

Лекция 8 (13.05.2015)

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

«Молекулярные» электростатические эффекты

Уравнение Тафеля



1862-1918

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

$$\varepsilon = a + b \log J$$

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

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

Über die Polarisation
bei kathodischer Wasserstoffentwicklung.

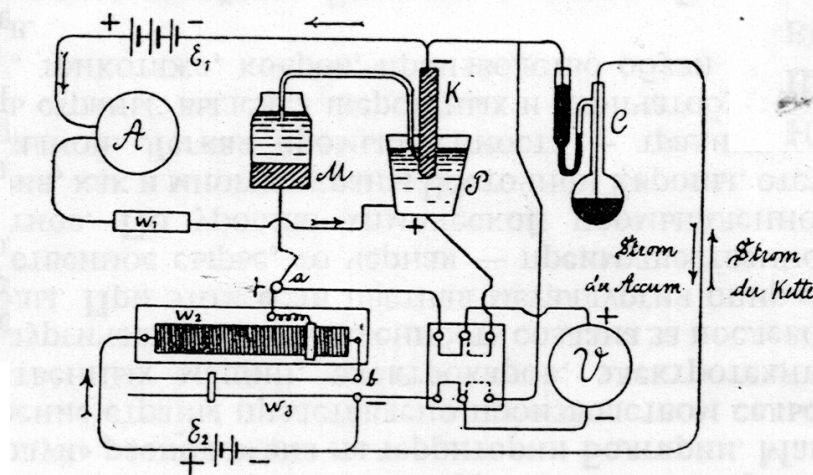
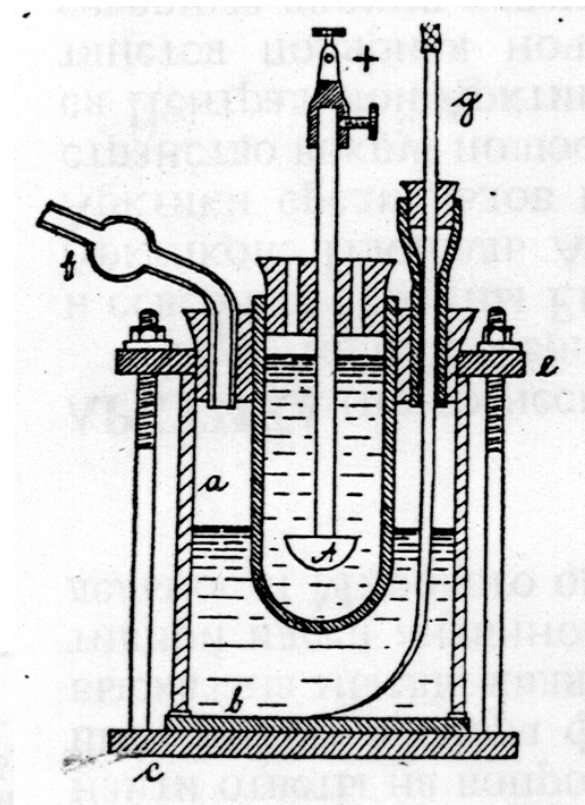
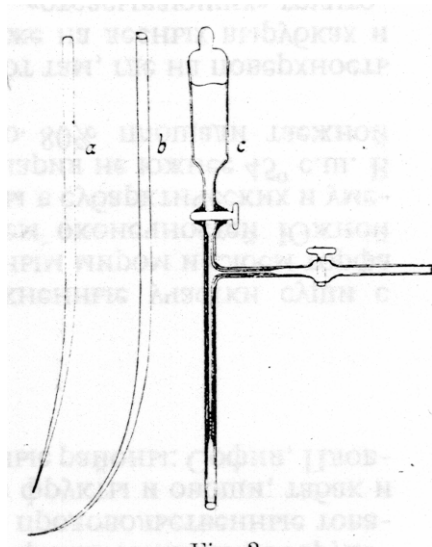
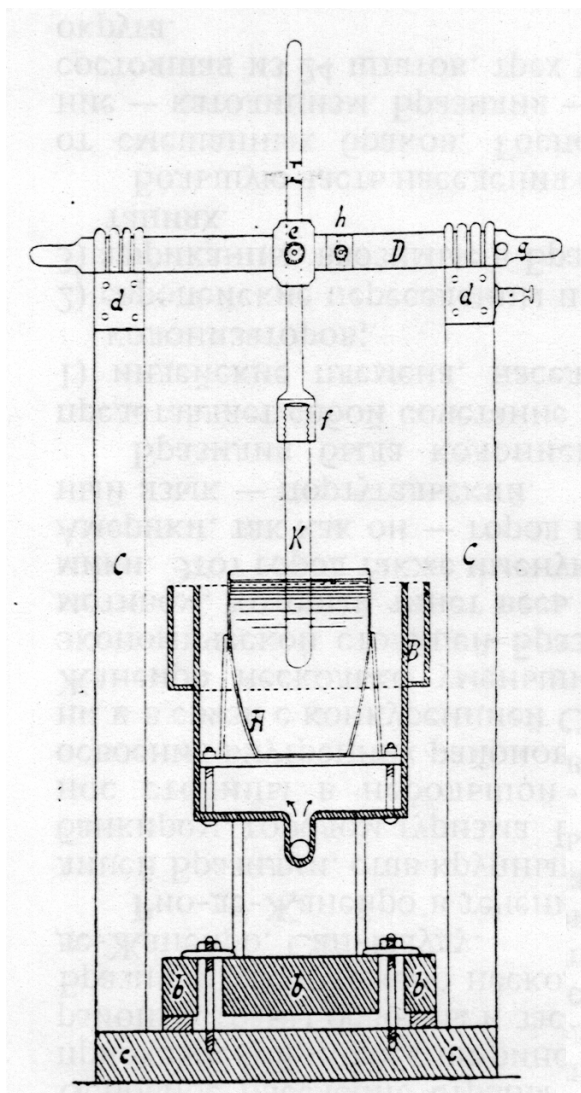
Von

