

УДК 544.654.2:542.9:546.98

К.П.Руденко, В.Н.Никитенко, В.С.Кублановский**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ РЕОРГАНИЗАЦИИ
ПРИ РАЗЯДЕ БИС-ИМИНОДИАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)**

Рассчитаны полная энергия реорганизации системы и ее составляющие — энергии реорганизации растворителя и перестройки внутренней координационной сферы реагирующего комплексного иона при восстановлении бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II). Вычисленные значения энергии реорганизации растворителя и энергии реорганизации внутренней координационной сферы комплексного иона находятся в согласии с теорией Догонадзе–Кузнецова. Предложен экспериментальный метод анализа в “маркусовских” координатах вольт-амперных зависимостей, позволяющий оценить полную энергию реорганизации при восстановлении координационных ионов. Полученные экспериментальные данные хорошо совпадают с расчетными.

ВВЕДЕНИЕ. Исследование энергетических характеристик электрохимического процесса, их связи с кинетическими стадиями представляет на современном этапе значительный научный интерес, поскольку расширяет представления об элементарном акте переноса электрона и позволяет управлять электродным процессом. К энергетическим параметрам электрохимического процесса следует отнести: полную энергию реорганизации системы, энергию реорганизации растворителя и энергию перестройки внутренней координационной сферы реагирующего комплексного иона, а также энергию активации отдельных его стадий, ее зависимость от потенциала и перенапряжения. При этом надо различать безбарьерный, классический (замедленный разряд, смешанная и диффузионная кинетика) и безактивационный разряды. Однако данные фундаментальные характеристики электрохимического процесса до сих пор не всегда можно определить экспериментально.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. В современных теориях переноса электрона основную роль в формировании Франк-Кондоновского барьера играет полная энергия реорганизации системы λ_n , состоящая из энергии реорганизации растворителя λ_p и энергии реорганизации внутренней координационной сферы реагирующего комплексного иона λ_k :

$$\lambda_n = \lambda_p + \lambda_k. \quad (1)$$

При гетерогенном восстановлении ионов

происходит переполяризация растворителя и перестройка параметров внутренней сферы разряжающегося координационного иона, то есть электрохимически активного комплекса (ЭАК). Основным моментом теории реорганизации растворителя является рассмотрение квантово-механического переноса электрона через границу металл—раствор в рамках адиабатического приближения Борна–Оппенгеймера [1]. В теории реорганизации растворителя определяющая роль отводится распределению диполей растворителя вблизи реагирующих частиц.

Нами предлагается полуэмпирический метод расчета полной энергии реорганизации системы λ_n , а также получения информации об энергии реорганизации растворителя λ_p и энергии перестройки параметров внутренней координационной сферы электрохимически активного комплексного иона λ_k , исходя из механизма разряда и установленного состава электрохимически активных комплексов $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$ [2].

В общем случае величина полной энергии реорганизации системы определяется природой растворителя, радиусом реагирующей частицы, изменением ее заряда, константой устойчивости комплексного иона и температурой раствора. Полная энергия реорганизации системы λ_n , то есть сумма энергий реорганизации растворителя λ_p и внутренней координационной сферы реагирующего иона λ_k связана с энергией активации реакции перехода A_0^{wa} уравнением Маркуса [3–5]:

$$A_0^{wa} = \frac{(\lambda_n + \Delta U)^2}{4 \lambda_n}, \quad (2)$$

где A_0^{wa} — энергия активации отдельного элементарного акта, то есть реакции перехода; ΔU — тепловой эффект электрохимической реакции; $|U \leq \lambda_n|$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для расчета полной энергии реорганизации системы λ_n , как следует из уравнения (2), необходимо знать значения энергии активации реакции перехода A_0^{wa} и теплового эффекта реакции ΔU . Величина $A_0^{wa} = 53.2$ кДж·моль⁻¹ определена нами ранее экспериментально в “аррениусовских” координатах из зависимости логарифмов токов обмена от обратной температуры [6—8], а величину ΔU можно определить, исходя из законов термодинамики и уравнения Томсона.

На основании законов термодинамики свободная энергия процесса ΔF равна:

$$\Delta F = \Delta U + T \frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}, \quad (3)$$

где $\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}$ — термодинамический коэффициент.

