

В. С. Кублановский, В. Н. Никитенко, К. П. Руденко

Энергия реорганизации при разряде гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II)

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. А. Омельчуком)

Рассчитаны полная энергия реорганизации системы и ее составляющие – энергии реорганизации растворителя и перестройки внутренней координационной сферы реагирующего комплексного иона при восстановлении гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II). Вычисленные значения энергии реорганизации растворителя и энергии реорганизации внутренней координационной сферы комплексного иона $[\text{Pd}(\text{heida})_2]^{2-}$ находятся в согласии с теорией Маркуса и Догонадзе–Кузнецова. Предложен экспериментальный метод анализа вольтамперных зависимостей в “маркусовских” координациях, позволяющий оценить полную энергию реорганизации при восстановлении координационных ионов. Установлена зависимость полной энергии реорганизации системы от температуры гидроксиэтилиминодиацетатного электролита. Полученные экспериментальные данные хорошо совпадают с расчетными.

Энергия реорганизации системы и энергия активации реакции перехода являются фундаментальными характеристиками электродного процесса.

Известно, что энергия активации электрохимического процесса пропорциональна общему перенапряжению ΔE соответствующей электрохимической реакции и вычисляется разностью энергий исходного и конечного состояний исследуемой системы. Энергия реорганизации системы определяется природой растворителя, радиусом реагирующей частицы, изменением ее заряда, константой устойчивости комплексного иона и температурой раствора.

Поэтому исследование энергетических характеристик электрохимического процесса, их связи с кинетическими стадиями представляет на современном этапе значительный научный интерес, поскольку расширяет познания 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, энергию активации процесса, а также отдельных его стадий, ее зависимость от потенциала и перенапряжения. При этом надо различать безбарьерный, классический (замедленный разряд, смешанную и диффузионную кинетику) и безактивационный разряды. Однако данные фундаментальные характеристики электрохимического процесса до сих пор не всегда можно определить экспериментально.

Теоретическая часть. Электродные процессы относятся к гетерогенным химическим реакциям, протекающим на границе раздела фаз электрод — электролит и сопровождающимися переносом заряда через эту границу.

В современных теориях переноса электрона основную роль в формировании Франк–Кондоновского барьера играет полная энергия реорганизации системы λ_{Π} , состоящая из суммы энергии реорганизации растворителя λ_{p} и энергии реорганизации внутренней координационной сферы реагирующего комплексного иона $\lambda_{\text{к}}$:

$$\lambda_{\Pi} = \lambda_{\text{p}} + \lambda_{\text{к}}. \quad (1)$$

При гетерогенном восстановлении ионов происходит переполяризация растворителя и перестройка параметров внутренней сферы разряжающегося координационного иона, т. е. 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.

В данном сообщении предлагается полуэмпирический метод расчета полной энергии реорганизации системы, а также получения информации об энергии реорганизации растворителя и энергии перестройки внутренней координационной сферы электрохимически активного комплексного иона, исходя из механизма разряда палладия (II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита и установленного состава ЭАК [2].

Полная энергия λ_{Π} связана с энергией активации реакции перехода уравнением Маркуса [3, 4]:

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

где A_0^{wa} – энергия активации отдельного элементарного акта, т. е. реакции перехода; ΔU – тепловой эффект электрохимической реакции, причем $|\Delta U| \leq \lambda_{\Pi}$.

В качестве объекта исследования выбраны гидроксэтилиминодиацетатные комплексы палладия (II), поскольку они представляют не только научный, но и практический интерес [5].

Цель работы заключалась в определении полной энергии реорганизации системы и ее составляющих – энергии реорганизации растворителя и перестройки внутренней координационной сферы ЭАК при восстановлении палладия (II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита.

Методика эксперимента. Гидроксэтилиминодиацетатные комплексы палладия (II) синтезировали из хлорида палладия (II), используя методику, описанную в статье [6]. Состав исследуемого электролита: $5,00 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$ [Pdheida]; $5,00 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$ H₂heida; $1,0$ моль \cdot л $^{-1}$ NaClO₄; pH 2,0.

Методика вольтамперных измерений подробно описана в статье [6]. Эксперименты проводили в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в атмосфере аргона в интервале температур $(22-60) \pm 0,1$ °С.