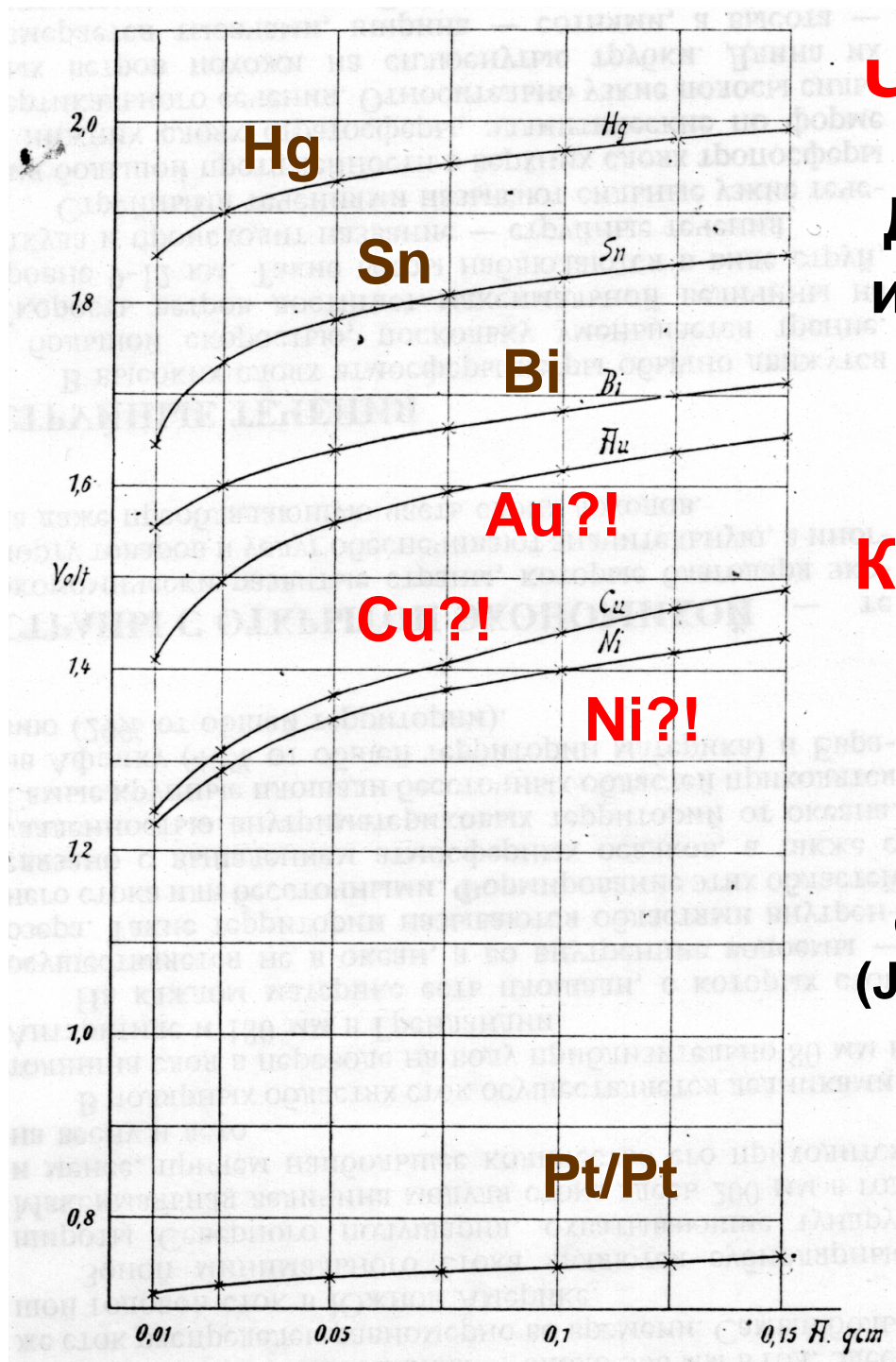
Julius Tafel.

(Mit 15 Figuren im Text.)

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Oktober 1904.

Электрохимический эксперимент эпохи Тафеля





Что измерил Тафель?

Для каждого металла был исследован интервал пере-
напряжений шириной
не более 0.2 – 0.3 В

Как истолковал Тафель
то, что он измерил?

Рекомбинационный
механизм,

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

Brønsted, J.N. and Petersen, K. (1923) *Z. Phys. Chem.*, **108**, 185.

Brønsted, N., *Chem. Rev.* 5, 231–338 (1928).

$$k = (K_{\text{eq}}/K_{\text{eq}}^{\circ})^{\beta} k^{\circ} \quad (1)$$

where K_{eq}° and k° are the equilibrium and rate constants for a reference reaction, while K_{eq} and k are the equilibrium and rate constants for a related reaction where a substituent has affected the rate and equilibrium but not the mechanism. In terms of the free energy of activation for the reaction, G^{\ddagger} , and the standard free energy difference between reactants and products, ΔG , equation (1) can be written

$$\Delta G^{\ddagger} = \beta \Delta \Delta G + \text{constant} \quad (2)$$

Where $\Delta G^{\ddagger} = G^{\ddagger} - G_{\text{o}}^{\ddagger}$, $\Delta \Delta G = \Delta G - \Delta G_{\text{o}}$, and G_{o}^{\ddagger} and ΔG_{o} are the activation and standard free energies for the reference reaction, respectively. Equation (2) assumes that dynamical factors are the same in the series of reactions. (If the rate constant is written $k = \kappa k_{\text{TST}}$, k_{TST} being the transition state theory rate constant, then equation (1) is equivalent to assuming that the transmission coefficient κ is the same for all reactions in the series.)

Brønsted Relationship or Brønsted Relation

IUPAC

This expression applies to either of the equations

$$k_a/p = G_a(K_a q/p)^\alpha \quad (\text{for acid catalysis})$$

or

$$k_b/q = G_b(K_b p/q)^\beta \quad (\text{for base catalysis})$$

where α , β , G_a and G_b are constant for a given reaction series, α and β are called Brønsted exponents, k_a and k_b are *catalytic coefficients* (or rate coefficients of reactions whose rates depend on the concentrations of an acid or a base, respectively), K_a is the acid dissociation constant of the acid catalyst, p is the number of equivalent acidic protons in the acid, and q is the number of equivalent basic sites in its conjugate base. The second equation is the corresponding equation for a base catalyst.