Используя уравнение Томсона

$$\Delta F = nFE, \quad (4)$$

где E — равновесный (стационарный) потенциал палладиевого электрода в исследуемой системе, можно показать, что тепловой эффект реакции ΔU , согласно уравнениям (3) и (4) равен:

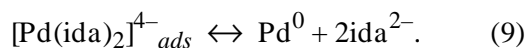
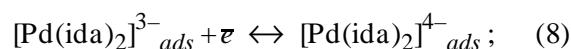
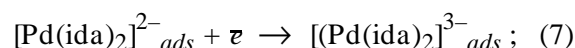
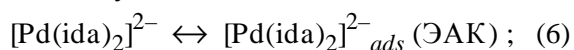
$$\Delta U = nFE - nFT \frac{dE}{dT}. \quad (5)$$

Поскольку равновесный потенциал палладиевого электрода E в исследуемой системе равен 0.171 В относительно стандартного водородного электрода, а изменение E с температурой незначительно ($dE/dT = 4.24 \cdot 10^{-3}$ В/град) то, следовательно, тепловой эффект реакции ΔU , согласно уравнению (5), равен 31.7 кДж·моль⁻¹. Подставив в уравнение (2) экспериментально полученные значения энергии активации реакции перехода 53.2 кДж·моль⁻¹ и теплового эффекта реакции 31.7 кДж·моль⁻¹, находим, что полная энергия реорганизации системы составляет 272.5 кДж·моль⁻¹.

В иминодиацетатном электролите, содержащем избыток свободного лиганда, при pH 3.8 в реакции перехода принимает участие комплексный ион $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$, заряд которого про-

ходит через стадию адсорбции [2], то есть состав ЭАК совпадает с формой координационного соединения, преобладающего в объеме иминодиацетатного электролита.

Механизм электрохимического восстановления палладия (II) из кислого иминодиацетатного электролита (pH 3.8), содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда, можно представить следующей схемой [2, 9]:



Следовательно, исходя из механизма процесса, можно приближенно считать, что энергия реорганизации комплексного иона приблизительно равна свободной энергии (изменению изобарного потенциала) реакции диссоциации комплекса $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$ ($pK = 26.8$) [10]. Вычисленное значение энергии реорганизации внутренней координационной сферы реагирующего комплексного иона равно 153.4 кДж·моль⁻¹. Согласно уравнению (1), энергия реорганизации растворителя составляет 119.1 кДж·моль⁻¹.

Поскольку, согласно теории Догонадзе–Кузнецова [1], энергия реорганизации системы λ_n больше теплового эффекта реакции ΔU , то есть $|\lambda_n \geq U|$, то, следовательно, энергия активации реакции перехода A_0^{wa} определяется, в основном, взаимодействием реагентов с растворителем и перестройкой реагирующего комплекса. Энергия реорганизации растворителя λ_p лежит в пределах 50—150 кДж·моль⁻¹, а энергия реорганизации внутренней координационной сферы (перестройка реагирующих частиц) разряжающегося комплексного иона λ_k — в пределах 10—200 кДж·моль⁻¹. Вычисленные значения энергии реорганизации растворителя 119.1 кДж·моль⁻¹ и энергии реорганизации внутренней координационной сферы реагирующего комплексного иона 153.4 кДж·моль⁻¹ находятся в согласии с теорией Маркуса–Догонадзе–Кузнецова [1].

Значительный интерес представляет определение величины полной энергии реорганизации системы λ_n из электрохимических данных, полученных в результате обработки вольт-амперометрических кривых. Вычисление полной энер-

гии реорганизации проводили в “маркусовских” координатах, используя электрохимическое уравнение для энергии активации A_0^{wa} процесса:

$$A_0^{wa} = W_{Ox} + \frac{(\lambda_n + nF\Delta E + W_{Ox})^2}{4\lambda_n}, \quad (10)$$

где $W_{Ox} = qF\Psi'$ — энергия сближения реагирующих частиц с поверхностью электрода; Ψ' — псиприм потенциал; q — заряд реагирующих частиц.

Скорость катодного процесса при существенном отклонении от равновесия ($\Delta E \geq RT/nF$), избытке индифферентного вещества и постоянной концентрации деполаризатора описывается уравнением:

$$j_k = K \exp\left(\frac{-A_0^{wa} + \alpha nF\Delta E}{RT}\right), \quad (11)$$

где K — константа скорости катодного процесса при стандартном потенциале; A_0^{wa} — энергия активации реакции перехода; остальные обозначения — общепринятые.

