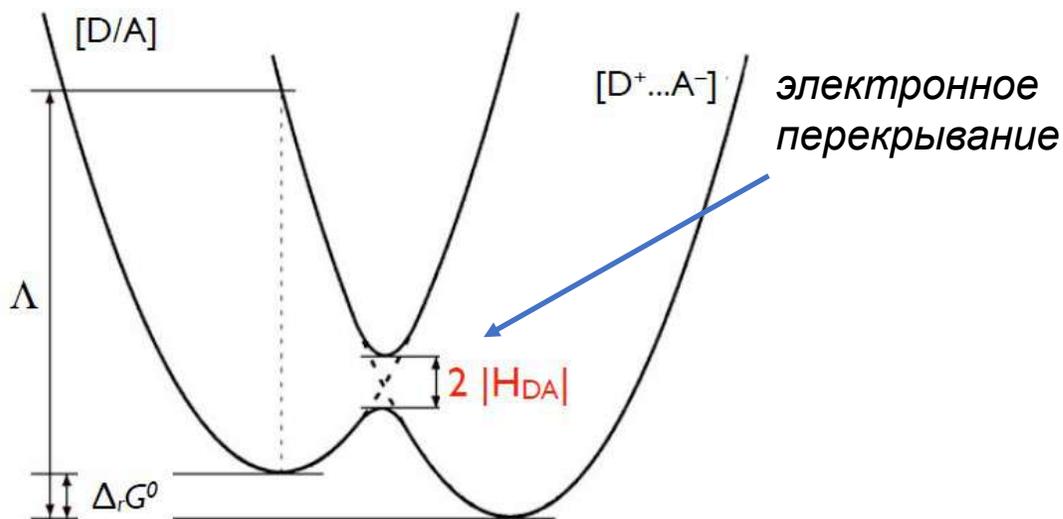
○ изменение поляризации растворителя



○ неравновесная сольватация



○ обобщенная координата растворителя



$|H_{DA}| < 3kT$
non-adiabatic

adiabatic
 $|H_{DA}| \gg kT$

$$G_R = G_R(X = X_R) + \frac{1}{2}k(X - X_R)^2$$

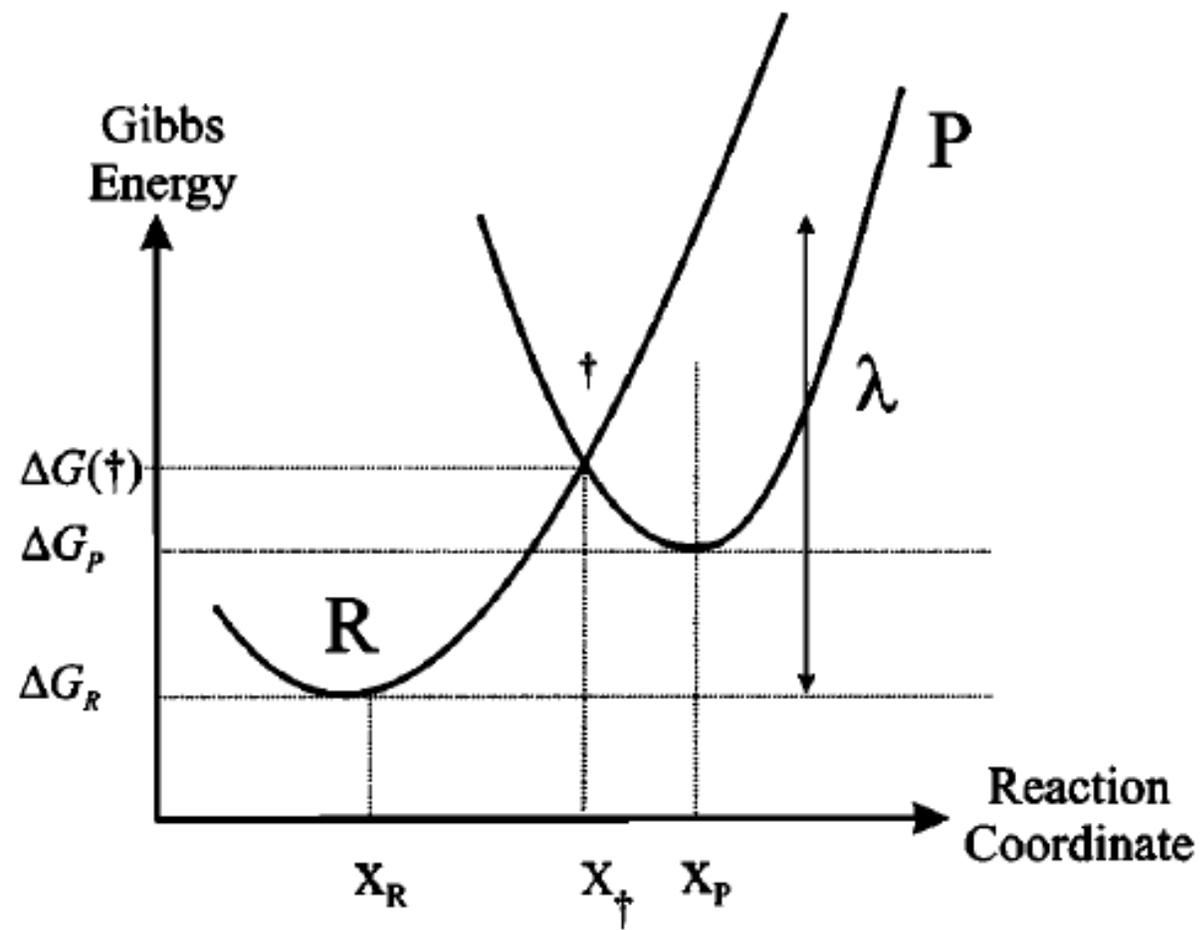
$$G_P = G_P(X = X_P) + \frac{1}{2}k(X - X_P)^2$$

$$G^\ddagger = G_R(X = X_R) + \frac{1}{2}k(X_\ddagger - X_R)^2$$

$$G^\ddagger = G_P(X = X_P) + \frac{1}{2}k(X_\ddagger - X_P)^2$$

$$X_\ddagger = \frac{1}{2}(X_R + X_P) - \frac{G_P(X = X_P) - G_R(X = X_R)}{k(X_R - X_P)}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger &= G^\ddagger - G_R(X = X_R) \\ &= \frac{1}{8}k(X_R - X_P)^2 + \frac{1}{2}[G_P(X = X_P) - G_R(X = X_R)] \\ &\quad + \frac{[G_P(X = X_P) - G_R(X = X_P)]^2}{2k(X_R - X_P)^2} \end{aligned}$$



$$\lambda = \frac{1}{2}k(X_R - X_P)^2$$

энергия реорганизации

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G_{\text{ПЭ}})^2}{4\lambda}$$

