

## CUPRINS

1. INTRODUCERE .....	2
2. REACȚII ELECTROCHIMICE – GENERALITĂȚI.....	5
3. TEORII CLASICE ȘI SEMICLASICE ALE TRANSFERULUI ELECTRONIC.....	12
3.1. Formalismul Marcus-Hush.....	12
3.2. Formalismul Marcus-Gerischer.....	21
3.3. Aproximații și limitări ale formalismului Marcus.....	32
3.4. Comparație între formalismele Marcus-Hush și Butler-Volmer ..	34
4. REACȚII ELECTROCHIMICE ÎN SOLUȚIE – VERIFICĂRI EXPERIMENTALE..	36
4.1. Reacții omogene ("redox") și eterogene ("electrochimice") .....	36
4.2. Coeficientul de transfer de sarcină .....	38
4.3. Energia de activare și energia de reorganizare .....	40
4.4. Regiunea inversă .....	46
4.5. Influența stratului dublu electric.....	48
4.6. Influența electrodului metalic.....	51
4.7. Influența solventului.....	54
4.8. Reacții prin "punte de ligand" – exemplu de electrocataliză.....	56
4.9. Reacții de sferă exterioară sau interioară?.....	58
5. REACȚII ELECTROCHIMICE ÎN MONOSTRATURI ADSORBITE.....	60
5.1. Monostraturi adsorbite – generalități.....	60
5.2. Reacții neadiabatic prin "punte" – teoria "Marcus-DOS" .....	62
5.3. Experimente cu reacții electrochimice în SAM-uri.....	67
5.3.1. Energia de reorganizare și influența solventului.....	68
5.3.2. Influența distanței de separare.....	71
5.3.3. Influența electrodului metalic .....	74
6. TEORII MAI AVANSATE ȘI COMPLETĂRI .....	77
6.1. Descrierea solventului .....	77
6.2. Descrierea legăturilor și energia de reorganizare internă .....	78
6.3. Reacții electrochimice cu ruperea unei legături .....	81
6.4. Formarea perechilor de ioni.....	87
6.5. Reacții multielectronice.....	89
6.6. Reacții electrochimice pe electrozi semiconductori .....	91
6.7. Reacții de sferă interioară.....	94
7. ELEMENTE DE CINETICĂ ELECTROCHIMICĂ CUANTICĂ.....	96
BIBLIOGRAFIE .....	104

*"In electrolysis we have been unable to visualise the physical processes which underlie some of the most elementary phenomena. Thermodynamics gives a consistent account of them, independent of any mechanism; but when we try to unravel the actual processes their complexity is baffling."*

*R. W. Gurney, 1931*

## 1. Introducere

Transferul unui electron între doi atomi, molecule sau ioni reprezintă cea mai simplă reacție chimică, denumită **reacție redox**. Cinetica reacțiilor cu transfer de electroni este un domeniu foarte bogat și dinamic, iar reacțiile redox joacă un rol major în viața noastră. Se pot da numeroase exemple. Secvențele de reacții ce formează metabolismul complex al plantelor și animalelor constau în cea mai mare parte din astfel de reacții. Astfel în fotosinteză, una din etapele primare constă dintr-o etapă de transfer electronic. La baza fotografiei color stă tot transferul electronic, fotoindus: absorbția luminii de către un colorant organic aflat în contact cu un microcristal de halogenură de argint provoacă transferul unui electron de la colorant către cristal, generând astfel argint metalic. Un microscop electronic cu baleiaj funcționează pe baza transferului unui electron de la un "vârf" metalic foarte ascuțit către substratul studiat. Iar în electrochimie, ce studiază amănunțit reacțiile cu transfer de electroni, acestea sunt întâlnite peste tot: de la baterii și pile la celule solare, de la electrodepuneri la electrodizolvări, sau în cea mai mare parte a proceselor de coroziune.

Investigarea transferului electronic, de importanță fundamentală în electrochimie, s-a dezvoltat extraordinar de mult în ultimii 20 de ani, atât teoretic cât și experimental. Formalismul Butler-Volmer, dezvoltat în anii '30 și larg utilizat pentru analiza cinetică a reacțiilor de electrod, suferă de câteva dezavantaje importante: deși este simplu și permite obținerea unor date privitoare la mecanismul unei reacții electrochimice, formalismul Butler-Volmer nu face nici o referire la starea microscopică a sistemului electrochimic și, ca atare nu poate explica și nici nu poate oferi informații cu privire la influența anumitor factori (cum ar fi natura solventului, a materialului electrodului, a structurii moleculelor) asupra cineticii reacției

electrochimice; de exemplu acest formalism nu poate explica de ce molecule în aparență similare pot avea viteze de oxidare/reducere foarte diferite. Pentru a putea obține astfel de informații este necesar să fie utilizate teorii microscopice, care să descrie fenomenele ce au loc la transferul de electroni pe un electrod la nivel molecular. Astfel de teorii, deși deseori complicate, permit predicția, cel puțin din punct de vedere calitativ, a influenței acestor parametri asupra cineticii reacțiilor electrochimice.

Teoriile reacțiilor cu transfer de electroni, și mai ales formalismul dezvoltat de Marcus, arată că reacțiile electrochimice, procese *eterogene*, sunt strâns legate de reacțiile redox chimice *omogene*, unele proprietăți cinetice pentru o reacție de electrod putând fi estimate studiind un proces omogen de schimb izotopic. De pildă, date cinetice despre reacția electrochimică  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$  pot fi obținute studiind procesul redox omogen  $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+*} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+*}$  unde asteriscul semnifică un izotop al fierului.

În intenția de a oferi o perspectivă modernă asupra cineticii reacțiilor electrochimice, au fost introduse și discutate, alături de semnificația fizică a acestora, concepte importante în electrochimie, cum ar fi noțiunile de reacții adiabatice și neadiabatice, reacții de sferă exterioară și interioară sau energie de reorganizare. Acolo unde există date, au fost oferite și comparații între predicțiile teoretice și rezultatele experimentale, chiar dacă uneori acestea sunt oarecum controversate și necesită studii suplimentare.

Pe lângă aplicațiile prezentate, există o serie de domenii înrudite cu reacțiile electrochimice, cum ar fi reacțiile redox enzimatică (în mediu omogen), transferul electronic fotoindus, aplicațiile microscopiei electronice de baleiaj în electrochimie, reacțiile cu transfer de protoni, și altele, care nu au fost tratate explicit. Deși studiul acestor procese prezintă la ora actuală un mare interes, din punct de vedere didactic ele sunt totuși mai îndepărtate de scopul urmărit în această lucrare, acela de a oferi o perspectivă la nivel molecular asupra reacțiilor electrochimice, fără a discuta în detaliu toate aspectele teoretice și aplicațiile practice (multe la număr!).

Din punct de vedere teoretic, am preferat expunerea mai detaliată numai a teoriilor simple, pentru cele folosind un formalism complicat fiind discutate numai concluziile importante. Deși această

abordare este oarecum simplistă, autorul consideră că păstrarea clarității, unității și a semnificației fizice este uneori mai importantă decât formalismul matematic, riguros dar de multe ori dificil de înțeles. Bineînțeles, încurajăm cititorii interesați și doritori de a profunza acest material să consulte referințele incluse.

Pe lângă intenția de a completa manualele existente cu o abordare modernă a reacțiilor electrochimice, autorul speră ca prin rândurile de față să convingă cititorii mai tineri că studiul electrochimiei, atât experimental cât și teoretic, este un domeniu interesant, cu multiple aplicații practice, și care are multe de oferit în viitor.

## 2. Reacții electrochimice – generalități

Primele încercări sistematice de a explica reacțiile electrochimice la nivel microscopic se datorează lui Gurney, încă din 1931 [1, 2]. Teoria expusă de Gurney se concentrează pe calcularea curentului prin interfețele electrod/soluție din considerente cuantice, folosind însă un formalism destul de primitiv; meritul acestei teorii constă în faptul că a stat la baza dezvoltării ulterioare a formalismului Marcus-Gerischer.

Deși în literatura modernă (îndeosebi cea din SUA) teoria reacțiilor cu transfer electronic îi este de obicei atribuită lui Marcus [3], putem spune că aceasta este de fapt rezultatul unui efort colectiv, la care au contribuit mai mulți oameni de știință, ca Hush [4], Levich [5], Dogonadze [6] și încă mulți alții, prea numeroși pentru a fi amintiți aici (pentru o viziune "istorică" vezi [7]).

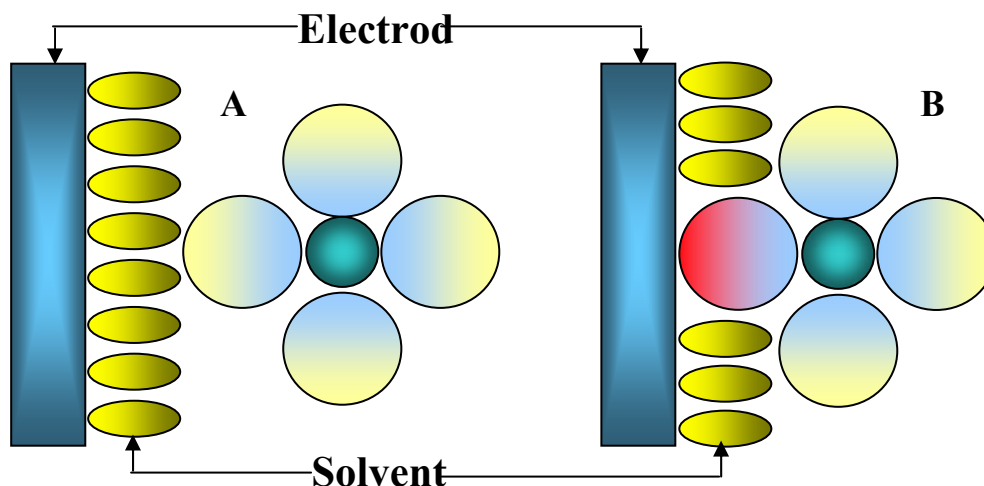


Figura 1. Exemplu de reacție electrochimică de tip sferă exterioară (stânga) și sferă interioară (dreapta) pentru un complex reprezentat printr-un ion metalic central (cercul mic) și o sferă de coordinare de liganzi (cercul mare). În primul caz reactantul nu interacționează specific cu electrodul, apropiindu-se de acesta doar până la limita stratului de solvent adsorbit la suprafața electrodului. În cel de-al doilea caz, reactantul interacționează specific cu electrodul, adsorbindu-se puternic pe suprafața acestuia.

Atât din punct de vedere practic cât și teoretic, este utilă clasificarea reacțiilor cu transfer de electroni în reacții de **sferă exterioară** și de **sferă interioară**, precum și reacții **adiabactice** sau

**neadiabatică.** O reacție electrochimică de sferă exterioară (Figura 1) este o reacție în care adsorbția reactantului la suprafața electrodului este neglijabilă; cu alte cuvinte, se consideră că reacția electrochimică are loc la nivelul planului Helmholtz extern al stratului dublu electric, fără o interacție specifică cu electrodul. O reacție de **sferă interioară** implică adsorbția puternică la suprafața electrodului, având deci loc interacțiuni puternice cu electrodul; în acest caz planul de reacție este localizat chiar la suprafața electrodului, tratarea teoretică fiind mult mai complicată.

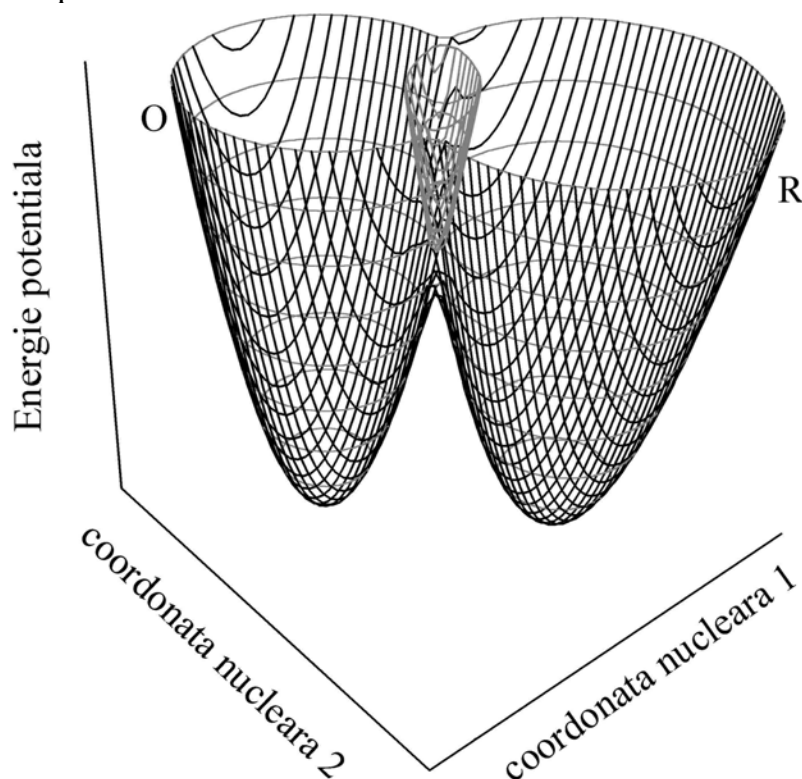
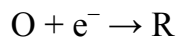


Figura 2. Intersecția a doi paraboloidi în spațiul fazelor, reprezentând câte o vibrație pentru reactantul O și produsul R.

Vom exemplifica formalismul teoretic pentru o reacție de electrod de reducere de tipul:



unde O este specia oxidată iar R este specia redusă. Figura 2 ilustrează poziția relativă a suprafețelor de energie potențială pentru speciile O și R participante la o reacție de electrod.

Ideea centrală a teoriilor reacțiilor cu transfer de electroni, și care permite simplificarea considerabilă a teoriei, este **principiul Franck-Condon**, ce afirmă că transferul electronic este atât de rapid, încât coordonatele nucleare (adică practic ale centrelor de masă) nu se modifică în timpul transferului electronic [8, 256].

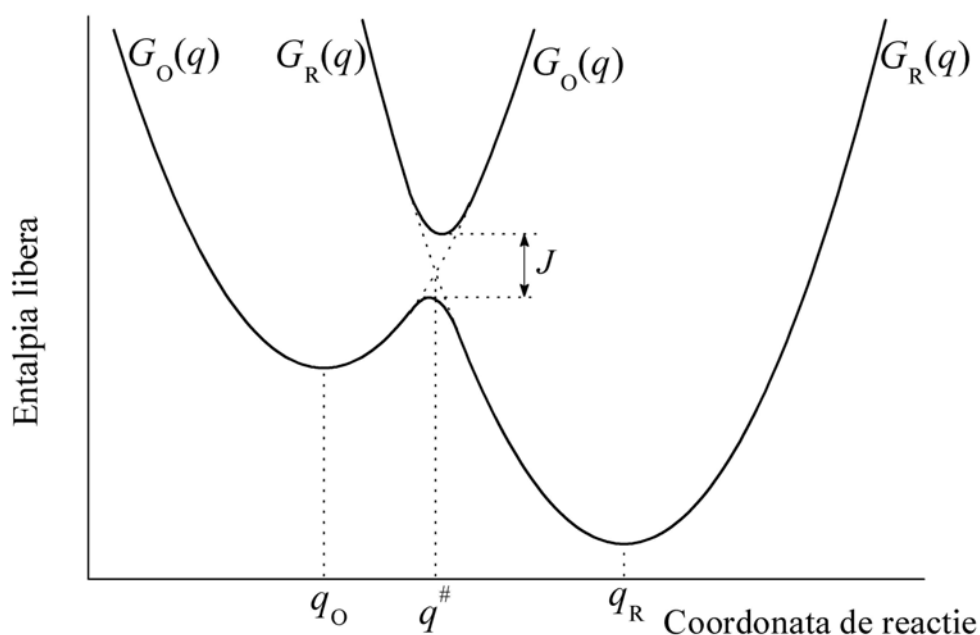


Figura 3. Diagrama simplificată a variației entalpiei libere pentru o reacție electrochimică monoelectronică,  $O + e^- \rightarrow R$ . O reprezintă reactantul (specia oxidată) iar R – produsul (specia redusă).  $q_O$  și  $q_R$  reprezintă coordonatele (generalizate) ale minimelor entalpiei libere pentru O și R, iar  $q^\#$  reprezintă coordonata "complexului activat". Curbele reprezintă de fapt o secțiune prin suprafața complexă din Figura 2.

În cele ce urmează ne vom referi la reacții simple (în care nu se formează și nici nu se desfac legături chimice) de sferă exterioară, urmând să încercăm să extindem ulterior concluziile și pentru alte tipuri de reacții.

Formalismul aplicat cel mai des întâlnit la ora actuală este cel al teoriei complexului activat în tratarea clasică – Figura 2 și Figura 3. O reacție **adiabatică** este o reacție pentru care interacțiunile sunt suficient de puternice (sau centrele de masă se deplasează suficient de încet) astfel încât curbele de energie ale lui O și R se "despică",

apărând o diferență mare între partea superioară și cea inferioară (notată cu  $J$  în Figura 3). Pentru astfel de reacții, probabilitatea complexului activat de a genera producția de reacție este practic egală cu unitatea, iar sistemul se "deplasează" (în spațiul fazelor) de-a lungul curbei inferioare din Figura 3.

Dacă interacțiunile sunt slabe, și/sau centrele de masă se mișcă foarte rapid, atunci valoarea lui  $J$  devine mică, curbele  $G_O(q)$  și  $G_R(q)$  nu mai sunt practic "despicate" (porțiunile punctate din Figura 3), iar reacția devine **neadiabatică**. În acest caz, probabilitatea complexului activat de a genera producția este mică, întrucât reactantul (specia O) tinde să urmeze curba  $G_O(q)$  și deasupra punctului șa, astfel încât fiecare trecere prin acest punct va duce la formarea produșilor de reacție doar cu probabilitate foarte mică.

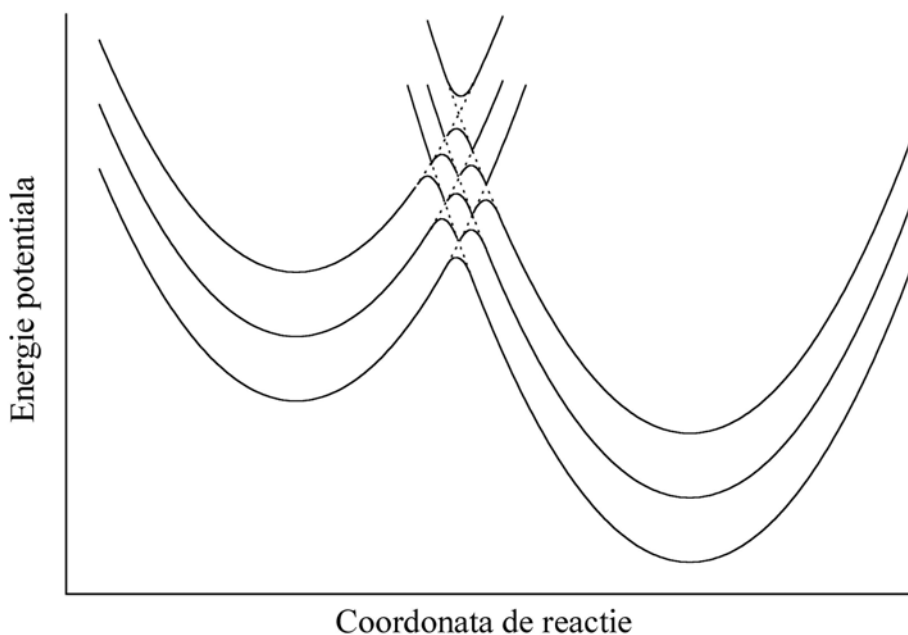


Figura 4. Schema de energie potențială pentru o reacție electrochimică pe un electrod metalic. Curbele de energie potențială sunt echidistante (distanța dintre fiind mult exagerată, pentru a fi vizibile) și reprezintă numai 3 nivele electronice, din metalul electrodului.

În realitate, diagrama de energie potențială pentru o reacție electrochimică pe un electrod metalic (Figura 4) constă dintr-o multitudine de curbe, ce descriu nivelele energetice ale electronilor în



metal, corespunzătoare distribuției Fermi-Dirac și interacțiunile acestor electroni cu specia electroactivă. Cu cât metalul are dimensiuni (grosime) mai mari, cu atât separarea între nivele este mai mică. Fiecare curbă diferă prin distribuția electronilor între stările cuantice ale electronului în metal și, deci, depinde de natura metalului. Dacă energiile nivelelor respective nu depind de vibrațiile moleculare și/sau reorientările solventului (aproximație valabilă în marea majoritate a cazurilor), atunci curbele de energie potențială sunt echidistante.

Totuși, chiar și în acest caz, se poate arăta [6, 22, 23] că marea majoritate a electronilor transferați provin din nivelul Fermi al electrodului, sau din nivele aflate în jurul acestuia la o distanță de  $\sim kT$ . Întrucât valoarea  $kT$  este foarte mică (la temperaturi obișnuite,  $\sim 0.03$  eV, respectiv  $\sim 2.5$  kJ/mol), cu o bună aproximație se poate considera că singurul nivel energetic important este nivelul Fermi, astfel încât și pentru reacții de electrod Figura 3 descrie bine sistemul de reacție. Pentru descrierea cineticii unei reacții electrochimice se folosește teoria complexului activat, pe care o vom expune pe scurt în cele ce urmează.

Componenta de energie cinetică din energia totală de-a lungul "coordonatei de reacție"<sup>1</sup> (curba inferioară îngroșată din Figura 3) poate fi scrisă în aproximația clasică ca  $E_k = p^2/2\mu$ , unde  $\mu$  este masa "efectivă" (de obicei, masa redusă a sistemului) iar  $p$  este impulsul. Impulsul este definit ca  $p = \mu \dot{q}$ , unde  $\dot{q}$  este "viteza" de deplasare de-a lungul coordonatei de reacție  $q$ . Elementul de "volum" din spațiul fazelor va fi  $dpdq$ ; numărul de "stări" în acest "volum" poate fi, în aproximația continuă, oricât de mare, însă din considerente cuantice, numărul de stări va fi limitat de cuanta elementară, fiind de fapt  $dpdq/h$ , unde  $h$  este constanta lui Planck. Această limitare înseamnă că, deși în aproximația continuă elementul de volum  $dpdq$  poate fi oricât de mic, se consideră că totuși nu poate fi mai mic decât constanta elementară de acțiune (care este chiar constanta lui Planck). Atunci, probabilitatea complexului activat<sup>2</sup> de a se afla în elementul de volum delimitat de coordonatele  $(q, q + dq)$  și  $(p, p + dp)$  va fi [9]:

---

<sup>1</sup> Problema "alegerii" coordonatei de reacție este complicată și depășește cadrul acestei prezentări; pentru mai multe detalii vezi [9, 10].

<sup>2</sup> Complexul activat mai este denumit uneori "sistem reactiv".

$$\begin{aligned}
 Pdqdp &= \frac{\exp\left[-\frac{G_0(q^\#) + E_k}{kT}\right]}{\exp\left(-\frac{G_0}{kT}\right)} dqdp = \\
 &= \frac{\exp\left[-\frac{G_0(q^\#) + p^2/2\mu}{kT}\right]}{\exp\left(-\frac{G_0}{kT}\right)} dqdp
 \end{aligned}
 \tag{Ec. 1}$$

unde  $P$  este densitatea de probabilitate ("volumică"),  $G(q^\#)$  este entalpia liberă a complexului activat, iar  $G_0$  este entalpia liberă a reactantului O pentru *toate* coordonatele: aceasta include toate contribuțiile importante, inclusiv cele datorate mediului de reacție (solventul). În relația de mai sus se face aproximația (tacită), că orice trecere prin "vârful" curbei conduce automat la formarea produșilor, sau cu alte cuvinte, că probabilitatea complexului activat de a genera produsul R este 1.

Densitatea (liniară) de probabilitate, definită ca probabilitatea raportată la "distanță" de-a lungul coordonatei de reacție  $q$  (de fapt în punctul  $q^\#$ ), va fi deci  $P/dq$ . Pentru a calcula constanta de viteză de reacție,  $k_r$ , vom înmulți densitatea liniară de probabilitate,  $Pdp$  calculată mai sus, cu "viteza"  $\dot{q}$ , rezultând un produs ce semnifică numărul de "treceri" peste bariera energetică. Pentru a lua în considerare *toate* "particulele", vom integra pentru toate valorile posibile ale impulsului,  $0 < p < \infty$ , obținând:

$$k_r = \exp\left(-\frac{\Delta G^\#}{kT}\right) \times \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p^2}{2\mu kT}\right) \frac{\dot{q}}{h} dp
 \tag{Ec. 2}$$

unde  $\Delta G^\# = G_0(q^\#) - G_0$ . Observând că  $\dot{q} dp = (p/\mu)dp = d(p^2/2\mu)$  și efectuând schimbarea de variabilă  $p^2/2\mu = x$  sub integrală, obținem:

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2\mu kT}\right) \frac{\dot{q}}{h} dp = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2\mu kT}\right) \frac{1}{h} d\left(\frac{p^2}{2\mu}\right) =$$

$$= \frac{kT}{h} \left(-\exp\left(-\frac{x}{kT}\right)\right)_0^{\infty} = \frac{kT}{h}$$

astfel încât viteza de reacție devine [9–11]:

$$k_r = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{kT}\right) \quad (\text{Ec. 3})$$

Relația de mai sus, care este de fapt ecuația generală a vitezei de reacție în teoria complexului activat [12] permite calcularea în continuare, pentru diferite modele ce implică scrierea funcției  $G_0$  în funcție de anumiți parametri, a constantei de viteză pentru cazuri particulare. De pildă, pentru o reacție bimoleculară,  $G_0$  poate fi scrisă ca suma dintre  $G_0(q_0)$ , corespunzătoare minimului din Figura 3 și energia de "vibrație" de-a lungul lui  $q$ , exprimată în funcție de frecvența de vibrație  $\nu$ , se poate arăta [9] că:

$$\exp\left(-\frac{G_0}{kT}\right) = \frac{kT}{h\nu} \exp\left(-\frac{G_0(q_0)}{kT}\right) \quad (\text{Ec. 4})$$

Dacă notăm  $\Delta G^\ddagger = G_0(q^\ddagger) - G_0(q_0)$ , diferență ce are semnificația unei energii de activare, atunci rezultă [9]:

$$k_r \sim \nu \times \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{kT}\right) \quad (\text{Ec. 5})$$

unde s-a înlocuit egalitatea cu proporționalitate pentru a sublinia că  $G_0$  este evaluată doar aproximativ, iar  $\nu$  reprezintă frecvența cu care sistemul (complexul activat) trece peste bariera energetică, și care nu depinde numai de coordonatele reactantului și produsului (coordonate de vibrație), ci și de cele ale solventului.

### 3. Teorii clasice și semiclasice ale transferului electronic

#### 3.1. Formalismul Marcus-Hush

În varianta clasică, această teorie este aplicabilă pentru reacții de sferă exterioară adiabatică, dar formalismul poate fi extins cu unele completări și la reacții neadiabatică. Deși teoria originală a lui Marcus implică un factor preexponențial derivat din teoria ciocnirilor în gaze [22], vom folosi în cele ce urmează varianta acceptată la ora actuală (ec. 3), corectată pentru diverse efecte.

Vom încerca în continuare să detaliem expresia lui  $\Delta G^\ddagger$  în aproximația oscilatorului armonic (în general, această aproximație este justificată), urmând să adăugăm ulterior termenii energetici datorati reorganizării solventului; o deducere mai detaliată este prezentată în secțiunea 6.3. În aproximația oscilatorului armonic, contribuția vibrației la energiile libere pentru reactant și pentru produsul de reacție pot fi scrise [22, 13, p. 117-124]:

$$G_O^0(q) = \frac{1}{2} \times f(q - q_O)^2 \quad (\text{Ec. 6})$$

$$G_R^0(q) = \frac{1}{2} \times f(q - q_R)^2 + \Delta G^0 \quad (\text{Ec. 7})$$

unde  $q_O$  și  $q_R$  sunt coordonatele (nucleare, în fapt ale centrelor de masă ale moleculelor) configurației de echilibru pentru speciile O și respectiv R, iar  $f$  este o constantă de forță asociată legăturii respective. Aproximația oscilatorului armonic este justificată atâta timp cât vibrațiile nu sunt foarte îndepărtate de starea de echilibru; în majoritatea situațiilor această condiție este însă îndeplinită.

În cazul unei reacții electrochimice (reamintim că relațiile de mai sus sunt valabile și pentru o reacție cu transfer de electroni omogenă),  $\Delta G^0 = F(E - E^0)$ , unde  $F$  este constanta lui Faraday. În cazul cel mai general, transferul unui electron poate aduce schimbări în natura legăturilor chimice, și deci constanta  $f$  poate fi diferită de la specia O la specia R; pentru simplitate însă vom considera însă că cele două valori sunt egale. De asemenea, tot pentru simplitate, am considerat o singură vibrație semnificativă. Spre deosebire de reacțiile în fază gazoasă, pentru reacțiile ce au loc în medii condensate, o

contribuție energetică importantă o aduc practic doar vibrațiile legăturilor din O și R, precum și energia de reorganizare a solventului, legată de orientarea geometrică (în principal rotație) a moleculelor de solvent relativ la speciile implicate în reacție, energie pe care o vom introduce în cele ce urmează. Din acest motiv, și pentru a evidenția acest lucru în aproximația oscilatorului armonic, curbele de energie potențială din Figura 3 și Figura 6 sunt de fapt arce de parabole.

Relațiile (6) și (7) devin pentru complexul activat (la "echilibru"):

$$G_O^0(q^\#) = \frac{1}{2} \times f(q^\# - q_O)^2 \quad (\text{Ec. 8})$$

$$G_R^0(q^\#) = \frac{1}{2} \times f(q^\# - q_R)^2 + \Delta G^0 \quad (\text{Ec. 9})$$

unde, tot pentru simplitate, am neglijat efectul reorganizării solventului (vezi secțiunea 6.3). Din aceste relații, ținând cont că practic complexul activat este la echilibru și deci  $G_O^0(q^\#) = G_R^0(q^\#)$ , rezultă:

$$q^\# = \frac{(q_R + q_O)^2}{2} + \frac{\Delta G^0}{f(q_R - q_O)} \quad (\text{Ec. 10})$$

Energia liberă de activare pentru reducerea lui O va fi deci:

$$\Delta G^\# = G_O^0(q^\#) - G_O^0(q_O) = G_O^0(q^\#) \quad (\text{Ec. 11})$$

întrucât  $G_O^0(q_O) = 0$  (din ecuația 8). Înlocuind expresia lui  $q^\#$  în ecuația (8), obținem:

$$\Delta G^\# = \frac{f(q_R - q_O)^2}{8} \left[ 1 + \frac{2\Delta G^0}{f(q_R - q_O)^2} \right] \quad (\text{Ec. 12})$$

Mărimea  $f[2(q_R - q_O)^2]$  are semnificația unei diferențe de energii între reactanți și produși, numită **energie de reorganizare internă**, și se notează tradițional cu  $\lambda$ , astfel încât:

$$\Delta G^\# = \frac{\lambda}{4} \left( 1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right)^2 = \frac{\lambda}{4} \left( 1 + \frac{F(E - E^0)}{\lambda} \right)^2 \quad (\text{Ec. 13})$$

în care ultima egalitate corespunde unei reacții electrochimice<sup>3</sup>.

