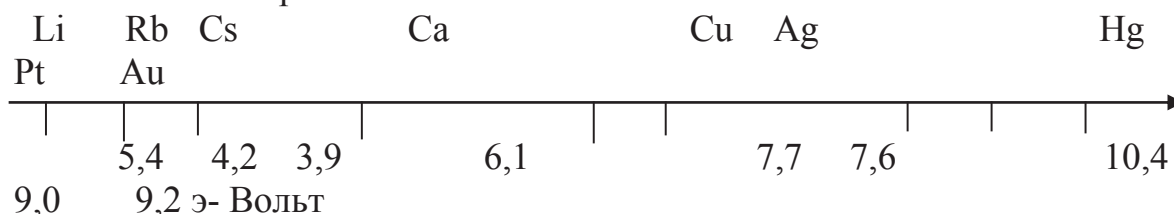


## РОЛЬ «ПРОВАЛА» ВАЛЕНТНОГО ЭЛЕКТРОНА В ФОРМИРОВАНИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

В статье в сокращённом виде показаны основные факторы, определившие потенциал электрода в электрохимическом процессе, на примере электродов первого рода. Предложен двойственный путь перемещения электрона в окислительно – восстановительном процессе. Выявлено влияние окислителя на исследуемый процесс и установлена последовательность анионов, что позволяет преобразовать ряд потенциалов в таблицу потенциалов. Выведена формула, в виде ряда Тейлора, в которой показана зависимость потенциалов от электронной структуры атомов.

Один из фундаментальных законов химии и электрохимии – ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов остаётся не расшифрованным до настоящего времени. В первом приближении-расстановка металлов в ряду должна зависеть от энергии ионизации, т.е. определена глубиной «потенциальной ямы», в которой находится валентный электрон.



Статистика распределения подтверждает это обстоятельство. В правой части ряда собраны металлы с высокой энергией ионизации, а в левой с малой. Но локально просматриваются многочисленные аномалии, нет чёткой функциональной зависимости.

Причина аномалий заключается в том, что электрон имеет так же возможность «провалиться» в подуровни атома и избежать участь окисления. Поэтому наличие вероятности двух путей для электрона накладывает существенные коррективы на окислительно-восстановительный процесс.

Исследование вероятности «провала» валентного электрона начинается с металлов с наиболее жёсткими условиями, у которых ближайший подуровень заполнен полностью действует запрет Паули. Процесс рассматривается на примере атома золота.

1. Согласно теории возмущений, под воздействием отрицательного Кулоновского поля аниона, валентный 6S-электрон в этом варианте обменивается квантом энергии с каким либо партнёром 5d-подуровня, после чего становится 5d-электроном и устремляется на 5d-орбиталь. В свою очередь 5d-партнёр, изменив свою энергию, становится 6S-электроном и выходит на 6S-орбиталь. Таким образом, не нарушается запрет Паули, остаётся неизменным суммарная энергия атома, и сохраняется электронная структура в целом. Но локально появляется «провал», зона отсутствия электрона, что снижает поток окисления в макропроцессе и даёт дополнительный прирост потенциала в положительную сторону к уже имеющемуся потенциалу, определённому энергией ионизации.

Критерии для «провала» определены условиями передачи энергии. Наибольшая вероятность «провала» у металлов с коротким расстоянием между уровнями. Этот параметр вычисляется из разности между радиусом атома и радиусом иона в ангстремах  $A^0$  по данным таблиц Уобера-Кромера. Так же имеет значение максимальное число партнёров на подуровне и минимальное количество электронов на валентной орбитали. Для проверки гипотезы подобраны группы металлов с хорошими условиями «провала» и сравниваются с металлами с плохими условиями «провала».