Теория Маркуса (1956)

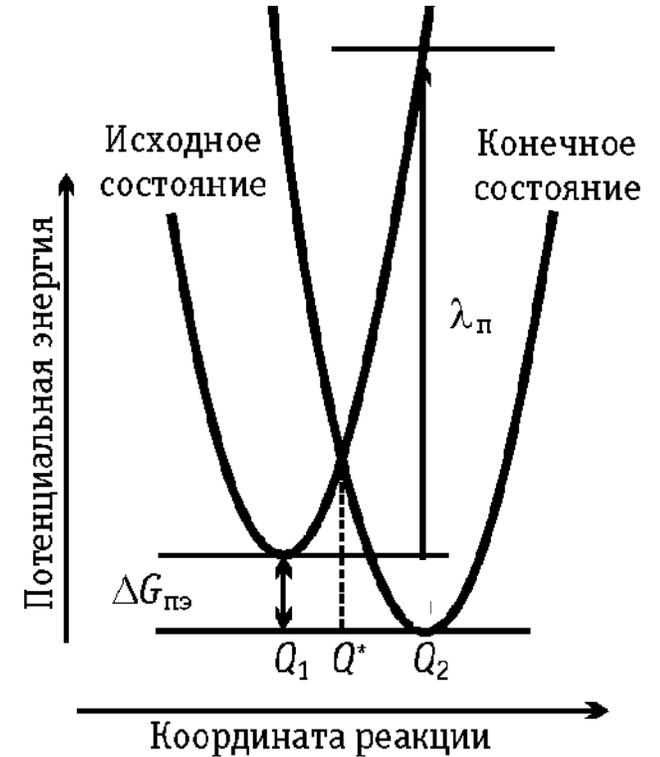
Параболические термы начального/конечного состояния с одинаковой крутизной

$$U_{H/K}(Q) = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q - Q_{H/K})^2 + U_{H/K}^0$$

Полная энергия реорганизации $\lambda_{\Pi} = \lambda_p + \lambda_{BH} = \frac{1}{2} k(Q_2 - Q_1)^2$

Свободная энергия переноса электрона $\Delta G_{\PiЭ} = U_K^0 - U_H^0$

Энергия активации $\Delta G^{\ddagger} = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q^* - Q_1)^2$ $\Delta G^{\ddagger} = \frac{(\Delta G_{\PiЭ} + \lambda_{\Pi})^2}{4\lambda_{\Pi}}$



Коэффициент переноса $\alpha = \frac{d(\Delta G^{\ddagger})}{d(\Delta G_{\PiЭ})} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_{\PiЭ}}{2\lambda_{\Pi}}$

Перенапряжение \downarrow
Работы подвода и отвода \downarrow
 $F\eta + W_R - W_O$

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{\lambda_{\Pi}}{4} + \alpha \Delta G_{\PiЭ}$$

$$\lambda_p = N_A \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{оп}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right) \text{ (гомогенная реакция)}$$

$$\lambda_p = N_A \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{оп}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{2a} - \frac{1}{4R} \right) \text{ (гетерогенная реакция)}$$

$$\lambda_{BH} = \frac{1}{2} \sum_j f_j (\Delta Q_j)^2 \quad f_j = \frac{2f_o f_R}{f_o + f_R}$$

↑ изменения длин связей (структурные данные)

↑ силовые постоянные (из ИК-спектров)



Сравнение с экспериментом

Table 2.2. Comparison of experimental and calculated standard* Gibbs energies of activation for $O + e^- \rightleftharpoons R$.

	Experimental $\Delta G^0(\dagger)/\text{kJmol}^{-1}$	Calculated $\Delta G^0(\dagger)/\text{kJmol}^{-1}$
Tetracene (in DMF)	22	21
Naphthalene (in DMF)	23	24
$Fe(CN)_6^{3-}$	29	30
WO_4^{2-}	34	36
MnO_4^-	34	37
$Fe(H_2O)_6^{3+}$	36	38
$V(H_2O)_6^{3+}$	37	37
$Mn(H_2O)_6^{3+}$	41	45
$Ce(H_2O)_6^{4+}$	50	28
$Cr(H_2O)_6^{3+}$	52	42
$Co(H_2O)_6^{3+}$	56	38

DMF = N,N-dimethylformamide

Adapted from Refs. [1] and [12].

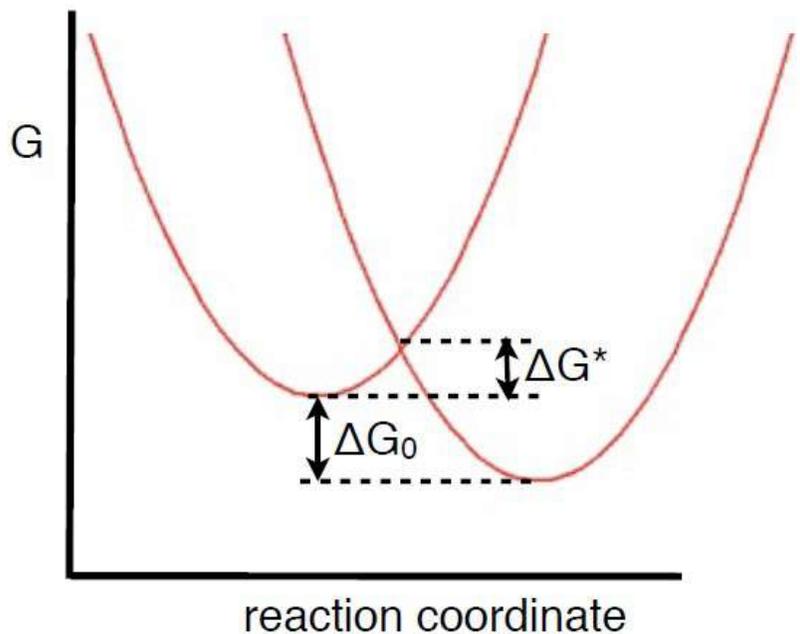
*Here, standard implies that the electrode potential matches the formal potential of the redox couple.