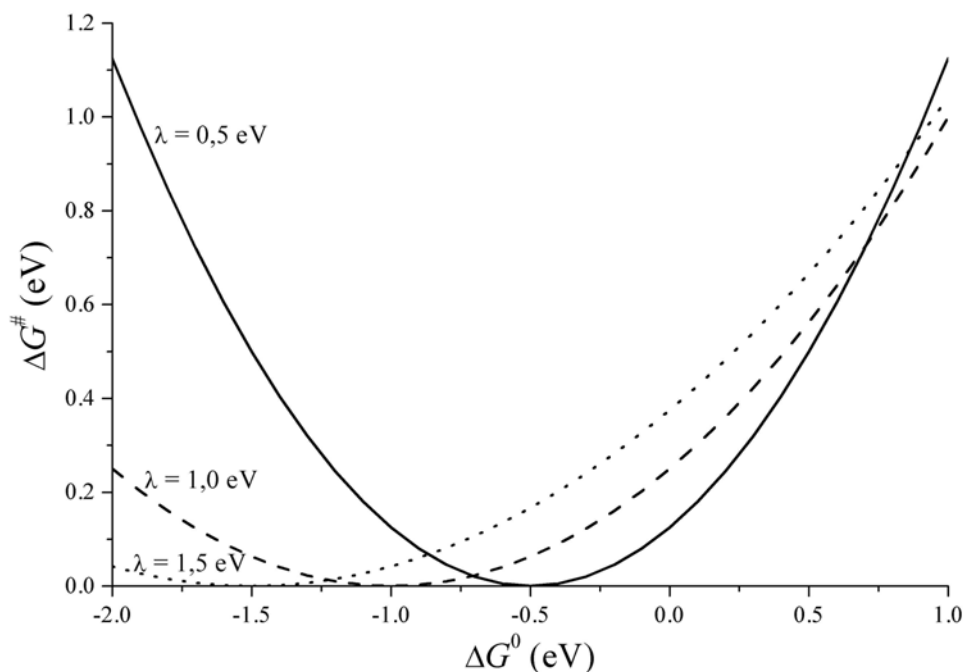


Figura 5. Dependența entalpiei libere de activare,  $\Delta G^\ddagger$ , de entalpia liberă de reacție standard,  $\Delta G^0$ , pentru diverse valori ale energiei de reorganizare  $\lambda$ .

Relația de mai sus a fost însă obținută neținând cont de alte contribuții la energia liberă, cum ar fi cele datorate modificării coordonatelor solventului și contribuții care apar datorită deplasării sarcinilor (cel puțin una din speciile O și R este un ion) în câmp electric. Astfel, în cazul cel mai general, putem scrie:

<sup>3</sup> În ecuația 13, scrisă pentru o reacție de reducere, semnificația variației de entalpie liberă este diferită de cea întâlnită în mod obișnuit în electrochimie: ea nu reprezintă o diferență între valoarea entalpiei libere pentru o semireacție de electrod față de cea a semireacției  $H_2 + e^- \rightarrow 1/2H_2$ , ci diferența între două entalpii libere pentru aceeași semireacție, dar în două stări "energetice" diferite. Din acest motiv, pentru o reacție de reducere,  $(\Delta G^0)_{red} = nF(E - E^0)$ : cu cât supratensiunea ( $E - E^0$ ) are valori mai negative, cu atât  $\Delta G^0$  este mai negativ. Semnul "-" va apărea însă pentru o reacție de oxidare, astfel încât  $(\Delta G^0)_{ox} = -nF(E - E^0)$ , astfel încât cu cât supratensiunea este mai pozitivă, cu atât  $\Delta G^0$  este mai negativ.

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left( 1 + \frac{\Delta G^0 - w_O + w_R}{\lambda} \right)^2 = \frac{\lambda}{4} \left( 1 + \frac{F(E - E^0) - w_O + w_R}{\lambda} \right)^2 \quad (\text{Ec. 14})$$

unde  $w_O$  și  $w_R$  reprezintă corecțiile de lucru datorate acestor procese (vezi secțiunea 4.5), iar  $\Delta G^\ddagger$  reprezintă expresia generală a entalpiei libere de activare (ecuația (3)). Corecțiile  $w_O$  și  $w_R$  pentru o reacție electrochimică de sferă exterioară sunt strâns legate de corecția Frumkin, așa cum vom vedea în continuare.

În cazul cel mai general, energia de reorganizare  $\lambda$  va avea o expresie mai complicată, incluzând toate contribuțiile energetice datorate vibrației legăturilor, precum și energia de reorganizare a solventului, energia de reorganizare având două contribuții majore: o contribuție internă, datorată diferenței între energiile de vibrație pentru reactanți și produși, și o contribuție externă, datorată reorganizării solventului înainte și după transferul electronului (vezi secțiunile 4.3 și 6.3). Deducerea riguroasă a expresiei entalpiei de activare considerând toate contribuțiile energetice este ceva mai complicată; în cadrul formalismului Marcus, ce implică un solvent de tip continuu dielectric, se admite că entalpia liberă a solventului variază liniar cu distribuția de sarcină, ceea ce este echivalent cu o variație pătratică cu "coordonatele" de polarizare a solventului. Această aproximație permite calcularea contribuției solventului la entalpia liberă de activare tot ca un termen pătratic, în care coordonatele solventului sunt reprezentate de niște sarcini fictive [9, 14, 214]. Una din caracteristicile formalismului Marcus-Hush constă în dependența parabolică a entalpiei libere de activare de entalpia liberă de reacție standard (Figura 5), ce are ca rezultat apariția așa numitei "zone inverse" (vezi secțiunea 4.4).

Marcus [21] propune o clasificare a reacțiilor cu transfer de sarcină în trei mari grupe: prima grupă include reacții pentru care legăturile speciei oxidate sunt practic identice (ca lungime și unghiuri) cu cele ale speciei reduse. Cea de-a doua grupă include reacții în care cele două specii au legături doar puțin diferite, dar suficient pentru a fi nevoie să fie luate în considerare. Din cea de-a treia grupă fac parte reacții în care apar modificări (de ex. alungiri sau scurtări) importante ale legăturilor. Pentru reacțiile din prima categorie energia de

reorganizare este practic egală cu energia de rearanjare a solventului în timpul reacției, în timp ce pentru reacțiile din ultima categorie, există o puternică contribuție internă, datorată rearanjării majore a legăturilor chimice. Exemple de reacții din fiecare grupă sunt  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$  și  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (grupa I),  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  și mulți alți aquo-complecși (grupa II), și  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  (grupa III).

În realitate, reacțiile de electrod, chiar cele "simple", ce decurg adiabatic și fără adsorbție, au loc printr-un mecanism ceva mai complicat; un exemplu de curbă de energie potențială mai generală este prezentat în Figura 6 [15]. Pentru a ilustra posibilele diferențe pentru diverse situații, sunt redată mai multe curbe de energie potențială, atât pentru reacții de sferă interioară cât și de sferă exterioară, atât adiabatic, cât și neadiabatic.

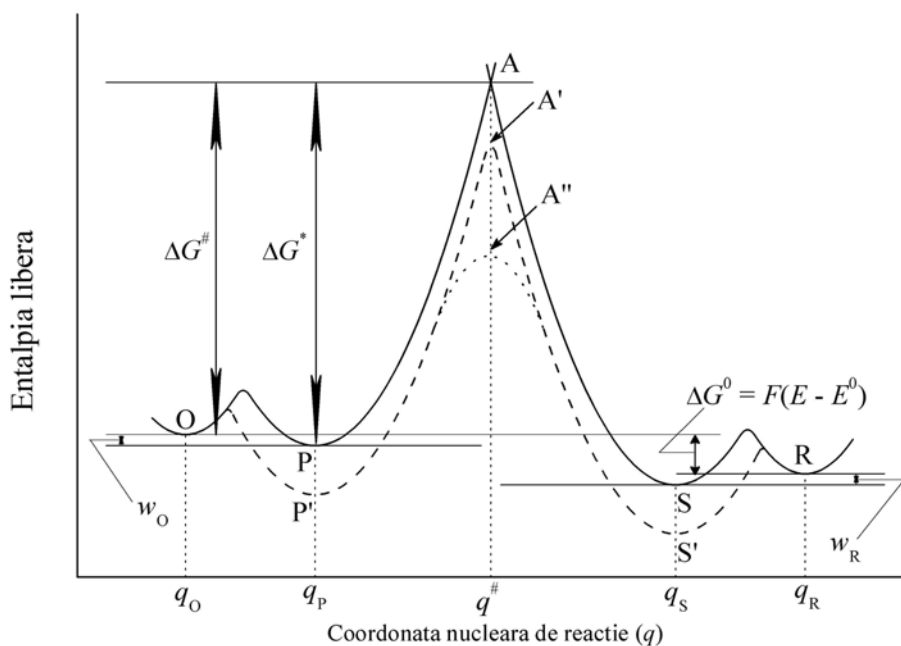


Figura 6. Curba generală de entalpie liberă pentru o reacție electrochimică monoelectronică,  $O + e^- \rightarrow R$ . O reprezintă reactantul (specia oxidată), R – produsul (specia redusă), P – precursorul iar S – succesorul. Sunt exemplificate trei căi diferite de reacție: PAS (neadiabatică), P'A'S' (adiabatică, atât pentru reacții de sferă exterioară cât și interioară, depinzând de valorile lui  $w_O$  și  $w_R$ ), P'A''S' (adiabatică, cu adsorbție – reacție de sferă interioară).



Diferența dintre reacțiile cu interacție puternică (adiabatică) și cele cu interacție slabă (neadiabatică) este reliefată prin curba plină (reacție neadiabatică) față de cele punctate. O și R reprezintă formele oxidată și respectiv redusă în *volumul* soluției, în vreme ce P ("precursorul") și S ("succesorul") reprezintă aceste specii în zona *interfacială*, și care, așa cum le arată și numele, preced (respectiv, succed) imediat reactantul (produsul).

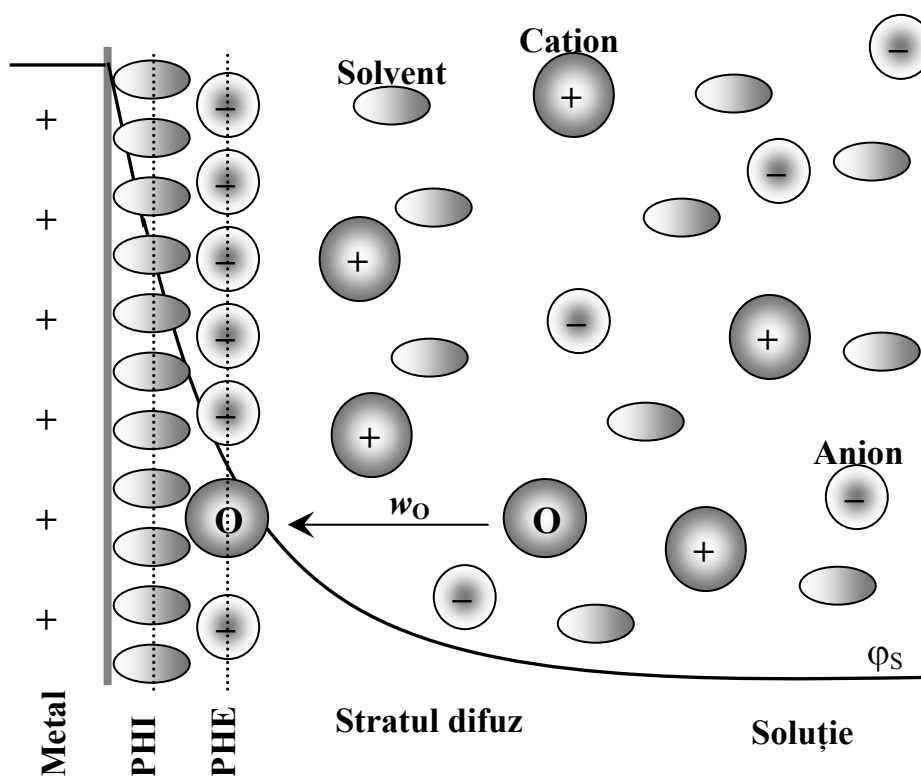


Figura 7. Reprezentare schematică a stratului dublu electric în apropierea unui electrod metalic: specia electroactivă (O) reacționează la nivelul planului Helmholtz extern (PHE) și nu penetrează planul Helmholtz intern (PHI) (specia O nu se adsoarbe specific). Curba reprezintă schematic variația potențialului electric: dacă specia O este încărcată electric, la traversarea stratului difuz apare un lucru datorită variației potențialului electric. Din același motiv apare un lucru și pentru specia R (nefigurată).

Pentru reacții cu interacție slabă, perechile O/P și R/S vor fi foarte asemănătoare, precursorul și succesorul diferind foarte puțin de specia oxidată, respectiv redusă. Chiar și în acest caz însă există o diferență energetică între cele două specii, întrucât la deplasarea unei

specii încărcate electric prin stratul dublu electric difuz (unde există un gradient de potențial semnificativ) se efectuează un lucru mecanic de natură electrică. Evident, în acest caz, neexistând practic nici o diferență de natură chimică între speciile O/P și R/S, diferența energetică va fi dată exclusiv de această diferență de lucru electric – mai multe detalii sunt prezentate în secțiunea 4.5, unde se discută influența stratului dublu electric (vezi și Figura 7).

Dacă reacția electrochimică este de sferă interioară, implicând adsorbția puternică a reactantului O, cu formarea unui precursor P (O adsorbit), atunci diferența energetică între O și P va conține și termenul corespunzător adsorbției și modificării structurii chimice a precursorului (succesorului) adsorbit.

Din punct de vedere cantitativ, diferența majoră între reacțiile adiabatică și cele neadiabatică constă în probabilitatea complexului activat de a genera producția: în timp ce pentru reacțiile adiabatică această probabilitate este egală sau apropiată de 1, pentru cele neadiabatică probabilitatea este mult mai mică. În lumina celor prezentate mai sus, putem "defini" o reacție adiabatică de sferă exterioară (curba P'A'S' din Figura 6) ca o reacție pentru care interacțiunile sunt suficient de puternice pentru ca "despicarea" curbilor O și R să fie semnificativă (reacție adiabatică), dar suficient de slabe astfel încât să nu existe adsorbție la suprafața electrodului (caracteristic unei reacții de sferă interioară).

Este demn de notat faptul că în multe cazuri, chiar când reacția electrochimică studiată pare a fi de sferă exterioară, neimplicând adsorbția reactantului O și/sau a produsului R, adsorbția altor specii prezente în sistem (electrolit suport sau impurități greu de eliminat) poate duce la căi de reacție paralele ce au o energie de activare mult mai mică (P'A"S' față de PAS), și care măresc mult viteza de reacție. Un astfel de exemplu sunt așa numitele reacții ce decurg prin "punte de ligand" (vezi secțiunea 4.8), și în care liganzii respectiv joacă rolul de catalizatori (electrocataliză).

Relaxând unele aproximații și considerând și formarea precursorului și succesorului (vezi Figura 6), putem așadar scrie o relație mai generală pentru constanta de viteză a unei reacții electrochimice [13–17]:

$$k_f = K \times v \times k_{el} \times \exp(-\Delta G^* / RT) \quad (\text{Ec. 15})$$

unde  $K$  este o **constantă de echilibru de formare a "precursorului"** și reprezintă raportul între concentrația reactantului, aflat în poziția reactivă, la suprafața electrodului și concentrația reactantului în volumul soluției,  $v$  este **factorul de frecvență nucleară**, reprezentând frecvența trecerilor peste bariera energetică (barieră asociată de obicei cu energiile de vibrație a legăturilor și a solventului din jurul reactantului) iar  $\kappa_{el}$  este **coeficientul de transmisie electronic**, asociat cu probabilitatea tunelării, importantă pentru reacțiile neadiabactice. Pentru reacții adiabactice, așa cum am văzut,  $\kappa_{el}$  este considerat a fi egal cu unitatea.

Pentru a sublinia diferența între reacția directă, fără formarea unui precursor, și mecanismul mai general ce implică formarea acestuia, am subliniat în Figura 6 diferența între  $\Delta G^*$  și  $\Delta G^\ddagger$ :

$$\Delta G^* = \Delta G^\ddagger + w_O \quad (\text{Ec. 16})$$

unde  $w_O$  este corecția de lucru datorită traversării stratului difuz, toate celelalte contribuții fiind incluse în valoarea lui  $K$ .

Constanta de echilibru  $K$  are semnificația unui raport între o concentrație de "suprafață",  $C_O^s$  (exprimată în mol/cm<sup>2</sup>) și concentrația în volumul soluției ( $C_O^*$ ):

$$K = C_O^s / C_O^* \quad (\text{Ec. 17})$$

De notat că  $C_O^s$  nu semnifică numai o valoare *numeric* diferită de concentrația din volumul soluției, ci include și formarea "precursorului" (care nu este neapărat diferit, ca specie chimică, de O), ce poate implica uneori corecții sterice: precursorul poate fi văzut ca o specie *fictivă*, identică chimic cu reactantul, dar care are o orientare favorabilă transferului electronic, constanta de echilibru descriind în acest caz probabilitatea apariției unei stări favorabile în care donorul și acceptorul de electroni se găsesc la mică distanță unul de celălalt [15]. Riguros, viteza globală va fi de fapt o medie (integrală) a mai multor viteze de reacție "locale", fiecare implicând o distribuție spațială diferită și având deci valori diferite ale lui  $\kappa_{el}$  și  $\Delta G^*$  [15, 18, 38]. Dintre acestea, "reacțiile" implicând specii aflate la distanță mare de electrod vor contribui neesențial ( $\kappa_{el}$  foarte mic), chiar dacă sunt favorabile energetic ( $\Delta G^*$  mic), constanta de viteză măsurată experimental fiind de fapt o medie calculată pentru toate valorile

distanței de separare [19].

Este convenabil așadar să ne imaginăm o așa numită "zonă de reacție", aflată în imediata apropiere a electrodului, în care reactantul schimbă electroni cu electrodul cu o probabilitate suficient de ridicată. Faptul că în soluție este dificil de determinat exact la ce distanță de electrod are loc transferul electronic este unul din motivele pentru care corecția Frumkin este doar aproximativă. În mod obișnuit se presupune că reacția are loc la nivelul planului Helmholtz extern, însă de multe ori, datorită dimensiunilor speciilor implicate în reacție această presupunere nu este fundamentată fizic. Mai mult, dimensiunea efectivă a unui ion în soluție, mai ales pentru ionii poliatomici, este o mărime dificil de definit și de determinat [20]. Totodată, marea majoritate a datelor experimentale privitoare la dimensiunile ionilor în soluție se referă la soluții apoase, astfel încât razele ionice în solvenți neapoși sunt mult mai dificil de estimat.

Ecuția (15) este valabilă nu numai pentru o reacție cu transfer de electroni eterogenă (electrochimică), dar și pentru reacții redox omogene, în soluție<sup>4</sup>. În plus, relația este generală și nu face nici un fel de referire la tipul reacției (adiabatică sau neadiabatică, de sferă interioară sau exterioară). De pildă, în cazul în care reactantul se adsoarbe puternic la suprafața electrodului (reacție de sferă interioară) expresia lui  $K$  se poate obține prin intermediul unei izoterme de adsorbție determinată experimental. Valoarea lui  $\Delta G^*$  este însă dificil de calculat teoretic în acest caz, întrucât depinde de natura interacțiunilor electrod/reactant adsorbit și de tipul izotermei de adsorbție folosită. Pentru mai multe detalii, vezi [15–22].

În forma de mai sus, tratarea teoretică este considerată semi-clasică, datorită termenului ce reflectă importanța tunelării, și care

---

<sup>4</sup> În lucrările originale [21, 22], Marcus folosește *energia liberă*,  $\Delta F^*$ , în loc de *entalpia liberă*,  $\Delta G^*$ , ceea ce este, strict vorbind, mai riguros, întrucât din definiția vitezei de reacție în medii condensate (exprimată în funcție de concentrație molară) rezultă că aceasta are sens la *volum* constant. În lucrările mai noi [9] formalismul implică *entalpia liberă*,  $\Delta G^*$ , întrucât, tradițional în termodinamică, reacțiile chimice se consideră a avea loc la presiune constantă (de obicei, la presiunea standard). Deși expresia folosind energia liberă este întrucâtva mai riguroasă, reacțiile cu transfer de sarcină sunt studiate aproape exclusiv în medii condensate (în soluție), și ca atare diferențele între entalpia liberă și energia liberă sunt neglijabile.

corectează teoria originală, complet clasică. Este important de notat că termenul "tunelare" nu se referă la tunelarea electronului, ci a *întregului* sistem [3, 5]: așa cum evidențiază Levich [5, p. 997-998] curbele de energie potențială din Figura 6 se referă la *întregul* sistem, și nu doar la un electron. Marcus folosește termenul de "tunelare nucleară", deși termenul este oarecum incorect [5], pentru a sublinia că nu electronul în sine este cel care tunelează, ci întregul sistem, format atât din reactanți și produși, cât și din moleculele de solvent adiacente [3, 23].

### 3.2. Formalismul Marcus-Gerischer

Primele încercări de a exprima curentul (direct proporțional cu constanta de viteză) prin considerarea nivelelor energetice din electrod și din soluție îi aparțin lui Gurney, încă din 1931 [1, 2], teoria fiind dezvoltată ulterior de Gerischer [24–26] și Marcus ([21 și referințele incluse]).

În cadrul acestui formalism, stările electronice din metal sunt tratate explicit, prin intermediul distribuției Fermi-Dirac, ce descrie aranjarea electronilor pe nivele (stări) energetice într-un metal:

$$FD(\mathbf{E}) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mathbf{E} - \mathbf{E}_F}{kT}\right)} \quad (\text{Ec. 18})$$

unde  $\mathbf{E}_F$  este energia corespunzătoare nivelului Fermi, iar  $\mathbf{E}$  este energia electronică (Figura 8). Distribuția Fermi-Dirac are semnificația unei probabilități de ocupare a nivelului energetic cu energia  $\mathbf{E}$ , în condițiile în care nivelul Fermi are energia  $\mathbf{E}_F$ .

Numărul de nivele energetice cu energii cuprinse între  $\mathbf{E}$  și  $\mathbf{E} + d\mathbf{E}$  va fi  $A \times \rho(\mathbf{E})d\mathbf{E}$ , unde  $A$  este suprafața metalului în contact cu soluția iar  $\rho(\mathbf{E})$  este **densitatea de stări**, ce exprimă numărul de nivele energetice pe unitatea de suprafață (sau volum) și energie<sup>5</sup>. În cele ce

---

<sup>5</sup> Densitatea de stări se poate exprima pe unitatea de volum, de suprafață sau pe particulă (atom), exprimându-se respectiv în  $\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ ,  $\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$  sau  $\text{atom}^{-1}\text{eV}^{-1}$ . Unitățile depind de modul de normare: pe particulă ( $\text{atom}^{-1}$ ), pe celula cristalină elementară ( $\text{cm}^{-3}$ ), sau pe o secțiune din celula cristalină elementară ( $\text{cm}^{-2}$ ), transformările fiind imediate dacă se cunoaște numărul de atomi din celula elementară și dimensiunile acesteia (din date de difracție de raze X în metale).

urmează, vom considera densitatea de stări normalată pe suprafață, exprimată în  $\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ . Numărul *total* de stări va fi dat de integrala  $A \times \rho(\mathbf{E})d\mathbf{E}$  pe întreg domeniul de energii (între  $-\infty$  și  $+\infty$ ).

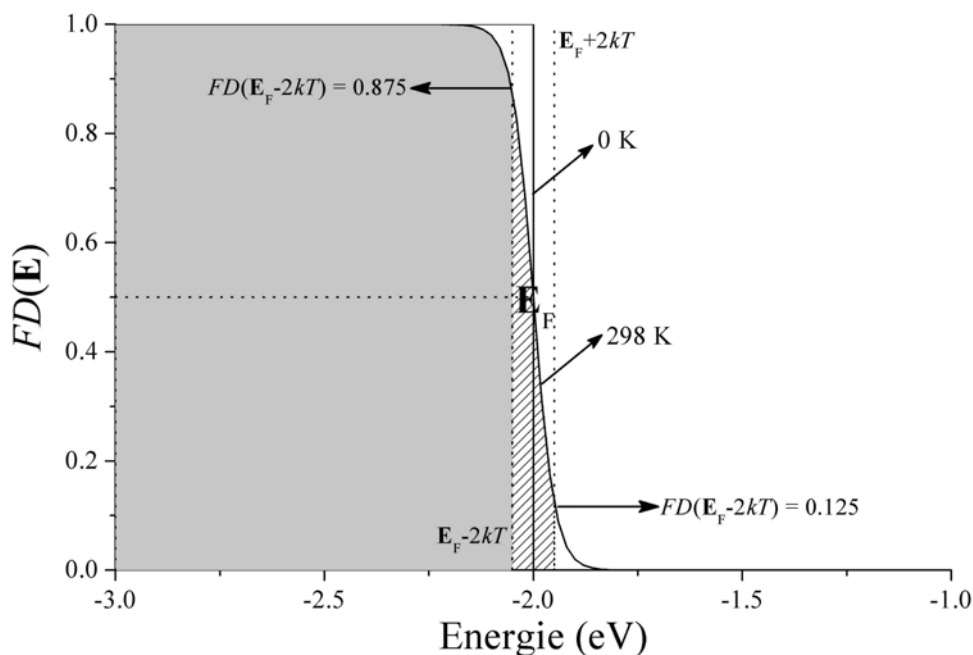


Figura 8. Dependența de energie a nivelelor electronice pentru distribuția Fermi-Dirac. La 0 K distribuția este o funcție treaptă, cu toate nivelele cu energii mai mici decât nivelul Fermi ( $E_F$ ) complet ocupate, iar cele cu energii mai mari, complet libere. La orice temperatură  $T > 0\text{K}$ , energia termică excită o parte din electroni, astfel încât o parte din electroni se vor găsi și pe nivele energetice cu energie mai mare decât nivelul Fermi. În curba corespunzătoare  $T = 298\text{ K}$ , pentru energii  $E < \sim(E_F - 2kT)$  nivelele energetice sunt practic complet ocupate, în timp ce pentru valori  $E > \sim(E_F + 2kT)$  nivelele energetice sunt practic complet vacante. Pentru energii intermediare, nivelele sunt parțial ocupate.

Pentru un metal, densitatea de stări este foarte mare, și, practic, continuă. Acest lucru nu este însă valabil de exemplu pentru un semiconductor: semiconductorii au o bandă interzisă, deci un domeniu de energii în care densitatea de stări este, în mod necesar, nulă: neexistând, practic stări în banda interzisă, domeniul respectiv de energii nu poate fi ocupat.

Pentru un electrod metalic, numărul de electroni cu energii între  $E$  și  $E + dE$ , sau, cu alte cuvinte, numărul de electroni din nivelele ocupate,  $N_{oc}$ , va fi deci:

$$N_{oc} = FD(\mathbf{E}) \times \rho(\mathbf{E}) \quad (\text{Ec. 19})$$

și reprezintă numărul de electroni pe unitatea de suprafață și energie, sau **densitatea de stări ocupate**. Putem calcula în mod analog **densitatea de stări vacante**,  $N_{vac}$ :

$$N_{vac} = [1 - FD(\mathbf{E})] \times \rho(\mathbf{E}) \quad (\text{Ec. 20})$$

Stările electronice din soluție pot fi imaginate în același mod, însă în acest caz stările ocupate și cele vacante aparțin unor specii chimice diferite, iar distribuția lor este descrisă de o altă funcție de distribuție în loc de  $\rho(\mathbf{E})$ . Mai mult decât atât, întrucât concentrațiile de O și R pot fi diferite la suprafața electrodului în raport cu masa soluției ("foarte departe de electrod"), ne vor interesa numai acele stări în imediata apropiere a electrodului, deoarece acestea vor fi stările relevante în cazul unui transfer de electroni. Atât densitatea de stări pentru specia oxidată,  $D_O$ , cât și cea pentru specia redusă,  $D_R$ , vor depinde de energia  $\mathbf{E}$ , și de energia de reorganizare între O și R, notată cu  $\lambda$ , pe care o vom explica mai târziu. Putem scrie deci [13, 27, 28]:

$$D_R(\mathbf{E}, \lambda) = N_R \times W_R(\mathbf{E}, \lambda) \quad (\text{Ec. 21})$$

unde  $N_R$  este concentrația speciei R, (exprimată ca număr de molecule pe unitatea de volum), iar  $W_R(\mathbf{E}, \lambda)$  este o densitatea de probabilitate caracteristică speciei R. Concentrația moleculară  $N_R$  este legată de concentrația molară,  $C_R$ , prin relația  $N_R = N_A \times C_R$ , unde  $N_A$  este numărul lui Avogadro.  $W_R(\mathbf{E}, \lambda)$  are unități de  $eV^{-1}$  și este direct legată de probabilitatea de ocupare a unei anumite stări cu energia  $\mathbf{E}$ .