LINEAR GIBBS ENERGY RELATION

A linear correlation between the logarithm of a rate constant or equilibrium constant for one series of reactions with the logarithm of the rate constant or equilibrium constant for a related series of reactions. Typical examples of such relations (frequently still known as "linear free energy relations") are the *Brønsted relation*, and the Hammett $\rho\sigma$ equation (see σ -value).

The name arises because the logarithm of an equilibrium constant (at constant temperature and pressure) is proportional to a standard Gibbs energy change, and the logarithm of a rate constant is a linear function of a Gibbs energy of activation.

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



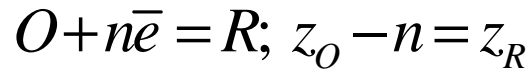
$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{\alpha F} \ln J$$

← ПЛОТНОСТЬ
ТОКА

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

9.1

Обоснование эмпирических соотношений



$$E = a + b \log i$$

← Эмпирическое уравнение Тафеля, 1905

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

Уравнение Батлера-Фольмера
(Butler-Volmer Equation)

Уравнение
Аррениуса

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

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

В условиях равновесия:

плотность
тока
обмена \rightarrow

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

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

Уравнение Нернста

$$\begin{aligned} \vec{i} &= nF\bar{k}c_O \exp \left(- \frac{\alpha n F \Delta_p^M \varphi}{RT} \right) \\ \bar{i} &= nF\bar{k}c_R \exp \left(\frac{\beta n F \Delta_p^M \varphi}{RT} \right) \end{aligned}$$

Соотношение Брэнстеда:

линейная зависимость энергии активации от гальвани-потенциала

$$\Delta G^{\ddagger} = \alpha \Delta G_{n\bar{e}} = \alpha F \Delta_p^M \varphi$$

коэффициент переноса

свободная энергия реакции

8.4

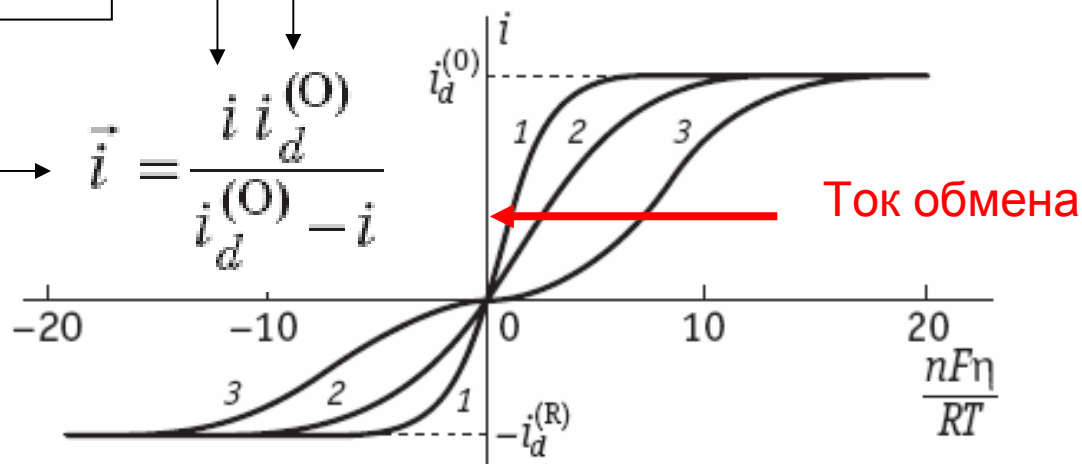
При стационарной диффузии к плоскому электроду:

Скорость стадии переноса электрона

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

Смешанный ток

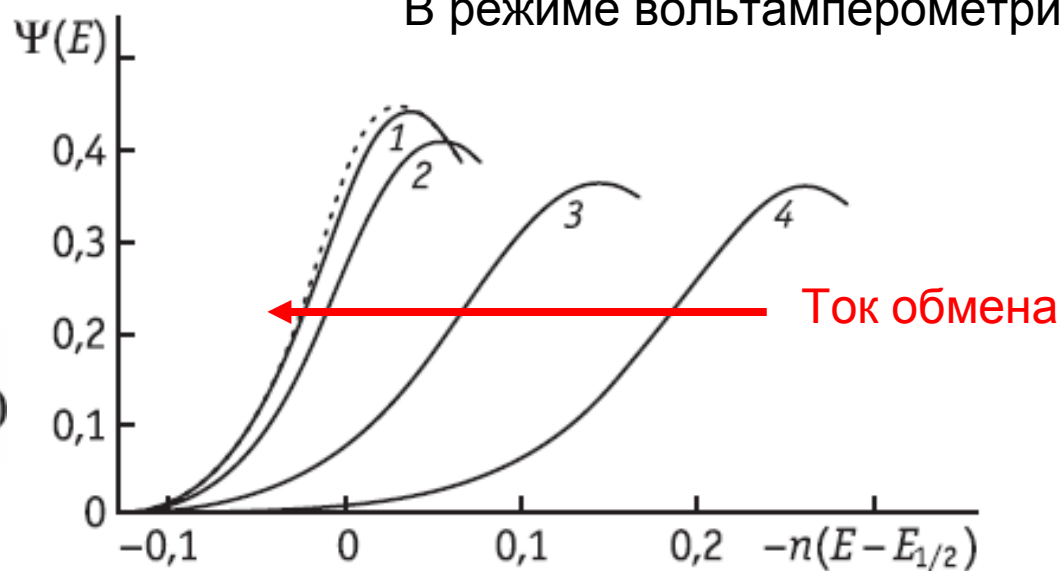
Предельный диффузионный ток



В режиме вольтамперометрии

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

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



9.1, 9.6**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

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

$$i = n F k c_o \exp\left(\frac{(\alpha n - z_o) F \psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha n F E}{RT}\right)$$