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda_{\text{II}}}{4} + \alpha \Delta G_{\text{IIЭ}}$$

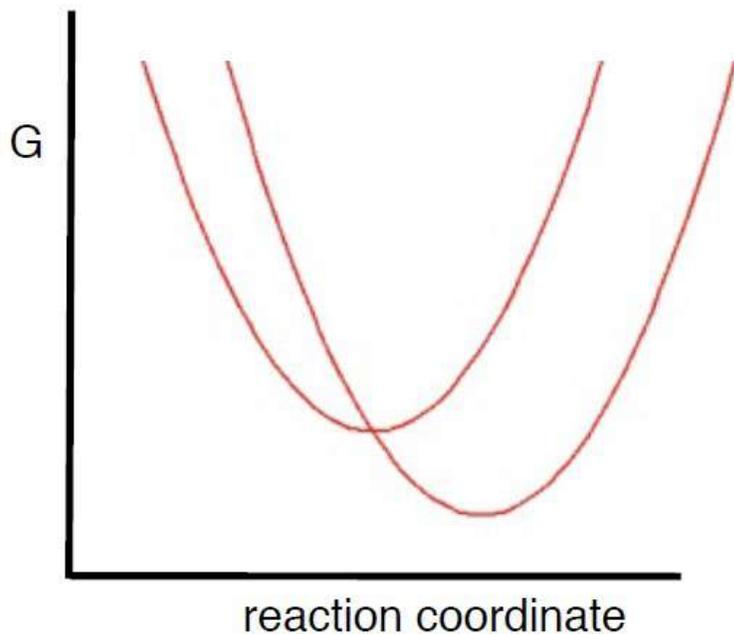
$$\alpha = \frac{d(\Delta G^\ddagger)}{d(\Delta G_{\text{IIЭ}})} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_{\text{IIЭ}}}{2\lambda_{\text{II}}}$$

- при больших отрицательных $\Delta G_{\text{IIЭ}}$ величина α меняет знак →
энергия активации растет