	Au $5d^{10} 6s^1$ 0,55 $A^0$	Rb $4p^6 5s^1$ 1,35 $A^0$	H
$1s^1$	Ag $4d^{10} 5s^1$ 0,75 $A^0$	K $3p^6 4s^1$ 1,57 $A^0$	
	Pt $5d^9 6s^1$ 0,46 $A^0$		Be
$1s^2 2s^2$ 0,9 $A^0$	Hg $5d^{10} 6s^2$ 0,52 $A^0$		Li
$1s^2 2s^1$ 1,4 $A^0$			

В приведённом примере видно, что число электронов на подуровне изменяется от 2 до 10. Наибольшее их число у золота, серебра, ртути и условия “провала” по этому параметру - лучшие. Расстояние между уровнями изменяется от  $0,5A^0$  до  $1,6A^0$ . Кратчайшее расстояние у золота  $0,55A^0$ , платины  $0,46A^0$ , ртути  $0,52A^0$ , и они, кроме ртути, одновалентны. В целом наилучшие условия “провала” у золота, платины. Меньшая вероятность провала у лития и бериллия - минимальное число электронов на подуровне

-2, большое расстояние между уровнями у лития  $1,4A^0$  и валентность- 2 у бериллия. Особое положение занимает водород. У этого элемента нет подуровня, и “провал” невозможен. Его окислительно-восстановительный потенциал определён только энергией ионизации  $A=13,6$  э-вольт. Закономерно, что десять металлов с высокой вероятностью “провала” оказались

положительнее водорода, притом, что энергия ионизации у всех существенно меньше.

На рисунке 2 показан прирост потенциалов относительно водорода. Совершенно очевиден высокий прирост у золота, металла с хорошими условиями «провала», и слабый прирост у бериллия, металла с плохими условиями провала.

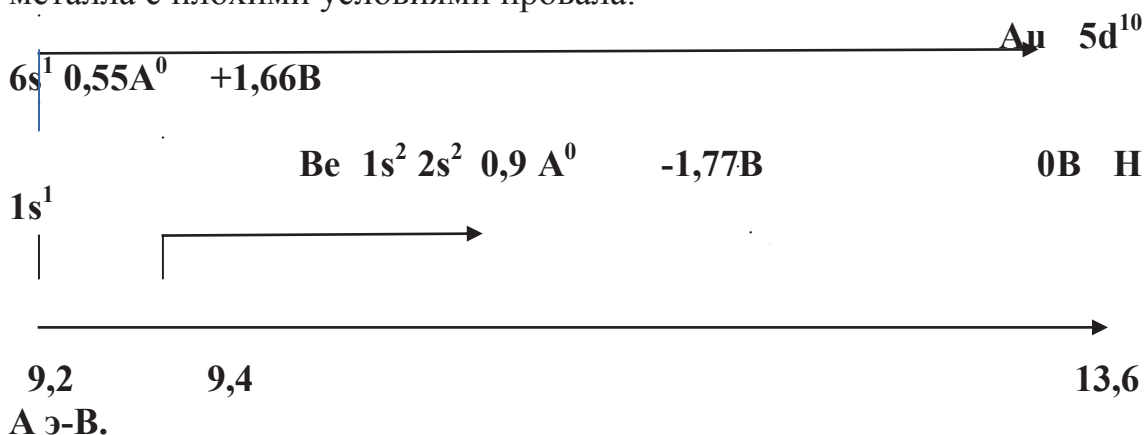


Рис.1

Исследование прироста потенциала позволяет вывести формулу потенциалов для отдельных групп металлов в виде ряда Тейлора:

$$\varphi = 0,05A + 0,301 \times 10^{-8} A^2 + \frac{3,6551}{dR^{\frac{1}{2}}} - 0,8339 \ln(31 - 3W) - 3,8425;$$

где A – энергия ионизации в электрон-вольтах;

dR – расстояние между валентным уровнем и ближайшим подуровнем металла в ангстремах, вычисленным, как разность между радиусом атома и радиусом иона;

W – число электронов на ближайшем подуровне.

В таблице 1 приведены металлы со строением последних двух электронных уровней, параметры расчёта, расчётные потенциалы, и, для сравнения, экспериментальные потенциалы.