Исправленная Тафелевская зависимость

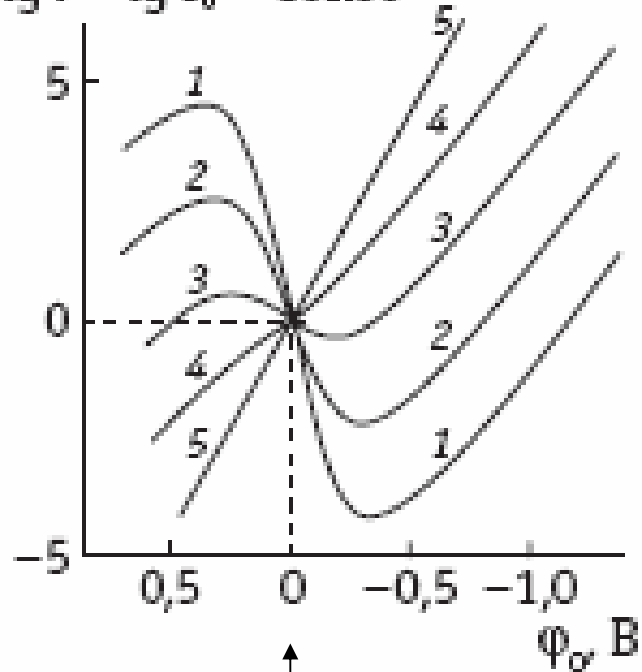
$$\ln i + \frac{z_o F \psi_1}{RT} = const - \frac{\alpha n F}{RT} (E - \psi_1)$$

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

9.6

Восстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности

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



Потенциал
нулевого
Заряда
(пнз)

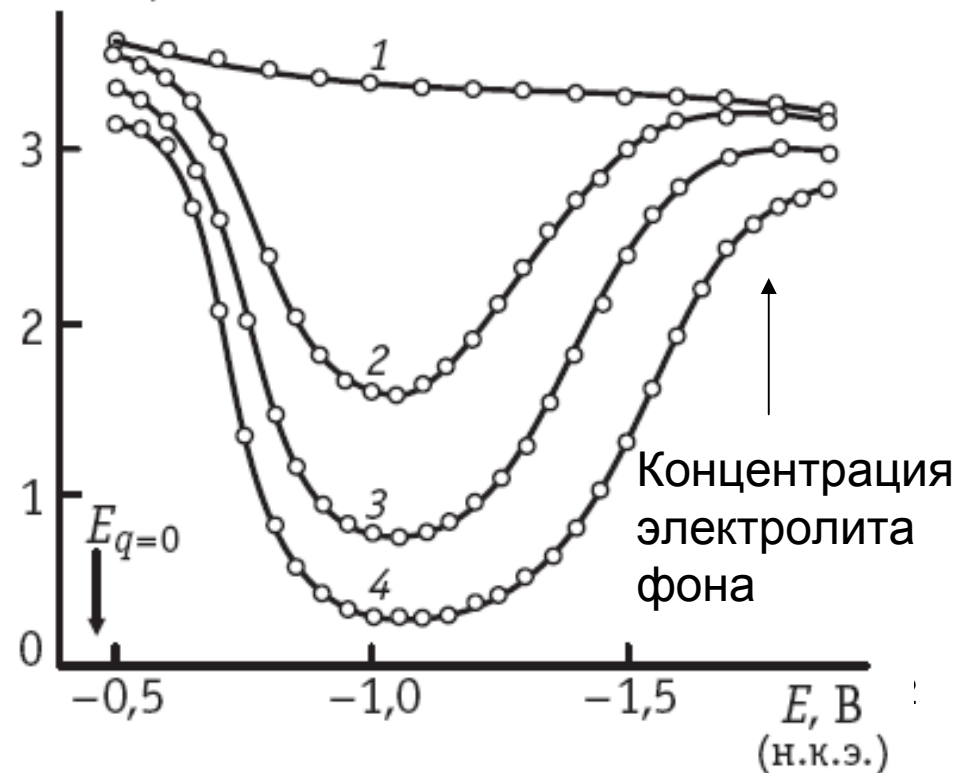
Восстановление
пероксодисульфата

Снижение концентрации электролита фона:

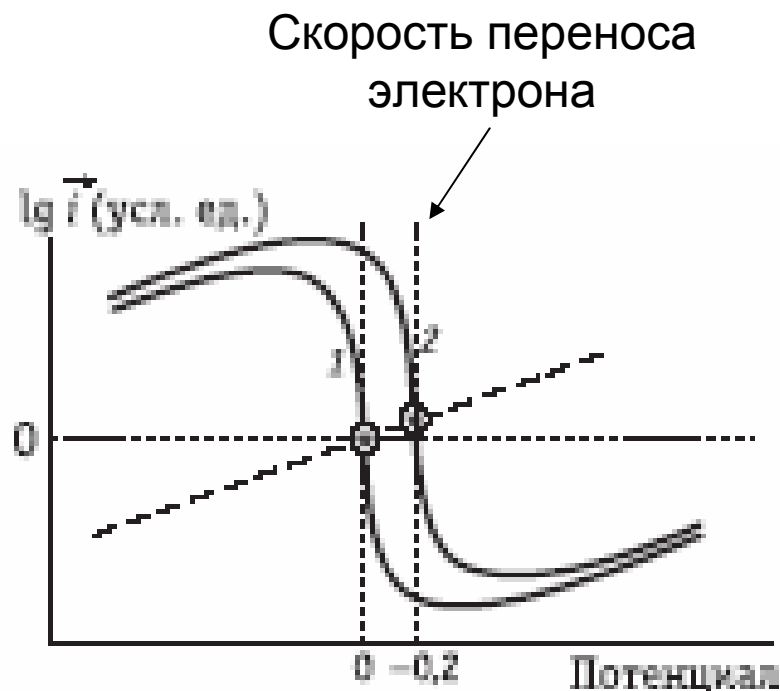
$$\frac{(\alpha n - z_o) F \psi_1}{RT} < 0$$

