

УДК 544.18.143

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛЬВАТАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ НА ОДНОЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЯХ НА ПРИМЕРЕ МОЛИБДАТСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВОВ

© 2009 В. В. Соловьёв, Е. Ф. Бут*

Проведено моделирование влияния сольватационных эффектов, при изучении закономерностей процессов электровосстановления ЭАЧ для молибдатсодержащих расплавов с учетом энергии реорганизации. Анализ полученных данных позволяет объяснять особенности процесса переноса заряда и поэтому, наряду с результатами квантово химических расчетов, может служить надежным критерием в объяснении закономерностей механизма red-oxi реакций на межфазной границе электрод-расплав.

Ключевые слова: Электровосстановление, одноэлектронный перенос заряда, энергия реорганизации.

Молибдатсодержащие расплавы широко используются как реакционная среда при получении новых веществ, в частности карбидов, боридов и силицидов молибдена, методом высокотемпературного электрохимического синтеза, управление которым затруднено без знания природы и механизма формирования электрохимически активных частиц (ЭАЧ) и особенностей протекания многоэлектронных процессов переноса.

Ранее [1] на основании электрохимических исследований, в рамках модели катион-анионных взаимодействий, для разбавленных ионных расплавов, содержащих анионы MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} в присутствии сильнополяризующих катионов, была предложена феноменологическая схема, согласно которой формирование ЭАЧ происходит вследствие кислотно-основного взаимодействия с образованием частиц вида $\{\text{M}_n^{z+}[\text{MoO}_4]^{2-}\}^{(zn-2)+}$. Для детального исследования особенностей взаимодействия указанных частиц в объемной фазе электролита были проведены неэмпирические квантово-химические расчеты, моделирующие взаимодействия частиц расплава [2,3], обоснован механизм формирования ЭАЧ вида $\{\text{M}_n^{z+}[\text{MoO}_4]^{2-}\}^{(zn-2)+}$, где $\text{M}=\text{Li}^+$, Ca^{2+} , Mg^{2+} , тип и форма которых определяются катионным составом расплава с последующим их приоритетным (по отношению к MoO_4^{2-} в окружении катионов K , Na фонового электролита) электровосстановлением. Вместе с тем влияние сольватационных эффектов растворителя в предыдущих работах не было рассмотрено, поэтому актуальным представляется изучить влияние полярного растворителя на элементарный акт электродной реакции в рамках существующих теоретических представлений [4,5], развитых в работах Р.Маркуса для систем с гетерогенным переносом электрона и Р.Р.Догонадзе, Ю.А.Чизмаджевым и А.М.Кузнецовым в квантово-механической теории переноса заряда на межфазных границах.

Одним из наиболее важных параметров в теории переноса заряда является энергия реорганизации растворителя E_s , поскольку изменение величины E_s на порядок, может приводить к различию констант скорости электродных реакций на несколько порядков. Поэтому моделирование учета сольватационных эффектов было проведено на примере расчета энергии реорганизации в рамках модели проводящих эллипсоидов [6], обобщающей модель Маркуса [4], для случая, когда реагенты имеют существенно несферическую форму. Согласно этой модели для различных ориентаций эллипсоидов (рис.1), когда одна из полуосей (с) перпендикулярна (рис.1,а) и параллельна (рис.1,б) относительно поверхности электрода энергия реорганизации соответственно определяется так:

$$E_s^\perp = e^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_{opt}} - \frac{1}{\varepsilon_{st}} \right) \left\{ \frac{1}{2r_{eff}} - \frac{1}{4x} \left(1 - \frac{a^2 + (c_{eff})^2}{12x^2} \right) \right\} \quad (1)$$

* Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка пр.Первомайский,24, г. Полтава, Украина, 36011

$$E_s^{\parallel} = e^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_{opt}} - \frac{1}{\varepsilon_{st}} \right) \left\{ \frac{1}{2r_{eff}} + \frac{1}{4x} \left(1 + \frac{a^2 + (c_{eff})^2}{24x^2} \right) \right\}, \quad (2)$$

где эффективный радиус эллипсоидальной фигуры r_{eff} определяется следующим образом:

$$r_{eff} = \frac{\sqrt{a^2 - c^2}}{F(\Theta, \varphi)}. \quad (3)$$

Здесь $F(\Theta, \varphi)$ – эллиптический интеграл первого рода с параметрами $\Theta = \arcsin \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{a^2}}$; $\varphi = \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{a^2 - c^2}}$, $c_{eff} = (b + c)/2$, $\varepsilon_{opt}, \varepsilon_{st}$ – оптическая и статическая диэлектрические проницаемости среды, e – величина переносимого заряда; a, b, c – полуоси эллипсоидов, x – расстояние от центра реагента до поверхности электрода.¹