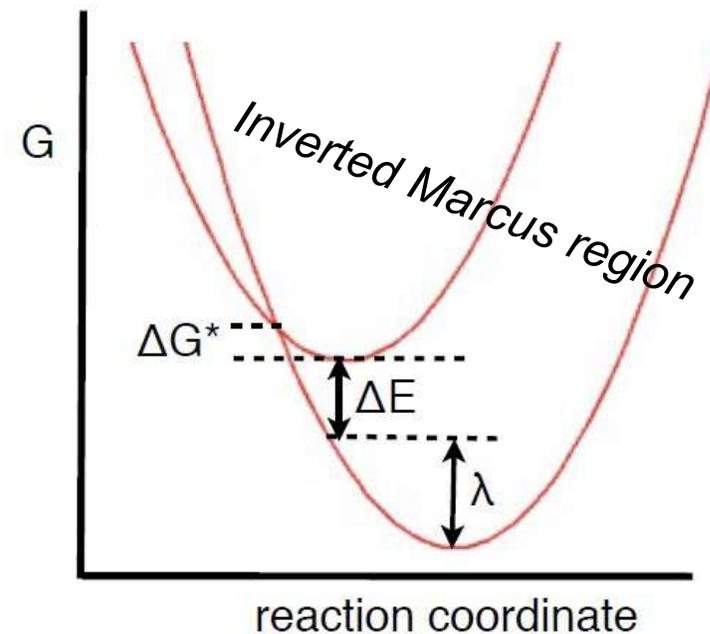
движущая сила ↑
скорость реакции ↑

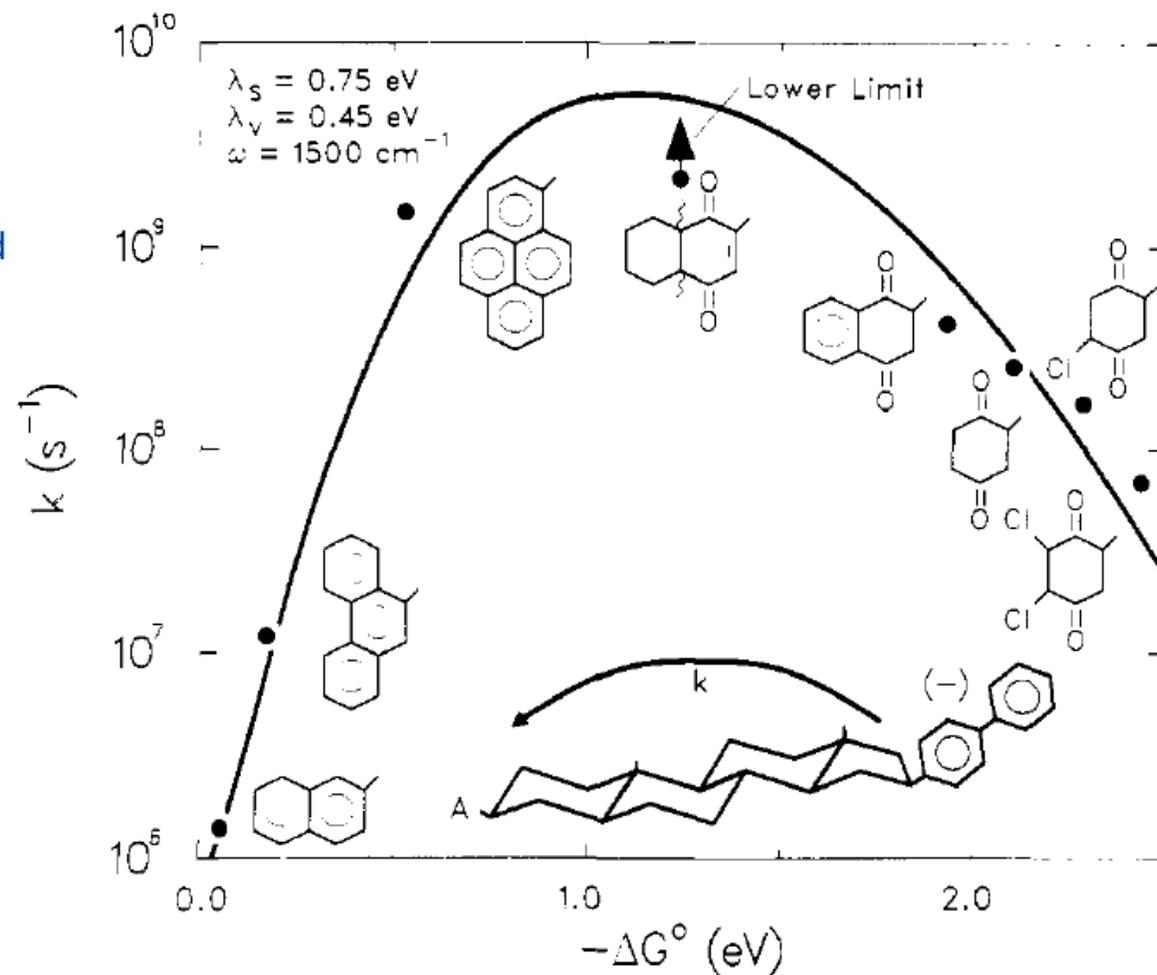
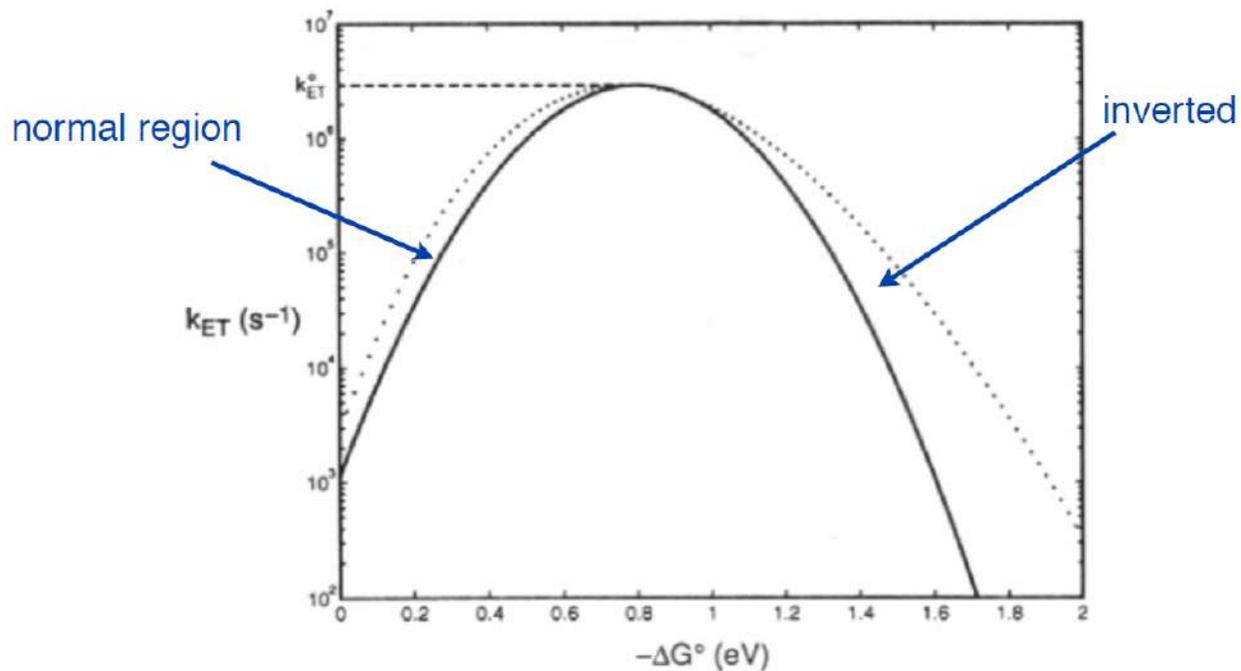


$$\Delta G^\ddagger = 0$$



движущая сила ↑
скорость реакции ↓





Miller, Calcaterra, Closs, JACS 106, 3047 (1984)

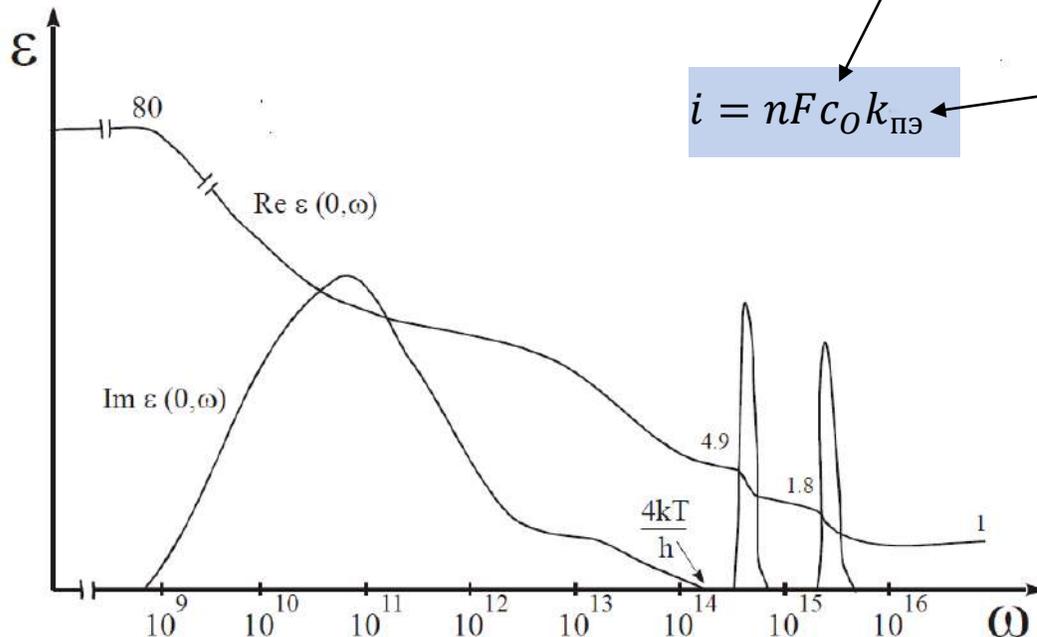
$$k(a) = \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} \delta x \exp\left(-\frac{W_O}{k_B T}\right) \exp\left[\frac{-(\lambda + W_O - W_R - e_0 \eta)^2}{4\lambda k_B T}\right]$$