Densitatea de probabilitate trebuie să fie, în mod necesar, normată, întrucât probabilitatea de a găsi un electron cu energia între limitele  $-\infty$  și  $+\infty$  este 1, și deci putem scrie:

$$\int_{-\infty}^{\infty} W_R(\mathbf{E}, \lambda) d\mathbf{E} = 1 \quad (\text{Ec. 22})$$

Analog, putem considera relația similară pentru densitatea de stări pentru specia oxidată, O:

$$D_O(\mathbf{E}, \lambda) = N_O \times W_O(\mathbf{E}, \lambda) \quad (\text{Ec. 23})$$

unde  $N_O$  este concentrația lui O (exprimată ca număr de molecule pe

unitatea de volum) iar  $W_O(\mathbf{E}, \lambda)$  este densitatea de probabilitate pentru specia O, care trebuie să fie și ea la rândul ei normată:

$$\int_{-\infty}^{\infty} W_O(\mathbf{E}, \lambda) d\mathbf{E} = 1 \quad (\text{Ec. 24})$$

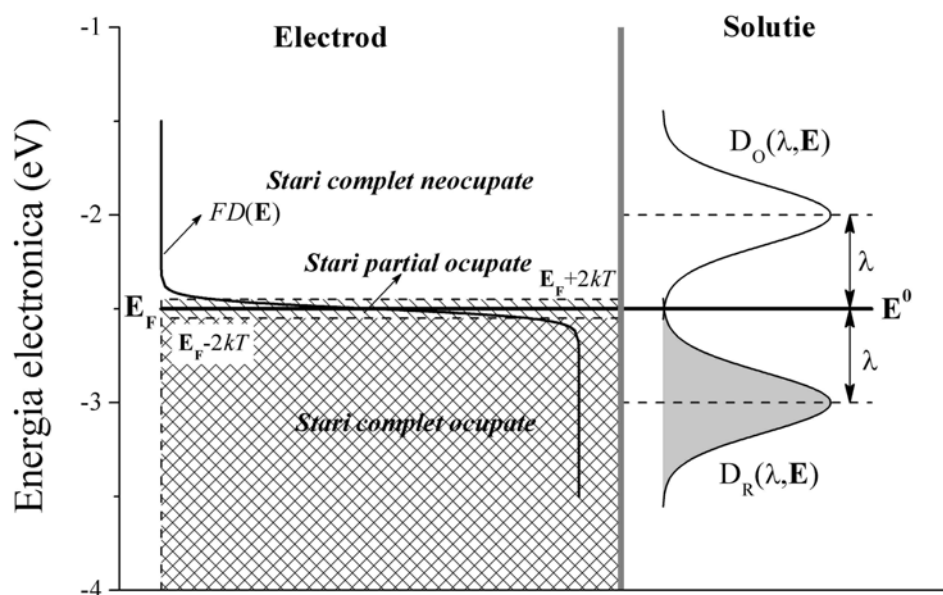


Figura 9. Diagrama energetică a unui sistem metal/cuplu redox în soluție, la echilibru. În partea stângă este figurată distribuția Fermi-Dirac,  $FD(\mathbf{E})$ , ce descrie distribuția electronilor pe nivele energetice într-un metal. În partea dreaptă sunt figurate distribuțiile pe nivele energetice pentru specia oxidată (O) –  $D_O(\lambda, \mathbf{E})$  și respectiv redusă (R) –  $D_R(\lambda, \mathbf{E})$ , unde  $\lambda$  este energia de reorganizare. Se consideră că soluția conține concentrații egale de O și R, iar sistemul se află la echilibru, ceea ce se reflectă prin condiția de egalitate între nivelul Fermi (exprimat aici în eV) și energia corespunzătoare potențialului standard:  $\mathbf{E}_F = \mathbf{E}^0$ . Cele două linii punctate, aflate la distanță  $\sim 2kT$  deasupra și dedesubtul nivelului Fermi delimitează domeniul în care nivelele energetice sunt parțial ocupate. Deasupra acestui domeniu, nivelele energetice sunt practic complet vacante, în timp ce dedesubt acestea sunt practic complet ocupate.

Să considerăm acum un sistem eterogen (electrod metalic)/(soluție O + R), în care specia oxidată este redusă conform reacției  $O + e^- \rightarrow R$ , și să considerăm stările energetice din O cu



energii cuprinse între  $\mathbf{E}$  și  $\mathbf{E} + d\mathbf{E}$  (Figura 9). Vom exprima viteza de reacție ca o viteză *locală*, viteza totală fiind dată de integrala vitezei locale pe tot domeniul de energie. Considerând frecvența  $\nu$  cu care electronii sunt schimbați între electrod și specia O, viteza de reacție locală va fi:

$$v_{\text{local}} = \nu \times P_{\text{red}}(\mathbf{E}) \times AN_{\text{oc}}(\mathbf{E}) d\mathbf{E} \quad (\text{Ec. 25})$$

unde  $P_{\text{red}}(\mathbf{E})$  este probabilitatea ca un electron dintr-un nivel ocupat al electrodului să fie transferat într-un nivel vacant al lui O. Evident, viteza procesului de reducere va depinde de numărul de electroni din metal aflați în stările ocupate, fapt reflectat în apariția termenului  $AN_{\text{oc}}(\mathbf{E})$ , unde  $A$  este suprafața electrodului. Probabilitatea  $P_{\text{red}}(\mathbf{E})$ , în mod necesar, este direct proporțională cu distribuția pe stărilor energetice în specia O:

$$P_{\text{red}}(\mathbf{E}) = \gamma_{\text{red}}(\mathbf{E}) \times D_{\text{O}}(\mathbf{E}, \lambda) \quad (\text{Ec. 26})$$

unde  $\gamma_{\text{red}}(\mathbf{E})$  este un factor de proporționalitate (ce are semnificația unui coeficient de transmisie), care în cazul cel mai general poate depinde de energie  $\mathbf{E}$ , astfel încât viteza de reacție locală va fi:

$$v_{\text{local}} = \nu \times \gamma_{\text{red}}(\mathbf{E}) D_{\text{O}}(\mathbf{E}, \lambda) \times AN_{\text{oc}}(\mathbf{E}) d\mathbf{E} \quad (\text{Ec. 27})$$

Viteza globală de reacție va fi:

$$\int v_{\text{local}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \nu \times \gamma_{\text{red}}(\mathbf{E}) D_{\text{O}}(\mathbf{E}, \lambda) \times AN_{\text{oc}}(\mathbf{E}) d\mathbf{E} \quad (\text{Ec. 28})$$

sau, dacă înlocuim  $N_{\text{oc}}(\mathbf{E})$  și  $D_{\text{O}}(\mathbf{E}, \lambda)$ :

$$\text{Viteza} = \nu AN_{\text{A}} C(0, t) \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma_{\text{red}}(\mathbf{E}) W_{\text{O}}(\mathbf{E}, \lambda) \times FD(\mathbf{E}) \rho(\mathbf{E}) d\mathbf{E} \quad (\text{Ec. 29})$$

unde concentrația lui O este cea din imediata apropiere a electrodului. În acest sistem de unități viteza de reacție este exprimată în particule (de fapt, *electroni*) în unitatea de timp. Pentru a exprima viteza într-un mod mai familiar în electrochimie, este suficient să împărțim ec. 29 cu produsul  $AN_{\text{A}}$ , și atunci viteza globală va deveni un flux de electroni ce străbate electrodul, exprimat în  $\text{moli}/(\text{cm}^2 \times \text{s})$ ; dacă împărțim în continuare prin concentrația la suprafața electrodului,  $C(0, t)$ , obținem

constanta de viteză de reacție:

$$k_d = v \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma_{\text{red}}(\mathbf{E}) W_O(\mathbf{E}, \lambda) \times FD(\mathbf{E}) \rho(\mathbf{E}) d\mathbf{E} \quad (\text{Ec. 30})$$

unde indicele "d" se referă la "reacția directă",  $O + e^- \rightarrow R$ . Evident, electroni pot fi transferați și de la specia R aflată în soluție către electrod, proces reprezentând "reacția inversă",  $R - e^- \rightarrow O$ , pentru care, în mod analog putem scrie:

$$k_i = v \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma_{\text{ox}}(\mathbf{E}) W_R(\mathbf{E}, \lambda) \times [1 - FD(\mathbf{E})] \rho(\mathbf{E}) d\mathbf{E} \quad (\text{Ec. 31})$$

În mod evident, constanta de viteză a reacției inverse (proces de oxidare) trebuie să fie proporțională cu stările energetice *vacante* din electrod, întrucât în procesul invers un electron este transferat de la specia R către electrod, iar acest electron nu poate fi acomodat decât în stările vacante (sau parțial ocupate).

Viteza reală a procesului de electrod va fi o diferență dintre cele două viteze, "directă" și "inversă", iar la echilibru, cele două viteze sunt egale (Figura 9). Caracteristic în relațiile de mai sus sunt produsele între densitatea de stări pentru specia O și densitatea de stări ocupate în electrod, respectiv între densitatea de stări pentru specia R și densitatea de stări vacante în electrod, ce se reflectă în "suprapunerea" între curbele  $D_O(\mathbf{E}, \lambda)$ ,  $D_R(\mathbf{E}, \lambda)$  și distribuția Fermi-Dirac. Integrala fiecăruia din aceste produse are semnificația unei integrale "de schimb", și are o valoare semnificativă numai atunci când "suprapunerea" este ea însăși mult diferită de zero. Dacă cel puțin unul din factorii din produsul  $D_O(\mathbf{E}, \lambda) \times FD(\mathbf{E})$  (pentru reacția de reducere) sau  $D_R(\mathbf{E}, \lambda) \times [1 - FD(\mathbf{E})]$  (pentru reacția de oxidare) este foarte mic, atunci întregul produs este foarte mic, și integrala este practic neglijabilă.

La echilibrul termodinamic (Figura 9) "suprapunerile" sunt identice în ambele cazuri, și viteza globală este nulă. Dacă potențialul electrodului este modificat în sens catodic sau anodic, "suprapunerea" se modifică (Figura 10) în sensul favorizării reacției de reducere, respectiv oxidare, în detrimentul procesului invers. Cu alte cuvinte,

deși integrala din ecuațiile de mai sus este evaluată între limitele  $-\infty$  și  $+\infty$ , în afara limitelor în care produsul  $D_O(\mathbf{E}, \lambda) \times FD(\mathbf{E})$  (respectiv  $D_R(\mathbf{E}, \lambda) \times [1 - FD(\mathbf{E})]$ ) are o valoare semnificativ diferită de zero, valoarea integralei este practic neglijabilă.

Formalismul Marcus-Gerischer este mai general, și datorită faptului că tratează nivelele energetice ale electrodului în mod explicit, permite și tratarea reacțiilor electrochimice pe electrozi nemetalici (de ex. semiconductori, [27]), precum și a dependenței cineticii reacțiilor electrochimice de natura electrodului.

Această dependență se poate pune în evidență prin intermediul densității de stări,  $\rho(\mathbf{E})$ , care este o caracteristică de material, și prin urmare este diferită de la metal la metal. Pentru a avea o imagine asupra influenței electrodului asupra cineticii reacției electrochimice, ne putem imagina o situație simplificată, dar în același timp foarte aproximativă. Să ne imaginăm că într-un interval de timp foarte scurt, corespunzător inversului frecvenței de schimb a electronilor,  $\nu$  (timpul este foarte scurt întrucât frecvența  $\nu$  are valori mari, de ordinul  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) electronii se (re)distribuie între stările energetice aflate între  $\mathbf{E}$  și  $\mathbf{E} + d\mathbf{E}$  cu probabilitate egală. Este însă posibil ca în acest schimb electronic, stările energetice ale speciei O să participe cu o fracțiune diferită de stările energetice din electrod, sau cu alte cuvinte, deși stările energetice din molecula O au aceeași energie cu stările energetice din electrod, este posibil ca acestea să nu fie echivalente<sup>6</sup>. Dacă luăm fracțiunea de stări pentru electrod ca fiind 1, atunci corespunzător, fracțiunea de stări pentru O va fi  $\kappa_{\text{red}}$ , unde în cazul cel mai general,  $0 < \kappa_{\text{red}} \leq 1$ , și are semnificația unei probabilități de tunelare (coeficient de transmisie). În această situație, probabilitatea ca un electron dintr-un nivel ocupat al electrodului să fie transferat într-un nivel vacant al lui O,  $P_{\text{red}}(\mathbf{E})$ , va fi:

$$P_{\text{red}}(\mathbf{E}) = \frac{\kappa_{\text{red}} \times D_O(\mathbf{E}, \lambda) \times d}{\kappa_{\text{red}} \times D_O(\mathbf{E}, \lambda) \times d + \rho(\mathbf{E})} \quad (\text{Ec. 32})$$

unde  $d$  este distanța medie (de la suprafața electrodului către soluție)

---

<sup>6</sup> Acest lucru este posibil deoarece, comparând stările electronice din metal și din speciile O/R, pot exista nivele cu degenerări diferite; în mecanica cuantică particule cu aceeași energie pot avea stări diferite, descrise de numere cuantice diferite.

la care are loc transferul electronic.

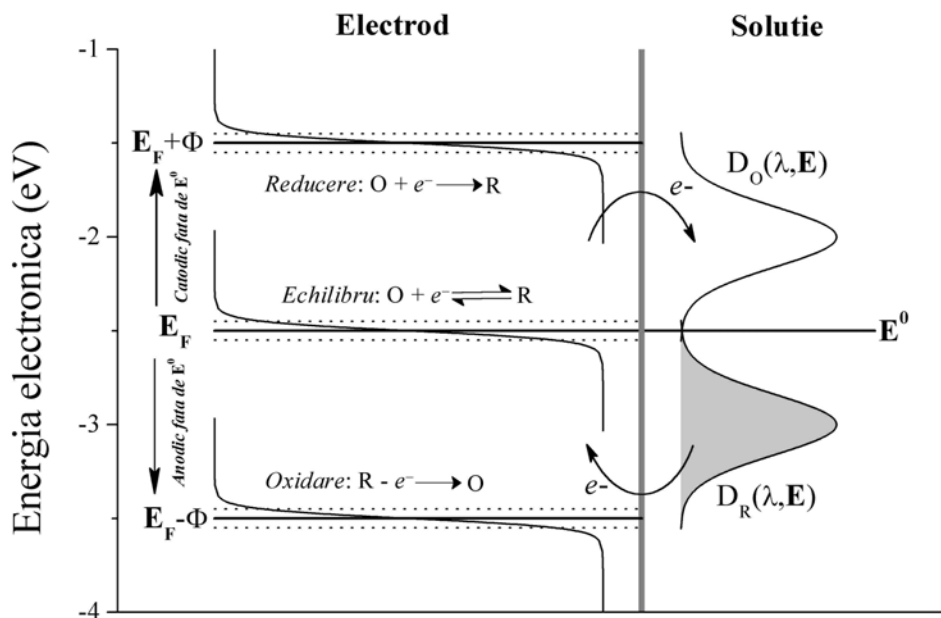


Figura 10. Diagrama energetică a unui sistem metal/cuplu redox în soluție: efectul modificării potențialului electric,  $\Phi$ . **Sus**:  $\Phi$  este modificat în sens catodic, nivelul Fermi deplasându-se spre valori mai pozitive<sup>7</sup>. Ca urmare, electroni din stările ocupate aflate sub nivelul Fermi din metal pot fi transferați către O. Electronii din R nu pot fi, practic, transferați către electrod întrucât nivelul său energetic este mult sub nivelul Fermi, unde toate nivelele sunt ocupate și nu mai pot accepta electroni suplimentari. Rezultă deci o reacție netă catodică. **Jos**:  $\Phi$  este modificat în sens anodic, nivelul Fermi deplasându-se spre valori mai negative. Nivelul energetic al lui O este mult peste deasupra nivelului Fermi, zonă în care toate nivelele sunt practic vacante, astfel încât nu există electroni ce pot fi transferați către O. Din nivelele energetice ale lui R pot fi transferați acum electroni către stările vacante din metal. Ca urmare, apare o reacție netă anodică. **Mijloc**: echilibrul termodinamic, în care probabilitatea ca un electron să treacă de la metal la O este egală strict cu cea ca un electron să treacă de la R la metal.

<sup>7</sup> În aceste diagrame se folosește convenția inversă, utilizată de fizicieni, a semnului energiei. Pentru a face transformarea este suficient să schimbăm semnul energiilor, încât  $E_F$  devine  $-E_F$ , iar termenii  $E_F - \Phi$  și  $E_F + \Phi$  vor deveni  $-(E_F - \Phi)$  și respectiv  $-(E_F + \Phi)$ , astfel încât regăsim convenția familiară, cu procesele anodice la potențiale mai pozitive față de  $E_0$  iar cele catodice la potențiale mai negative.

Pentru un electrod metalic,  $\rho(\mathbf{E}) \gg \kappa_{\text{red}} \times D_{\text{O}}(\mathbf{E}, \lambda) \times d$ , și deci:

$$P_{\text{red}}(\mathbf{E}) \cong \frac{\kappa_{\text{red}} \times D_{\text{O}}(\mathbf{E}, \lambda) \times d}{\rho(\mathbf{E})} = \gamma_{\text{red}} \times D_{\text{O}}(\mathbf{E}, \lambda) \quad (\text{Ec. 33})$$

S-a regăsit deci ecuația 26, cu  $\gamma_{\text{red}} = \kappa_{\text{red}}(\mathbf{E}) \times D_{\text{O}}(\mathbf{E}, \lambda) \times d / \rho(\mathbf{E})$ , unde am subliniat faptul că  $\kappa_{\text{red}}$  nu este constantă, ci variază în funcție de energie. În aceste condiții, ecuația 29 devine:

$$k_{\text{d}} = v \int_{-\infty}^{+\infty} d \times \kappa_{\text{red}}(\mathbf{E}) W_{\text{O}}(\mathbf{E}, \lambda) \times FD(\mathbf{E}) d\mathbf{E} \quad (\text{Ec. 34})$$

în care constanta de viteză **nu depinde** de natura metalului.

Pentru a putea detalia expresiile constantelor de viteză, este necesar să exprimăm densitățile de probabilitate  $W_{\text{O}}(\mathbf{E}, \lambda)$  și  $W_{\text{R}}(\mathbf{E}, \lambda)$  în funcție de anumiți parametri, folosind diverse modele și tratări teoretice. Dacă folosim formalismul Marcus și introducem energiile corespunzătoare potențialelor în ecuația 13<sup>8</sup> rezultă:

$$\Delta G^{\#} = \frac{\lambda}{4} \left[ 1 - \frac{\mathbf{E} - \mathbf{E}^0}{\lambda} \right]^2 \quad (\text{Ec. 35})$$

unde  $\mathbf{E}^0$  este energia corespunzătoare potențialului standard pentru cuplul O/R. Se observă ușor că  $\Delta G^{\#}$  atinge un minim atunci când  $\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 + \lambda$ , atunci când  $\Delta G^{\#} = 0$ ; altfel spus, reacția de reducere are loc cu viteza maximă atunci când  $\mathbf{E}_{\text{F}} = \mathbf{E}^0 + \lambda$  (maximul curbelor Gauss din Figura 10). Relația (35) a fost dedusă considerând implicit că electronii din metal ce participă la transferul electronic provin numai de pe nivelul Fermi (vezi Figura 4).

Dacă folosim formalismul Marcus-Hush, și considerăm că ambele tratări trebuie să conducă la aceeași valoare a constantei de viteză, atunci din ecuațiile (15), (29) și (34) obținem:

---

<sup>8</sup> Semnul se schimbă datorită convenției de semn diferite. Vezi și nota 7.

$$\frac{\text{Viteza locala}(\mathbf{E}_F = \mathbf{E})}{\text{Viteza locala}(\mathbf{E}_F = \mathbf{E}^0 + \lambda)} = \frac{v\kappa_{el} \exp\left[-\frac{\lambda}{kT} \left(1 - \frac{\mathbf{E} - \mathbf{E}^0}{\lambda}\right)^2\right]}{v\kappa_{el}} = \text{(Ec. 36)}$$

$$= \frac{\gamma_{red}(\mathbf{E})D_O(\mathbf{E}, \lambda)FD(\mathbf{E}_F)\rho(\mathbf{E}_F)}{\gamma_{red}(\mathbf{E}^0 + \lambda)D_O(\mathbf{E}^0 + \lambda, \lambda)FD(\mathbf{E}_F)\rho(\mathbf{E}_F)}$$

unde am făcut uz de aproximația menționată mai sus, și anume că electrodul metalic participă în reacția electrochimică cu electroni având energii practic egale cu cea a nivelului Fermi. De notat faptul important că în acest caz viteza locală de reacție **nu depinde** de natura electrodului metalic, ci numai a cuplului redox din soluție. Dacă neglijăm în ecuația (36) dependența lui  $\gamma$  de energie, atunci putem obține o expresie simplă pentru densitatea de stări a speciei O în soluție:

$$\frac{D_O(\mathbf{E}, \lambda)}{D_O(\mathbf{E}^0 + \lambda, \lambda)} = \exp\left[-\frac{(\mathbf{E} - \mathbf{E}^0 - \lambda)^2}{4\lambda kT}\right] \quad \text{(Ec. 37)}$$

care este ecuația unei curbe Gauss cu media  $\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 + \lambda$  și dispersia  $(2\lambda kT)^{1/2}$  (vezi Figura 9). Din rezultatul de mai sus și ecuația (22), și folosind condiția de normare (23) se poate arăta că densitatea de probabilitate pentru specia oxidată  $W_O(\mathbf{E}, \lambda)$  va fi:

$$W_O(\mathbf{E}, \lambda) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \exp\left[-\frac{(\mathbf{E} - \mathbf{E}^0 - \lambda)^2}{4\lambda kT}\right] \quad \text{(Ec. 38)}$$

În mod similar se poate obține pentru densitatea de probabilitate a speciei reduse,  $W_R(\mathbf{E}, \lambda)$ :

$$W_R(\mathbf{E}, \lambda) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \exp\left[-\frac{(\mathbf{E} - \mathbf{E}^0 + \lambda)^2}{4\lambda kT}\right] \quad \text{(Ec. 39)}$$

expresie ce arată că distribuția energetică a speciei R este similară, dar având maximum la  $\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 - \lambda$ . Înlocuind ecuațiile (38) și (18) în ecuația (30) obținem constanta de viteză a reacției directe (reducere),  $k_d$ :

$$k_d = v \times \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma_{\text{red}}(\mathbf{E}) \rho(\mathbf{E}) \frac{\exp\left[-\frac{(\mathbf{E} - \mathbf{E}^0 - \lambda)^2}{4\lambda kT}\right]}{1 + \exp\left(\frac{\mathbf{E} - \mathbf{E}_F}{kT}\right)} d\mathbf{E} \quad (\text{Ec. 40})$$

În mod absolut similar se obține și constanta de viteză a reacției inverse (oxidare),  $k_i$ :

$$k_i = v \times \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma_{\text{ox}}(\mathbf{E}) \rho(\mathbf{E}) \frac{\exp\left[-\frac{(\mathbf{E} - \mathbf{E}^0 + \lambda)^2}{4\lambda kT}\right]}{1 + \exp\left(\frac{\mathbf{E} - \mathbf{E}_F}{kT}\right)} d\mathbf{E} \quad (\text{Ec. 41})$$

Dacă se neglijează dependența de energie a densității de stări a electrodului metalic și se ține cont că factorul de proporționalitate  $\gamma$  reprezintă de fapt un coeficient de transmisie,  $\kappa_{\text{el}}$ , ce depinde relativ puțin de energie, obținem pentru constanta de viteză a reacției directe o relație mai simplă:

$$k_d = v\kappa_{\text{el}}\rho \times \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-\frac{(\mathbf{E} - \mathbf{E}^0 - \lambda)^2}{4\lambda kT}\right]}{1 + \exp\left(\frac{\mathbf{E} - \mathbf{E}_F}{kT}\right)} d\mathbf{E} \quad (\text{Ec. 42})$$

Factorul  $v\kappa_{\text{el}}/\sqrt{4\pi\lambda kT}$ , conținând termeni caracteristici transferului electronic între metal și specia redox, respectiv coeficientul de transmisie,  $\kappa_{\text{el}}$ , și frecvența de schimb a electronilor între specia redox și electrod,  $v$ , mai este denumit **factor de schimb electronic**, și se notează cu  $\mu$ , ecuația de mai sus devenind:

$$k_d = \mu\rho \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-\frac{(\mathbf{E} - \mathbf{E}^0 - \lambda)^2}{4\lambda kT}\right]}{1 + \exp\left(\frac{\mathbf{E} - \mathbf{E}_F}{kT}\right)} d\mathbf{E} \quad (\text{Ec. 42'})$$

Expresia constantei de viteză obținută în cadrul acest formalism reprezintă de fapt considerarea *tuturor* electronilor din metal, și nu

doar a celor ce provin numai din nivelul Fermi, acest formalism fiind foarte potrivit pentru descrierea reacțiilor neadiabatice (vezi capitolul 5).

Densitățile de stări  $D_O$  și  $D_R$  permit definirea unui nivel Fermi al speciei redox în soluție; prin definiție nivelul Fermi corespunde unui echilibru, adică energiei pentru care densitățile de stări pentru specia oxidată și cea redusă sunt egale,  $D_O(\mathbf{E}, \lambda) = D_R(\mathbf{E}, \lambda)$ , sau (ec. 23),  $N_O \times W_O(\mathbf{E}, \lambda) = N_R \times W_R(\mathbf{E}, \lambda)$ , unde  $N_O$  și  $N_R$  sunt concentrațiile speciilor O, respectiv R. Considerând ecuațiile (38) și (39) obținem imediat:

$$\ln \frac{N_O}{N_R} = -\frac{\mathbf{E} - \mathbf{E}^0}{kT} \quad (\text{Ec. 43})$$

$E^0$  fiind energia corespunzătoare potențialului standard. Ținând cont că această energie este  $neE^0$ , unde  $E^0$  este potențialul electric iar  $e$  este sarcina elementară, și schimbând semnul energiilor (vezi nota 7), regăsim relația lui Nernst:

$$E = E^0 + \frac{kT}{ne} \ln \frac{N_O}{N_R} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{N_O}{N_R} \quad (\text{Ec. 44})$$

Acest rezultat, care era de așteptat, ne arată că entalpia liberă (în cazul cel mai general, potențialul chimic), dată de potențialul standard al cuplului redox în soluție are semnificația unui nivel Fermi al cuplului redox în soluție, ce depinde de concentrațiile celor două specii (oxidată și redusă) și de potențialul redox standard. Definirea unui nivel Fermi prin analogia între o specie redox aflată în soluție și un metal (sau mai degrabă, un semiconductor) este oarecum forțată și a făcut obiectul multor dezbateri în literatura de specialitate [29, 30]. Fără a intra în amănunte, putem spune că, cel puțin din punct de vedere descriptiv, analogia poate ajuta la înțelegerea mai bună a proceselor redox, chiar dacă din punct de vedere teoretic nu este strict riguroasă; pentru mai multe detalii vezi și [29, 30].

### 3.3. Aproximații și limitări ale formalismului Marcus

Dogonadze *et al* [256] subliniază că rezultatele obținute în teoria lui Marcus sunt strict valabile *numai* în cazul în care diferențele structural-energetice dintre reactanți și produși sunt mici. Dacă



diferențele între reactanți și produși sunt foarte mari, atunci energia de reorganizare are valori foarte mari și sunt necesare corecții pentru ca teoria să poată fi aplicată [31]. Pentru mai multe detalii privind modelele aplicate în diverse cazuri, vezi [4, 32, 168, 256]. Principalele aproximații folosite în teoria lui Marcus sunt enumerate mai jos:

1. Reactanții sunt considerați a fi sfere încărcate electric – această aproximație permite calcularea simplă a energiei de reorganizare externe, folosind ecuațiile Born. Moleculele sau ionii au rareori formă sferică, și de multe ori forma acestora, precum și distribuția sarcinii, pot duce la erori importante în calcularea energiei de reorganizare.

2. Teoria originală nu include efecte cuantice, care sunt importante la calcularea coeficientului de transmisie.

3. Modelul solventului, "continuu dielectric", este unul relativ primitiv; un model mai avansat ar include dispersia dielectrică, adică dependența de frecvență a constantei dielectrice. Una din deficiențele modelului continuu al solventului este neglijarea mișcării de translație a moleculelor de solvent: în cazul cel mai general, dimensiunile reactanților și produșilor nu sunt identice, ceea ce înseamnă că moleculele de solvent din sfera de solvatare trebuie să se deplaseze, *fizic*, în cursul transferului electronic [33]. Deasemenea, o îmbunătățire a teoriei ar consta, de exemplu, în înlocuirea modelului solventului continuu cu un model bazat pe termodinamica statistică, care în ultima instanță, ar trebui să conțină efecte datorate structurii moleculare ale acestuia.

4. Teoria neglijează, pentru reacții electrochimice, efectul penetrării câmpului electric la interfața electrod/electrolit în electrodul metalic, efect ce poate avea uneori contribuții importante [210].

5. Aproximația oscilatorului armonic, poate conduce la erori mari în anumite situații.

O parte din aproximațiile de mai sus au fost relaxate în diverse studii; câteva din acestea sunt discutate pe scurt în capitolul 6.

Prin prisma celor prezentate mai sus, relațiile prezentate în continuare trebuie privite ca aproximative, și aceasta datorită faptului că teoria lui Marcus, ca orice teorie, este doar aproximativă. Atât contribuția internă cât și cea externă dau rezultate în acord *semi-cantitativ* cu experimentele, un acord exact între teorie și experiment fiind destul de rar întâlnit.

### 3.4. Comparație între formalismele Marcus-Hush și Butler-Volmer

Ecuția Butler-Volmer, scrisă pentru reacția de reducere  $O + e^- \rightarrow R$  este:

$$k_{\text{red}}^{\text{BV}} = k^0 \exp\left[-\frac{\alpha n F (E - E^0)}{RT}\right]$$

unde  $k^0$  este **constanta de viteză standard**, iar  $\alpha$  este coeficientul de transfer de sarcină.

Pentru a obține o expresie similară folosind formalismul Marcus-Hush introducem în ecuația (15) ecuația (14), obținând pentru constanta de viteză:

$$k_{\text{red}}^{\text{MS}} = K\nu\kappa_{\text{el}} \times \exp\left[-\frac{\lambda}{4RT} \left(1 + \frac{F(E - E^0) - w_O + w_R}{\lambda}\right)^2\right]$$

Neglijând corecțiile de lucru  $w_O$  și  $w_R$  și considerând toate celelalte corecții de lucru (ce nu depind de potențialul aplicat) înglobate în valoarea lui  $K$ , obținem:

$$k_{\text{red}}^{\text{MS}} = K\nu\kappa_{\text{el}} \times \exp\left[-\frac{\lambda}{4RT} \left(1 + \frac{F(E - E^0)}{\lambda}\right)^2\right]$$

de unde dacă dezvoltăm termenul pătratic obținem:

$$k_{\text{red}}^{\text{MS}} = K\nu\kappa_{\text{el}} \times \exp\left[-\frac{\lambda}{4RT} - \frac{F(E - E^0)}{2RT} - \frac{[F(E - E^0)]^2}{4\lambda RT}\right]$$

sau, notând termenul  $K\nu\kappa_{\text{el}} \times \exp\left[-\frac{\lambda}{4RT}\right]$  cu  $k^0$ :

$$k_{\text{red}}^{\text{MS}} = k^0 \times \exp\left[-\frac{F(E - E^0)}{2RT} - \frac{[F(E - E^0)]^2}{4\lambda RT}\right]$$

care se poate scrie mai departe:

$$k_{\text{red}}^{\text{MS}} = k^0 \times \exp\left[-\frac{F(E - E^0)}{RT} \times \left(\frac{1}{2} + \frac{F(E - E^0)}{4\lambda}\right)\right]$$

Notând termenul  $\frac{1}{2} + \frac{F(E - E^0)}{4\lambda} = \alpha$  obținem:

$$k_{\text{red}}^{\text{MS}} = k^0 \times \exp\left[-\frac{\alpha F(E - E^0)}{RT}\right]$$

ecuație identică cu ecuația Butler-Volmer, dar în care coeficientul de transfer de sarcină *depinde* de potențialul aplicat. De notat că expresia riguroasă a coeficientului de transfer de sarcină se obține prin derivarea entalpiei libere de activare de potențial (vezi secțiunea 4.2), astfel încât  $\alpha_{\text{real}} \neq \alpha$  definit mai sus; în cazul cel mai general,  $\alpha_{\text{real}}$  va conține și termeni corespunzători corecțiilor de lucru.