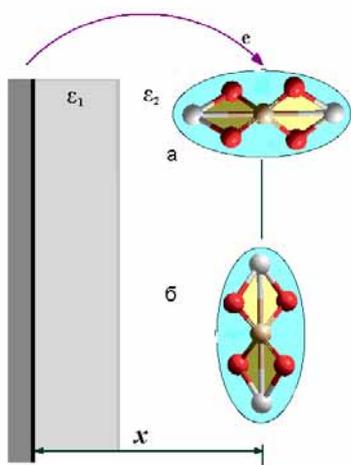


Рис. 1. Возможные ориентации частицы $\{Li_2^+[MoO_4]^{2-}\}$ при переносе заряда относительно электродной поверхности.

В формулах (1), (2) использованы геометрические параметры частиц вида $\{M_n^{z+}[MoO_4]^{2-}\}^{(zn-2)+}$, где $M=Li^+, Ca^{2+}$ и Mg^{2+} , $n=1-4$, полученные нами ранее [2,3] в результате квантовохимических *ab initio* расчетов с полной оптимизацией геометрии для всех рассматриваемых соединений. Поскольку для высокополярных растворителей значения диэлектрических постоянных $\varepsilon_{st}, \varepsilon_{opt}$ отличаются более чем на порядок, а надежные экспериментальные данные о численных значениях ε_{st} для рассматриваемых расплавов и характерных температур отсутствуют, то величина $1/\varepsilon_{st}$ в расчетах была принята равной нулю. Это вносит ожидаемое аддитивное увеличение E_s при входящих в (1), (2) переменных на величину порядка 5%. Данные для оптической диэлектрической проницаемости среды взяты из работы [7].

На рис. 2. приведены расчетные данные зависимости энергии внешнесферной реорганизации от расстояния ЭАЧ до поверхности электрода при изменении координационного числа катионов в сольватной оболочке аниона и с изменением удельного заряда в ряду Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} . Анализ указанных закономерностей показывает, что величина энергии реорганизации растворителя незначительно увеличивается с ростом x , достигая состояния «насыщения» при максимальном удалении от поверхности электрода независимо от параллельной или перпендикулярной ориентации частиц, указывая на инвариантность полученного результата относительно взаимной ориентации частиц и поверхности электрода, и усиливаясь по мере удаления от поверхности. С ростом координационного числа n для всех рассматриваемых взаимодействий происходит резкое, в 2-3 раза, снижение величин энергии реорганизации. Увеличение удельного заряда катиона также приводит к уменьшению энергии реорганизации растворителя, хотя и менее значительному, чем в случае увеличения n . Полученные изменение величин E_s коррелирует с установленным нами ранее [3] эффектом уменьшения величин энергии активации для шестиэлектронного переноса заряда в моделируемых реакциях электровосстановления при «наращивании» числа катионов в координационной сфере молибдат-иона в условиях катионного катализа, который стимулирует проявление донорных свойств атома Мо, преимущественно за счет d-орбиталей, сравнимых по величине с таковыми для атома кислорода [8].

Таким образом, проведенное моделирование влияния сольватационных эффектов для процессов образования и восстановления ЭАЧ в молибдатсодержащих расплавов путем учета

¹ здесь все величины приведены в системе атомных единиц, при использовании системы СИ вводится множитель $N_d/8\pi\varepsilon_0$.

энергии реорганизации, дополнительно указывая на то, что проведенный нами анализ по расчету энергии реорганизации, на основании предложенных теорий [4,5,6] и независимых экспериментальных данных [7], позволяет объяснять закономерности процесса переноса заряда, наряду с результатами квантовохимических расчетов, и поэтому может служить надежным критерием в понимании и обосновании особенностей механизма red-oxi реакций на межфазной границе электрод-расплав.