Работа подвода реагента и отвода продукта

$$W_O = Fz_O \psi_1 + g_O \quad W_R = Fz_R \psi_1 + g_R$$

$$k(na) = \kappa_e \frac{\omega_{\text{eff}}}{2\pi} \delta x \exp\left(-\frac{W_O}{k_B T}\right) \exp\left[\frac{-(\lambda + W_O - W_R - e_0 \eta)^2}{4\lambda k_B T}\right]$$

$$\frac{\omega_{\text{eff}}}{2\pi} = v_{\text{eff}} = \frac{1}{\tau_L} = \frac{1}{\tau_D \cdot \epsilon_{\text{op}} / \epsilon_s}$$



$$c_O = c_O^{(0)} \exp\left(-\frac{W_O}{RT}\right)$$

$$i = nF c_O k_{\text{пэ}}$$

$$k_{\text{пэ}} = A_{\text{п}} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

$$\Delta G^\ddagger = W_O + \frac{(\Delta G_{\text{пэ}} + \lambda_{\text{п}})^2}{4\lambda_{\text{п}}}$$

$$\Delta G_{\text{пэ}} = F\eta - W_O + W_R$$

$$A_{\text{п}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{eff}}}{2\pi} \delta x$$

$$\kappa_{\text{эл}} = \frac{2\pi}{\omega_{\text{eff}}} \frac{4\pi^2}{h} H_{DA}^2 \left(\frac{1}{4\pi\lambda_{\text{п}} kT}\right)^{1/2}$$

- В электродной реакции участвуют все электроны металла

энергия электрона отсчитанная от ε_F

$$i = const \cdot \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{\frac{(\lambda_{\Pi} + \Delta G_{\text{ПЭ}} - \varepsilon)^2}{4\lambda_{\Pi}RT}\right\} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right)} \rho(\varepsilon) d\varepsilon$$

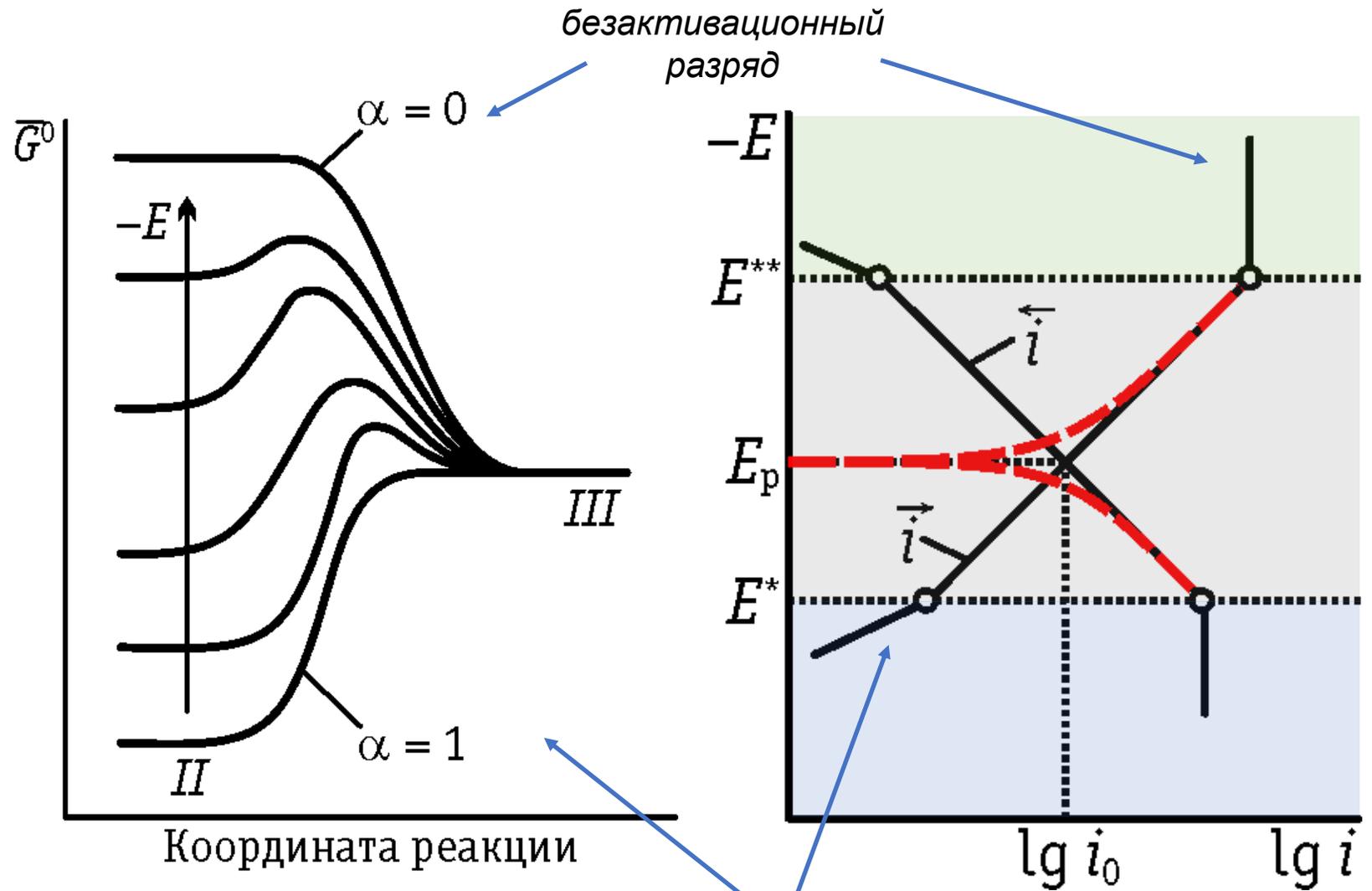
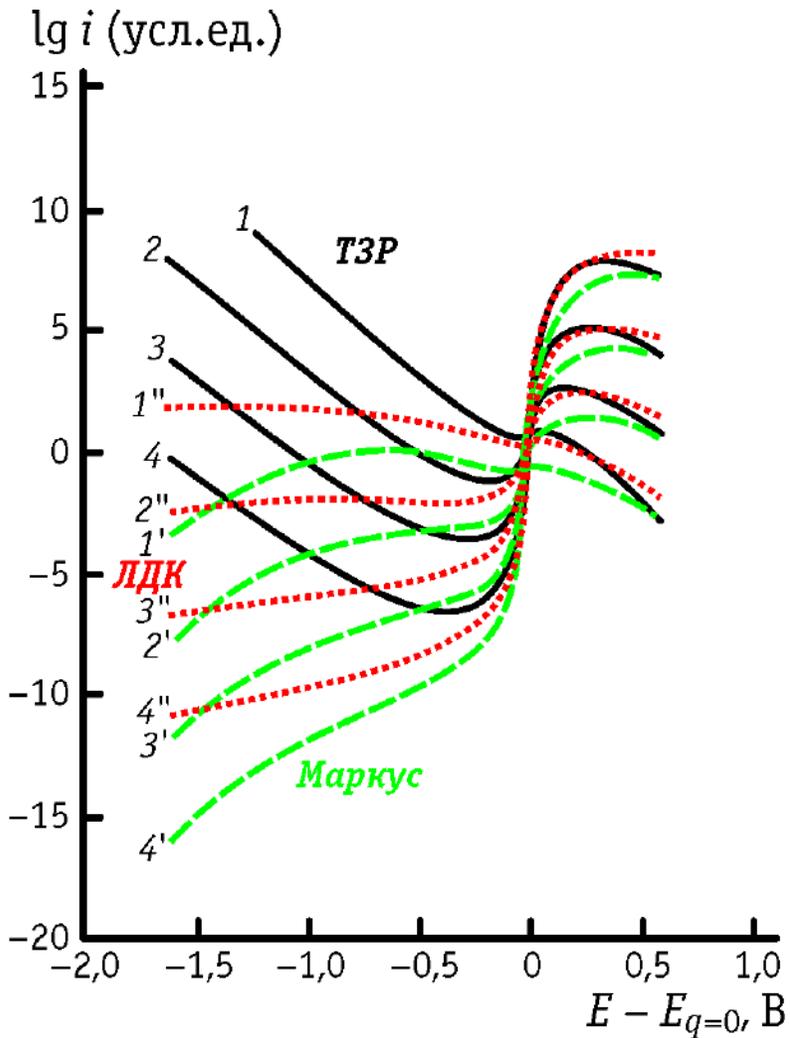
(Левич, Догондзе, Чизмаджев, Кузнецов)