Pentru supratensiuni,  $E - E^0$ , mici termenul pătratic din ecuația Marcus-Hush (respectiv dependența de potențial a coeficientului de transfer de sarcină) poate fi neglijat, regăsindu-se ecuația Butler-Volmer în care  $\alpha$  este independent de potențial. Figura 11 redă comparativ (formalismul Butler-Volmer și respectiv Marcus-Hush) dependența de potențial a constantei de viteză pentru o reacție de reducere.

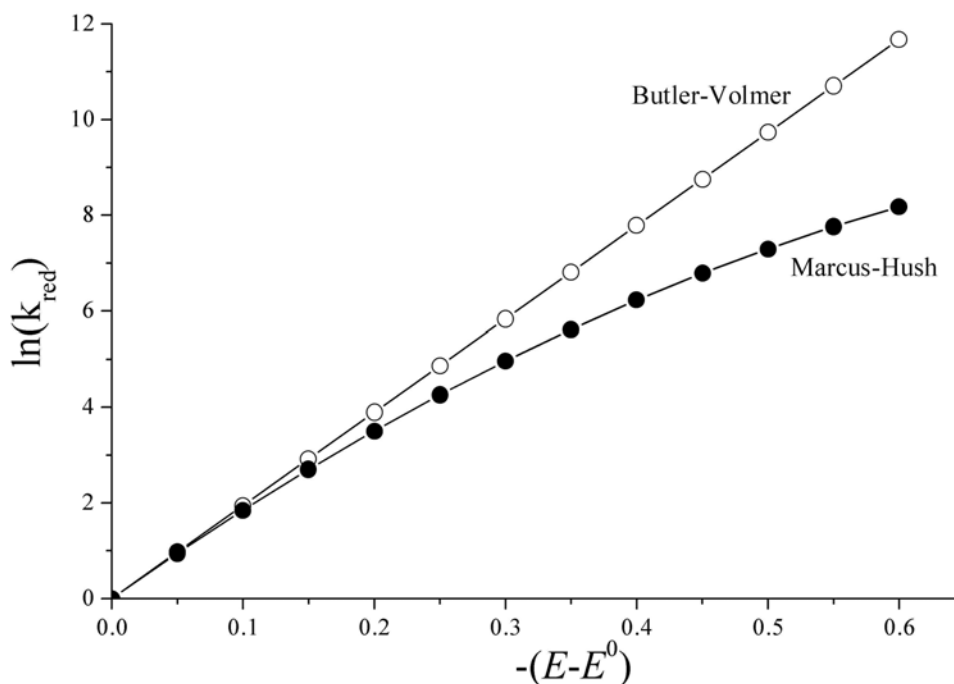
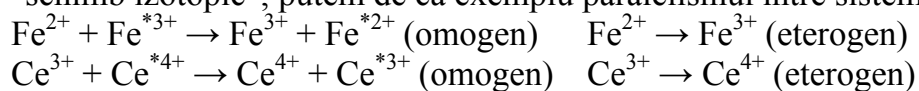


Figura 11. Dependența de potențial a constantei de viteză pentru o reacție electrochimică de reducere.  $k^0 = 1 \text{ cm/s}$ ,  $\alpha = 0,5$  (Butler-Volmer) și respectiv  $k^0 = 1 \text{ cm/s}$ ,  $\lambda = 1 \text{ eV}$  ( $\sim 96,5 \text{ kJ/mol}$ ) (Marcus-Hush).

## 4. Reacții electrochimice în soluție – verificări experimentale

### 4.1. Reacții omogene ("redox") și eterogene ("electrochimice")

În teoria originală a lui Marcus există o corelație strânsă între reacțiile cu transfer electronic omogene și cele eterogene (electrochimice) [3, 21, 22, 34]. Folosind acest formalism, constanta de viteză a unei reacții electrochimice poate fi calculată, cel puțin ca ordin de mărime, cunoscând constanta de viteză pentru un proces de transfer electronic în mediu omogen, în așa numitele reacții de "schimb izotopic"; putem de ca exemplu paralelismul între sistemele:



unde asteriscul semnifică un izotop radioactiv.

Constantele de viteză pentru procesul omogen ( $k_{om}$ ), respectiv eterogen ( $k_{et}$ ) sunt legate în teoria Marcus prin relația:

$$\sqrt{\frac{k_{om}}{Z_{om}}} \approx \frac{k_{et}}{Z_{et}} \quad (\text{Ec. 45})$$

unde  $Z_{om}$  și  $Z_{et}$  reprezintă frecvențele de ciocnire pentru procesul omogen (ciocniri bimoleculare între reactanți) și respectiv eterogen (ciocnirile reactanților cu electrodul). Relația (45) este o consecință directă a faptului că în teoria Marcus entalpiile libere de activare pentru procesul omogen și eterogen sunt legate prin relația [21, 22]:

$$(\Delta G^*)_{et} \approx (\Delta G^*)_{om}/2 \quad (\text{Ec. 46})$$

Din considerente statistice, implicând numărul de ciocniri în fază gazoasă între două particule sau dintre o particulă și un perete, valorile pentru  $Z_{om}$  și  $Z_{et}$  se pot calcula ușor, rezultând expresiile [22]:

$$Z_{om} = \sqrt{\frac{8\pi kT}{m^*}} R^2; \quad Z_{et} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m^*}} \quad (\text{Ec. 47})$$

unde  $m^*$  este masa redusă iar  $R$  este diametrul de ciocnire, numărul de ciocniri cu peretele fiind exprimat pe unitatea de suprafață; în mod curent, pentru temperatura de 25°C și valori obișnuite ale lui  $m^*$  și  $R$ ,  $Z_{om} \approx 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  iar  $Z_{et} \approx 5 \times 10^3 - 10^4 \text{ cm/s}$ .

Pentru reacții în care contribuția internă la energia de

reorganizare este neglijabilă, Hush [49], considerând că interacțiunile între un ion și "imaginea" sa din electrod sunt foarte mici pentru concentrații ionice mari (fapt caracteristic reacțiilor electrochimice, unde se utilizează un electrolit inert în concentrație mare) datorită ecranării sarcinii de către stratul dublu electric sugerează că  $(\Delta G^*)_{om} \approx (\Delta G^*)_{et}$ , și deci că:

$$\frac{k_{om}}{Z_{et}} \approx \frac{k_{et}}{Z_{et}} \quad (\text{Ec. 48})$$

Verificarea relațiilor (45) sau (48) a făcut obiectul mai multor studii în anii '70, însă rezultatele obținute sunt contradictorii, sugerând că teoria simplă, implicând ciocniri similare unor ciocniri în gaze, pe baza căreia aceste relații au fost obținute nu este întru totul adecvată. Nici una din relațiile (45) și (48) nu pare a fi verificată experimental în mod sistematic; există date [35, 36, 45] care arată că relația (45) este calitativ verificată pentru reacții nu prea rapide, în timp ce alte studii [58] sugerează că ecuația (48) este mai potrivită.

Kojima și Bard [58] subliniază că verificarea experimentală a celor două relații nu este deloc simplă, întrucât pentru multe reacții omogene vitezele de reacție măsurate conțin o contribuție difuzională greu de eliminat. În cazul reacțiilor electrochimice constantele de viteză trebuie corectate pentru efectul stratului dublu electric, fapt ce necesită informații privind distanța de la suprafața electrodului la care are loc transferul electronic și valoarea potențialului electric în acest punct, ambele fiind greu de obținut cu oarecare precizie [37].

De fapt, ambele relații sunt valabile numai aproximativ, Hupp și Weaver [38] arătând că aceste ecuații, deduse considerând ciocniri similare cu cele din gaze, nu pot fi folosite decât cu erori mari pentru reacții în faze condensate. Pentru o reacție în fază gazoasă, ciocnirile între molecule (sau molecule și un perete) duc într-adevăr la formarea unui complex activat, deoarece prin ciocnire, o parte a energiei cinetice este transformată în energie "de activare" (de obicei de vibrație). Spre deosebire de reacțiile în fază gazoasă însă, reacțiile în soluție sunt "activate" prin fluctuații ale energiei solventului, prin transfer energetic către modurile de vibrație interne ale moleculei de reactant. Deasemenea, pentru o reacție electrochimică noțiunea de "ciocnire" este oarecum vagă: o reacție de sferă exterioară are loc în

zona planului Helmholtz extern, deci la o oarecare distanță de suprafața metalului. În fapt, reacțiile de sferă exterioară implică tunelarea unui electron între un acceptor și un donor, nefiind obligatoriu ca aceste specii să fie în contact direct pentru a se produce transferul unui electron.

Folosind un formalism ce implică formarea unui "precursor" de reacție, Hupp și Weaver [38] obțin o corelare mai bună între viteza reacțiilor electrochimice și a celor omogene, expresia constantei de viteză dedusă astfel (ecuația 15) fiind folosită astăzi în descrierea cineticii unei reacții electrochimice.

#### 4.2. Coeficientul de transfer de sarcină

Una din predicțiile importante ale teoriei lui Marcus este valoarea coeficientului de transfer de sarcină  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{1}{F} \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial E} = \frac{1}{2} + \frac{F(E - E^0) - (w_O - w_R)}{2\lambda} \quad (\text{Ec. 49})$$

valoarea acestuia fiind apropiată de 0,5. În plus, teoria prezice și o dependență de potențialul aplicat, care însă, în marea majoritate a cazurilor, este slabă, fiind dificil de pus în evidență experimental.

După cum se observă din Tabelul 1, coeficientul de transfer de sarcină este, cu câteva excepții, foarte apropiat de 0,5, așa cum rezultă din ecuația (49). Există cazuri în care  $\alpha$  depinde de potențial, însă numai puține dintre acestea [39–42] se referă la reacții simple, de sferă exterioară, pentru care relația de mai sus să fie valabilă, iar unele din rezultatele acestor studii sunt controversate [43].

Într-o lucrare de referință, Savéant și Tessier [40] au determinat dependența de potențial a coeficientului de transfer de sarcină la reducerea *terț*-nitrobutanului în acetonitril și dimetilformamidă, rezultând o variație de circa 0,23 V<sup>-1</sup> în dimetilformamidă și 0,14 V<sup>-1</sup> în acetonitril, în bun acord cu teoria, ce prevede 0,21 V<sup>-1</sup> și respectiv 0,15 V<sup>-1</sup>, cu toate că erorile la calcularea coeficientului de transfer de sarcină sunt mari. Unele studii mai vechi au fost reluate recent și reinterpretate [170], arătând, cu toate erorile inerente, că există o concordanță bună între predicțiile teoretice și datele experimentale.

Într-un studiu ceva mai recent și foarte detaliat Bond *et al.* [42] calculează dependența de potențial a coeficientului de transfer de sarcină la reducerea 2-metil-2-nitropropanului pe electrod de mercur

în acetonitril. Rezultatele confirmă dependența lui  $\alpha$  de potențial, cu o valoare de  $0,128 \pm 0,038 \text{ V}^{-1}$ , în timp ce ecuația (49) prevede o valoare de  $0,150 \pm 0,010 \text{ V}^{-1}$  pentru o energie de reorganizare de 1,67 eV. Concordanța între valorile medii este bună, însă din nou eroarea de circa 30% la calcularea dependenței de potențial a coeficientului de transfer de sarcină din datele experimentale este prea mare pentru a permite o analiză cantitativă. În plus, valorile constantelor de viteză, pe baza cărora a fost determinat coeficientul de transfer de sarcină, nu au fost corectate pentru efectul stratului dublu electric.

Tabelul 1. Coeficientul de transfer de sarcină pentru câteva reacții electrochimice adiabatice, de sferă exterioară.

Cuplu redox	Sistem	$\alpha$	Ref.
Benzonitril <sup>0/-</sup>		0,64 ± 0,03	
4-Cianopiridină <sup>0/-</sup>		0,54 ± 0,02	
<i>o</i> -Tolunitril <sup>0/-</sup>		0,59 ± 0,02	
<i>m</i> -Tolunitril <sup>0/-</sup>		0,57 ± 0,02	
<i>p</i> -Tolunitril <sup>0/-</sup>		0,59 ± 0,02	
Ftalonitril <sup>0/-</sup>		0,60 ± 0,03	
Tereftalonitril <sup>0/-</sup>		0,54 ± 0,03	
Nitrobenzen <sup>0/-</sup>	Hg; 0,5M TBAP în DMF, 22 ± 2 °C	0,70 ± 0,03	[58]
<i>m</i> -Dinitrobenzen <sup>0/-</sup>		0,50 ± 0,04	
<i>p</i> -Dinitrobenzen <sup>0/-</sup>		0,61 ± 0,05	
<i>m</i> -Nitrobenzonitril <sup>0/-</sup>		0,60 ± 0,06	
Antracen <sup>0/-</sup>		0,55 ± 0,04	
Perilen <sup>0/-</sup>		0,50 ± 0,1	
Naftalină <sup>0/-</sup>		0,56	
<i>trans</i> -Stilben <sup>0/-</sup>		0,58	
$\alpha$ -Metil- <i>trans</i> -stilben <sup>0/-</sup>		0,45	
Hexametil- <i>trans</i> -stilben <sup>0/-</sup>		0,46	
	Pt, Pd, Au, Cu, Ag, Hg; 1M	0,41 ± 0,04 (c)	
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+/3+</sup>	KF în H <sub>2</sub> O, 20 °C	0,51 ± 0,05 (a)	[55]
Ru(fen) <sub>3</sub> <sup>2+/3+</sup>	Pt, Au; 0,1M TBAP în MeCN sau PC, 20 °C	0,57 (PC)	[113]
		0,52 (MeCN)	
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /ClO <sub>2</sub>	Au; 1M KNO <sub>3</sub> în H <sub>2</sub> O, 20 °C	0,57 ± 0,03	[44]

(c) = catodic; (a) = anodic; TBAP = perclorat de tetrabutilamoniu; MeCN = acetonitril; DMF = dimetilformamidă; PC = propilencarbonat; fen = fenantrolină.

În studiul experimental al reacțiilor electrochimice un rol foarte important îl are transportul de masă: pe măsură ce potențialul variază (în sensul creșterii supratensiunii), reacția electrochimică devine din ce în ce mai rapidă, astfel că viteza globală a procesul electrochimic devine controlată practic de etapa de transfer de masă. Din acest motiv, în soluție este dificil de extins studiul cineticii de electrod la

supratensiuni mari (de ex., în ref. [40] domeniul de supratensiuni nu depășește 0,4 V), pentru care ecuația (49) prezice o dependență semnificativă a lui  $\alpha$  de potențial. Există posibilitatea extinderii domeniului de potențial în care etapa determinantă de viteză să fie transferul electronic prin intensificarea transferului de masă, (de obicei prin agitare puternică), însă, întrucât dependența constantei de viteză electrochimice de potențial este exponențială, domeniul de potențial nu poate fi extins prea mult.

Dezvoltarea electrochimiei monostraturilor adsorbite în anii '90 (vezi secțiunile 5.2 și 5.3), pentru care dependența coeficientului de transfer de sarcină de potențial este mult mai ușor de pus în evidență, a dus oarecum la scăderea interesului pentru astfel de determinări experimentale în soluție.

### 4.3. Energia de activare și energia de reorganizare

În secțiunea 3.1 am văzut că energia de reorganizare,  $\lambda$ , conține doi factori: unul corespunzător reorganizării interne a moleculei în cursul transferului electronic (ce conține contribuții de vibrație, datorate posibilelor modificări ale legăturilor chimice), iar celălalt corespunzător reorganizării solventului în jurul moleculei. Distincția între cele două tipuri este însă formală, și mai degrabă de natură practică decât teoretică.

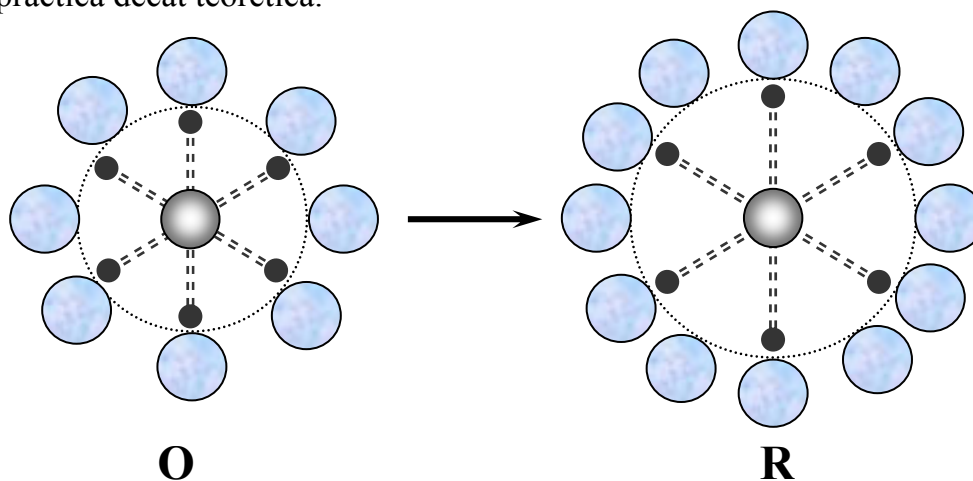


Figura 12. Schemă ilustrând posibilele modificări structurale în reacția  $O + e^- \rightarrow R$ : legăturile se alungesc și în același timp apar și modificări de solvatare.

Dacă aproximația oscilatorului armonic este justificată pentru



toate vibrațiile, atunci energia de reorganizare internă  $\lambda_i$  se poate estima ca [13, 45]:

$$\lambda_i = \sum_j \frac{1}{2} f_j (\Delta q_{O,j} - \Delta q_{R,j})^2 \quad (\text{Ec. 50})$$

unde  $f_j$  sunt constantele "reduse" de forță ale legăturilor (în teoria lui Marcus, se presupune că acestea nu variază semnificativ între reactanți și produși) iar  $\Delta q_j$  semnifică variațiile în jurul stării de echilibru a legăturilor pentru O și R. Constantele reduse de forță sunt calculate ca:

$$f_j = \frac{2f_j^O f_j^R}{f_j^O + f_j^R} \quad (\text{Ec. 51})$$

unde  $f_j^O$  și  $f_j^R$  sunt constantele de forță ale legăturii  $j$  pentru specia oxidată și, respectiv, redusă. Constantele de forță pentru vibrația legăturilor se pot calcula cu ajutorul frecvențelor de vibrație obținute experimental din spectre IR sau, mai bine, din spectre Raman [46]:

$$f_j = 4\pi^2 \nu_j^2 \times c^2 \mu_j \quad (\text{Ec. 52})$$

unde  $\nu_j$  este frecvența de vibrație a legăturii  $j$ ,  $c$  este viteza luminii (în vid) iar  $\mu_j$  este masa redusă a cuplului implicat în vibrație.

Energia de reorganizare exterioară, ce descrie rearanjarea solventului în decursul reacției, se poate estima în teoria lui Marcus pe baza unui model foarte simplu, ce implică considerarea solventului ca un continuu dielectric, caracterizat de două constante dielectrice: cea statică (la frecvență zero),  $\epsilon_s$  (circa 80 pentru apă) și cea optică (la frecvență mare),  $\epsilon_{op} = n^2$ , unde  $n$  este indicele de refracție al solventului ( $\epsilon_{op} \sim 1,8$  pentru apă). Se poate arăta [9, 22, 47], considerând energii de solvatare de tip Born, că energia de reorganizare externă este<sup>9</sup>:

$$\lambda_e = \frac{z^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{2R} \right) \times \left( \frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (\text{Ec. 53})$$

cu  $\lambda_e$  în J/mol;  $z$  este numărul de electroni transferați,  $a$  este raza

<sup>9</sup> Termenul  $(1/\epsilon_{op} - 1/\epsilon_s)$  mai este cunoscut sub numele de "factor Pekar".

reactantului iar  $2R$  este dublul distanței dintre centrul reactantului și electrod, sau distanța dintre centrul moleculei reactantului și o sarcină fictivă (denumită sarcină "image") aflată în interiorul metalului la aceeași distanță de suprafața electrodului ca și molecula reactantului. În alte tratări [48, 49] se consideră că reactantul este ecranat practic în totalitate datorită stratului dublu electric, interacțiunile electrice între ion și "imagea" sa devenind neglijabile; în această aproximație distanța caracteristică este chiar distanța reactant-electrod, iar energia de reorganizare va fi:

$$\lambda_e = \frac{z^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{R} \right) \times \left( \frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (\text{Ec. 53'})$$

Tabelul 2. Valori experimentale și calculate ale entalpiei libere de activare la potențialul standard pentru câteva sisteme electrochimice (reacții de reducere). Compilate din ref. [44, 50, 51, 58, 177].

Sistem	Electrod	Soluție <sup>†</sup>	$(\Delta G^*)_{exp}$ (eV)	$(\Delta G^*)_{calc}$ (eV)	$\epsilon^\ddagger$ (%)
V(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	Hg	1M HClO <sub>4</sub> , 20°C	0,379	0,389	<b>+2,6</b>
Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	Hg	0,1M HClO <sub>4</sub> , 25°C	0,541	0,432	<b>-20,1</b>
Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	Pt	4M HClO <sub>4</sub> , 22°C	0,427	0,467	<b>+9,4</b>
Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	Pt	1M HClO <sub>4</sub> , 20°C	0,373	0,400	<b>+7,2</b>
Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	Pt	5,6M HClO <sub>4</sub> , 2°C	0,586	0,390	<b>-33,4</b>
Ce(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>4+</sup>	Pt	1M HClO <sub>4</sub> , 22°C	0,515	0,293	<b>-43,1</b>
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	Pt	1M KCl, 20°C	0,299	0,310	<b>+3,7</b>
Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	Hg	0,1M NaClO <sub>4</sub> , 25°C	0,551	0,352	<b>-36,1</b>
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Pt	1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 25°C	0,355	0,376	<b>+5,9</b>
ClO <sub>2</sub>	C	0,5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25°C [50]	0,341	0,503	<b>+47,5</b>
	Pt, Au, C	1M KNO <sub>3</sub> , 20°C [44]	0,301	0,277	<b>-8,0</b>
Naftalină	Hg	DMF/0,1M TBAI, 30°C	0,237	0,247	<b>+4,2</b>
Antracen	Hg	DMF/0,1M TBAI, 30°C	0,200	0,223	<b>+11,5</b>
Tetracen	Hg	DMF/0,1M TBAI, 30°C	0,224	0,216	<b>-3,6</b>
Perilen	Hg	DMF/0,1M TBAI, 25°C	0,200	0,210	<b>+5,0</b>
<i>trans</i> -stilben	Hg	DMF/0,1M TBAI, 30°C	0,235	0,206	<b>-12,3</b>
Ciclooctatetraenă	Hg	DMF/0,1M TPAP, 25°C	0,359	0,375	<b>+4,4</b>
Azobenzen	Hg	DMF/0,1M TEAP, 20°C	0,255	0,216	<b>-15,3</b>
1,4-benzochinonă	Pt, Au, C	ACN/0,1M TEAB, 23°C	0,238	0,295	<b>+23,9</b>
1,4-naftochinonă	Pt, Au, C	ACN/0,1M TEAB, 23°C	0,229	0,270	<b>+17,9</b>
9,10-antrachinonă	Pt, Au, C	ACN/0,1M TEAB, 23°C	0,223	0,245	<b>+9,86</b>
Ferocen	Pt	ACN/0,1M TEAP, 25°C	0,260	0,260	<b>0</b>

<sup>†</sup> Soluții apoase dacă nu se specifică altfel; TBAI = iodură de tetrabutilamoniu; TEAP = perclorat de tetraetilamoniu; TEAB = bromură de tetraetilamoniu; ACN = acetonitril; DMF = dimetilformamidă

<sup>‡</sup>  $\epsilon = 100 \times [(\Delta G^*)_{calc} - (\Delta G^*)_{exp}] / (\Delta G^*)_{exp}$

Pentru valori tipice ale parametrilor din ecuația (53'):  $R \approx 5,5$  Å,  $a \approx 3$  Å [94] și  $(1/\epsilon_{op} - 1/\epsilon_s) = 0,551$  (pentru apă – vezi Tabelul 3), rezultă că energia de reorganizare externă,  $\lambda_e \approx 1,1$  eV (105 kJ/mol).

O relație mai complicată dă rezultate ceva mai apropiate de cele experimentale:

$$\lambda_e = \frac{z^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0} \left[ \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \times \frac{1}{(a + r_s/p_i)} - \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{op}}\right) \times \frac{1}{a} \right] \quad (\text{Ec. 53"})$$

unde  $p_i$  este un parametru de polarizare a solventului, care depinde de mărimea și tipul sarcinii reactantului, respectiv dacă este anion sau cation. Acest parametru se poate estima din entalpii libere de solvatare a ionilor [52]. Ecuația 53" conduce la valori ale energiei de reorganizare mai mici față de relația Marcus (ecuația 53) cu circa 0,3 eV pentru oxidare și 0,2 eV pentru reducere (pornind de la o molecula neutră având raza de 0,37 nm).

Experimental însă, nu se determină direct energia de reorganizare, ci de obicei se determină entalpia liberă de activare (din ecuațiile 13, 14 și 16):

$$\Delta G^\ddagger = w_O + m^2\lambda, \text{ cu } m = -\left[ \frac{1}{2} + \frac{\Delta G^0 + w_O - w_R}{2\lambda} \right], \text{ iar } \lambda = \lambda_i + \lambda_e$$

de unde, dacă se cunosc corecțiile de lucru, atunci se poate determina energia de reorganizare și compara cu predicțiile teoretice. De multe ori însă se preferă să se compare direct valorile  $\Delta G^\ddagger$  determinate experimental cu cele calculate. Pentru a elimina influența potențialului electrodului și a putea compara valorile obținute pentru diverse sisteme, entalpia liberă de activare se calculează la potențialul standard (unde  $\Delta G^0 = 0$ ), această valoare fiind numită uneori **entalpie de activare intrinsecă**,  $\Delta G_{int}^\ddagger$ , pentru care [15]:

$$m = -\left[ \frac{1}{2} + \frac{w_O - w_R}{2\lambda} \right] \quad (\text{Ec. 54})$$

Dacă se neglijează corecțiile de lucru rezultă:

$$\Delta G_{int}^\ddagger \approx \frac{\lambda}{4} \quad (\text{Ec. 55})$$

relație folosită des pentru estimarea energiei de reorganizare totale. Prezentăm spre ilustrare în Tabelul 2 valori ale entalpiei libere de activare pentru câteva reacții electrochimice, comparate cu cele rezultate din calcul.

Studii ulterioare [53, 54 și referințele citate în acestea] au arătat că unele din datele folosite în referința [50] la calcularea entalpiilor libere de activare pentru reacțiile implicând complecși metalici au erori mari datorită faptului că pentru contribuția internă a energiilor de reorganizare au fost utilizate estimări teoretice, și nu determinate experimental.

Atât calcularea, dar mai ales determinarea experimentală a energiilor de activare sunt dificile. În primul caz, calculul energiei de reorganizare interne necesită date privind legăturile chimice (lungimi și constante de forță), și dimensiunea ionilor, date ce nu întotdeauna sunt disponibile cu precizie suficientă. Mai mult, energia de reorganizare externă calculată folosind relația Marcus, ce utilizează ecuația lui Born, dă rezultate bune doar pentru ioni cu sarcină mică și/sau de dimensiuni mari, și care pot fi considerați sferici.

Tabelul 3. Valori ale parametrului  $(1/\epsilon_{op} - 1/\epsilon_s)$  pentru câțiva solvenți la 25°C.

Solvent	$(1/\epsilon_{op} - 1/\epsilon_s)$
Apă	0,551
Metanol	0,538
Etanol	0,500
Propilen carbonat	0,480
Acetonitril	0,529
Benzonitril	0,390
Diclormetan	0,382
Dimetilformamidă	0,463
Dimetilsulfoxid	0,437
Nitrometan	0,498
Propionitril	0,503
Tetrahidrofuran	0,388
Piridină	0,359

Determinarea experimentală a energiilor de activare pentru reacții electrochimice în soluție este și ea dificilă, din mai multe motive, enumerate mai jos:

1. Date cinetice precise pentru reacțiile electrochimice în soluție pot fi obținute numai dacă influența transportului de masă poate fi complet eliminată. Acest lucru se realizează practic fie prin intensificarea

puternică a transportului de masă [55, 56], astfel încât procesul să fie controlat exclusiv cinetic, fie prin utilizarea unor metode electrochimice (în general metode de curent alternativ) care să permită eliminarea facilă a efectului transportului de masă [57, 58].

2. Multe reacții electrochimice sunt foarte sensibile la modul în care electrodul este curățat înaintea măsurărilor. Suprafața electrodului trebuie să fie lipsită de oxizi, sau impurități ce se adsorb specific și care pot conduce la rezultate nereproductibile [59]. În alte cazuri, cum ar fi  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$ , reacțiile decurg la potențiale foarte anodice, la care chiar și metalele nobile (Au, Pt) formează oxizi. Din acest motiv, pentru obținerea unor rezultate reproductibile, măsurarea unor valori precise necesită proceduri foarte riguroase, și uneori complicate, de curățare a suprafeței electrozilor.

3. Stratul dublu electric existent la interfața electrod/soluție introduce o corecție de lucru, care numai rareori este nulă, de cele mai multe ori neputând fi neglijată, mai ales pentru reactanți de dimensiuni mici. Deseori corecțiile de lucru pentru transferul sarcinilor prin stratul dublu electric sunt foarte aproximative, fapt ce introduce erori semnificative în estimarea constantelor de viteză, și deci, a parametrilor de activare. Pentru mai multe detalii, vezi secțiunea 4.5.

4. În multe situații, este necesară purificarea avansată a solventului, pentru a evita prezența unor substanțe susceptibile de a servi drept electrocatalizatori, ce pot furniza informații complet eronate despre cinetica reacției electrochimice ([60] și secțiunea 4.8).