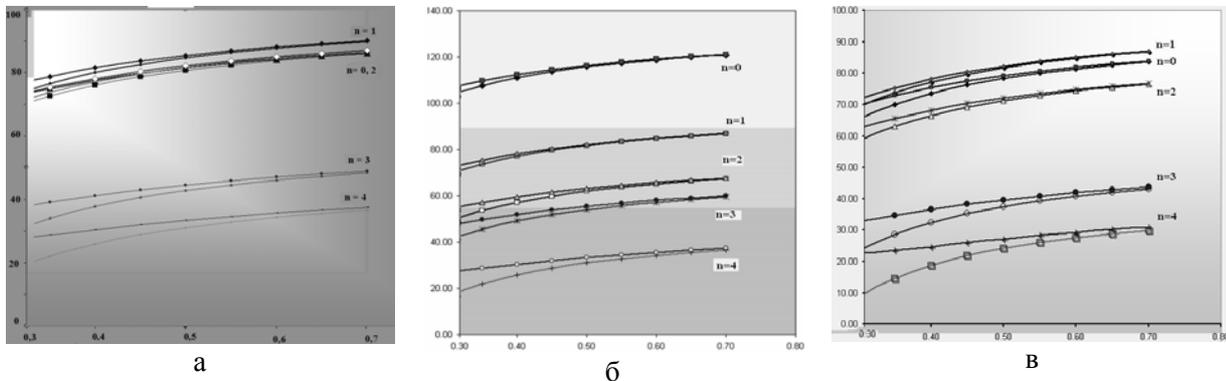


Рис. 2. Зависимость энергии внешнесферной реорганизации (кДж/моль) от расстояния ЭАЧ до поверхности электрода (нм) для частиц а- $\{Li_n^+[MoO_4]^{2-}\}^{(n-2)+}$, б- $\{Ca_n^{2+}[MoO_4]^{2-}\}^{(2n-2)+}$, в- $\{Mg_n^{2+}[MoO_4]^{2-}\}^{(2n-2)+}$.

Литература

1. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Малышев В.В. Электрохимически активные частицы и многоэлектронные процессы в ионных расплавах // Успехи химии. – 2001. – Т.70.– №2. – С.182-199.
2. В.В.Соловьев, Е.Ф. Бут Энергетическая оценка альтернативных путей формирования электроактивных частиц в молибдатсодержащих расплавах // Укр. хим. журн. – 2004.–Т.70.–№8. – С.110–113.
3. В.В. Соловьев, Е.Ф.Бут Квантовохимическое изучение влияния катионов Li^+, Mg^{2+} на механизм формирования электрохимически активных частиц в молибдатсодержащих расплавах // Вопросы химии и химической технологии. –2004. – №2. – С.163-165.
4. R.A.Marcus. On theory of electron-transfer reactions. Unified treatment for homogenous and electrode reactions. // J. Chem. Phys. –1965. – V.43. – P.679.
5. A.M. Kuznetsov, J. Ulstrup. Electron transfer in chemistry and biology: An introduction to the theory. / A.M. Kuznetsov – J.Wiley & Sons, 1999. – 357p.
6. Э.Д. Герман, А.М.Кузнецов. Франк-кондоновские барьеры для внешнесферных окислительно-восстановительных реакций комплексных анионов в полярном растворителе // Электрохимия.–1990.–Т.26. – С. 931-964.
7. В.Л. Кубасов, В.З. Гребеник. К вопросу о емкости двойного электрического слоя в расплавах галогенидов щелочных металлов. // Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Ч.2. Кинетика электродных процессов в ионных расплавах. – К.: Наукова думка, 1969.– С. 23-28.
8. В.В. Соловьев, Е.Ф.Бут Теоретическое моделирование взаимодействия молибдато-иона с катионами Li^+, Ca^{2+} и Mg^{2+} на фоне эвтектики KCl-NaCl // Научный вестник Черновицкого университета. – 2008. – вып. 401.– С. 140-142.

Поступила в редакцию 14 июля 2009 г.

В. В. Соловйов, Є. Ф. Бут. Моделювання взаємодії впливу ефектів сольватації на одно електронний перенос заряду на прикладі розплавів, що містять молибдати.

Проведено моделювання впливу ефектів сольватації, при вивченні закономірностей процесів електродовнення ЕАЧ для розплавів, що містять молибдати, з урахуванням енергії реорганізації. Аналіз отриманих даних дозволяє пояснювати особливості процесу переносу заряду і тому, поряд із результатами кван-

тово хімічних розрахунків, можуть слугувати надійним критерієм для пояснення закономірностей механізму ред-окі реакцій на міжфазній границі електрод-розплав.

Електровідновлення, одноелектронний перенос заряду, енергія реорганізації.

V. V. Soloviev, E. F. But. Modelling the influence of solvation effects on one-electronic charge transfer in electrode reactions exemplified by molybdate containing melts.

Modeling the influence of solvation effects is done including the study of processes of electrorestoration EAP for molybdate containing melts in view of reorganization energy. The analysis of the received data allows explaining features charge transfer and consequently, alongside with results of quantum chemical calculations, can serve as reliable criterion in explanation of the mechanism of red-ox reactions at interphase border.

Electrorestoration, one-electronic carry of a charge, energy of reorganization.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).