Рабочий электрод представлял собой торец платиновой проволоки диаметром 1 мм, на который предварительно перед каждым опытом наносили слой палладия из хлоридно-аммонийного электролита [7] при плотности тока $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ в течение 20 мин. В качестве вспомогательного электрода использовали запаянную в стекло платиновую проволоку. Значения потенциалов приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Обсуждение результатов. Для расчета полной энергии реорганизации системы, как следует из уравнения (2), необходимо знать значения энергии активации реакции перехода

и теплового эффекта реакции. Величина $A_0^{wa} = 63,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при восстановлении гидроксидэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II) определена нами экспериментально из зависимости логарифмов токов обмена от обратной температуры [8, 9]. Величину ΔU определяли, исходя из законов термодинамики и принципа Томсона.

На основании законов термодинамики изменение свободной энергии процесса ΔF_ν , согласно уравнению Гиббса–Гельмгольца [10], равно:

$$\Delta F_\nu = -\Delta U_\nu + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_\nu, \quad (3)$$

где $(\partial \Delta F / \partial T)_\nu$ — термодинамический коэффициент при постоянном объеме.

Применительно к электрохимическим процессам, используя принцип Томсона, имеем:

$$\Delta F_\nu = -nFE_0, \quad (4)$$

где E_0 — стандартный потенциал палладиевого электрода в исследуемой системе. Отсюда можно показать, что тепловой эффект реакции, согласно уравнениям (3) и (4), равен:

$$\Delta U_\nu = nFE_0 + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\nu. \quad (5)$$

Учитывая уравнение для равновесного потенциала

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Pd}]^{2+}, \quad (6)$$

получим для теплового эффекта реакции следующее выражение:

$$\Delta U_\nu = nF \left(E - \frac{RT}{nF} \ln[\text{Pd}]^{2+} \right) + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\nu. \quad (7)$$

Равновесный потенциал палладиевого электрода в исследуемой системе (относительно стандартного водородного электрода) при pH 2,0 равен $-0,107 \text{ В}$; изменение E с температурой незначительно ($dE/dT = -1,86 \cdot 10^{-3} \text{ В/град}$). Вычисленное по уравнению (7) значение ΔU_ν при восстановлении палладия (II) из гидроксидэтилиминодиацетатного электролита при pH 2,0 равно $-1,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Подставив в уравнение (2) экспериментально полученные значения энергии активации реакции перехода и теплового эффекта реакции, находим, что полная энергия реорганизации системы при восстановлении палладия (II) из гидроксидэтилиминодиацетатного электролита при pH 2,0 составляет $257,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Электрохимически активной формой ионов, которые принимают непосредственное участие в реакции перехода при восстановлении палладия (II) из гидроксидэтилиминодиацетатного электролита при pH 2,0 являются комплексы $[\text{Pd}(\text{heida})_2]^{2-}$, заряд которых проходит через стадию адсорбции [2, 11] и лимитируется смешанной кинетикой.

Исходя из механизма электродного процесса и состава ЭАК, можно приближенно считать, что энергия реорганизации комплексного иона при восстановлении палладия (II) из гидроксидэтилиминодиацетатного электролита (pH 2,0) приблизительно равна свободной энергии (изменению изобарного потенциала) реакции диссоциации комплекса $[\text{Pd}(\text{heida})_2]^{2-}$ ($pK_2 = 23,7$) [12]. Вычисленное значение энергии реорганизации внутренней координационной сферы $\lambda_k = 133,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

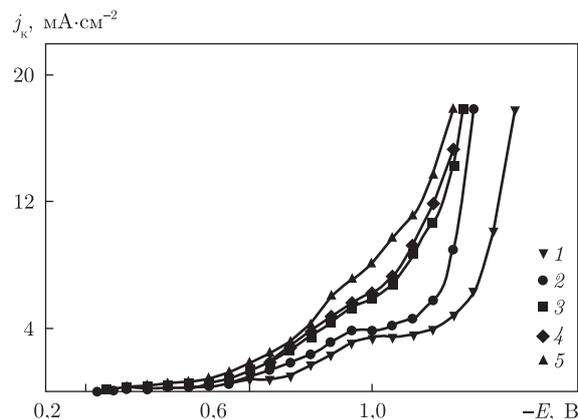


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления палладия (II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита, содержащего $5,00 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$ [Pdheida]; $5,00 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$ H₂heida; 1,0 моль \cdot л $^{-1}$ NaClO₄, при pH 2,0, скорости развертки потенциала 0,001 В \cdot с $^{-1}$ и температуре, °С: 22 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5)

Исходя из уравнения (1), энергия λ_p в гидроксиэтилиминодиацетатном электролите при pH 2,0 составляет 123,5 кДж \cdot моль $^{-1}$.