5. Majoritatea reacțiilor electrochimice adiabaticice și de sferă exterioară sunt foarte rapide: determinarea constantelor de viteză este dificilă și de obicei implică fie erori mari, fie un efort experimental deosebit [61]. Selectarea tehnicilor de investigație, electrochimice sau de altă natură, prin care se determină parametrii cinetici este foarte importantă, acestea trebuind să conducă la cât mai puține erori de măsurare și să fie simplu de interpretat. Din păcate, pentru reacțiile adiabaticice și de sferă exterioară, reacții foarte rapide, aceste cerințe sunt rareori îndeplinite: erorile la calcularea constantelor de viteză sunt adeseori foarte mari, în mod curent de ordinul a 20%, dar și 40% sau chiar 50% [62–64]. Folosirea microelectrozilor și ultramicroelectrozilor [65] precum și a tehnicilor de curent alternativ, folosite deja cu succes [57, 58] și foarte populare la ora actuală [44,

66, 113, 178, 179] permit determinarea ceva mai precisă a constantelor de viteză, dar chiar și în aceste situații erorile pot fi mari întrucât constantele de viteză trebuie să fie corectate pentru efectul stratului dublu electric.

#### 4.4. Regiunea inversă

Regiunea "inversă" este domeniul în care viteza de reacție scade odată cu creșterea lui  $\Delta G^0$  (vezi Figura 5). Aceasta pare, la prima vedere, a fi total neintuitiv și în conflict cu ceea ce știm despre reacțiile chimice. Efectul este însă relativ simplu de înțeles: atunci când  $\Delta G^0$  este foarte negativ, produșii trebuie să preia o cantitate de energie foarte mare (vezi Figura 13 (c), fapt ce se reflectă mai ales prin vibrații neobișnuit de puternice (și care ar duce de fapt la descompunerea produșilor). Întrucât energia preluată este greu de preluat fără ca produșii să regenereze reactanții, acest lucru va duce de fapt la o scădere a vitezei globale a reacției de transfer electronic. Tratarea teoretică Marcus-Hush nu mai este riguros valabilă în regiunea inversă, care implică de obicei efecte termice foarte mari, și deci diferențe foarte mari între reactanți și produși; în plus, este posibil ca în regiunea inversă reacția să nu mai fie adiabatică.

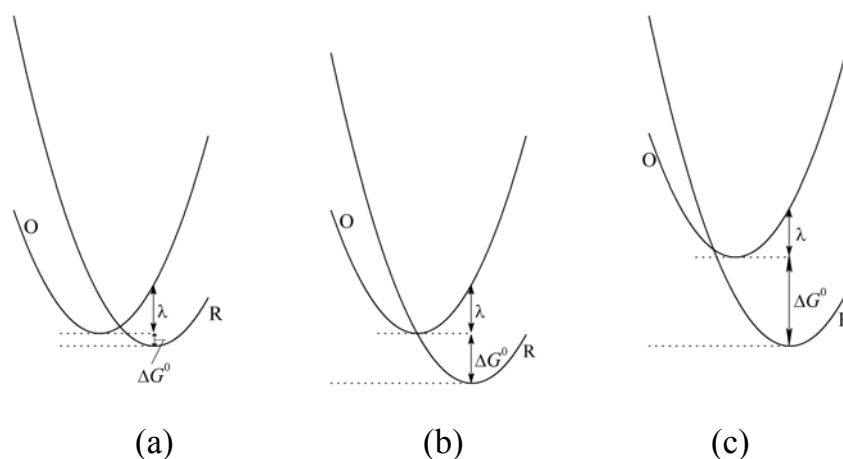


Figura 13. Curbe de energie potențială ce arată schematic, pentru o anumită energie de reorganizare  $\lambda$ , regiunea "normală" (a),  $\lambda < -\Delta G^0$ , punctul "optim" (b),  $\lambda = -\Delta G^0$ , și regiunea "inversă" (c),  $\lambda > -\Delta G^0$ .

Regiunea "inversă" a putut fi evidențiată pentru reacții cu transfer electronic în mediu omogen [67–71, 74 și referințele incluse],

și este unul din motivele apariției fenomenului de chemiluminescență [72, 73].

În realitate, pentru regiunea "inversă", aproximația oscilatorului armonic nu mai este justificată, întrucât apar vibrații importante. În plus, pot apărea și efecte secundare, ca de exemplu efecte cuantice (tunelarea nucleară), sau limitarea difuzivă a vitezei de reacție, complicând interpretarea rezultatelor experimentale. Deși unul din succesele teoriei originale a lui Marcus îl constituie predicția existenței "regiunii inverse" pentru reacții cu transfer de electroni omogene, aceasta este numai calitativ explicată, experimentele arătând că este necesară o tratare mai elaborată, incluzând pentru astfel de reacții de obicei puternic exoterme, și efecte cuantice [74–7576].

Pentru reacții electrochimice pe electrozi metalici, deși teoretic ar putea exista o regiune inversă, experimental este practic imposibil ca aceasta să fie pusă în evidență. Motivul îl constituie aproximația folosită în descrierea teoretică, și anume că electronii transferați din și către metal provin numai din nivelul Fermi. În realitate însă, chiar dacă reacția electrochimică ar putea prezenta o inversie la potențiale foarte negative (pentru reduceri electrochimice), vor exista întotdeauna stări energetice ocupate sub nivelul Fermi al metalului, ce pot transfera electroni fără inversie, având energie mai mică (un raționament similar este valabil și pentru reacțiile de oxidare electrochimică – vezi secțiunea 3.2). "Golul" creat sub nivelul Fermi, neputând rămâne neocupat, este ocupat de un electron din regiunea nivelului Fermi, diferența de energie corespunzătoare acestui proces fiind disipată sub formă de căldură. Așadar, faptul că, spre deosebire de speciile aflate în soluție ce au o distribuție energetică gaussiană, distribuția energetică a electronilor în metal este practic constantă, atât sub cât și deasupra nivelului Fermi, face ca regiunea inversă să fie inexistentă pentru reacțiile electrochimice pe electrozi metalici [77].

Existența unei benzi interzise în semiconductori a condus la ideea că o regiune inversă tip Marcus poate exista pentru reacții electrochimice pe electrozi semiconductori cu bandă interzisă largă, cu condiția ca energia corespunzătoare potențialului standard al cuplului redox să fie mai mare decât energia de reorganizare corespunzătoare nivelelor energetice din banda (de conducție sau de valență) prin care are loc transferul electronic în semiconductor [78, 79]. Deși au existat

tentative de a pune în evidență o astfel de regiune inversă pentru electrozi semiconductori [80, 81 și referințele incluse], iar rezultatele experimentale sugerează că aceasta există, datele sunt controversate și este necesar să fie confirmate.

Este interesant de notat că pentru reacții electrochimice implicând SAM-uri (vezi secțiunile 5.2. și 5.3.) se poate pune în evidență o zonă similară celei "inverse", în care constanta de viteză rămâne practic constantă pe măsură ce potențialul de electrod devine din ce în ce mai depărtat de valoarea de echilibru [160, 162, 182, și Figura 17].

#### **4.5. Influența stratului dublu electric**

Pentru reacții de sferă exterioară, constanta de echilibru de formare a precursorului (sau, respectiv succesoriului) este foarte dificil de determinat experimental, fiind foarte mică, existând numai câteva cazuri pentru care această valoare este măsurabilă. Din acest motiv, corecțiile energetice pentru entalpia liberă de activare (termenii  $w_O$  și  $w_R$ ) vor fi practic identice cu corecțiile pentru efectul stratului dublu electric, și sunt estimați cu ajutorul modelelor stratului dublu electric ce calculează gradientul de potențial electric în vecinătatea electrodului. Influența stratului dublu electric asupra cineticii reacțiilor electrochimice a fost recunoscută de mult, și a fost inițiată (încă din 1933) și dezvoltată de către Frumkin și școala de electrochimie din fosta Uniune Sovietică [82–84], fiind cunoscută sub numele de "efectul Frumkin" sau "corecția Frumkin". În cadrul acestei teorii, bazată pe modelul stratului dublu electric Gouy-Chapman-Stern, se consideră că  $w_O$  și  $w_R$  sunt date exclusiv de energia electrostatică asociată transportului unei specii încărcate electric în câmpul electric din imediata apropiere a electrodului (lucrul de natură electrică apare datorită deplasării sarcinii electrice de la infinit la un punct din planul Helmholtz extern, unde se consideră că are loc transferul electronic).

Efectul Frumkin este strâns legat de structura stratului dublu electric la interfața electrod/electrolit și se datorează în esență faptului că reacția electrochimică are loc la o anumită distanță de electrod, unde potențialul electric poate să fie diferit de cel din volumul soluției (considerat în mod normal ca fiind zero). Ca urmare, influența stratului dublu electric asupra cineticii unei reacții electrochimice se manifestă sub două aspecte:



1) Dacă sarcina reactantului O este diferită de zero, atunci concentrația sa, (presupunând că O nu se adsorbe specific) la planul Helmholtz extern (unde se presupune că are loc transferul electronic) va fi diferită de cea din afara stratului difuz.

2) Diferența de potențial electric ce "acționează" asupra reacției nu va mai fi  $\varphi_M - \varphi_S$ , ci va deveni  $\varphi_M - \varphi_S - \varphi_2$ , unde  $\varphi_M$  este potențialul electric în metal,  $\varphi_S$  este potențialul electric în volumul soluției (considerat de obicei ca fiind egal cu zero) iar  $\varphi_2$  este potențialul electric la planul Helmholtz extern. Aplicând cele două corecții [13-p. 572, 46, 85], rezultă pentru constanta de viteză "reală":

$$k_c^0 = k_{app}^0 \exp\left[\frac{-(\alpha - z)F\varphi_2}{RT}\right] \quad (\text{Ec. 56})$$

unde  $k_c^0$  și  $k_{app}^0$  sunt, respectiv, constanta de viteză corectată și cea aparentă (determinată experimental),  $\alpha$  este coeficientul de transfer de sarcină,  $z$  este sarcina reactantului iar  $\varphi_2$  este potențialul electric la planul Helmholtz extern (pentru mai multe detalii privind stratul dublu electric și corecția Frumkin clasică, vezi [86], p. 197-205). De notat că ecuația (56) este obținută considerând constanta de viteză dată de ecuația Butler-Volmer: am văzut însă că pentru domenii de supratensiune nu foarte mari, formalismele Butler-Volmer și Marcus-Hush conduc la rezultate identice (vezi secțiunea 3.4).

Corecția este deseori dificil de aplicat pentru reacții în soluție, întrucât necesită fie determinări care să permită calcularea lui  $\varphi_2$ , greu de obținut pentru electrozi solizi [87], fie date experimentale care calculează aceste valori. Deasemenea, valoarea sarcinii  $z$  a reactantului poate fi diferită de cea din volumul soluției, datorită atât formării perechilor de ioni cât și prezenței unui câmp electric relativ intens în stratul dublu electric [82, 88]. În plus, teoria Gouy-Chapman-Stern a stratului dublu electric este destul de primitivă și nu descrie foarte exact interfața electrod-electrolit (vezi de ex. [89, 90]. Cu toate aceste deficiențe, corecția Frumkin rămâne încă cea mai uzuală metodă pentru corecția constantelor de viteză deoarece este relativ simplă, nu necesită calcule complicate, fiind totuși suficient de precisă în multe situații [91, 93].

Pentru o reacție de sferă exterioară în soluție, distanța de suprafața electrodului la care are loc transferul electronic nu este

foarte bine definită: deși se presupune că centrul de masă al reactantului se află *exact* în planul Helmholtz extern, de multe ori, din considerente pur geometrice, acest lucru conduce la situații imposibile [92, 113 și Figura 14]. În aceste situații, implicând de obicei reactanți de dimensiuni relativ mari (cum este cazul, de exemplu, pentru complexul  $\text{Ru}(\text{fenantrolină})_3^{2+}$ ), nu este nevoie să se aplice corecția Frumkin, iar constanta de viteză determinată experimental se consideră egală cu cea reală [92, 113]. Alternativ, se poate estima distanța planului de reacție față de electrod, cunoscând raza ionilor din electrolit [93] și astfel se poate corecta efectul stratului dublu electric pentru cazul în care planul de reacție nu coincide cu planul Helmholtz extern. Problema distanței de electrod la care are loc transferul electronic este însă destul de complicată, datorită faptului că aceasta nu este de fapt constantă, existând un *interval* de distanțe în loc de un singur plan la care are loc transferul electronic [15, 94].

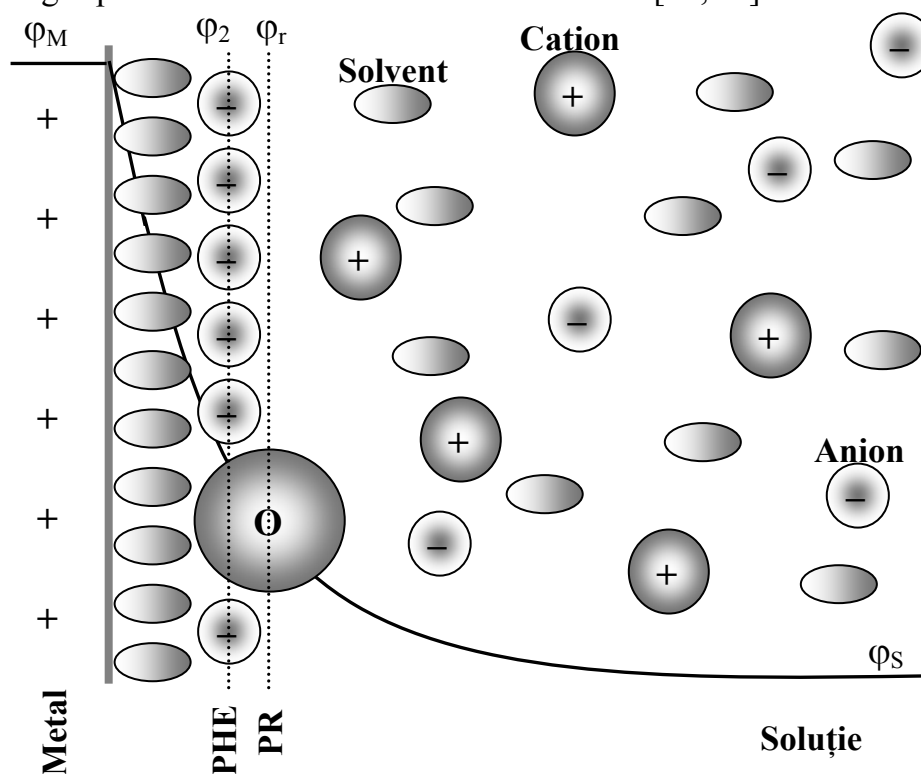


Figura 14. Reprezentare schematică a stratului dublu electric în apropierea electrodului metalic și specia electroactivă (O) pentru care planul de reacție (PR) nu corespunde cu planul Helmholtz extern (PHE). Curba reprezintă schematic variația potențialului electric.

Strâns legată de structura stratului dublu electric, ce depinde atât de proprietățile electrodului metalic cât și de cele ale soluției de electrolit, este influența acestuia asupra solvării ionilor odată cu apropierea de electrod. În tratările teoretice simple, ce consideră solventul ca un dielectric continuu, se consideră de obicei că reactantul (ion sau moleculă neutră) este solvatat în același mod indiferent de poziția sa în spațiu. În imediata apropiere a electrodului, în apropierea planului Helmholtz extern, unde există încă un câmp electric relativ puternic, structura și proprietățile solventului pot fi însă foarte diferite de cele din volumul soluției. Ca atare, gradul de solvatare a ionilor odată cu pătrunderea și deplasarea prin stratul difuz se poate schimba față de acela din volumul soluției. Deși acest efect este dificil de testat experimental, există studii care sugerează că acesta este deosebit de important în cazul reacțiilor electrochimice ale unor complecși și aquo-complecși metalici, cum ar fi  $V(H_2O)_6^{3+}$ ,  $Eu(H_2O)_n^{3+}$ ,  $Cr(H_2O)_6^{3+}$ ,  $Fe(H_2O)_6^{2+}$ , în soluții apoase [95–97]. Pentru astfel de cupluri redox, predicțiile teoretice sunt în total dezacord cu experimentele. Astfel, constantele ce viteză pentru reducerea  $V(H_2O)_6^{3+}$ ,  $Eu(H_2O)_n^{3+}$  și  $Cr(H_2O)_6^{3+}$  pe electrod de mercur au valori mai mici cu până la 3 ordine de mărime pe electrod de galiu [96], diferențele fiind atribuite unei modificări puternice a mediului de reacție (respectiv apei) în zona interfacială.

Putem așadar concluziona că influența stratului dublu electric asupra cineticii reacției electrochimice este complexă, iar corecția Frumkin aplicată în mod obișnuit reprezintă numai un aspect al acestei influențe.

#### **4.6. Influența electrodului metalic**

Atât formalismul Marcus-Hush (vezi secțiunea 3.1) cât și formalismul Marcus-Gerischer (vezi secțiunea 3.2) prezic că, pentru reacții adiabatică și care nu decurg prin intermediari adsorbiți (reacții de sferă exterioară), cinetica reacției electrochimice **nu depinde de natura electrodului metalic**. Acest fapt poate părea surprinzător la prima vedere, însă reamintim că o reacție adiabatică implică interacțiuni relativ slabe între specia redox și electrod, iar faptul că transferul electronic are loc fără adsorbție specifică face ca natura electrodului metalic să nu fie importantă, electrodul jucând doar rolul unui "rezervor" de electroni. Acest lucru nu mai este valabil în cazul

în care electrodul este semiconductor [27, 98], și nici în situația în care reacția se adsorb puternic, caz în care natura electrodului metalic este foarte importantă (vezi cazul degajării hidrogenului pe diverși electrozi).

Parsons [99] demonstrează independența cineticii unei reacții de sferă exterioară de natura electrodului folosind considerente termodinamice. Să considerăm o reacție de electrod  $O^z + e^- \rightarrow R^{z-1}$ , unde  $z$  este sarcina speciei oxidate  $O$ . Reacția decurge prin intermediul unui "complex activat",  $A^\#$ , ce interacționează slab cu electrodul metalic și a cărei sarcină este  $(z - q)$ , cu  $0 < q < 1$ . Dacă neglijăm influența stratului dublu electric, specia ce reacționează la electrod se află sub influența aceluiași potențial electric ca în volumul soluției. În această situație, entalpia liberă de activare a procesului de mai sus poate fi scrisă ca:

$$\Delta G^\# = \bar{\mu}_\#^0 - \bar{\mu}_O^0 - q\bar{\mu}_e^0 \quad (\text{Ec. 57})$$

unde  $\bar{\mu}_i^0$  simbolizează potențialele electrochimice standard ale speciei  $i$ , iar indicii "#", "O" și "e" se referă la complexul activat, specia oxidată și respectiv electronii din electrodul metalic. Potențialele electrochimice standard pot fi scrise în continuare ca:

$$\bar{\mu}_i^0 = \mu_i^0 + z_i e \Phi^\alpha \quad (\text{Ec. 58})$$

unde  $\mu_i^0$  este potențialul chimic standard pentru specia  $i$  iar  $\Phi^\alpha$  este potențialul electric în faza ( $\alpha$ ) în care se află specia  $i$ . Înlocuind (58) în (57) obținem:

$$\Delta G^\# = \mu_\#^0 - \mu_O^0 - q\mu_e^0 + qe(\Phi^M - \Phi^S) \quad (\text{Ec. 59})$$

unde  $\Phi^M$  este potențialul electric în faza metalică, iar  $\Phi^S$  este potențialul electric în soluție. În condiții standard și la echilibru putem însă scrie:

$$\bar{\mu}_O^0 + \bar{\mu}_e^0 = \bar{\mu}_R^0 \quad (\text{Ec. 60})$$

de unde, folosind (58), rezultă:

$$(\Phi^M - \Phi^S)_{\text{rev}} = \frac{(\mu_O^0 + \mu_e^0 + \mu_R^0)}{e} \quad (\text{Ec. 61})$$

unde indicele "rev" semnifică valoarea la echilibru (potențialul standard). Dacă introducem (61) în (59), atunci obținem pentru entalpia liberă de activare:

$$\Delta G^\# = \mu_\#^0 - (1-q)\mu_O^0 - q\mu_R^0 \quad (\text{Ec. 62})$$

expresie care, într-o primă aproximație, nu depinde de natura electrodului metalic. Potențialul chimic al complexului activat,  $\mu_\#^0$ , poate depinde în general de natura electrodului, însă ținând cont de faptul că am presupus că interacțiunile dintre acesta și electrodul metalic sunt slabe, atunci potențialul chimic al complexului activat este de așteptat să nu depindă în mod semnificativ de natura electrodului metalic; pentru mai multe detalii, vezi [21, 48].

Tabelul 4. Variația constantei de viteză cu natura electrodului metalic pentru unele cupluri redox.

Sistem redox	Soluție	Electrod	$k^0$ (cm/s)	Ref.
1,4-benzochinonă <sup>0/-</sup>	0,3M TEAB în AcN, 23 <sup>0</sup> C	Pt	0,63 ± 0,06	[51]
		Au	0,66 ± 0,02	
		grafit	0,45 ± 0,01	
1,4-naftochinonă <sup>0/-</sup>	0,3M TEAB în AcN, 23 <sup>0</sup> C	Pt	0,83 ± 0,06	[51]
		Au	0,71 ± 0,04	
		grafit	0,51 ± 0,09	
9,10-antrachinonă <sup>0/-</sup>	0,3M TEAB în AcN, 23 <sup>0</sup> C	Pt	0,92 ± 0,17	[51]
		Au	0,83 ± 0,03	
		grafit	0,56 ± 0,06	
		Pt	116	
		Pd	97	
		Au	98	
		Cu	113	
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+/3+</sup>	1M KF în H <sub>2</sub> O, 20 <sup>0</sup> C	Ag	120	[55]
		Hg	50-79	
		Pt/Tl <sub>ad</sub>	124	
		Pt/Pb <sub>ad</sub>	105	
		Au/Tl <sub>ad</sub>	93 †	
Ru(fen) <sub>3</sub> <sup>2+/3+</sup>	0,05-0,4M TBAP în ACN sau PC, 20 <sup>0</sup> C	Pt	0,21 (PC)	[113]
		Au	0,195 (PC)	
		Pt	1,35 (AcN)	
		Au	1,59 (AcN)	
Co(fen) <sub>3</sub> <sup>2+/3+</sup>	0,1M KF în H <sub>2</sub> O,	Pt(111)	0,092 ± 4 × 10 <sup>-3</sup>	[101]
		Pt(100)	0,077 ± 2 × 10 <sup>-3</sup>	
		Pt(110)	0,082 ± 1 × 10 <sup>-3</sup>	

AcN = acetonitril; PC = propilencarbonat; TEAB = bromură de tetraetilamoniu; TBAP = perchlorat de tetrabutilamoniu; fen = fenantrolină.

† Curenți de schimb,  $j_0$ , în A/cm<sup>2</sup>.

Problema determinării cu precizie suficientă a parametrilor cinetici pentru reacții electrochimice rapide și a erorilor ce apar după corecțiile pentru efectul stratului dublu electric a făcut ca și în acest caz să nu existe multe studii care să confirme independența cineticii reacțiilor adiabatice și de sferă exterioară de natura electrodului metalic; câteva din rezultatele unor studii care însă confirmă acest lucru sunt prezentate în Tabelul 4. Așa cum se observă din datele prezentate în Tabelul 4, natura electrodului metalic nu influențează cinetica de electrod pentru reacțiile adiabatice, în limita erorilor experimentale și a corecțiilor aduse.

Natura electrodului metalic poate afecta însă indirect reacțiile electrochimice, prin modificarea stratului dublu electric și implicit a termenilor de corecție de lucru datorită deplasării sarcinilor prin stratul dublu electric (vezi secțiunea 4.5). De notat că în cazul în care reacția electrochimică nu este adiabatică, atunci viteza ei va *depinde* de natura electrodului metalic, așa cum este cazul reacțiilor electrochimice implicând SAM-uri (vezi secțiunea 5.3.3).

#### **4.7. Influența solventului**

Influența solventului asupra cineticii reacției electrochimice se manifestă în mai multe direcții [15], cele mai importante fiind:

1. Modificarea barierei energetice  $\Delta G^\ddagger$  datorită interacțiilor reactant-solvent prin intermediul energiei de reorganizare. Această influență este redată, cel puțin din punct de vedere calitativ, de ecuațiile (53). Aceste ecuații sunt însă numai aproximative și de multe ori nu reflectă corect realitatea fizică (vezi și Tabelul 2). Toate aceste relații se bazează pe aproximația unui solvent continuu și lipsit de structură, precum și a unor specii participante la reacție de formă sferică. Ambele aproximații sunt, evident, departe de realitatea fizică, însă "avantajul" este că duc la relații relativ simple, relații ce pot fi utilizate cel puțin pentru estimarea semi-cantitativă a parametrilor cinetici.
2. Corecțiile de lucru datorate transportului ionilor prin stratul dublu electric. Acest efect este strâns legat de stratul dublu electric și este discutat mai detaliat în secțiunea 3.8.
3. Modificarea factorului de frecvență nucleară. Factorul de frecvență nucleară,  $\nu$ , (ecuația 15) depinde nu numai de vibrațiile legăturilor, dar și de relaxarea solventului, includerea acestui efect în teoria reacțiilor cu transfer de electroni fiind inițiată de Zusman [102, 103]; pentru

reacțiile adiabatice în care contribuția internă la energia de reorganizare este neglijabilă, se arată [15, 46, 104–106, 107] că există o dependență aproximativ liniară,  $\nu \sim 1/\tau_L$ , unde  $\tau_L$  este **timpul de relaxare longitudinală** a solventului. Fawcett [52, 108] propune o dependență mai complicată, în care  $\nu \sim (1/\tau_L)^\theta$ , unde  $0 < \theta < 1$  (deseori  $\theta \approx 1$  [52]) este un parametru empiric. Acest efect, caracteristic tuturor reacțiilor chimice în soluție [109], mai poartă numele de "efectul de viscozitate a solventului" [106, 110, 111], întrucât timpul de relaxare longitudinală este corelat cu viscozitatea mediului de reacție:

$$\tau_L = \left( \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s} \right) \tau_D; \quad \tau_D = \frac{4\pi\alpha^3}{kT} \eta \quad (\text{Ec. 63})$$

unde  $\tau_D$  este timpul de relaxare Debye al solventului,  $\epsilon_s$  este constanta dielectrică statică (la frecvență zero),  $\epsilon_\infty$  este constanta dielectrică la frecvență infinită,  $\alpha$  este raza (medie) a moleculei de solvent iar  $\eta$  este viscozitatea solventului. De notat că  $\epsilon_\infty \neq \epsilon_{op}$ ; pentru solvenți polari  $\epsilon_\infty \sim (2-5) \times \epsilon_{op}$  [15].

Tabelul 5. Timpi de relaxare longitudinală,  $\tau_L$  pentru diverși solvenți. Date compilate din ref. [107, 108]; valorile din paranteze sunt estimate.

Solvent	$\tau_L$ (ps)
Apă	(~1)
Apă grea	0,53
Acetonă	0,3
Acetonitril	0,2
Benzonitril	5,8
Cloroform	2,4
Diclorețan	1,6
Diclorometan	0,9
Dimetilacetamidă	1,5
Dimetilformamidă	1,1
Dimetilsulfoxid	2,1
Etanol	(~30)
Hexametilfosforamidă	8,8
Metanol	(~7,4)
Nitrobenzen	5,3
Nitrometan	0,2
N-metil pirolidonă	2,5
Propionitril	0,4
Piridină	1,3
Tetrahidrofuran	1,7

Pentru lichide polare, având un moment de dipol relativ mare, timpul de relaxare Debye este legat de frecvența de reorientare a dipolilor solventului, în teoria originală a lui Debye acest proces fiind responsabil pentru variația constantei dielectrice a unui lichid cu frecvența câmpului electric [112]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau_D} \quad (\text{Ec. 64})$$

în care  $\omega = 2\pi\nu$ ,  $\nu$  fiind frecvența câmpului electric extern.

Acest efect a fost pus în evidență experimental [106, 110, 111, 113] însă întrucât prelucrarea datelor experimentale necesită de obicei calcularea contribuției externe la energia de reorganizare (pentru a elimina influența solventului la energia de reorganizare) folosind relații aproximative (ecuațiile 53), sunt necesare studii mai precise pentru analiza cantitativă a acestui efect.

#### **4.8. Reacții prin "punte de ligand" – exemplu de electrocataliză**

Există multe situații în care reacțiile electrochimice decurg printr-un mecanism numit "punte de ligand" (Figura 15). În acest mecanism, relativ des întâlnit pentru reacțiile de reducere/oxidare a complexilor metalici labili (cum ar fi de pildă aquocomplecșii), sfera de coordinare a complexului metalic se modifică în decursul reacției datorită interacțiunii cu un ion complexant adsorbit la suprafața electrodului.

În aceste situații, reacția devine practic de sferă interioară, și apar complicații în interpretarea rezultatelor, întrucât formalismul Marcus-Hush, în forma prezentată anterior, nu este valabil în această situație. La sfârșitul anilor '60, o serie de studii [114, 115] au măsurat constanta de viteză pentru reacția  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (reacție de sferă exterioară), și s-a crezut, datorită dependenței sale puternice de natura electrodului, că formalismul Marcus-Hush este incorect.

În realitate însă reacția  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  reprezintă de fapt reacția unui aquocomplex,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , care este catalizată de ioni clorură chiar în cantități foarte mici. Ionii clorură (sau halogenură în general, însă ionii clorură sunt impurități foarte comune în soluții apoase) se adsorb specific la suprafața electrodului (Pt, Au, dar și pe alte materiale) și înlocuiesc în sfera de coordinare a aquocomplexului  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  una din moleculele de apă (vezi Figura 15), făcând ca



reacția să se desfășoare ca o reacție de sferă interioară,  $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+/\text{Fe}[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ . Acest mecanism se desfășoară în paralel cu reacția de sferă exterioară,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , dar datorită faptului că viteza reacției prin punte de ligand este mult mai mare, practic mecanismul de sferă exterioară are o contribuție neglijabilă.