- При высоких перенапряжениях вклад в ток вносят электроны с более высоких уровней (нет инвертированной маркусовской области)
- При высоких перенапряжениях величина α может принимать нулевое или даже отрицательные значения

$$\alpha = \frac{d(\Delta G^{\ddagger})}{d(\Delta G_{\text{ПЭ}})} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_{\text{ПЭ}}}{2\lambda_{\Pi}}$$

- *Безактивационный режим*: скорость процесса не зависит от η (определяется зависимостью от потенциала работ подвода и отвода)

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{\lambda_{\Pi}}{4} + \alpha \Delta G_{\text{ПЭ}}$$



□ В области безбарьерного разряда обратный процесс является безактивационным, а в области безактивационного разряда обратный процесс - безбарьерным

безбарьерный разряд

Эффект растворителя

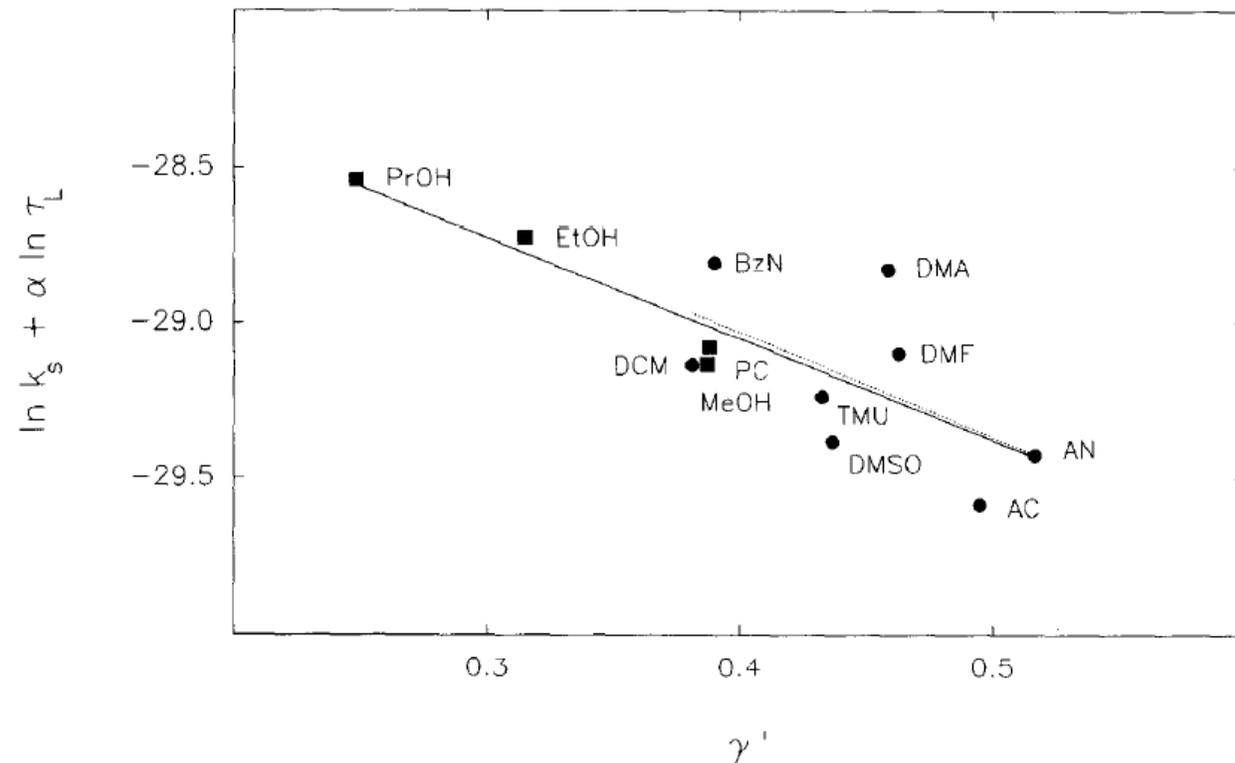
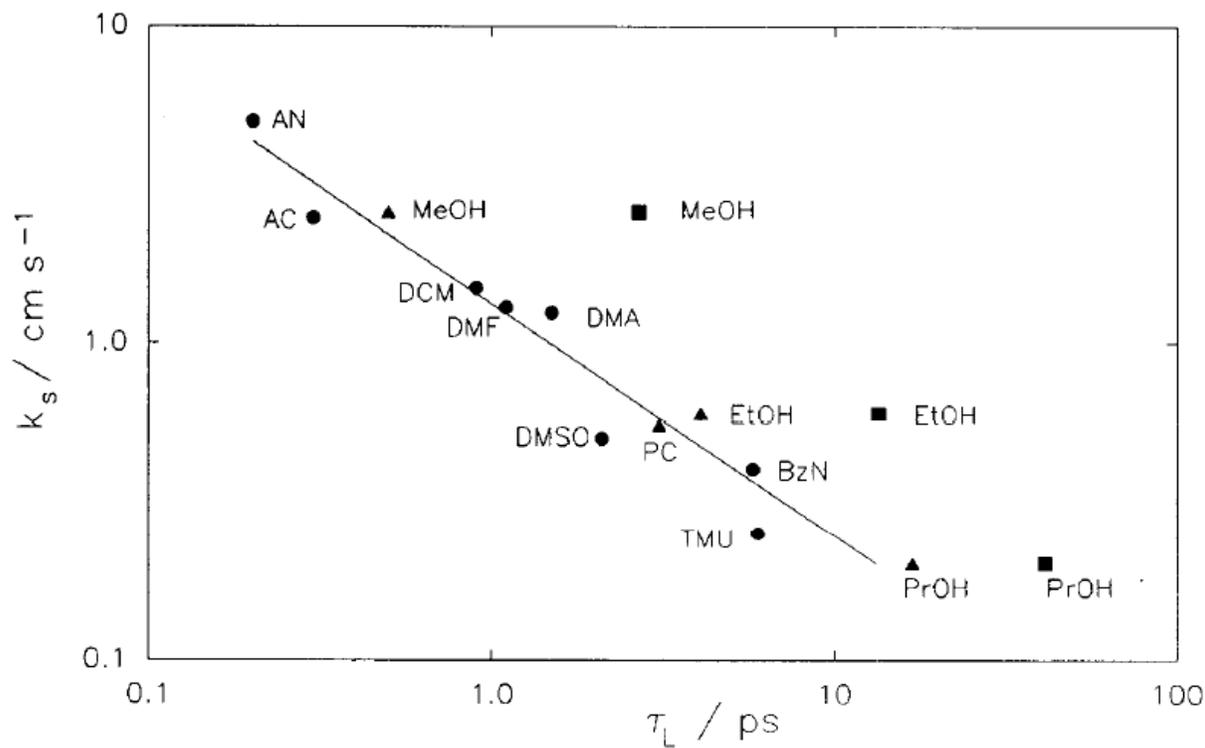
динамический эффект