Исходя из уравнения замедленного разряда (11) и учитывая, что $\lambda_n \gg W$, поскольку потенциал диффузионной части двойного электрического слоя в условиях большой ионной силы близок к нулю (~ 0.001 мВ; $W_{Ox} < 4$ кДж·моль⁻¹), уравнение для тока можно представить в виде:

$$\sqrt{RT(\ln j_{\Delta E} - \ln K)} = \frac{\lambda_n^{1/2}}{2} + \frac{nF}{2\lambda_n^{1/2}} \Delta E. \quad (12)$$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат функцией $\sqrt{RT(\ln j_{\Delta E} - \ln K)} = f(\Delta E)$, как следует из уравнения (12), равен $\lambda_n^{1/2}/2$, а наклон касательной к данной функции в точке $E=0$ равен $F/2\lambda_n^{1/2}$. Обработанные в соответствии с уравнением (12) в координатах $\sqrt{RT(\ln j_{\Delta E} - \ln K)} - \Delta E$ экспериментальные поляризационные ΔE , j -кривые восстановления палладия (II) из кислого иминодиацетатного электролита (рН 3.8), содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда [7], представлены на рис. 1, из которого по свободному члену $\lambda_n^{1/2}/2$ и углу наклона касательной к данной функции в точке $\Delta E=0$, равному $F/2\lambda_n^{1/2}$, определены значения полной энергии реорганизации системы λ_n .

Значение полной энергии реорганизации системы, вычисленное из отрезка, отсекаемого функ-

цией $\sqrt{RT(\ln j_{\Delta E} - \ln K)} = f(\Delta E)$ на оси ординат, при 26 °С равно 264.7 кДж·моль⁻¹, а по углу наклона касательной к данной функции в точке $\Delta E=0$ равно 269 кДж·моль⁻¹. Аналогичным образом из данных, представленных на рис. 1, определены значения полной энергии реорганизации системы λ_n при температурах 35, 40, 50 и 60 °С. Зависимость полной энергии реорганизации системы λ_n от перенапряжения ΔE при температурах 26, 35, 40, 50 и 60 °С представлена на рис. 2.

Таким образом, результаты, полученные рас-

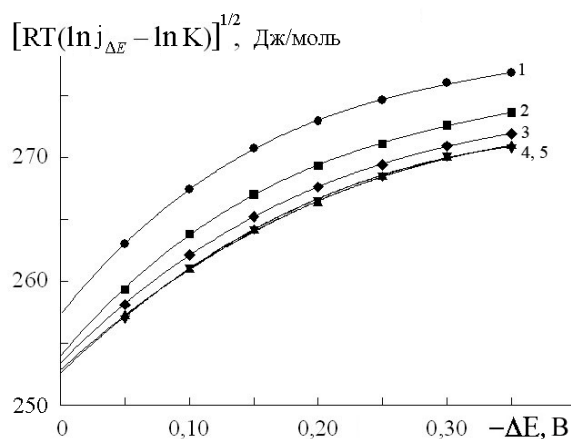


Рис. 1. Зависимость функции $\sqrt{RT(\ln j_{\Delta E} - \ln K)}$ от перенапряжения ΔE в иминодиацетатном электролите, содержащем, моль·л⁻¹: $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$ — $5.11 \cdot 10^{-4}$; H_2ida — $5.11 \cdot 10^{-2}$; NaClO_4 — 1; рН 3.8 и температуре, °С: 26 (1); 35 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5).

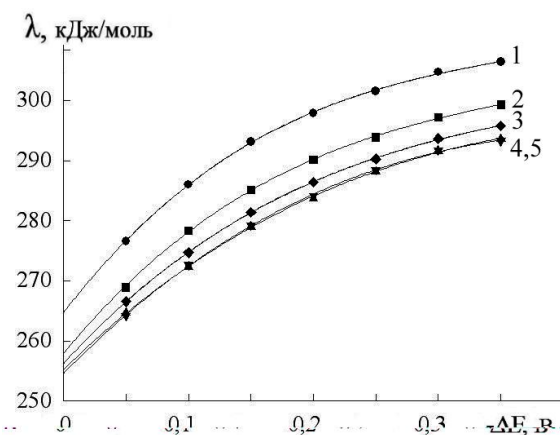


Рис. 2. Зависимость полной энергии реорганизации системы λ_n от перенапряжения ΔE в иминодиацетатном электролите палладирования при температуре, °С: 26 (1); 35 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5).