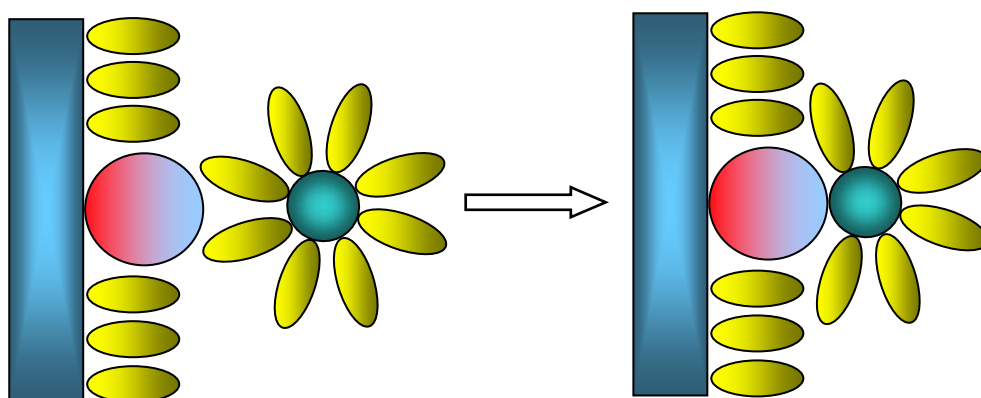


Figura 15. Reprezentare schematică a unei reacții de electrod care decurge prin punte de ligand. Cercul mare reprezintă un ion adsorbit specific la suprafața electrodului. Reactantul (un ion complex) se apropie de electrod și ionul adsorbit intră în sfera de coordinare a reactantului: ca urmare, reacția de electrod devine de sferă interioară. Un exemplu îl constituie reacția  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  care este catalizată de urme de ioni  $\text{Cl}^-$ , ioni ce se adsorb specific pe electrozi metalici.

Mai târziu [116, 117] s-a arătat că este necesară purificarea scrupuloasă a mediului de reacție pentru îndepărtarea ionilor de halogen ( $C_{\text{Cl}^-} < 10^{-8} \text{ M}$  !) și eliminarea influenței mecanismului "punte de ligand", stabilindu-se astfel că în aceste condiții reacția  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  este de sferă exterioară și mult mai lentă decât se credea inițial, reacția fiind probabil neadiabatică [117 – 119, vezi și Tabelul 6].

Tabelul 6. Parametri cinetici pentru cuplul  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  pe electrod de Au(110) în soluție 0.1M  $\text{HClO}_4$  (constanta  $k_{\text{app}}$  necorectată) – din referința [118].

$10^7 \times c$ (NaCl) (M)	$10^3 \times k_{\text{app}}$ (cm/s)	$\alpha_c$
7,2	2,8	0,20
3,6	1,2	0,21
1,8	0,3	0,20
fără $\text{Cl}^-$	0,0011	0,59

Un alt exemplu de reacție electrochimică pentru care

mecanismul prin punte de ligand joacă un rol deosebit îl reprezintă reacțiile redox ale complecșilor de crom(II)/crom(III) în soluție apoasă [95]: în cazul  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$  adăugarea de cantități mici de ioni clorură duce la creșterea constantei aparente de viteză cu 3 ordine de mărime [120].

#### **4.9. Reacții de sferă exterioară sau interioară?**

Determinarea tipului unei reacții electrochimice, respectiv de sferă exterioară sau interioară nu este întotdeauna evidentă și de multe ori pot apare confuzii din cauza prezenței unor impurități (vezi cazul  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+/3+}$  din secțiunea precedentă). Din acest motiv este util să analizăm anumite criterii după care se pot deosebi reacțiile de sferă exterioară de cele de sferă interioară, chiar dacă aceste criterii sunt numai orientative. Aceste criterii sunt, evident, utile numai în situațiile în care există dubii: dacă de pildă se știe că specia redox studiată se adsoarbe puternic la suprafața unui electrod, atunci înseamnă că reacția electrochimică este de sferă interioară. Câteva din cele mai importante criterii sunt enumerate mai jos [121–125]:

1. *Influența electrodului*: am văzut că pentru o reacție de sferă exterioară constanta de viteză (corectată pentru efectele stratului dublu electric) nu depinde de natura electrodului metalic. În general, acesta este un criteriu relativ simplu, însă nu întotdeauna eficient. Pentru reacțiile de sferă interioară cinetica va depinde puternic de natura electrodului metalic, însă dacă reacția este neadiabatică, atunci chiar și pentru reacțiile de sferă exterioară poate apare o influență datorată naturii electrodului metalic, chiar dacă nu chiar atât de pronunțată. În plus, pentru a putea judeca corect influența electrodului metalic, constantele de viteză trebuie corectate pentru efectul stratului dublu electric, ceea ce nu este întotdeauna posibil.

2. *Entropia de activare*: pentru reacțiile electrochimice de sferă exterioară, la fel ca și pentru reacțiile omogene [126], entropiile de activare sunt mai negative decât cele pentru reacții de sferă interioară.

3. *Comparația între viteza procesului eterogen (electrochimic) și cea pentru procesul omogen* este un nou criteriu relativ simplu, dar care nu este foarte eficient din cauza faptului că de multe ori nu există date experimentale care să poată fi folosite în acest scop. În plus, relația (42) are o valabilitate destul de limitată.

4. *Dependența cineticii de natura electrolitului*: dacă în electrolitul

suport se adaugă o specie inertă ce se adsorbe puternic pe electrodul de lucru, atunci din dependența cineticii de concentrația acestei specii se pot obține informații privind mecanismul reacției electrochimice. Reacțiile de sferă interioară, pentru care va exista o competiție între speciile ce se adsorb, vor avea o cinetică puternic influențată, în timp ce reacțiile de sferă exterioară vor fi influențate numai indirect, prin modificarea (de obicei de mică importanță) stratului dublu electric. Metoda este relativ simplă și în același timp eficientă, mai ales pentru complecși metalici.

5. *Metode fizice de studiu al suprafeței electrodului*: aceste metode (cum ar fi SERS – *Surface Enhanced Raman Scattering* [127], 128) pot detecta eventuala adsorbție a speciei redox, și sunt deosebit de eficiente, însă implică experimente și interpretări relativ complicate.

## 5. Reacții electrochimice în monostraturi adsorbite

### 5.1. Monostraturi adsorbite – generalități

Un strat SAM (*Self-Assembled Monolayer*) este un monostrat adsorbit pe o anumită suprafață, în care moleculele ce formează acest strat au un grad înalt de orientare, fiind dispuse *ordonat*. Pentru a obține un SAM de calitate bună este necesar ca moleculele respective să interacționeze puternic cu substratul dorit (adsorbție puternică), și, în plus, să existe o interacțiune *laterală*, între molecule, suficient de puternică [129].

La ora actuală se aplică pe scară largă două metode pentru formarea unui monostrat ordonat: prima metodă numită Langmuir-Blodgett [130] implică depunerea unor molecule amfifilice la interfața aer/apă, după care moleculele sunt comprimate lateral și transferate pe un substrat (nu neapărat metalic), fie prin imersarea substratului prin interfață, fie prin apropierea treptată până când acesta atinge interfața [129, 131]. În cea de-a doua metodă, așa-numita "auto asamblare" (*self-assembly*), monostratul se formează spontan prin simpla imersare a substratului într-o soluție sau într-un gaz ce conține substanța ce se adsoarbe; straturile obținute se numesc "straturi autoasamblate", sau SAM-uri. Deasemenea, este posibilă formarea unui SAM prin aplicarea unei tensiuni între doi electrozi, din care unul alcătuit din substratul dorit (de obicei aur), electrozii fiind imersați într-o soluție ce conține un precursor al substanței ce constituie SAM-ul (de ex. pentru un SAM tip tioalchil, precursorul poate fi un tiolat sau un tiosulfat alchilic coprespunzător), această procedură având câteva avantaje importante [132]. Întrucât procedeele de tip auto-asamblare sunt simple și nu necesită aparatură complicată, aceste tipuri de straturi au devenit în scurt timp foarte populare și s-au dezvoltat foarte mult [133, 134].

Studiul reacțiilor electrochimice în monostraturi are câteva avantaje foarte importante. Pe lângă importanța lor practică ca electrozi modificați, cu variate aplicații ca senzori pentru o gamă largă de analiți, aceste tipuri de electrozi sunt foarte utili pentru studiul cineticii electrochimice, având mai multe avantaje:

- (a) nu există de obicei complicații datorate unor mecanisme paralele care să implice rute de sferă interioară;
- (b) transferul de masă este practic eliminat – acest avantaj

important implică posibilitatea studierii reacției de electrod pe un domeniu de potențial foarte larg, fără complicații ce pot surveni din cauza gradientilor de concentrație în soluție.

(c) se poate studia ușor modificarea vitezei de reacție în funcție de distanța de la gruparea redox la electrod; moleculele ce formează SAM-ul pot avea, teoretic, între gruparea ce se atașează pe electrod și cea redox activă orice lungime și orice structură. Structura și grosimea acestor straturi pot fi determinate relativ ușor și cu precizie suficientă (uneori chiar foarte bună), astfel încât se poate determina mult mai precis la ce distanță de electrod se află gruparea redox. În practică, evident, unele substanțe se pot sintetiza mai ușor iar altele mai greu. Pot apare și probleme de altă natură, chiar atunci când substanțele sunt ușor accesibile prin sinteză. De pildă, tiolii cu lanț alcanic scurt ( $n < \sim 5$ ) duc la formarea unor straturi imperfecte, cu defecte și "pori", fapt ce conduce la răspunsuri electrochimice deformate și greu de interpretat.

(d) reacții foarte rapide pot fi controlate (încetinite) prin ajustarea acestei distanțe, și astfel pot fi studiate mai ușor. Nemaifiind atât de rapide, metodele de determinare a constantelor de viteză sunt mai simple, iar erorile asociate acestor măsurători, mai mici.

(e) corecția de strat dublu electric este mai simplă de aplicat și mai puțin susceptibilă de erori, SAM-ul putând fi considerat ca un simplu strat dielectric, fără sarcini mobile, pentru care capacitatea poate fi calculată relativ ușor, căderea de tensiune fiind *liniară* în interiorul SAM-ului [135, 136]. Diferența de potențial electric între capetele lanțului poate fi calculată și din măsurători experimentale ale potențialelor de suprafață pentru SAM-uri cu dimensiuni variabile ale lanțului; de exemplu pentru alcan-tioli, valorile obținute sunt între 9 mV și 14 mV per unitate metilenică [137].

Toți acești factori enumerați mai sus sunt surse importante de erori pentru reacțiile electrochimice în soluție, mai ales cele determinate în soluții cu tărie ionică relativ mică; pentru un SAM însă lucrurile se simplifică considerabil.

Principalul dezavantaj al SAM-urilor îl constituie faptul că uneori este dificil de obținut straturi fără defecte [138, 139], mai ales când lanțul este scurt și SAM-urile au tendința să devină dezordonate [148]. Deasemenea, chiar când straturile obținute sunt de foarte bună

calitate, aplicarea îndelungată a unei diferențe de potențial sau baleierea continuă a potențialului pot conduce la degradarea SAM-urilor [140]. Un alt posibil dezavantaj al SAM-urilor este că acestea suferă transformări de fază, mai ales la temperaturi relativ ridicate (peste  $\sim 50^{\circ}\text{C}$ ) [141–143], acest lucru limitând domeniul de temperatură pentru care se pot obține date cinetice precise.

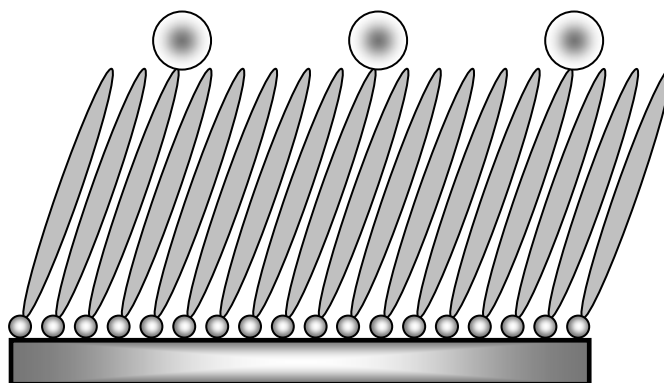


Figura 16. Schema unui SAM ce conține lanțuri cu grupări redox (cercurile mari) "diluate" printre lanțuri simple.

SAM-urile cu grupări electroactive sunt rareori studiate în straturi pure; de cele mai multe ori acestea sunt "diluate" prin codepunere împreună cu substanțe având structură similară, dar fără grupa electroactivă, pentru a minimiza interacțiunile laterale între grupele electroactive. Aceste interacțiuni conduc deseori la distorsiuni importante datorită interacțiunilor coulombice puternice și formării perechilor de ioni [184].

### 5.2. Reacții neadiabatice prin "punte" – teoria "Marcus-DOS"

Datorită faptului că într-un SAM distanța între electrod și gruparea redox este de obicei mare, reacțiile de acest tip sunt **neadiabatice** și sunt tratate teoretic ca un proces de transfer electronic între un donor și un acceptor de electroni (în care, pentru o reacție electrochimică, una din aceste specii este un electrod), aflate la distanță fixă și conectate între ele printr-o "punte" inertă, procesul fiind numit "transfer electronic prin punte" ("*bridge assisted electron transfer*"). Teoria reacțiilor neadiabatice necesită detalierea interacțiunii donor-acceptor (sau electrod-reactant pentru o reacție electrochimică), prin introducerea unui termen ce descrie

suprapunerea orbitalilor și schimbul electronic între donator și acceptor. Deși reacțiile electrochimice neadiabatice au fost tratate teoretic, mai mult sau mai puțin detaliat, odată cu cele adiabatică [5, 6, 22], interesul în această direcție a crescut brusc după descoperirea faptului că alcantoliile se adsorb spontan pe substraturi de aur (și alte metale), formând straturi foarte ordonate și de foarte bună calitate [144–148]. În același timp, dezvoltarea puternică a microscopiei electronice (și a metodelor derivate din aceasta, cum ar fi microscopia de forță atomică – AFM) [149–152], a metodelor spectroscopice [153, 154] și a electronicii moleculare [155, 156] a condus la necesitatea unor teorii mai detaliate, astfel încât teoria transferului electronic prin punte, SAM-uri în particular, a fost dezvoltată, completată și verificată experimental mai ales în ultimii ani [157–168].

Teoria reacțiilor neadiabatice prin "punte" se bazează pe formalismul Marcus-Gerischer, în care constanta de viteză are forma:

$$k_{\text{red,ox}} = A \int_{-\infty}^{+\infty} W(\varepsilon) \times FD(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{Ec. 65})$$

unde indicele "red" se referă la reacția directă (considerată a fi reducere), iar "ox" la reacția inversă.  $A$  este o constantă (vezi secțiunea 3.2), iar  $W$  și  $FD$  reprezintă densitățile de probabilitate în sistemul redox și respectiv în electrodul metalic, integrarea efectuându-se pe tot domeniul de energii, între  $-\infty$  și  $+\infty$ , considerând stările energetice ca un continuum. De remarcat că pentru reacții implicând SAM-uri, viteza de reacție se calculează în funcție de concentrația de *suprafață*,  $\Gamma$ , a speciei redox, concentrație exprimată în moli/cm<sup>2</sup>, astfel încât, deoarece viteza de reacție este exprimată în moli/(cm<sup>2</sup>×s), constanta de viteză are dimensiuni de s<sup>-1</sup>.

Primul studiu care a demonstrat succesul teoriei Marcus pentru descrierea transferului electronic în sisteme SAM a fost publicat în 1991 [157], și la scurt timp după aceea o serie de studii complementare au confirmat acest lucru și au completat datele experimentale [158, 160–162]<sup>10</sup>. Pe baza teoriei Marcus, Chidsey

---

<sup>10</sup> Ca urmare a unor studii apărute la sfârșitul anilor '80 și începutul anilor '90, printre care și lucrarea lui Chidsey citată mai sus, Marcus va primi premiul Nobel pentru chimie în 1992, după aproape 35 de ani de la apariția primei sale lucrări

[157] detaliază expresia constantei de viteză scrisă mai sus în forma (vezi și secțiunea 3.2):

$$k_{\text{red}} = \mu \rho kT \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-\frac{kT}{4\lambda} \left(\varepsilon - \frac{\lambda + \eta}{kT}\right)^2\right]}{1 + \exp(\varepsilon)} d\varepsilon \quad (\text{Ec. 66})$$

numărătorul de sub integrală fiind expresia în aproximația clasică a lui  $W$  (vezi secțiunea 3.2), iar numitorul reprezentând termenul corespunzător distribuției Fermi-Dirac ( $FD$ ) pentru electrodul metalic,  $\lambda$  și  $\eta$  fiind energia de reorganizare (exprimată în eV) și respectiv supratensiunea, ( $E - E^{0'}$ ). Simbolul  $\mu$  reprezintă factorul de schimb electronic (vezi ec. 42'), ce descrie interacțiunea între electrodul metalic și specia redox, iar  $\rho$  este densitatea de stări a electrodului metalic. Am arătat în secțiunea 3.2 că atât  $\mu$  cât și  $\rho$  depind de fapt de energie, astfel încât ar trebui să intervină sub integrală, însă dependența acestora de energie fiind relativ slabă, aceasta poate fi neglijată cu o bună aproximație [167, 169].

În mod absolut similar se poate scrie constanta de viteză și pentru reacția de oxidare:

$$k_{\text{ox}} = \mu \rho kT \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-\frac{kT}{4\lambda} \left(\varepsilon - \frac{\lambda - \eta}{kT}\right)^2\right]}{1 + \exp(\varepsilon)} d\varepsilon \quad (\text{Ec. 67})$$

Factorul de schimb electronic,  $\mu$ , este oarecum similar unei probabilități de tunelare, și ca atare depinde exponențial de distanța între metal și cuplul redox (sau, cu alte cuvinte, de lungimea "punții") [158, 160]:

$$\mu = \mu_0 \times \exp(-\beta d) \quad (\text{Ec. 68})$$

unde  $\mu_0$  este factorul de schimb electronic la separare zero, iar constanta  $\beta$  depinde de "mediul" de tunelare, respectiv structura "punții".

Când,  $E = E^{0'}$ , atunci din oricare din ecuațiile (66) sau (67) se

despre reacțiile cu transfer de electroni!



poate calcula constanta de schimb,  $k^0$ :

$$k^0 = \mu\rho kT \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-\frac{kT}{4\lambda}\left(\varepsilon - \frac{\lambda}{kT}\right)^2\right]}{1 + \exp(\varepsilon)} d\varepsilon \quad (\text{Ec. 69})$$

Expresia constantei de viteză din ecuațiile de mai sus reprezintă în fapt o integrală a constantelor de viteză pentru toate reacțiile "locale", implicând toate nivelele energetice ale electrodului și nu doar nivelul Fermi ca în formalismul Marcus-Hush (vezi secțiunea 3.2). Aceste ecuații conțin o integrală ce nu se poate rezolva analitic, însă se poate arăta [170] că pentru majoritatea cazurilor de interes practic, în locul ecuațiilor (66) și (67) se pot utiliza expresiile constantelor de viteză obținute în cadrul formalismul Marcus-Hush, cu energia de activare dată de ecuația (14), în care se introduce însă un factor de corecție:

$$\Delta G^\# = \frac{1,07\lambda}{4} \left(1 + \frac{F(E - E^0)}{1,07\lambda}\right)^2 \quad (\text{Ec. 70})$$

Teoria mai riguroasă a reacțiilor neadiabatice prin "punte" implică o tratare cuantică, cel puțin parțială, a sistemului considerat. Constanta de viteză pentru transferul electronic neadiabatic este dedusă dintr-un formalism cuantic, folosind teoria perturbațiilor și "regula de aur" a lui Fermi [171-pp. 158-187, 172-pp. 259-273]; astfel constanta de viteză va fi [22, 163, 166, 167]:

$$k_{\text{red,ox}} = \frac{2\pi}{\hbar} FC |H_{DA}|^2 \quad (\text{Ec. 71})$$

unde  $FC$  este factorul Franck-Condon, ce descrie trecerea sistemului peste bariera energetică, iar  $|H_{DA}|^2$  reprezintă factorul de interacțiune electronică între donorul și acceptorul de electroni (electrod și specia redox). Pentru a simplifica tratarea teoretică, pentru factorul Franck-Condon se alege de obicei o expresie clasică, numai termenul de cuplare electronică având o expresie cuantică. În această aproximație (numită uneori și "semiclassică") factorul Franck-Condon este dat de teoria clasică a lui Marcus, aproximație justificată pentru temperaturi

relativ ridicate, la care efectele cuantice sunt reduse:

$$FC = \frac{\exp\left[-\frac{(\lambda - e\eta + \varepsilon)^2}{4\lambda kT}\right]}{\sqrt{4\lambda kT}} \quad (\text{Ec. 72})$$

Constanta de viteză de reacție devine [163, 166, 167]:

$$k_{\text{red,ox}} = \frac{2\pi}{\hbar} \int \frac{\exp[-(\lambda - e\eta + \varepsilon)^2 / 4\lambda kT]}{\sqrt{4\lambda kT}} |V(\varepsilon)|^2 FD(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{Ec. 73})$$

unde  $FD(\varepsilon)$  este distribuția Fermi-Dirac (relativ la potențialul chimic al electrodului, care la echilibru trebuie să fie egal cu potențialul chimic al speciei redox) iar  $|V(\varepsilon)|$  reprezintă integrala caracteristică schimbului electronic, care depinde de energie. Integrarea în ecuația (73) se efectuează pentru *toate* nivelele energetice, limitele fiind de obicei  $\pm\infty$ , însă, așa cum am văzut anterior, de cele mai multe ori numai anumite nivele energetice participă semnificativ la transferul electronic.

Termenul de interacțiune electronică,  $|V(\varepsilon)|$ , depinde, în primă aproximație, exponențial de distanța de separare între donor și acceptor, precum și de densitatea de stări a electrodului. Au fost propuse metode de calcul pentru acesta [163, 166, 173], ce dau rezultate în acord destul de bun cu datele experimentale [164, 166], dar care însă sunt dificil de aplicat și necesită calcule laborioase. Gosavi *et al.* arată însă [167] că în majoritatea situațiilor dependența de energie a termenului de interacțiune electronică poate fi neglijată pentru electrozi metalici, la care densitatea de stări este foarte mare.

O altă corecție adusă teoriei constă în posibilitatea ca electronul să tuneleze de la donor către acceptor nu prin intermediul "punții", prin orbitale moleculare intermediare, ci direct, prin "spațiu" [185, 187]. Tunelarea electronului prin "spațiu" (în fapt, prin mediul de reacție) este de așteptat să depindă de natura solventului [185, 187], însă influența acestui efect este dificil de pus în evidență experimental și este în general neglijabilă [174]. Un alt posibil efect, deasemenea cu influență redusă, îl constituie schimbul (tunelarea) electronilor datorită interacțiunilor *între* lanțurile SAM-ului, permițând deci trecerea unui electron de la un lanț la altul [174]. În concluzie, putem spune că, în

ciuda aproximațiilor sale, teoria simplificată este suficient de precisă pentru a descrie transferul electronic prin "punte" în situațiile întâlnite în mod curent în electrochimie.

### 5.3. Experimente cu reacții electrochimice în SAM-uri

Ecuțiile (66) și (67) (cunoscute și sub numele de "Marcus-DOS", DOS = *Density of States*) au fost testate experimental în numeroase studii, obținându-se un acord foarte bun între predicțiile teoretice și rezultatele experimentale.

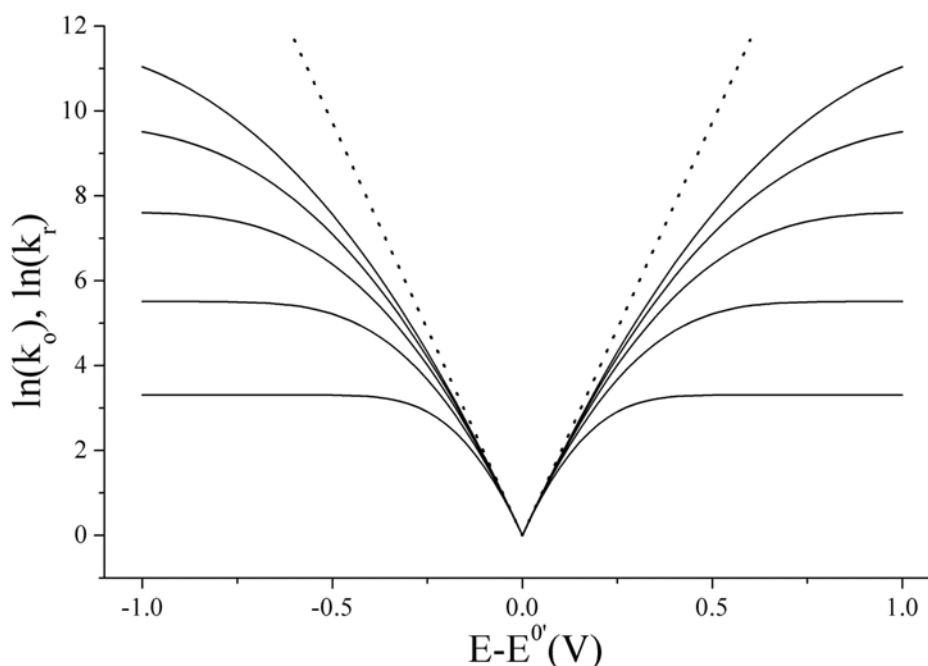


Figura 17. Dependența constantei de viteză de potențial în teoria "Marcus-DOS", pentru  $k^0 = 1 \text{ s}^{-1}$ ; de sus în jos curbele corespund pentru energia de reorganizare  $\lambda = 1,0; 0,8; 0,6; 0,4$  și  $0,2 \text{ eV}$ . Curba punctată reprezintă dependența de tip Butler-Volmer pentru  $k^0 = 1 \text{ s}^{-1}$  și  $\alpha = 0,5$ .

Ecuția Butler-Volmer, pentru care:

$$k_{\text{red}} = k^0 \times \exp\left[-\frac{\alpha n F (E - E^0)}{RT}\right]; \quad k_{\text{ox}} = k^0 \times \exp\left[\frac{(1 - \alpha) n F (E - E^0)}{RT}\right]$$

nu poate explica forma curbelor constantă de viteză – supratensiune, pentru simplul motiv că în această ecuație coeficientul de transfer de sarcină  $\alpha$  nu depinde de potențial, în timp ce în cadrul modelului "Marcus-DOS" acesta depinde de potențial. Ca urmare, dependența

constantei de viteză de potențial (în coordonate semilogaritmice), nu este o dreaptă, ci o curbă, ilustrând astfel dependența coeficientului de transfer de sarcină de potențialul aplicat (Figura 17). Dependența de potențial a coeficientului de transfer de sarcină în astfel de sisteme este una din predicțiile importante ale formalismului Marcus.

### **5.3.1. Energia de reorganizare și influența solventului**

Energia de reorganizare sistemele SAM este dată, ca și în soluție, atât de contribuția externă, datorată reorganizării solventului și solvatării, cât și cea de internă. Întrucât deseori contribuția internă la energia de reorganizare este dificil de calculat datorită lipsei unor date experimentale pentru frecvențele de vibrație, deseori se preferă studiul experimental al speciilor redox pentru care această contribuție este mică sau chiar complet neglijabilă: un astfel de exemplu sunt tioalchilferocenii, pentru care contribuția internă la energia de reorganizare este foarte mică, practic neglijabilă ( $\leq 0,03$  eV). Pentru tioalchilferoceni, energia de reorganizare depinde destul de puțin de lungimea lanțului alcanic [162]: lungimea lanțului este de obicei mult mai mare decât raza grupării redox (vezi ecuațiile 50), și este practic independentă de temperatură [175], ceea ce este de așteptat pentru o contribuție exclusiv externă.

Valorile obținute experimental sunt de aproximativ 0,85 – 0,95 eV [157, 176], în bun acord cu valoarea teoretică (obținută cu ajutorul ecuației (53) cu raza de solvatare a ferocenului de circa 3,65 – 3,8 Å [157, 177]), de circa 0,94 – 1,0 eV (vezi Tabelul 7) și cu valoarea corespunzătoare în soluție (1,04 eV – [177]). Metodele de determinare ale parametrilor cinetici, inclusiv a energiei de reorganizare, sunt variate, incluzând metode electrochimice clasice, ca metode potențiostatice [157], voltametrie ciclică [160, 182], metode de curent alternativ [178 – 180], precum și metode neelectrochimice moderne, cum ar fi metoda saltului de temperatură indus cu ajutorul laserului [162, 183]. Determinarea parametrilor cinetici prin metode electrochimice clasice, cum ar fi voltametria ciclică, este foarte asemănătoare cu metoda folosită pentru reacții electrochimice în soluție, implicând însă de obicei rezolvarea numerică a ecuațiilor (61) și (62). Pentru a putea obține o soluție analitică, distribuția Fermi-Dirac se poate aproxima cu o funcție treaptă, însă această aproximație poate conduce la erori mari pentru supratensiuni mari [181] și trebuie

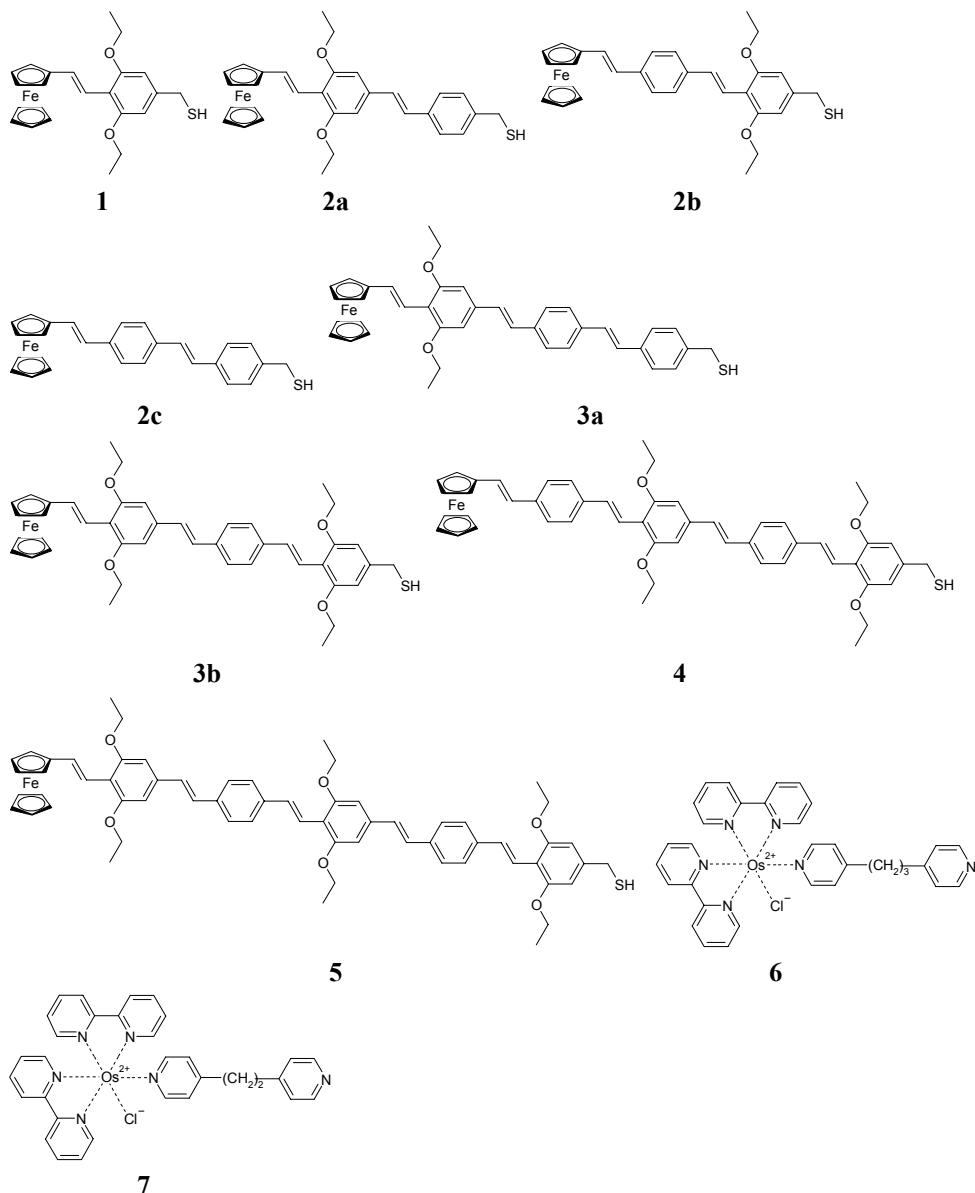
aplicată cu atenție.