Согласно теории Догонадзе–Кузнецова [1], энергия реорганизации системы больше теплового эффекта реакции, т. е. $|\lambda_p \geq \Delta U|$. Следовательно, энергия активации реакции перехода определяется в основном взаимодействием реагентов с растворителем и перестройкой реагирующего комплекса. Энергия λ_p лежит в пределах 50–150 кДж \cdot моль $^{-1}$, а энергия реорганизации внутренней координационной сферы разряжающегося иона λ_k — в пределах 10–200 кДж \cdot моль $^{-1}$.

Вычисленные значения энергии реорганизации растворителя 123,5 кДж \cdot моль $^{-1}$ и энергии реорганизации внутренней координационной сферы реагирующего комплекса $[\text{Pd}(\text{heida})_2]^{2-}$ 133,9 кДж \cdot моль $^{-1}$ находятся в согласии с теорией Маркуса и Догонадзе–Кузнецова [1].

Значительный интерес представляет экспериментальное определение величины полной энергии реорганизации системы из электрохимических данных, полученных в результате обработки вольтамперных кривых (рис. 1). Вычисление полной энергии $\lambda_{\text{п}}$ из E , j -кривых проводили с использованием электрохимического уравнения для энергии активации процесса:

$$A_0^{wa} = W_{Ox} + \frac{(\lambda_{\text{п}} + nF\Delta E + W_{Ox})^2}{4\lambda_{\text{п}}}, \quad (8)$$

где $W_{Ox} = qF\psi'$ — энергия сближения реагирующих частиц с поверхностью электрода; ψ' — пси-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 таким уравнением:

$$j_k = K \exp\left(\frac{-A_0^{wa} + \alpha nF\Delta E}{RT}\right), \quad (9)$$

где K — константа скорости катодного процесса; остальные обозначения общепринятые.

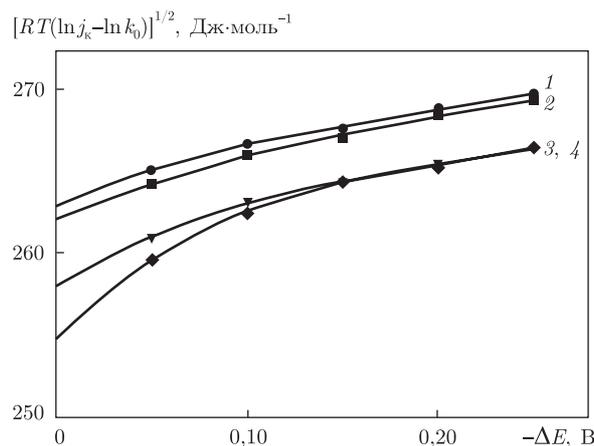


Рис. 2. Зависимость функции $[RT(\ln j_{\Delta E} - \ln k_0)]^{1/2}$ от перенапряжения ΔE в гидроксиэтилиминодиацетатном электролите, содержащем $5,00 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$ [Pdheida]; $5,00 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$ H₂heida; $1,0$ моль \cdot л $^{-1}$ NaClO₄, при рН 2,0 и температуре, °С: 22 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4)

Исходя из уравнения замедленного разряда (9) и учитывая, что $\lambda_{\Pi} \gg W_{Ox}$, поскольку потенциал диффузионной части двойного электрического слоя в условиях большой ионной силы близок к нулю ($\sim 0,001$ мВ; $W_{Ox} < 4$ кДж \cdot моль $^{-1}$), уравнение для тока в “маркусовских” координатах $[RT(\ln j_{\Delta E} - \ln k_0)]^{1/2} - \Delta E$ можно представить в виде:

$$[RT(\ln j_{\Delta E} - \ln k_0)]^{1/2} = \frac{\lambda_{\Pi}^{1/2}}{2} + \frac{nF}{2\lambda_{\Pi}^{1/2}} \Delta E, \quad (10)$$

где k_0 — константа скорости катодного процесса при стандартном потенциале; остальные обозначения общепринятые.