статический эффект

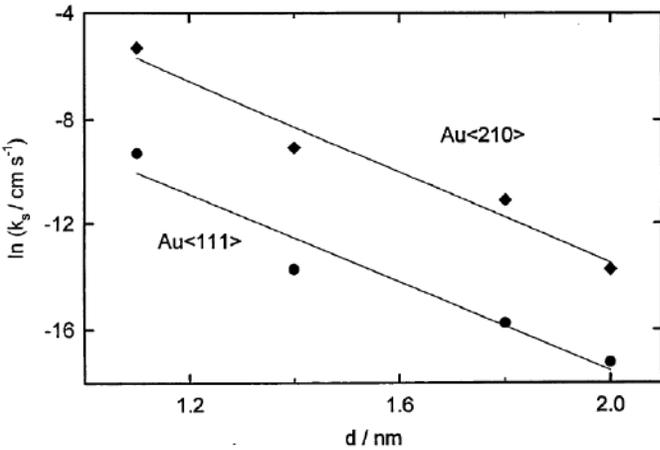
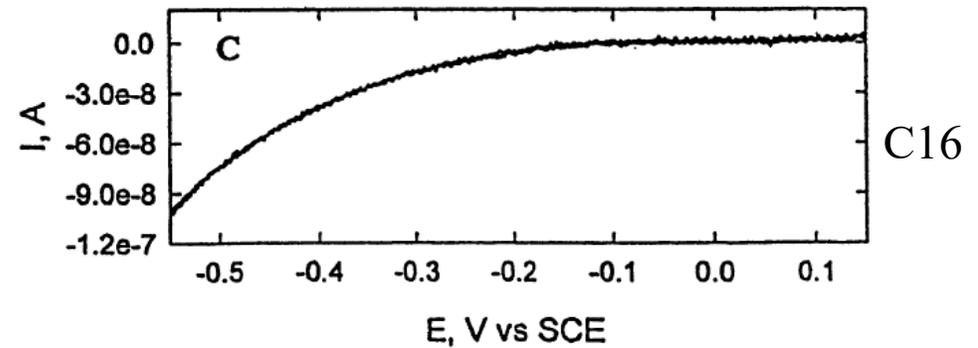
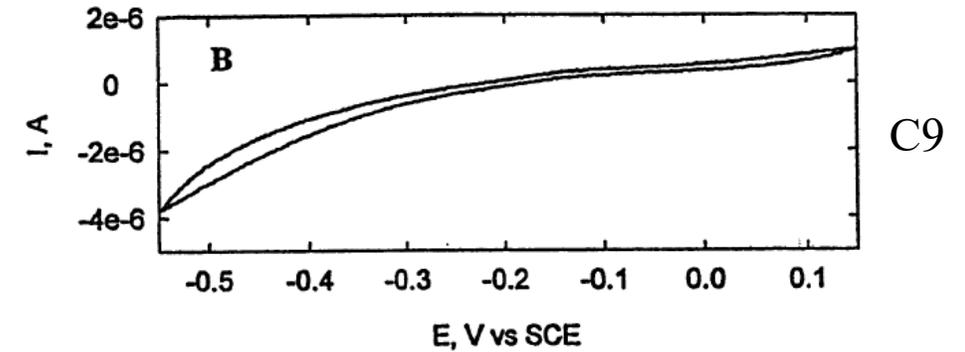
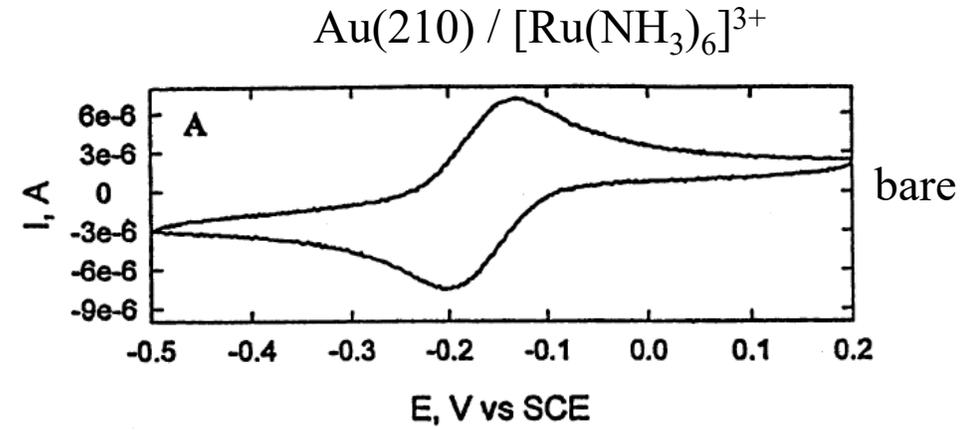
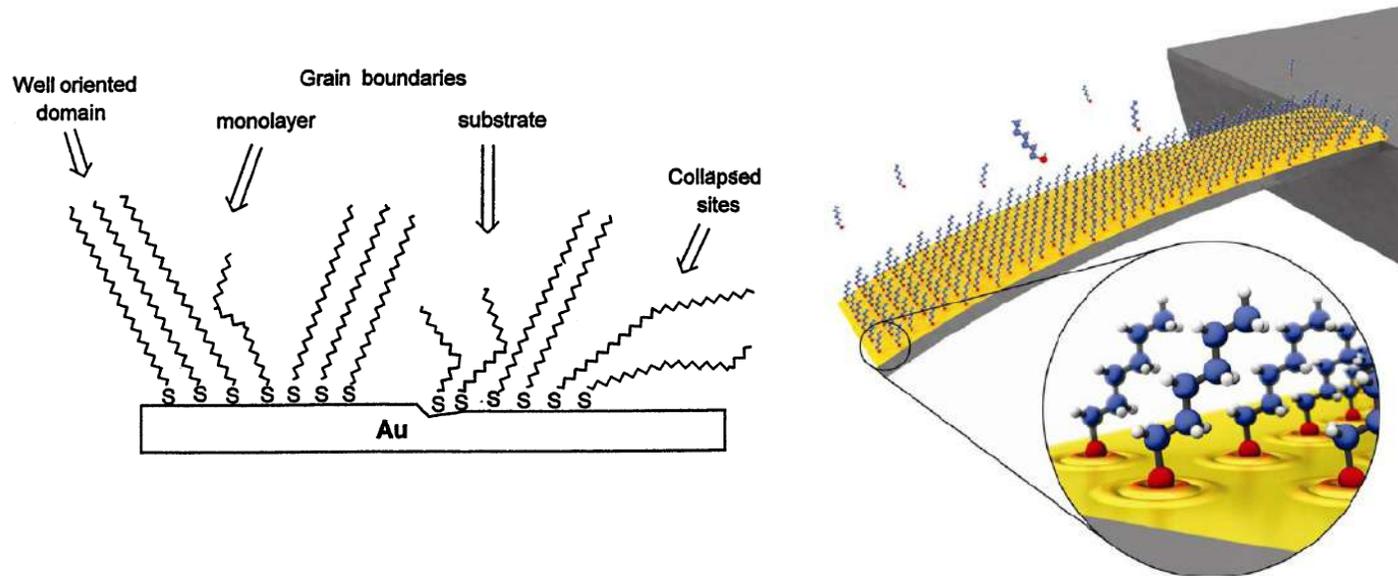
$$k(a) = \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} \delta x \exp\left(-\frac{W_O}{k_B T}\right) \exp\left[\frac{-(\lambda + W_O - W_R - e_0 \eta)^2}{4\lambda k_B T}\right]$$