Tabelul 7. Energii de reorganizare pentru SAM-uri cu diverse grupări electroactive.

SAM	Soluție	$\lambda_{\text{exp}}$ (eV)	$\lambda_{\text{calc}}$ (eV)	Ref.
Au/{Fc-CO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -SH + CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -SH}	1M HClO <sub>4</sub>	0,85	0,94	157
Au/{Fc-CONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -SH + HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -SH}	1M HClO <sub>4</sub>	0,87	0,94	182
Au/{Fc-CO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -SH + CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n-1</sub> -SH}; n = 5		0,70	0,94	
n = 6		0,84		
n = 7	1M HClO <sub>4</sub>	0,86		162
n = 8		0,96		
n = 9		0,91		
Au/{ <b>1</b> + CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -SH}		~0,70	0,94	
Au/{ <b>2a</b> + CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -SH}		~1,00	0,94	
Au/{ <b>2b</b> + CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -SH}		~1,01	0,94	
Au/{ <b>2c</b> + CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -SH}		~1,02	0,94	
Au/{ <b>3a</b> + CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -SH}	1M HClO <sub>4</sub>	~0,99	0,94	[183]
Au/{ <b>3a</b> + CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -SH}		~0,96	0,94	
Au/{ <b>3b</b> + CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -SH}		~1,00	0,94	
Au/{ <b>4</b> + HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -SH}		~0,95	0,94	
Au/{ <b>5</b> + HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -SH}		~0,94	0,94	
Au/{ <b>5</b> + CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -SH}		~1,00 <sup>†</sup>	0,94	
Au/{HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> CONHCHpyRu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup> }		0,6	1,1	
Au/{HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> CONHCHpyRu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup> + HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -COOH}		0,7	1,1	
Au/{HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CONHCHpyRu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup> + HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -COOH}		0,45	1,1	
Au/{HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CONHCHpyRu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup> + HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -COOH}	0,2M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,45	1,1	[158]
Au/{HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> CONHCHpyRu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup> + HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub> }		0,5	1,1	
Au/{HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CONHCHpyRu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup> + HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -CH <sub>3</sub> } <sup>‡</sup>		0,45	1,1	
Au/{HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CONHCH-pyRu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup> + HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -COOH}	0,5M NaF +	~0,8	1,1	
Pt/{HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CONHCH-pyRu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup> + HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -COOH}	CF <sub>3</sub> COOH (pH = 5)	~0,8	1,1	[184]
Ag/{HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CONHCH-pyRu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup> + HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -COOH} <sup>‡</sup>		~0,8	1,1	
Pt{ <b>6</b> }	0,1M NaClO <sub>4</sub>	0,29	0,264	[185]
Pt{ <b>7</b> }		0,27	0,264	
Pt{ <b>6</b> }		~0,30	0,264	
Hg{ <b>6</b> }		~0,29	0,264	
Au{ <b>6</b> }	1M HClO <sub>4</sub>	~0,27	0,264	[186]
Ag{ <b>6</b> }		~0,28	0,264	
C{ <b>6</b> }		~0,28 <sup>†</sup>	0,264	
Pt{ <b>6</b> }	0,1M TBABF <sub>4</sub> în CH <sub>3</sub> CN	0,50	0,58	[187]

<sup>†</sup> Calculate din energii de activare și ecuația (55)

<sup>‡</sup> py = piridină



Ecuția (53) conduce în general la valori rezonabile pentru energia de reorganizare, în acord destul de bun cu datele experimentale, în limita unei erori de  $\pm 0,15$  eV (vezi Tabelul 7 și Tabelul 8). Interpretarea datelor și obținerea parametrilor cinetici obținuți pentru reacții electrochimice în SAM-uri pot fi oarecum complicate uneori de așa-numită *dispersie a proprietăților*: statistic vorbind, nu toate pozițiile dintr-un SAM sunt echivalente, neavând

deci proprietăți identice, ci există o dispersie în jurul unor valori medii [161, 182, 188]. Această dispersie se reflectă prin apariția unor picuri mai extinse și mai puțin ascuțite în voltamograme; motivele apariției acestei dispersii a proprietăților nu sunt încă clarificate, pentru explicarea acestora fiind propuse interacțiuni între grupările electroactive și/sau o distribuție a distanței efective între gruparea redox și electrod [182].

Tabelul 8. Dependența de solvent a energiei de reorganizare pentru SAM-uri de Au/{HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>-CONHCH-pyRu(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>2+</sup> + HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>-COOH} [169].

Solvent	$\epsilon_s$	$\lambda_{\text{exp}}$ (eV)	$\lambda_{\text{calc}}$ (eV) <sup>†</sup>
Apă	78,3	~0,9	1,02
Propilen carbonat	64,4	0,6 – 0,7	0,92
Dimetilsulfoxid	46,7	~0,9	0,85
Acetonitril	37,5	~0,9	1,01
Dimetilformamidă	36,7	~0,9	0,89
Metanol	32,7	~0,9	1,02
Etanol	24,6	~0,9	0,95
Acetonă	20,7	~0,9	0,94
<i>n</i> -Propanol	20,1	0,6 – 0,7	0,91
<i>n</i> -Butanol	17,1	~0,6	0,88
Tetrahidrofuran	7,6	~0,6	0,77

<sup>†</sup> Valori calculate din ecuația (55), la care se adaugă circa 0,1 eV reprezentând contribuția internă (estimată) la energia de reorganizare.

### 5.3.2. Influența distanței de separare

Distanța de separare între gruparea redox și electrod (sau între donorul și acceptorul de electroni) joacă un rol important: cu cât această distanță este mai mare, cu atât interacțiunile între gruparea redox și electrod sunt mai mici, și deci viteza transferului electronic este mai mică.

În teoria simplificată, se admite, oarecum semi-empiric, că termenul de schimb electronic între electrod și gruparea redox depinde exponențial de distanța de separare, similar unui factor de tunelare:

$$\mu = \mu_0 \times \exp(-\beta d)$$

relație care pentru SAM-uri implicând substanțe cu structură repetitivă poate fi scrisă și ca:

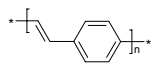
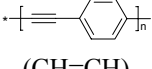
$$\mu = \mu_0 \times \exp(-\beta_n n) \quad (\text{Ec. 74})$$

unde  $n$  este numărul unităților ce se repetă (de exemplu numărul de unități metilenice dintr-un tioalchil-ferocen), caz în care  $\beta_n$  este adimensional. Cu cât valoarea lui  $\beta$  este mai mare, cu atât

interacțiunile sunt mai slabe (mai ales la distanțe mari) și scad mai repede odată cu creșterea distanței de separare. Valori mici ale lui  $\beta$  implică interacțiuni relativ puternice chiar la distanțe mari: la limită, când  $\beta \rightarrow 0$ , interacțiunile sunt foarte puternice, și reacția devine practic adiabatică.

Parametrul  $\beta$  depinde de structura punții, de mediul în care se află SAM-ul (respectiv, solventul), precum și de temperatură. Structurile fără electroni delocalizați, cum ar fi lanțurile alchil, duc la valori relativ mari pentru  $\beta$ , în timp ce existența electronilor delocalizați permite interacțiuni puternice, datorită orbitalilor moleculari extinși, și ca atare valorile lui  $\beta$  sunt mult mai mici (vezi Tabelul 9, [168]). De exemplu lanțurile de tip poli-fenilenvinilen, cu conjugare puternică, au valori ale lui  $\beta$  de numai  $0,06 \text{ \AA}^{-1}$ , iar reacțiile electrochimice cu astfel de SAM-uri (vezi structurile **1** – **4**) sunt practic adiabatică chiar la distanțe de separare relativ mari [183]; pentru lanțuri de tip alcan-tiol, reacțiile tind să devină adiabatică pentru lungimi ale lanțului mai mici de circa 5-6 unități metilenice [189].

Tabelul 9. Valori ale lui  $\beta$  pentru câteva tipuri de punți.

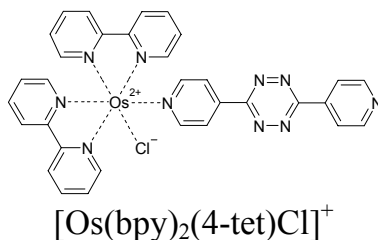
Punte	Grupare redox	$\beta \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	Ref.
	Fc	$0,9 \pm 0,1$	[190]
	Fc	1,0	[162]
$-(\text{CH}_2)_n-$	Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (4AMP)	$1,2 \pm 0,1$	[180]
	Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (4AMP)	$1,04 \pm 0,02$	[158]
	Fc	$1,08 \pm 0,01$	[191]
	Fc	$\sim 0,06$	[183]
	Fc	$0,57 \pm 0,2$	[190]
	Fc	0,36	[192]
$-(\text{CH}=\text{CH})_n-$	Fc	$\sim 0,2$	[190]
<b>7</b>		1,8 (MeCN)	
		1,6 (DMF)	[185]
		1,5 (CF)	

Solvent – H<sub>2</sub>O dacă nu se specifică altfel; MeCN = acetonitril; DMF = dimetilformamidă; CF = cloroform; 4AMP = 4-aminometil piridină; Fc = feroceni; **7** – vezi Tabelul 7.

Marcus și Hsu [163, 164] au dezvoltat și testat o metodă secvențială de calcul a factorului de interacțiune electronică, utilă pentru molecule cu lanțuri constituite din repetarea aceleiași unități,



cum ar fi lanțurile alcanice, alcătuite din unități metilenice (CH<sub>2</sub>). Metoda, bazată pe calcule molecular-cuantice, calculează numeric dependența de distanță (în fapt, de numărul de "unități" repetate ale punții): pentru lanțuri lungi (30 < n < 50), dependența este practic exponențială, în timp ce pentru lanțuri scurte (6 < n < 10) apar "oscilații" în jurul dependenței exponențiale. Astfel, valorile lui β nu sunt constante, ci vor fi oarecum diferite în funcție de lungimea lanțului, calculele arătând că dependența factorului de interacțiune electronică de lungimea lanțului nu este exact exponențială decât pentru lanțuri foarte lungi (n > 30), întâlnite rareori în practică. Valorile β<sub>n</sub> obținute din calcule concordă rezonabil cu cele experimentale, însă sunt de obicei puțin mai mici decât acestea: de exemplu, pentru 5 < n < 9, calculele indică o valoare β de 1,20/CH<sub>2</sub>, față de valoarea experimentală acceptată, de circa 1,21 – 1,27/CH<sub>2</sub> [162].



Într-un studiu interesant [193], Walsh *et al.* arată că cinetica unei reacții electrochimice poate fi ajustată prin modificarea reversibilă a structurii punții *in situ*: folosind în structura unei punți tetrazină, ce se protonează foarte ușor (vezi structura de mai sus). Autorii arată că scăderea pH-ului și protonarea părții tetrazinice, duce la scăderea vitezei de reacție cu un ordin de mărime, energia de activare rămânând practic neschimbată. Scăderea vitezei se datorează modificării densității electronice în moleculă și diminuării interacțiunii între electrod și gruparea redox.

În afara SAM-urilor cu grupări electroactive, SAM-urile fără astfel de grupări permit studiul reacțiilor electrochimice (mai ales influența distanței dintre electrod și gruparea redox), folosind monostratul adsorbit pe electrod ca un electrod modificat, speciile electroactive rămânând dizolvate în soluție [129, 194–198]. Formal, aceste sisteme sunt similare unui SAM cu grupări electroactive, însă prezintă un dezavantaj major față de acestea: defectele de structură

existente practic în orice SAM, ce se manifestă în principal sub forma unor "pori" în monostrat, permit accesul speciei electroactive *direct* la suprafața electrodului. Având în vedere că reacția electrochimică pentru moleculele aflate în pori, și deci în imediata apropiere a electrodului metalic, este cu câteva ordine de mărime mai rapidă comparativ cu cea corespunzătoare moleculelor aflate la limita din soluție a SAM-ului, experimentele pot conduce la concluzii total eronate privind cinetica reacției electrochimice.

### 5.3.3. Influența electrodului metalic

Una din caracteristicile reacțiilor neadiabatice este faptul că cinetic acestora este influențată direct de tăria interacțiunii electronice între electrodul metalic și gruparea redox, și ca atare cinetica reacției poate depinde de natura metalului.

Tabelul 10. Densitatea de stări la nivelul Fermi,  $\rho(E_F)$  pentru diferite metale, obținute din călduri specifice la temperaturi joase.

Metal	$\rho(E_F)$ , stări/(eV×atom)
Au	0,30
Pt	2,20
Ag	0,27
Pd	4,00
Ir	1,31
Ru	1,40
Os	1,02
Re	0,98
Rh	2,08
Cu	0,29
Cd	0,29
Fe	2,11
Co	2,01
Ni	2,98
Tl	0,62
Pb	1,26
Sn	0,75
Sb	0,047
Bi	~0,003
Grafit	~0,0024

Această dependență este o consecință directă a faptului că factorul de interacțiune electronică depinde de densitatea de stări a electrodului metalic, valoare ce poate fi foarte diferită de la un metal la altul (Tabelul 10).

De exemplu, pentru aur densitatea de stări în jurul nivelului Fermi este de  $\sim 0,3 \text{ atom}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ , în timp ce pentru platină aceasta este de  $\sim 2,20 \text{ atom}^{-1} \text{ eV}^{-1}$  [166], respectiv de circa 7,5 ori mai mare.

În teoria simplificată, în care se neglijează dependența de energie a factorului de interacțiune electronică, constanta de viteză este direct proporțională cu densitatea *totală* de stări a electrodului metalic, calculată de obicei la energia nivelului Fermi (ecuațiile (66) și (67)). Astfel, dacă am considera exemplul de mai sus, teoria simplificată ar prevedea constante de viteză de circa 7,5 ori mai mari pentru o reacție electrochimică implicând același SAM adsorbit pe platină față de aur. Dependența cineticii reacțiilor electrochimice de natura electrodului metalic a fost pusă în evidență experimental (vezi Tabelul 11), însă diferențele sunt de obicei mai mici decât cele prevăzute de teoria simplificată.

Tabelul 11. Dependența de natura electrodului metalic a constantei de viteză electrochimice pentru câteva SAM-uri.

Sistem	$k^0(M_1)/k^0(M_2)$	$\rho_F(M_1)/\rho_F(M_2)$	Ref.
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{CONHCHpyRu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	$\sim 1,75$ (Pt/Au)	7,5 (Pt/Au)	[184]
$\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{CONHCHpyRu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	$\sim 0,60$ (Ag/Au)	0,9 (Ag/Au)	[184]
7	$\sim 2,2$ (Pt/Au)	7,5 (Pt/Au)	
7	$\sim 0,7$ (Ag/Au)	0,9 (Ag/Au)	
7	$\sim 1,7$ (Hg/Au)		[186]
7	$\sim 0,2$ (C/Au)		

$k^0$  – constanta de viteză la supratensiune nulă;  $M_1$  și  $M_2$  simbolizează electrozii metalici diferiți;  $\rho_F$  – densitatea de stări a metalului la energia nivelului Fermi; 7 – vezi Tabelul 7.

Gosavi și Marcus [166] arată însă, printr-un calcul teoretic mai elaborat, că viteza de reacție nu este proporțională cu densitatea *totală* de stări, și că este necesar să se ia în considerare factorul de schimb electronic pentru fiecare din stările energetice ale metalului. Rezultatele calculului arată că stările energetice cu un cuplaj electronic slab, cum este cazul stărilor din orbitalele *d*, majoritare în cazul platinei [167] care este un metal tip *d* tipic, nu contribuie practic la transferul electronic, și din acest motiv raportul constantelor de viteză este mai mic decât raportul densităților de stări. În fapt, acest lucru subliniază că, în anumite situații, dependența de energie a factorului de schimb electronic nu poate fi neglijată. Dacă se ia în considerare această dependență și cuplarea electronică diferită pentru orbitali diferiți, atunci calculele arată că raportul constantelor de viteză

pentru SAM-uri depuse pe Pt, respectiv Au, este de circa 1,8 [166], în bun acord cu rezultatele experimentale (Tabelul 11). Dacă metalele au structură similară, cum ar fi de exemplu aurul și argintul, atunci dependența de energie este practic identică și raportul constantelor de viteză devine foarte apropiat de raportul densităților de stări metalice (la nivelul Fermi), așa cum se observă și din Tabelul 11. Pentru mai multe detalii privind densitatea de stări a metalelor și teoria metalelor în general vezi [199].

## 6. Teorii mai avansate și completări

### 6.1. Descrierea solventului

Descrierea teoretică a solventului este una din problemele centrale în chimie în general și în electrochimie în particular, având implicații majore nu numai în cinetică, dar și în teoriile stratului dublu electric [200], termodinamica soluțiilor, etc. Teoria lichidelor în general, și a soluțiilor în particular, este complicată; în cele ce urmează vom încerca doar să subliniem câteva din aspectele mai importante.

În teoria originală a lui Marcus, dependența energiei de reorganizare de natura solventului (ecuația 53) neglijează o serie de aspecte importante, cum ar fi structura moleculară a solventului, dimensiunile moleculelor sale și polarizarea acestora în câmp electric [201]. Una din caracteristicile principale ale lichidelor polare este *polarizația*, ce descrie comportamentul solventului în câmp electric, și care se datorează momentului de dipol al unei molecule polare. Pentru a caracteriza complet un solvent este necesar să cunoaștem atât valoarea polarizației (în price punct), cât și viteza sa de variație (sau, cu alte cuvinte, derivata sa temporală): în aproximația solventului dielectric continuu polarizația și variația sa în timp joacă rolul unor coordonate generalizate, respectiv viteze generalizate, și sunt folosite ca atare pentru a caracteriza evoluția sistemului (din punct de vedere al solventului) în cursul unei reacții chimice. Una din problemele ce apare în tratarea teoretică a polarizației moleculare este faptul că aceasta are o valoare instantanee (sau dinamică) diferită de zero chiar în absența unui câmp electric extern, întrucât atomii din molecula solventului vibrează iar moleculele se reorientează permanent una față de cealaltă [6].

Modelele utilizând aproximația solventului ca un dielectric continuu s-au perfecționat, tratând solutul ca o "cavitate" în structura continuă a solventului, dar considerând un strat de solvatare în jurul "cavității", cu proprietăți diferite de restul solventului, teoriile implicând și efecte cuantice [4, 159, 202, 203]. Deși aproximația solventului "continuu dielectric" este destul de îndepărtată de realitatea fizică (mai ales pentru reactanți și/sau produși cu dimensiuni mici, comparabile cu cele ale moleculelor solventului), faptul că implică un formalism matematic mai simplu și rezultate mai ușor de

interpretat face ca aproximația să fie utilizată încă cu rezultate suficient de precise.

În tratările teoretice mai noi, energia de reorganizare a solventului este calculată la nivel "microscopic", luând în considerare și structura moleculelor acestuia, ca variația de energie a unor oscilatori cuplați, tratați fie în aproximație clasică, fie cuantică [4, 32, 204–205, 206–207]. Pe lângă contribuția vibrației dipolilor solventului, în cazul în care reacția decurge cu variații relativ mari ale dimensiunilor moleculare între reactanți și produși, este necesar să se ia în considerare și efectul *translației* moleculelor de solvent [33]. În plus, atunci când polarizabilitatea solventului și solutului, preum și interacțiunile dintre acestea sunt efectiv luate în considerare, pot apărea deviații mari de la formalismul Marcus prezentat anterior, curbele de energie potențială (sau de entalpie liberă) nemaifiind parabolice [208]. În aceste teorii, calculele, implicând de multe ori tratări cuantice, sunt de obicei complexe și elaborate, și deși conduc în unele cazuri la valori mai apropiate de cele experimentale [209, 210], au deocamdată o utilitate practică destul de limitată.

## **6.2. Descrierea legăturilor și energia de reorganizare internă**

În general, descrierea legăturilor în aproximația clasică a oscilatorului armonic este suficient de precisă pentru reacții electrochimice de sferă exterioară obișnuite; există însă situații în care anarmonicitatea vibrației trebuie luată în considerare (Figura 18). Dacă în reacție se rupe o legătură, atunci aproximația oscilatorului armonic nu mai este justificată, și este necesară o altă tratare a legăturii (vezi secțiunea 6.3). O altă situație în care aproximația oscilatorului armonic conduce la erori mari apare în cazul în care vibrațiile nu sunt vibrații de alungire, ci de deformare [256].

În ceea ce privește caracterul cuantic al vibrației legăturii chimice, la temperaturi obișnuite ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ), acest efect este puțin important. În general, dacă  $h\nu \ll kT$  (unde  $\nu$  este frecvența de vibrație a legăturii), atunci aproximația clasică este justificată. Condiția matematică este echivalentă cu situația fizică în care temperatura este suficient de ridicată astfel încât nivelele de vibrație accesibile sunt foarte numeroase, iar distribuția lor este practic continuă.

La temperaturi joase (sau frecvențe de vibrație foarte mari), astfel încât  $h\nu \gg kT$ , vibrațiile nu mai pot fi considerate clasice, fiind

necesară o tratare cuantică (Figura 19). În această situație, practic majoritatea nivelelor de vibrație sunt neocupate, și nu se mai poate neglija efectul cuantic. În situațiile intermediare,  $h\nu \approx kT$ , se utilizează de obicei tot aproximația vibrației clasice, întrucât aceasta conduce la rezultate destul de precise, iar tratarea cuantică implică dificultăți de calcul considerabile [32]. De notat că și tratarea cuantică implică de obicei aproximația vibrației armonice, cazul în care vibrația este și cuantică și anarmonică fiind complicat.

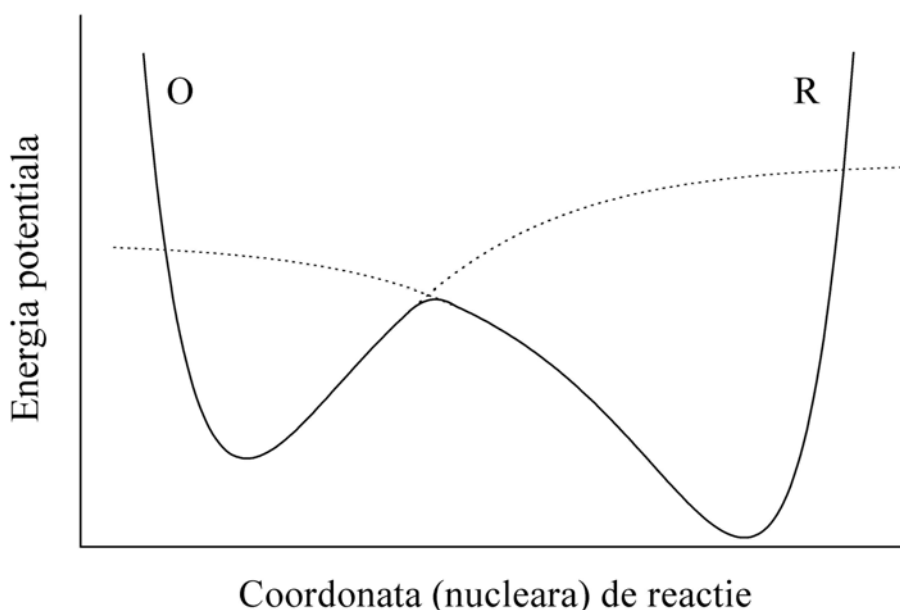


Figura 18. Curbe de energie potențială în aproximația vibrației anarmonice de tip Morse.

Folosind un model cuantic simplu, Schmickler [211] a analizat efectele vibrației cuantice, arătând că acestea sunt responsabile pentru creșterea energiei de activare cu temperatura și a variației coeficientului de transfer de sarcină cu temperatura, având însă o contribuție importantă numai la temperaturi "intermediare": la temperaturi foarte scăzute sistemul evoluează aproape exclusiv printr-un mecanism de tunelare nucleară, în timp ce la temperaturi mari vibrațiile devin, practic, clasice. Totodată, Schmickler arată că aproximația oscilatorului armonic este adecvată în majoritatea situațiilor, întrucât la temperaturi obișnuite ( $\sim 200-300$  K) sunt

accesibile numai foarte puține stări cuantice.

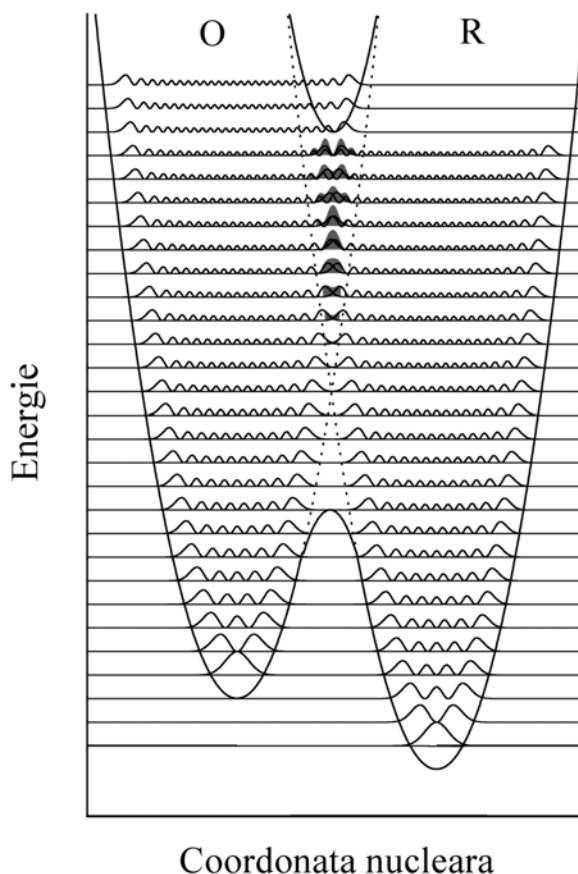


Figura 19. Curbe de energie potențială pentru o reacție  $O + e^- \rightarrow R$ , arătând nivelele cuantice de vibrație pentru reactanți (O) și produși (R). Se consideră că legăturile vibrează armonic, suprapunerea pătratelor funcțiilor de undă electronice (zonele închise la culoare) permițând transferul electronic: o "suprapunere" mare, implică interacțiuni puternice (coeficient de transmisie mare, reacții adiabatice), în timp ce o "suprapunere" mică implică interacțiuni slabe (coeficient de transmisie mic, reacții neadiabatice).

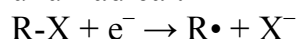
Un alt aspect important legat de vibrația legăturilor și energia de reorganizare internă îl constituie faptul că aceasta din urmă poate să difere pentru reacția directă ( $O + e^- \rightarrow R$ ) față de reacția inversă ( $R - e^- \rightarrow O$ ). În aproximația Marcus (ecuațiile (50) și (51)), energia de reorganizare internă este identică (în valoare absolută) pentru ambele procese, datorită faptului că este calculată ca o *medie* între cele două specii, curbele de energie potențială fiind aproape perfect simetrice.



Acest efect se datorează în principal faptului că în realitate curbele de energie potențială nu sunt perfect simetrice [212] (vibrațiile fiind totuși diferite între reactanți și produși, chiar dacă în multe situații diferențele sunt relativ mici) și nici *exact* parabolice. Energii de reorganizare diferite pentru reacțiile directă și inversă au fost observate experimental [18], fiind propusă și o tratare teoretică, ce folosește un model cuantic [213].

### **6.3. Reacții electrochimice cu ruperea unei legături**

Reacțiile simple ce decurg cu ruperea unei legături chimice reprezintă o clasă importantă de reacții electrochimice. Exemplul tipic îl reprezintă reducerea halogenurilor de alchil, ce conduce la formarea unui radical:



Radicalul  $\text{R}\cdot$  suferă în continuare diverse reacții chimice, în funcție de mediul de reacție. Reducerea disociativă a halogenurilor de alchil a fost studiată în detaliu, însă există și alte reacții electrochimice ce fac parte din aceeași categorie [64, 214]. Studiul teoretic și experimental al acestor tipuri de reacții a fost dezvoltat de către Savéant [4, 215 –217], și din acest motiv formalismul prezentat în continuare mai este cunoscut și sub numele de "Marcus-Savéant". Atâta vreme cât reacția electrochimică cu rupere de legătură este de tip sferă exterioară (deci fără a implica interacțiuni puternice, de tip adsorbție, cu electrodul), atunci formalismul Marcus-Hush poate fi aplicat pentru a trata teoretic aceste reacții, chiar dacă numai aproximativ.

Formalismul teoretic Marcus-Savéant implică aceleași ipoteze ca în formalismul Marcus-Hush, cu singura deosebire că acum vibrația legăturii nu mai poate fi considerată ca o vibrație armonică. Motivul înlocuirii vibrației armonice îl constituie faptul că în aproximația oscilatorului armonic o legătură chimică practic nu se poate rupe. De aceea, este necesară o descriere mai exactă a vibrației, care să ia în considerare atât anarmonicitatea acesteia cât și faptul că la o anumită distanță de separare, legătura chimică se rupe. Vibrația anarmonică se poate obține din calcule cuantice ale vibrației legăturii, însă soluțiile au o formă foarte complicată. Din acest motiv, se preferă folosirea unei funcții analitice aproximative, care să redea însă suficient de bine vibrația legăturii: o astfel de funcție este funcția Morse, des folosită

pentru descrierea vibrației legăturilor chimice. Energia vibrației de tip Morse este:

$$E = D \times [1 - \exp(-\beta \times \Delta q)]^2 \quad (\text{Ec. 75})$$

unde  $D$  este energia de disociere a legăturii,  $\Delta q$  este elongația legăturii (diferența dintre lungimea legăturii la un moment dat și lungimea de echilibru) iar  $\beta$  este un parametru dat de:

$$\beta = v_0 \sqrt{\frac{2\pi^2 m^*}{D}} \quad (\text{Ec. 76})$$

unde  $v_0$  este frecvența normală de vibrație a legăturii iar  $m^*$  este masa redusă a legăturii. Forma curbei din ecuația (75) este redată schematic în Figura 20, pentru curba corespunzătoare vibrației legăturii RX.