Экспериментальные E , j -кривые восстановления палладия (II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита при рН 2,0 (см. рис. 1), обработанные в координатах $[RT(\ln j_{\Delta E} - \ln k_0)]^{1/2} - \Delta E$ (уравнение (10)), демонстрирует рис. 2. Отсюда значение полной энергии реорганизации системы, вычисленное из величины отрезка $\lambda_{\Pi}^{1/2}$, отсекаемого функцией $[RT(\ln j_{\Delta E} - \ln k_0)]^{1/2} = f(\Delta E)$ на оси ординат, в исследуемом электролите при 22 °С равно 276,8 кДж \cdot моль $^{-1}$.

Зависимость полной энергии реорганизации системы от перенапряжения при температурах 22, 30, 40 и 50 °С представлена на рис. 3. Результаты, полученные расчетным и экспериментальным методами, достаточно хорошо совпадают, что свидетельствует об их достоверности.

Зависимость полной энергии реорганизации системы от температуры иллюстрирует рис. 4. Как следует из рисунка, полная энергия реорганизации уменьшается с увеличением температуры гидроксиэтилиминодиацетатного электролита от 22 до 50 °С примерно на 17 кДж \cdot моль $^{-1}$.

Таким образом, нами предложен метод расчета полной энергии λ_{Π} , энергии λ_p и энергии реорганизации (перестройки внутренней координационной сферы) λ_k при восстановлении гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II). Вычисленные значения энергии реорганизации растворителя и энергии реорганизации внутренней координационной сферы комплексного иона $[Pd(\text{heida})_2]^{2-}$ находятся в согласии с теорией Маркуса и Догонадзе–Кузнецова.

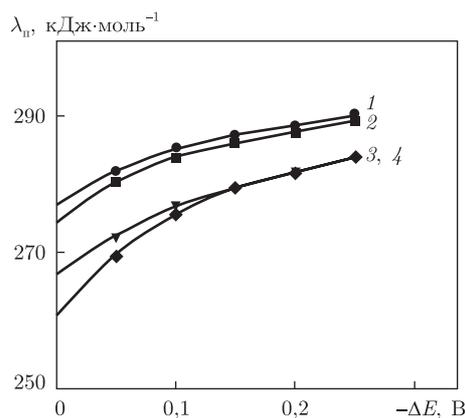


Рис. 3. Зависимость полной энергии реорганизации системы от перенапряжения в гидроксэтилиминодиацетатном электролите палладирования при температуре, °С: 22 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4)

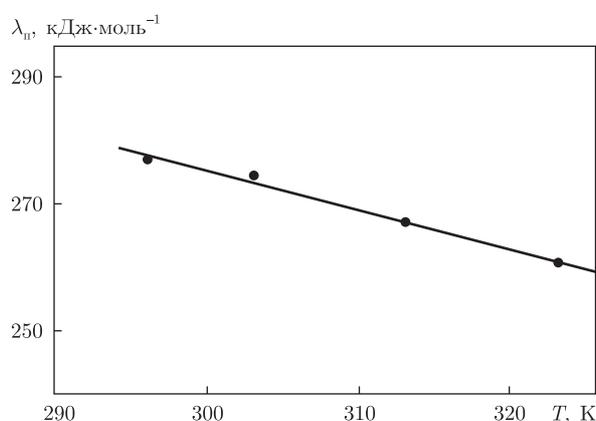


Рис. 4. Зависимость полной энергии реорганизации системы в гидроксэтилиминодиацетатном электролите палладирования от температуры

Впервые предложен экспериментальный метод определения полной энергии реорганизации при восстановлении координационных ионов из вольтамперных зависимостей, построенных в “маркусовских” координатах. Установлена зависимость полной энергии реорганизации системы от температуры гидроксэтилиминодиацетатного электролита. Полученные экспериментальные данные хорошо совпадают с расчетными.