	Энергия ионизации A э-вольт	Расстояние dR A <sup>0</sup> ангстрем	Число электронов подслоя	Расчётный потенциал	Справочный
Au5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> 0,553A <sup>0</sup>	9,226	0,553	10	1,69195	1,692
Ag4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup> 0,75A <sup>0</sup>	7,576	0,75	10	0,7895	0,799
Cu3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> 0,886A <sup>0</sup>	7,726	0,866	10	0,5097	0,522
Na2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup> 1,435A <sup>0</sup>	5,139	1,435	6	-2,7548	-2,714
K3p <sup>6</sup> 4s <sup>1</sup> 1,57A <sup>0</sup>	4,341	1,57	6	-2,9287	-2,924
Rb4p <sup>6</sup> 5s <sup>1</sup> 1,552A <sup>0</sup>	4,177	1,552	6	-2,9201	-2,925
Cs5p <sup>6</sup> 6s <sup>1</sup> 1,596A <sup>0</sup>	3,894	1,596	6	-2,975	-2,923
Li1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup> 1,4A <sup>0</sup>	5,392	1,4	2	-3,04577	-3,045
Fr6p <sup>6</sup> 7s <sup>1</sup> 1,423A <sup>0</sup>	3,8	1,423	6	-2,8088	

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Антропов Л.И. «Теоретическая электрохимия». «Высшая школа». 1975, стр. 232, 237.
- [2] Дамаскин Б.Б., Петрий О.И. «Основы теоретической электрохимии». М.: «Высшая школа», 1978, стр. 104.
- [3] Дамаскин Б.Б., Петрий О.И., Цирлина Г.И. «Электрохимия». М.: «Химия», 2006.
- [4] O.A.Petree, G.A.Tsirlina, *Electrode potentials*. In Encyclopedia of Electrochemistry, vol.1 (eds. E.Gileadi and M.Urbakh), Wiley-VCH, 2002,
- [5] Багоцкий В.С. «Основы электрохимии». М.: «Химия», 1988.
- [6] Фрумкин А. Н., «Потенциалы нулевого заряда», 2 изд., М.: Наука, 1982
- [7] Щукарёв С.А. «Неорганическая химия». т.1, «Высшая школа», 1970, стр. 341.
- [8] Ахметов Н.С. «Неорганическая химия». М.: «Высшая школа», 1969. Стр. 28, 571..
- [9] Блохинцев Д.И. «Основы квантовой механики». «Наука» 1976, с.277
- [10] Marcus R.A., «*Electron transfer reactions in chemistry*». Theory and experiment / Protein Electron Transfer. Chap. 10. / Ed. D. S. Bendall. Oxford, 1996; *Solvent dynamics and RRKM theory of clusters* // Adv. Chem. Phys. 1997. V. 101.
- [11] Ландау Л.Д. «Теоретическая физика». Т.3, /Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. МАИК «Наука/Интерпериодика», 2004, стр. 177
- [12] Рабинович В.А., «Краткий химический справочник», /Рабинович В.А., Хавин З.Я. Л.: «Химия», 1978.
- [13] Ан.М.Кузнецов, «Квантовохимический расчёт стандартных редокс- потенциалов полуреакций с участием аквакомплексов висмута»./ . Ан.М.Кузнецов, М.С.Шапник, А.Н.Маслий, К.В.Зеленецкая. ,Ж. «Электрохимия», 2002, т.38, №7, с. 755-762.
- [14] Цирлина Г.А., Петрий О.А. «Электрохимия межфазовых границ». Вестник РФФИ, 4(34), 2003.
- [15] Воробьёв В.Х. «Лекции по теории элементарного акта химических реакций», изд. МГУ, 2003.
- [16] Успехи химии, ж. 1952, вып. 2, стр.237.
- [17] Базилевский М.В., Фаустов В.И. «Современные теории химических реакций в конденсированной фазе». Успехи химии, 1992, Т.61, №7, с.1185-1223.