и растет по абсолютной величине

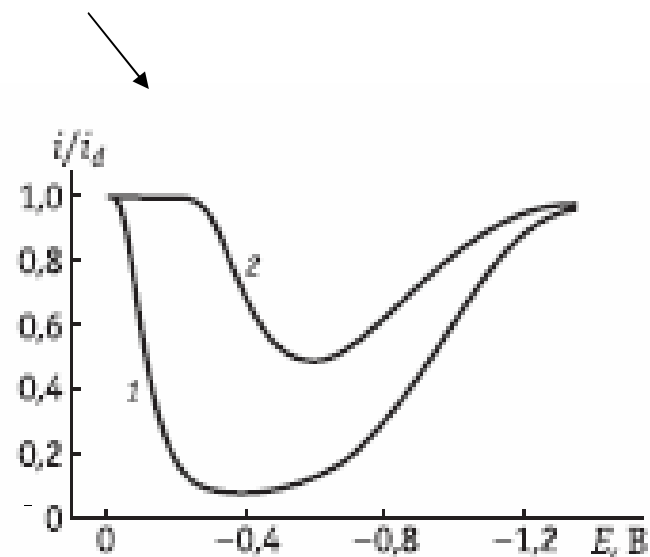
$I \cdot 10^6, \text{ A}$



Металлы с разными потенциалами нулевого заряда (пнз):



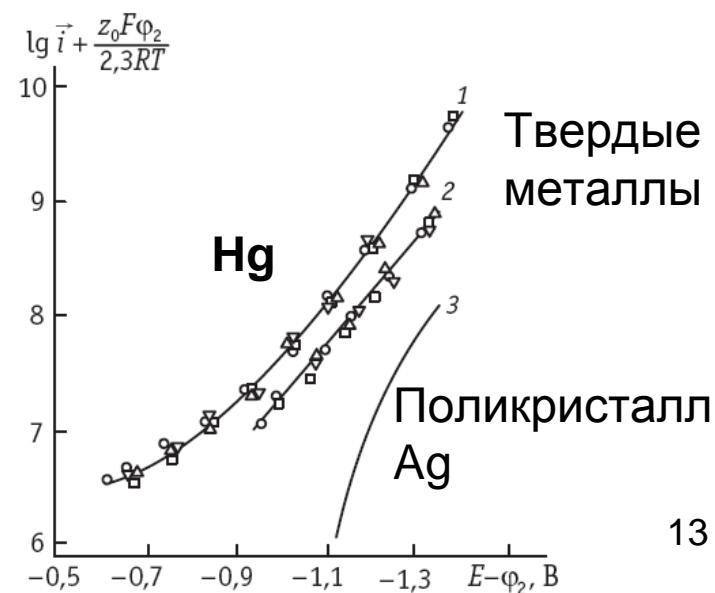
Смешанный ток



Проблемы:

-неоднозначность локализации реагента

-зависимость пнз от кристаллографической ориентации поверхности



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

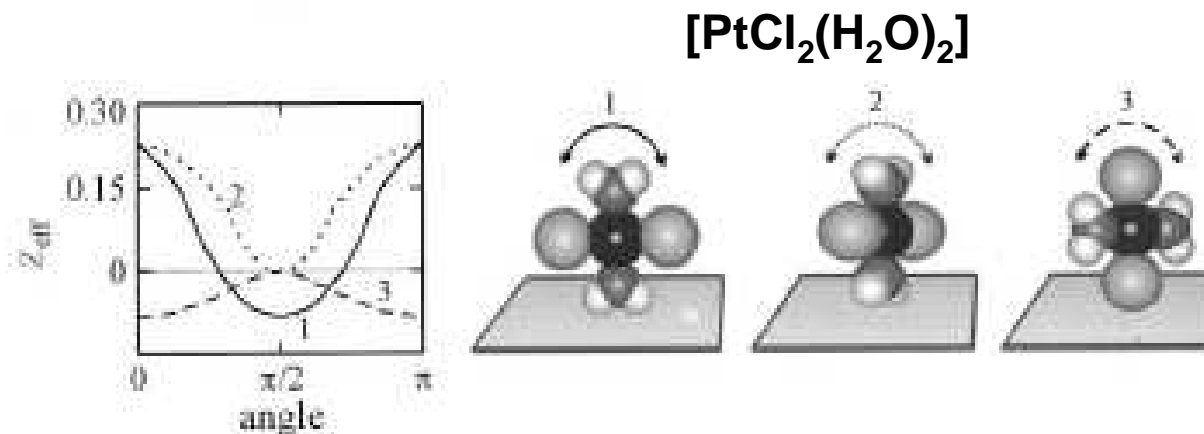
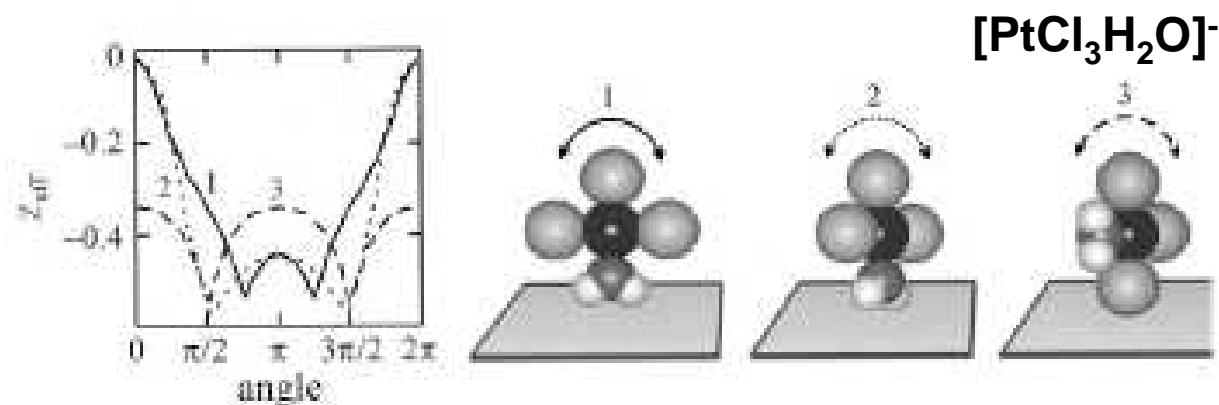
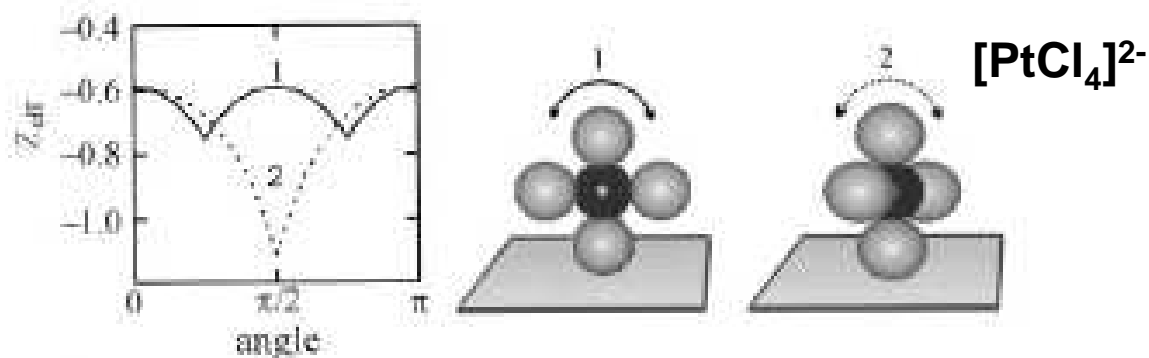
Неопределенность расстояния максимального приближения