1. Догондзе Р. Р., Кузнецов А. М. Кинетика и катализ. Кинетика гетерогенных химических реакций в растворах. Т. 5. – Москва: ВИНТИ, 1978. – 223 с.
2. Кублановский В. С., Никитенко В. Н., Руденко К. П. Кинетика электровосстановления палладия (II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита // Укр. хим. журн. – 2012. – **78**, № 5. – С. 47–51.
3. Энтеллис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. – Москва: Химия, 1973. – 416 с.
4. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цырлина Г. А. Электрохимия. – Москва: Химия, 2006. – 672 с.
5. Kublanovsky V. S., Nikitenko V. N., Rudenko K. P. Electrodeposition of palladium coatings from iminodiacetate electrolyte // Amer. J. Anal. Chem. – 2013. – **4**. – Р. 642–646.
6. Кублановский В. С., Никитенко В. Н., Руденко К. П. Электровосстановление бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) на палладиевом электроде // Укр. хим. журн. – 2009. – **75**, № 7. – С. 56–61.
7. Каданер Л. И. Электроосаждения благородных и рідкісних металів. – Київ: Техніка, 1968. – 192 с.

8. Кублановский В. С., Никитенко В. Н., Руденко К. П. Энергия активации электровосстановления бис-гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II) // Укр. хим. журн. – 2011. – **77**, № 5. – С. 38–43.
9. Никитенко В. Н., Руденко К. П. Составляющие энергии активации электровосстановления бис-иминодиацетатных и бис-гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II) // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 4(2). – С. 87–89.
10. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. – Москва: Высш. школа. – 1969. – 512 с.
11. Русских Я. В., Кравцов В. И. Кинетика и механизм электровосстановления бис-иминодиуксусных комплексов палладия (II) на ртутном каплюющем электроде // Электрохимия. – 1997. – **33**, № 10. – С. 1240–1247.
12. Anderegg G., Malik S. C. Komplexe XLVII. The stability of palladium(II) complexes with aminopolycarboxylate anions // Helv. Chim. Acta. – 1976. – **59**, No 5. – P. 1498–1511.

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

Поступило в редакцию 03.10.2013

В. С. Кублановський, В. М. Нікітенко, К. П. Руденко

Енергія реорганізації при розряді гідроксietiлімінодіацетатних комплексів палладію (II)

Розраховано повну енергію реорганізації системи та її складові — енергії реорганізації розчинника й реорганізації (перебудови внутрішньої координаційної сфери) реагуючого комплексного іона при відновленні гідроксietiлімінодіацетатних комплексів палладію (II). Обчислені значення енергії реорганізації розчинника та енергії реорганізації внутрішньої координаційної сфери комплексного іона $[Pd(heida)_2]^{2-}$ узгоджуються з теорією Маркуса та Догонадзе–Кузнецова. Запропоновано експериментальний метод аналізу вольтамперних залежностей в “маркусовських” координатах, який дозволяє визначити (оцінити) повну енергію реорганізації при відновленні координаційних іонів. Установлено залежність повної енергії реорганізації системи від температури гідроксietiлімінодіацетатного електроліту. Експериментально отримані дані добре збігаються з розрахунковими.

V. S. Kublanovsky, V. N. Nikitenko, K. P. Rudenko

Reorganization energy in the discharge of palladium(II) hydroxyethyliminodiacetate complexes

The total reorganization energy of a system and its components (the solvent reorganization energy and the rearrangement energy of the first coordination sphere of a reacting complex ion in the reduction of palladium (II) hydroxyethyliminodiacetate complexes) have been calculated. The calculated values of solvent reorganization energy and the reorganization energy of the first coordination sphere of complex ion $[Pd(heida)_2]^{2-}$ are in agreement with the Marcus and Dogonadze–Kuznetsov theory. An experimental method for the analysis of current – potential curves in the Marcus coordinates is proposed. It allows one to estimate the total energy of reorganization in the reduction of coordination ions. The dependence of the total reorganization energy of the system on the temperature of the hydroxyethyliminodiacetate electrolyte has been established. The experimental data obtained are in good agreement with calculated ones.