четным и экспериментальным методами, достаточно хорошо совпадают, что свидетельствует об их достоверности.

Зависимость полной энергии реорганизации системы λ_n от температуры приведена на рис. 3, из которого видно, что полная энергия реорганизации λ_n уменьшается с увеличением температуры иминодиацетатного электролита от 26 до 60 °С на 10 кДж·моль⁻¹.

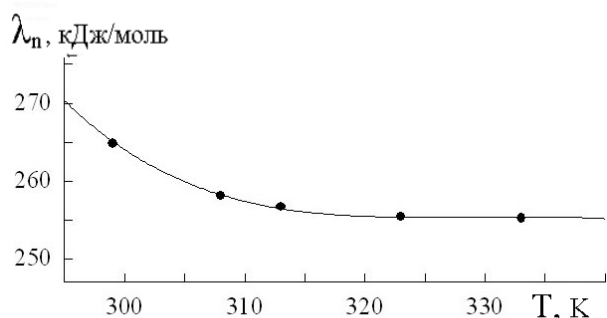


Рис. 3. Зависимость полной энергии реорганизации системы в иминодиацетатном электролите палладирования от температуры.

ВЫВОДЫ. Впервые рассчитаны полная энергия реорганизации системы, энергия реорганизации растворителя и энергия перестройки внутренней координационной сферы реагирующего комплексного иона. Вычисленные значения энергии реорганизации растворителя и энергии реорганизации внутренней координационной сферы комплексного иона находятся в согласии с теорией Маркуса–Догондзе–Кузнецова. Предложен экспериментальный метод определения полной энергии реорганизации при восстановлении координационных ионов из вольт-амперных зависимостей, построенных в “маркусовских” координатах. Полученные экспериментальные данные хорошо совпадают с расчетными.

РЕЗЮМЕ. Розраховано повну енергію реорганізації системи та її складові — енергії реорганізації розчинника і перебудови внутрішньої координаційної сфери реагуючого комплексного іона при відно-

вленні *bis*-імінодіацетатних комплексів паладію (II). Обчислені значення енергії реорганізації розчинника та енергії реорганізації внутрішньої координаційної сфери комплексного іона узгоджуються з теорією Догондзе–Кузнецова. Запропоновано експериментальний метод аналізу в “маркусовських” координатах вольт-амперних залежностей, що дозволяє визначити повну енергію реорганізації при відновленні координаційних іонів. Отримані експериментально дані добре співпадають з розрахунковими.

SUMMARY. The total reorganization energy of a system and its components: solvent reorganization energy and the energy rearrangement of the first coordination sphere of reacting complex ion in the reduction of palladium (II) *bis*-iminodiacetate complexes have been calculated. The calculated values of solvent reorganization energy and the reorganization energy of the first coordination sphere of complex ion are in agreement with the Dogonadze–Kuznetsov theory. An experimental method for the analysis of current potential curves in the Marcus coordinates is proposed, which allows one to estimate the total energy of reorganization in the reduction of coordination ions. The experimental data obtained are in good agreement with calculated ones.

ЛИТЕРАТУРА

1. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика и катализ. Кинетика гетерогенных химических реакций в растворах. -М.: Итоги науки и техники, 1978. -Т. 5.
2. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 7. -С. 56—61.
3. Изгарышев Н.А., Горбачев С.В. Курс теоретической электрохимии. -М.-Л.: Госхимиздат, 1951.
4. Энтлис С.Г., Тигерр Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. -М.: Химия, 1973.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цырлина Г.А. Электрохимия. -М.: Химия, 2006.
6. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Вісн. Харків. ун-ту. Сер. хім. -2009. -Вип. 17 (40). -С. 270—276.
7. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 4. -С. 107—112.
8. Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Вопросы химии и хим. технологии, 2011. -77, № 4. -С. 87—89.
9. Русских Я.В., Кравцов В.И. // Электрохимия. -1997. -33, № 10. -С. 1240—1247.
10. Anderegg G., Malik S.C. // Helv. Chim. Acta. -1976. -59, № 5. -P. 1498—1511.

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 10.12.2012