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

Реальное распределение потенциала в зоне реакции

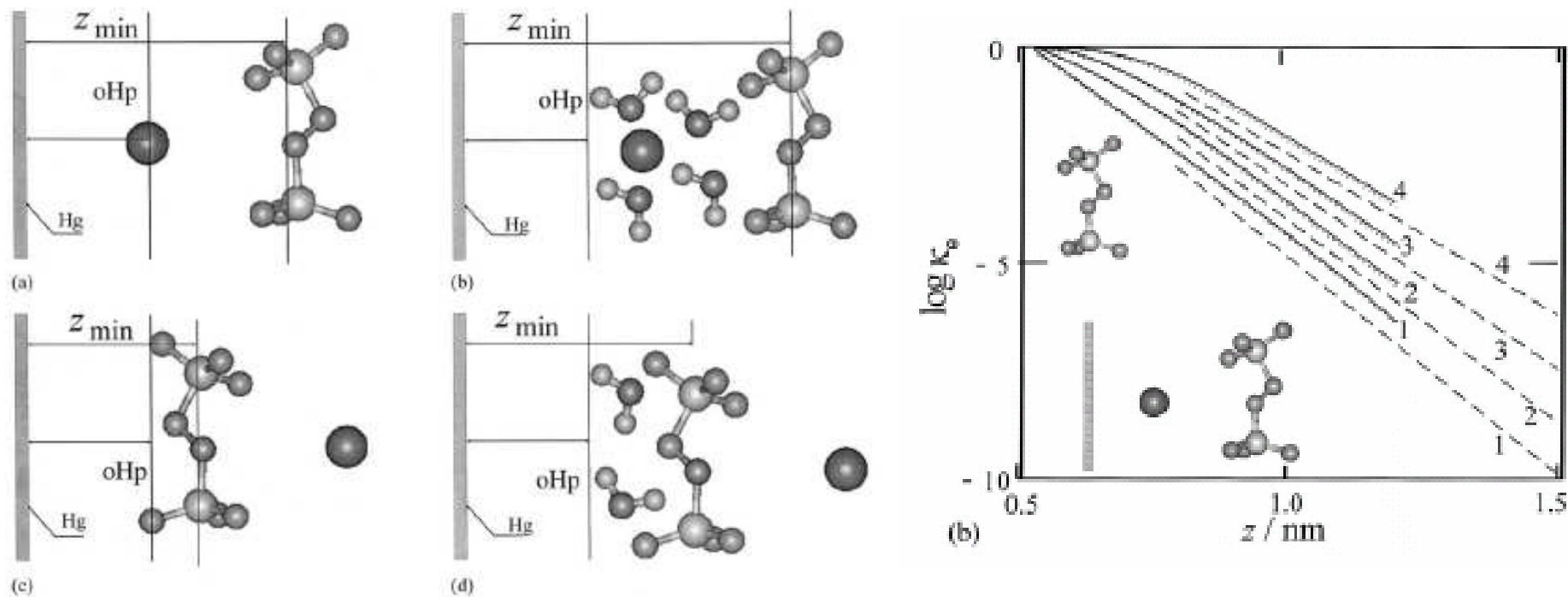
Зависимость энергии адсорбции от потенциала

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



Расчет
эффективных
зарядов
реагента

**Пример: моделирование ориентационных эффектов для
ионных пар $[\text{S}_2\text{O}_8]^{2-}$ с катионом щелочного металла**