$$\lambda_p = N_A \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \underbrace{\left(\frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon}\right)}_{\text{Пекаровский фактор}} \left(\frac{1}{2a} - \frac{1}{4R}\right)$$

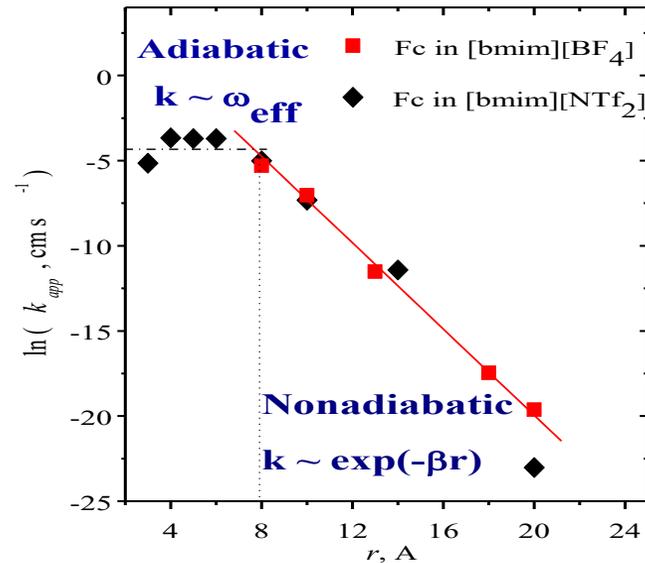
Пекаровский фактор



«Дальний» перенос электрона



Au(111) / $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



Задачи для подготовки к КР

1. Как изменится рН раствора 0.0005 М хлорной кислоты при температуре 40°C после добавления в него 0.1 М хлорида натрия?
2. На поверхность электрода нанесли 3 мг катализатора (наночастицы платины на саже) с массовой долей платины 20%. Рассчитайте средний диаметр частиц платины, если на образование монослоя адатомов меди затрачен заряд 31.9 мКл.
3. Рассчитать соотношение скоростей следующих катодных процессов при потенциале -0.04 В (в шкале нас. к. э.) и температуре 298 К: 1) TcO_4^-/Tc ; 2) $\text{RhCl}_6^{3-}/\text{Rh}$; 3) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Считать лимитирующей первую стадию переноса одного электрона. Концентрации реагентов во всех растворах: 0.1 моль·л⁻¹. Другие необходимые для расчётов величины можно найти здесь: <http://www.elch.chem.msu.ru/rus/sprav/iobm.pdf>. Допустить, что концентрация электролита фона достаточно велика для экранирования электростатических взаимодействий реагентов с электродом.
4. В 1 литр раствора, содержащего 10⁻⁴ моль Na₃HEDTA (кислая соль), добавили 10⁻⁴ моль FeCl₃ и столько же FeCl₂. Десятичный логарифм константы устойчивости комплекса Fe(III)HEDTA равен 14.6. Считать, что весь ЭДТА в растворе монопротонирован. Образованием комплекса Fe(II)HEDTA пренебречь. Найти коэффициенты а и b в уравнении Тафеля для реакции восстановления Fe³⁺ до Fe²⁺ в данном растворе при температуре 298 К, если известно, что для этой реакции кажущаяся (измеряемая) константа скорости равна 2.5·10⁻¹ см·с⁻¹. Найти скорость процесса при перенапряжении 0.4 В. Коэффициент переноса принять равным 0.5.