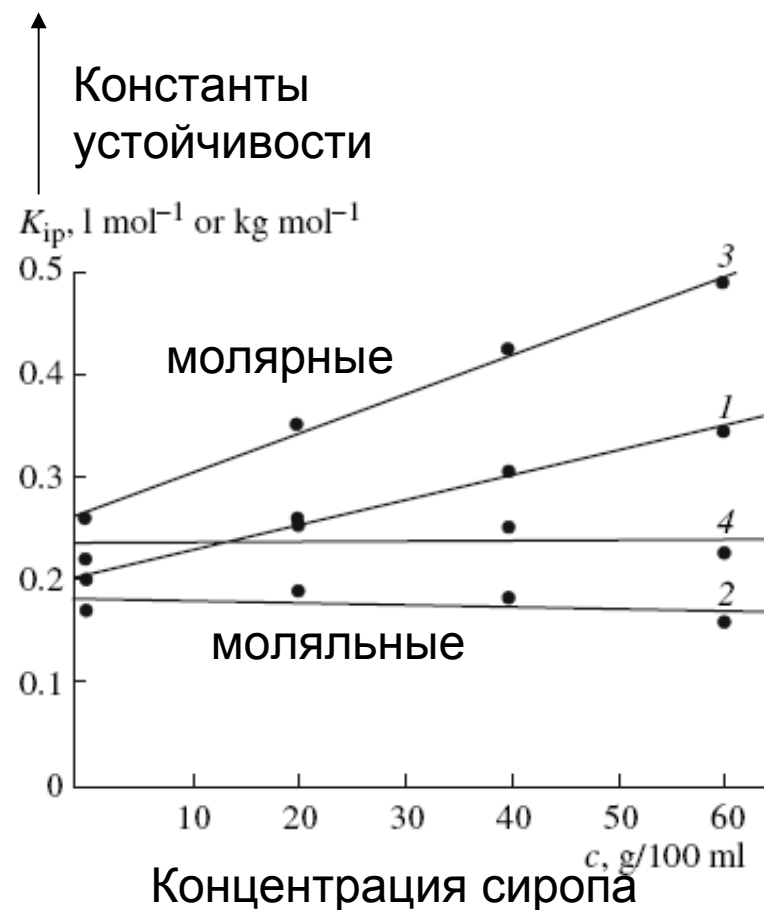
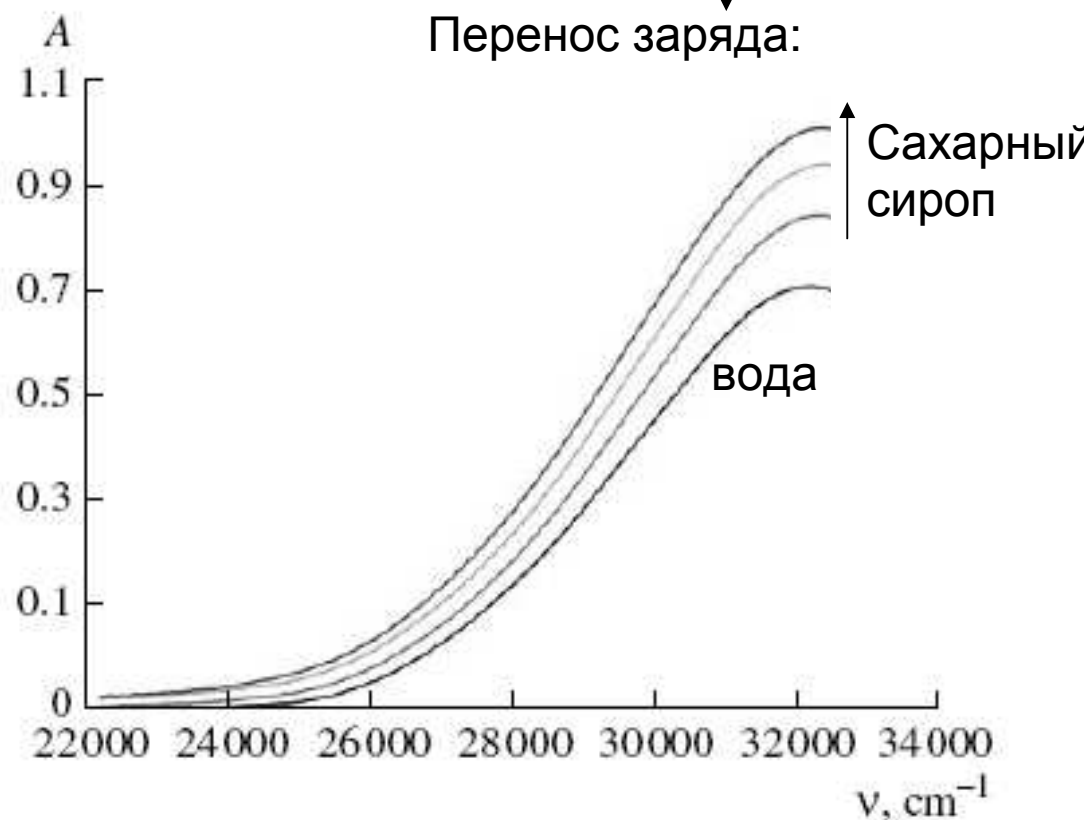
Оценка порядка величины константы скорости!

Важные аналогии с гомогенными реакциями переноса электрона

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

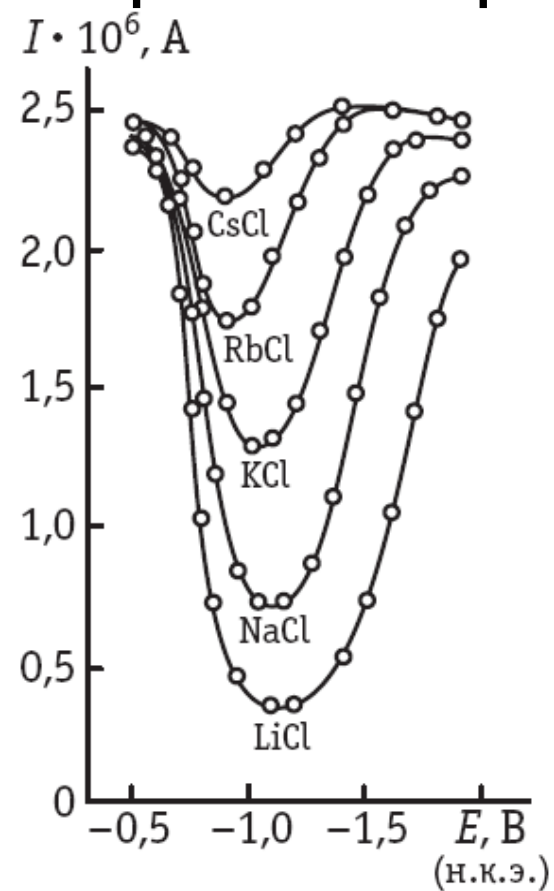
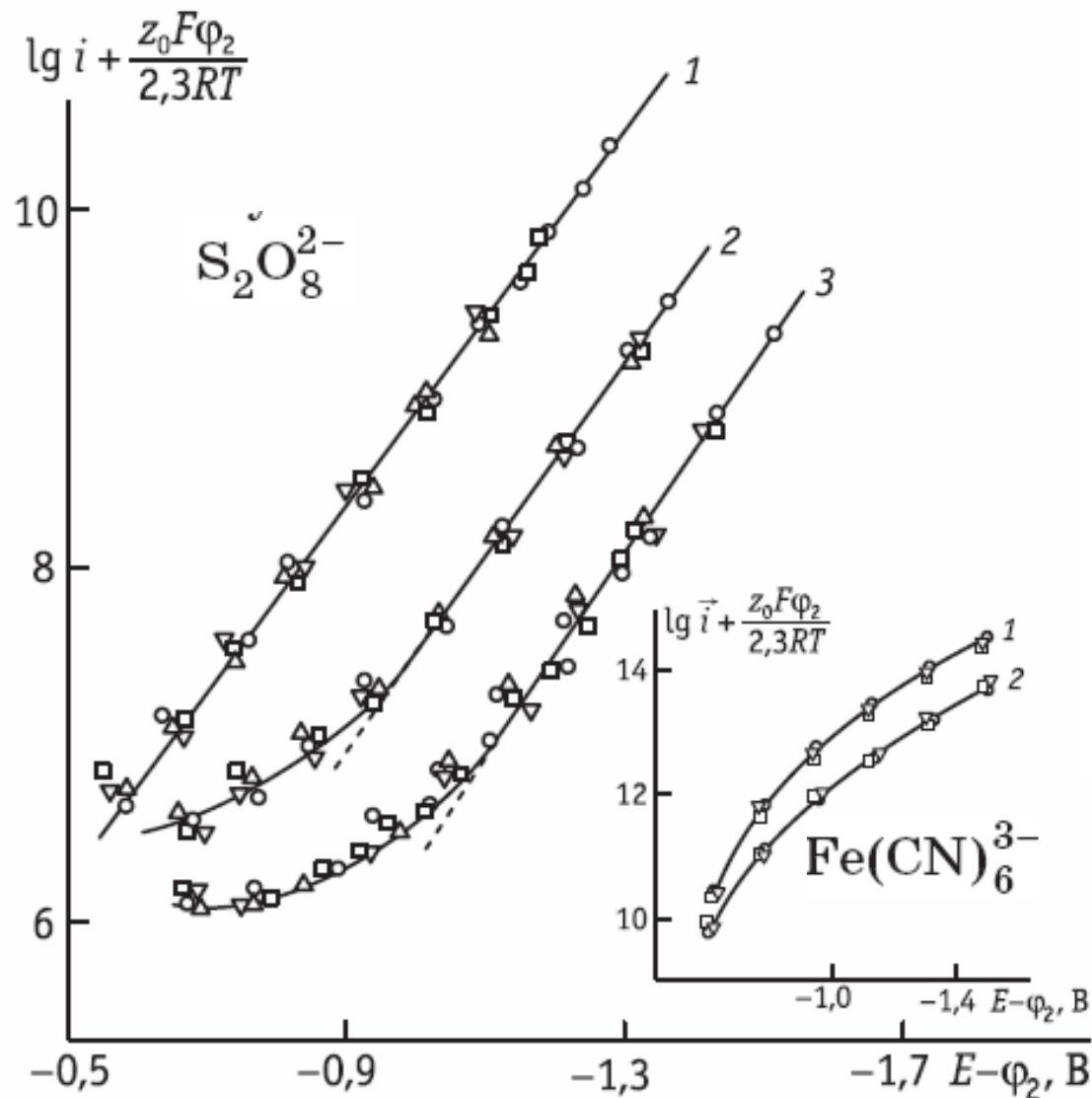


Перенос заряда:



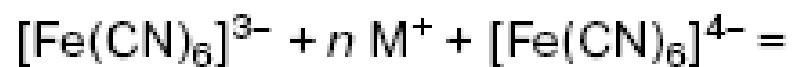
Важные аналогии с гомогенными реакциями переноса электрона

2. Катионный катализ

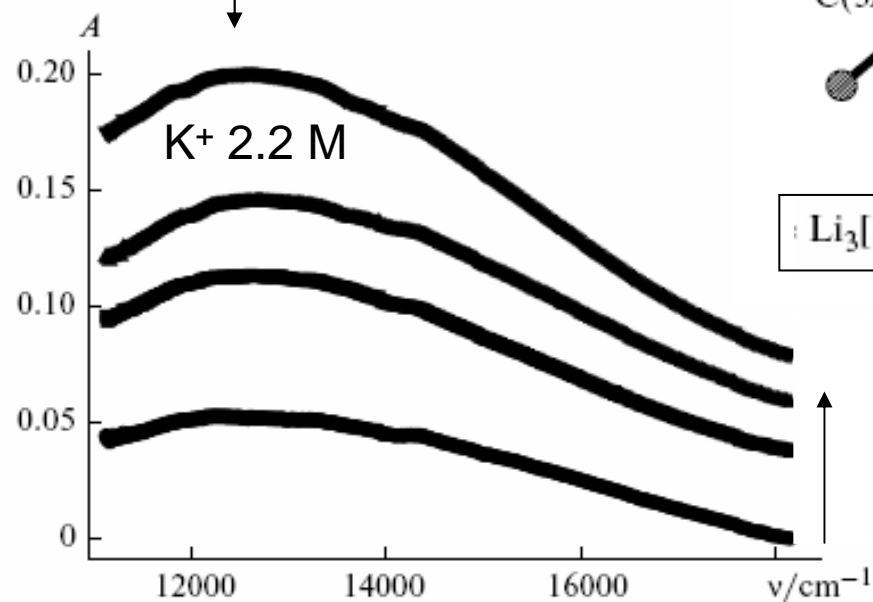


**Гетерогенная
электрохимическая
реакция**

2. Катионный катализ



Полоса переноса
заряда в спектре
поглощения



Гомогенная
реакция в растворе