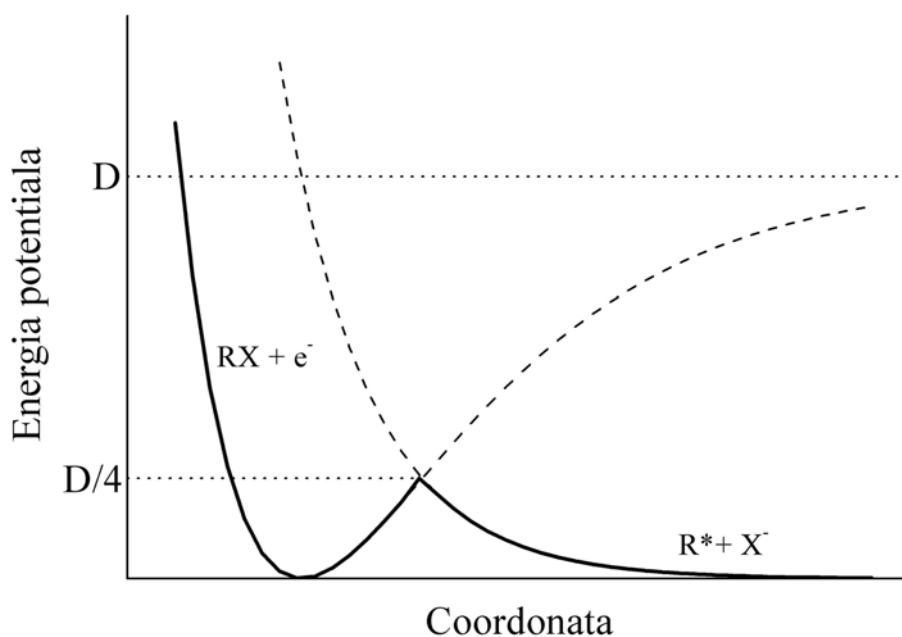


Figura 20. Curbe de energie potențială pentru o reacție electrochimică cu ruperea unei legături:  $D$  este energia de legătură a legăturii R-X. Curba RX descrie vibrația de tip Morse a legăturii R-X, iar curba  $R^{\bullet} + X^{-}$  este o curbă exponențială, datorată respingerii electronice dintre radicalul  $R^{\bullet}$  și anionul  $X^{-}$ . Ca urmare, curba de "activare", reprezentată schematic prin linia îngroșată, este asimetrică.

În tratarea teoretică Marcus-Savéant a acestor tipuri de reacții se presupune că reacția este practic complet ireversibilă, astfel încât

curba de energie potențială pentru produși, adică sistemul  $R\bullet + X^-$ , poate fi descrisă ca o simplă energie de repulsie electronică (vezi Figura 20). Anionul  $X^-$  este considerat a fi foarte stabil, astfel încât electronul odată transferat către acesta, iar legătura chimică ruptă, acesta nu mai poate fi practic re-transferat în reacția inversă.

Deducerea entalpiei libere de activare [215] urmează aceeași cale ca în formalismul Marcus-Hush; scriind entalpiile libere ale reactantului (O) și produsului (R) sub forma:

$$G_O(\Delta q, x) = G_O^0 + w_O + \frac{\kappa}{2}(x - x_O)^2 + D \times [1 - \exp(-\beta \times \Delta q)]^2 \quad (\text{Ec. 77})$$

$$G_R(\Delta q, x) = G_R^0 + w_R + \frac{\kappa}{2}(x - x_R)^2 + D \times [\exp(-\beta \times \Delta q)]^2 \quad (\text{Ec. 78})$$

unde indicii "0", "O" și "R" se referă la starea standard, reactant ( $O = RX$ ) și respectiv produși ( $R = R\bullet + X^-$ ). Pentru generalitate, am inclus în expresiile entalpiei libere și corecțiile de lucru ( $w_O$  și  $w_R$ ), precum și termenii datorati reorientării *solventului* în timpul reacției, care sunt considerați cuadratici și depinzând de o constantă de forță,  $\kappa$  [9, 214, 14]. Termenii corespunzând vibrației armonice au fost înlocuiți cu expresiile energiei de tip Morse, și respectiv respingerii electronice exponențiale pentru produși ( $R\bullet + X^-$ ; vezi Figura 20).

În relațiile (77) și (78) apar *două* tipuri de coordonate: coordonatele "nucleare" ( $q$ ), caracteristice vibrației legăturii și "coordonatele" solventului ( $x$ ). Coordonatele  $x$  nu sunt însă coordonate în sens obișnuit (coordonate de poziție), ci semnifică niște sarcini fictive, reprezentând configurația fluctuantă datorită polarizării solventului [22, 215, 218].

Punând condiția ca la coordonatele stării de tranziție ( $\Delta q^\#, x^\#$ ),  $G_O = G_R$ , din relațiile (77) și (78), găsim relația:

$$\Delta G^0 = w_O - w_R + \frac{\kappa}{2} [(x^\# - x_O)^2 - (x^\# - x_R)^2] + D [1 - 2\exp(-\beta \times \Delta q^\#)] \quad (\text{Ec. 79})$$

unde  $\Delta G^0 = G_R^0 - G_O^0$ .

Entalpiile libere de activare pentru reacția directă și inversă se obțin din diferențele  $G_O(\Delta q^\#, x^\#) - G_O(0, x_O)$  și respectiv  $G_R(\Delta q^\#, x^\#) - G_R(\infty, x_R)$ , unde  $G_O(0, x_O)$  corespunde echilibrului pentru specia

oxidată O (minimul curbei RX din Figura 20, unde  $\Delta q = 0$ ), iar  $G_R(\infty, x_R)$  corespunde echilibrului pentru  $R^\bullet + X^-$ , adică produși aflați la distanță infinită, rezultând:

$$(\Delta G^\ddagger)_d = \frac{\kappa}{2}(x^\ddagger - x_O)^2 + D \times [1 - \exp(-\beta \times \Delta q^\ddagger)]^2 \quad (\text{Ec. 80})$$

$$(\Delta G^\ddagger)_i = \frac{\kappa}{2}(x^\ddagger - x_R)^2 + D \times [\exp(-\beta \times \Delta q^\ddagger)]^2 \quad (\text{Ec. 81})$$

Pentru a obține o expresie mai simplă, care să nu conțină coordonatele vibrației și solventului, ținem cont de faptul că ambele entalpii libere de activare trebuie să aibă un minim (local) și derivăm ecuațiile (80) și (81):

$$\kappa(x^\ddagger - x_O) + 2\beta D \times [\exp(-\beta \times \Delta q^\ddagger) - \exp(-2\beta \times \Delta q^\ddagger)] = 0 \quad (\text{Ec. 82})$$

$$\kappa(x^\ddagger - x_R) - 2\beta D \times [\exp(-2\beta \times \Delta q^\ddagger)] = 0 \quad (\text{Ec. 83})$$

Scăzând cele două ecuații una din cealaltă obținem expresia lui  $\kappa$ :

$$\kappa = \frac{2\beta D \exp(-\beta \Delta q^\ddagger)}{x_R - x_O} \quad (\text{Ec. 84})$$

de unde prin înlocuire în ecuațiile (82) și (83) obținem:

$$(x^\ddagger - x_O) = (x_R - x_O) \times [\exp(-\beta \times \Delta q^\ddagger) - 1] \quad (\text{Ec. 85})$$

$$(x^\ddagger - x_R) = (x_R - x_O) \times \exp(-\beta \times \Delta q^\ddagger) \quad (\text{Ec. 86})$$

Înlocuind mai departe ecuațiile (85) și (86) în (79) rezultă:

$$\Delta G^0 = w_O - w_R + \left[ \frac{\kappa}{2}(x_R - x_O)^2 + D \right] \times [1 - 2\exp(-\beta \times \Delta q^\ddagger)] \quad (\text{Ec. 87})$$

Ținând cont că termenul  $\kappa/2 \times (x_R - x_O)^2$  reprezintă chiar energia de reorganizare externă,  $\lambda_e$ , datorată rearanjării solventului în decursul reacției [215], rezultă:

$$\Delta G^0 = w_O - w_R + (\lambda_e + D) \times [1 - 2\exp(-\beta \times \Delta q^\ddagger)] \quad (\text{Ec. 88})$$

care mai poate fi scrisă și ca:

$$\exp(-\beta\Delta q^\#) = \frac{1}{2} \times \left[ 1 - \frac{\Delta G^0 - w_O + w_R}{\lambda_e + D} \right] \quad (\text{Ec. 89})$$

Rămâne acum să exprimăm entalpia liberă de activare pentru reacția directă, mărime care ne interesează în mod direct. Din ecuațiile (80) și (85) obținem, folosind egalitatea  $\kappa/2 \times (x_R - x_O)^2 = \lambda_e$  rezultă:

$$(\Delta G^\#)_d = (D + \lambda_e) \times [1 - \exp(-\beta \times \Delta q^\#)]^2 \quad (\text{Ec. 90})$$

și apoi înlocuind (89) în (90) obținem în final:

$$\boxed{(\Delta G^\#)_d = \frac{D + \lambda_e}{4} \left( 1 + \frac{\Delta G^0 + w_O - w_R}{D + \lambda_e} \right) = \frac{\lambda}{4} \left( 1 + \frac{\Delta G^0 + w_O - w_R}{\lambda} \right)} \quad (\text{Ec. 91})$$

unde am introdus energia de reorganizare totală,  $\lambda = \lambda_e + D$ .

Așa cum era de așteptat, ecuația (91) este similară cu ecuația (14), energia de reorganizare totală fiind însă în acest caz suma dintre energia de reorganizare externă și energia de disociere a legăturii R-X.

Așadar, în această teorie simplă, contribuția internă la energia de reorganizare pentru reacțiile cu ruperea unei legături o reprezintă disocierea legăturii, în locul unei diferenței de energii de vibrație între O și R. Acest rezultat simplu permite extinderea formalismului Marcus-Hush și la reacții electrochimice în care are loc o rupere a unei legături, cu condiția ca acest proces să poată fi considerat ca fiind de sferă exterioară. Ecuația de viteză completă este practic ecuația (15), cu entalpia liberă de activare dată de ecuația (91).

Energiile de reorganizare și/sau entalpiile libere de activare calculate folosind formalismul de mai sus, foarte simplu și cu numeroase aproximații, concordă destul de bine cu valorile experimentale. În literatură există tratări teoretice mai detaliate, ce conferă un acord mai bun cu datele experimentale, și care iau în considerare efectele de atracție pe curba de energie potențială pentru  $R^\bullet + X^-$  [215] și efectul dinamic al solventului pentru factorul preexponențial [216] (vezi și secțiunea 4.7). Tratările teoretice mai avansate implică evaluări cuantice, mai mult sau mai puțin detaliate [14, 219, 220].

Tabelul 12 prezintă câteva date experimentale, comparativ cu predicțiile teoretice, în care constanta de viteză este calculată cu un

factor preexponențial dedus din teoria ciocnirilor (vezi secțiunea 4.1). Având în vedere simplitatea modelului și dificultățile la determinarea experimentală a parametrilor cinetici, putem considera că cele două seturi de valori concordă bine, erorile rareori depășind 10%, fiind frecvent de numai 5 – 8%. Un model ceva mai elaborat, bazat pe ecuația (15) [216] oferă concordanțe ceva mai bune între experiment și teorie.

Tabelul 12. Comparație între entalpiile libere de activare și coeficienții de transfer de sarcină calculați și determinați experimental pentru câteva reacții electrochimice cu ruperea unei legături. Halogenuri de alchil;  $t = 10^0\text{C}$ , în dimetilformamidă; date compilate din ref. [215].

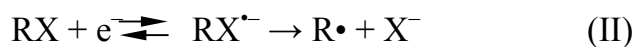
RX	$E^0(\text{R-X/R}\cdot + \text{X}^-)$ estimat, V/ECS	$(\Delta G^\ddagger)_{\text{exp}}$ (eV)	$(\Delta G^\ddagger)_{\text{calc}}$ (eV)	$\alpha_{\text{exp}}$	$\alpha_{\text{calc}}$
Iodură de <i>n</i> -butil	-1,075	0,353	0,376	0,30	0,34
Iodură de <i>sec</i> -butil	-0,796	0,339	0,312	0,33	0,32
Iodură de <i>tert</i> -butil	-0,776	0,340	0,323	0,32	0,34
Bromură de <i>n</i> -butil	-1,109	0,359	0,331	0,25	0,30
Bromură de <i>sec</i> -butil	-1,089	0,347	0,390	0,25	0,32
Bromură de <i>tert</i> -butil	-0,879	0,349	0,332	0,20	0,30

Pe lângă erorile discutate anterior în determinarea entalpiilor libere de activare pentru reacții electrochimice, la reacțiile cu rupere de legătură se mai adaugă și imposibilitatea determinării cu precizie a potențialului standard (sau a potențialului formal) al reacției  $\text{R-X} + \text{e}^- \rightarrow \text{R}\cdot + \text{X}^-$ , care este practic total ireversibilă. Mai mult, radicalul  $\text{R}\cdot$  este de obicei foarte reactiv, și ca atare mecanismul real al acestor reacții este unul electrochimic-chimic (EC), ce implică calcule și proceduri mai laborioase în determinarea parametrilor cinetici ai etapei electrochimice din date experimentale. Pentru detalii privind extragerea parametrilor cinetici din date experimentale și calcularea unor mărimi implicate în calculul teoretic (de ex. energia de disociere,  $D$ ), îndrumăm cititorul către referințele [214–216], precum și referințele citate în acestea.

Una din aproximațiile folosite (tacit) în această tratare este presupunerea că mecanismul prin care decurge transferul electronic este:



însă există și un alt mecanism posibil pentru astfel de reacții, și anume:



Problema determinării care din cele două mecanisme prevalează într-o anumită situație specifică este destul de complicată și depinde de nivelele energetice ale moleculei, energia de disociere a moleculei și potențialul standard. De exemplu, reducerea electrochimică a clorurii de benzil urmează un mecanism cu disociere de tip (I), în timp ce reducerea clorurii de *para*-nitro benzil urmează un mecanism nedisociativ, de tip (II); pentru mai multe detalii privind cele două mecanisme vezi [221, 222].

În unele situații cum este cazul reducerii peroxizilor organici [223, 224], reacții de interes biologic [225], reacția electrochimică poate fi neadiabatică, și în acest caz se observă discrepanțe mari între rezultatele experimentale și cele prevăzute de teoria de mai sus, în care factorul preexponențial din ecuația (15) este cel corespunzător unei reacții adiabatice. În aceste situații este necesară o teorie mai completă, valabilă pentru reacții neadiabatice (vezi secțiunea 5.2), și care ia în considerare schimbul electronic. Pe lângă efectele de neadiabaticitate, la reducerea substanțelor organice, ce au deseori o geometrie complicată, pot apare efecte sterice importante: acestea se reflectă printr-o viteză de reacție scăzută, datorită unei valori mici a constantei de echilibru de formare a precursorului ( $K$  din ecuația (15)) [223, 224].

#### 6.4. Formarea perechilor de ioni

O reacție electrochimică, în care cel puțin una din speciile participante este neapărat ionică, poate fi puternic influențată de formarea perechilor de ioni.

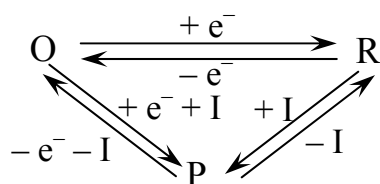


Figura 21. Schema unei reacții electrochimice,  $O + e^- \rightarrow R$ , pentru care specia R poate forma cu un ion (inert) I o pereche de ioni P.

Formarea perechilor de ioni influențează o reacție electrochimică în două direcții: printr-un efect "termodinamic" și unul "cinetic" [226]. Efectul termodinamic constă în modificarea

potențialului standard datorită modificării concentrației de ioni liberi (modificarea potențialului standard însemnând de fapt și modificarea entalpiei libere de activare, ce conține termenul  $\Delta G^0 = E - E^0$ ):

$$E^0 = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{F} \ln(1 + K_a [I]) \quad (\text{Ec. 92})$$

unde  $K_a$  este constanta de asociere a ionilor I și R, cu formarea perechii P.

Din punct de vedere cinetic, apare posibilitatea ca, pe lângă mecanismul "direct", pentru reacția inversă,  $R - e^- \rightarrow O$ , să fie posibil și mecanismul transferului electronic implicând direct perechea de ioni:  $R + I \rightarrow P \rightarrow O + I - e^-$ , care este similar unui transfer electronic cu ruperea unei legături chimice (vezi secțiunea 6.3). Formarea unei perechi de ioni presupune existența a mai multor mecanisme posibile:

- (I) transferul electronic urmează transferului ionului;
- (II) transferul ionului precede transferul electronic;
- (III) transferul ionului are loc simultan cu transferul electronic;

Deasemenea, chiar noțiunea de "pereche de ioni" este oarecum neclară, putând exista perechi de ioni "puternice" (pentru care se consideră că ionii constituenți sunt practic în contact direct) și "slabe" (pentru care se consideră că ionii constituenți sunt separați de un "strat" format dintr-o moleculă de solvent) [227].

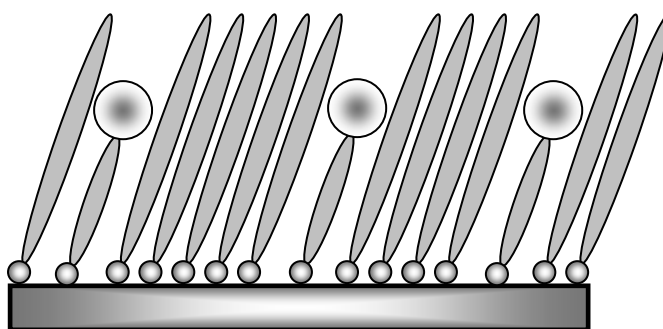


Figura 22. Schema unui SAM cu grupări electroactive (simbolizate prin cercurile mari) "îngropate".

Din punct de vedere teoretic, mecanismele (I) și (II) se pot trata ca o simplă succesiune de reacții, viteza procesului global fiind dată de etapa lentă (nu neapărat etapa de transfer electronic) [227] în timp ce mecanismul (III) este ceva mai complicat, fiind foarte asemănător



unei reacții cu rupere de legătură, tratate în secțiunea precedentă.

Pentru reacții electrochimice în soluție, formarea perechilor de ioni este importantă mai ales pentru ioni cu sarcină mare, cum ar fi  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , pentru care cinetica este puternic influențată de natura electrolitului [228]. Este însă interesant de menționat că formarea perechilor de ioni poate influența semnificativ și reacțiile electrochimice implicând SAM-uri. Dacă SAM-ul este astfel alcătuit încât gruparea redox să fie "îngropată" în masa unui strat inert (vezi Figura 22), atunci formarea perechilor de ioni duce la scăderea drastică a constantei de viteză datorită accesului limitat pe care îl au ionii din soluție spre gruparea electroactivă [168, 229, 230].

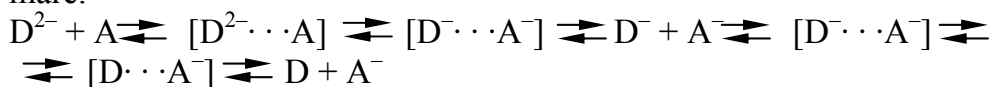
### 6.5. Reacții multielectronice

Deși în cărțile de electrochimie mai noi [13] există tendința de a privi reacțiile electrochimice multielectronice ca fiind în fapt o succesiune de reacții monoelectronice, în unele situații sunt indicii că se pot transfera *simultan* mai mulți electroni. Există multe reacții electrochimice care decurg cu transferul a mai mult de un electron (multielectronice), însă numai în relativ puține cazuri cunoscute apare posibilitatea concretă ca reacția să decurgă cu transferul simultan a mai multor electroni. Exemple de astfel de reacții (simple) sunt reacțiile cu participarea ionilor metalici, cum ar fi  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Tl}^+/\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^{4+}$ . O serie de alte reacții sunt reacții de interes practic deosebit, mai complicate, ca  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  sau  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  care însă sunt dificil de tratat folosind formalismul Marcus-Hush pentru că implică procese suplimentare de adsorbție și/sau electrocristalizare; în plus pentru aceste reacții există indicii că transferul electronic decurge succesiv. În alte situații asemănătoare, cum ar fi  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  sau  $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^+$ , este știut că reacția implică două etape succesive, în fiecare transferându-se un singur electron; pentru astfel de reacții intermediarii (pentru exemplele de mai sus,  $\text{Cu}^+$  și respectiv  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) sunt suficient de stabili pentru a fi puși în evidență experimental cu ușurință. În situațiile în care acești intermediari nu pot fi detectați, ne putem întreba: reacția decurge printr-un astfel de intermediar, extrem de reactiv și ca atare practic nedetectabil, sau electronii se transferă *simultan*, fără nici o etapă intermediară? (deși formalismul Marcus-Hush a fost elaborat pentru reacții cu transferul unui singur electron – reacții monoelectronice, acesta se poate extinde în principiu și pentru reacții

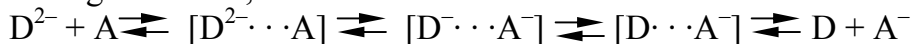
multielectronice).

Pentru reacții multielectronice pot exista mai multe mecanisme posibile. Pentru reacții redox *omogene*, pentru care teoria este mai simplă, Zusman și Beratan propun trei astfel de mecanisme [231, 232] principial valabile însă și pentru reacții electrochimice:

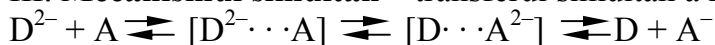
I. **Mecanismul succesiv convențional** – transferul multielectronic decurge în două etape distincte, prin intermediari aflați la distanță mare.



II. **Mecanismul succesiv neconvențional** – transferul multielectronic decurge succesiv, dar asemănător unui mecanism simultan:



III. **Mecanismul simultan** – transferul simultan a mai multor electroni



Pentru o reacție multielectronică, toate cele trei mecanisme sunt, în principiu, posibile, sistemul evoluând însă după calea ce implică o energie de activare mai mică, și/sau un coeficient de transfer mai mare. Presupunând că energia de reorganizare internă este nulă, dacă luăm în considerare expresia pentru energia de reorganizare externă (ecuația (53)) ce conține *pătratul* sarcinii transferate, ar însemna că pentru o reacție cu transferul simultan a 2 electroni, energia de reorganizare ar fi  $\lambda_2 \approx 4\lambda_1$ , în timp ce pentru transferul simultan a 3 electroni,  $\lambda_3 \approx 9\lambda_1$  [233]. Energia de activare este însă practic proporțională cu energia de reorganizare (ecuația (14)), astfel încât ar rezulta din cele de mai sus că mecanismul simultan este defavorizat energetic, din cauza unor energii de activare mari. "Probabilitatea" ca sistemul să evolueze transferând simultan mai mulți electroni crește însă odată cu scăderea stabilității intermediarului din mecanismul I și cu creșterea stabilității produsului de reacție.

Gileadi [233] sugerează introducerea unui principiu Franck-Condon "extins": dacă timpul scurs între transferul succesiv a doi electroni conform mecanismului II este atât de scurt încât nucleeele speciilor D și A nu au timp să-și modifice coordonatele, atunci transferul celor doi electroni poate fi considerat simultan. Astfel, mecanismele II și III, deși conceptual diferite, devin din punct de vedere cinetic practic identice. Pe baza unui calcul simplu, se poate

estima [233] că acest interval de timp trebuie să fie mai mic decât circa  $5 \times 10^{-15}$  s.

Deși pentru reacții electrochimice nu există încă nici o dovadă clară a existenței unui transfer multielectronic simultan, Zusman și Beratan au calculat [232] că în reacția omogenă de schimb izotopic  $Tl^+/Tl^{3+}$  este posibil să se transfere doi electroni simultan, conform mecanismului III, fiind în principiu posibil ca și reacția electrochimică corespunzătoare să decurgă printr-un mecanism similar.

### **6.6. Reacții electrochimice pe electrozi semiconductori**

Reacțiile electrochimice pe electrozi semiconductori reprezintă un domeniu vast, cu multiple aplicații practice. Întrucât prezentarea acestui domeniu în detaliu ar fi mult prea extinsă pentru scopul acestei lucrări, ne vom limita la a prezenta pe scurt numai noțiunile importante noutățile și privind cinetica reacțiilor electrochimice pe astfel de electrozi, cititorul interesat fiind încurajat să consulte referințe detaliate [27, 78–80, 234]. La fel ca și în secțiunile anterioare, suntem interesați în cele ce urmează numai de reacții electrochimice de sferă exterioară.

Una din caracteristicile reacțiilor electrochimice pe electrozi semiconductori este faptul că reacția poate decurge prin două mecanisme diferite: fie transferând un electron în banda de conducție, fie un gol în banda de valență, și datorită concentrațiilor relativ mici de electroni (sau goluri) într-un semiconductor, aceștia pot fi tratați teoretic ca niște entități (reactanți) separate. Tocmai aceste concentrații mici de purtători fac ca reacțiile electrochimice pe electrozi semiconductori să fie foarte diferite de cele pe electrozi metalici. Într-un metal densitatea de stări este foarte mare (vezi secțiunea 3.2) iar concentrația de electroni liberi este și ea foarte mare. Într-un semiconductor, concentrația de purtători (electroni sau goluri) este cu câteva ordine de mărime mai mică decât într-un metal, astfel încât în interiorul semiconductorului, de la suprafața de separare semiconductor-electrolit, se formează un strat similar unui strat dublu electric, numit zonă de sarcină spațială: ca urmare, purtătorii trebuie să treacă peste această barieră de potențial pentru a ajunge în zona interfacială, unde are loc transferul electronic. "Joncțiunea" semiconductor-electrolit este asemănătoare unei interfețe metal-semiconductor (caracterizată de o barieră Schottky), cu deosebirea că

în electrolit densitatea de stări este mult mai mică decât într-un metal, iar aceste stări sunt de obicei localizate (spre deosebire de un metal, unde electronii sunt practic delocalizați).

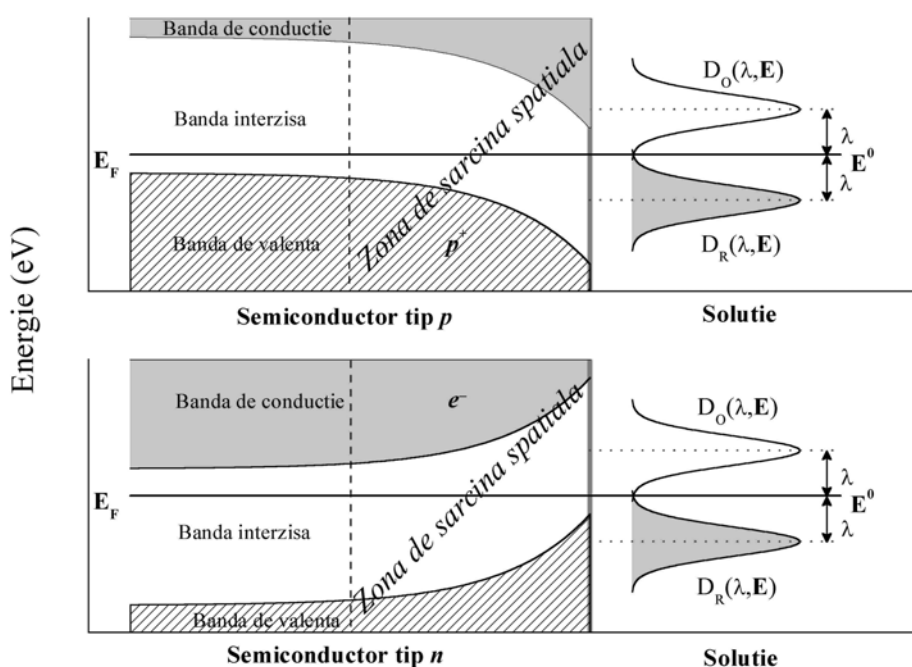


Figura 23. Diagrama unei interfețe semiconductor/electrolit aflată la echilibru. Pentru un semiconductor tip  $n$  purtătorii majoritari sunt electronii, în timp ce pentru un semiconductor tip  $p$ , golurile. Datorită însă concentrațiilor relativ mici ale acestora, apare o zonă similară unui strat dublu electric, numită zonă de sarcină spațială. Spre deosebire de metale (vezi Figura 9), un semiconductor are o bandă interzisă.

Constanta de viteză pentru o reacție electrochimică de sferă exterioară ce are loc pe un electrod semiconductor se poate calcula folosind formalismul Marcus-Gerischer prezentat anterior (vezi secțiunea 3.2), cu deosebirea că pentru un semiconductor distribuția energetică este ceva mai complicată, întrucât semiconductorii, spre deosebire de metale, au o bandă interzisă [27, 78]. În interiorul benzii interzise, nu există stări energetice accesibile, astfel încât trebuie ținut cont de acest lucru în calculele teoretice ([5 p. 1031-1039, 6 p.208-212, 98]); mai mult, existența benzii interzise duce de multe ori la reacții neadiabatic, care sunt mai dificil de tratat teoretic. Cu toate aceste complicații, formalismul Marcus-Gerischer a fost aplicat cu

succes și pentru descrierea reacțiilor electrochimice pe electrozi semiconductori [235, 236].

De notat că de multe ori curentul prin interfața semiconductor-electrolit se exprimă în funcție de concentrația electronilor în semiconductor la interfață (concentrație notată  $n_s$ , care datorită zonei de sarcină spațială este diferită de cea din volumul semiconductorului), similar unei reacții bimoleculare:

$$j = zFk \times n_s [A] \quad (\text{Ec. 93})$$

unde  $j$  este densitatea de curent (în  $A/cm^2$ ) iar  $[A]$  este concentrația cuplului redox în soluție (în  $mol/cm^3$ ); rezultă că unitățile de măsură pentru constanta de viteză vor fi  $cm^4/s$ . Concentrația electronilor la interfață poate fi calculată ușor dacă se cunoaște diferența de potențial electric în zona de sarcină spațială ( $\Delta\phi_{SS}$ ):

$$n_s = n_v \times \exp\left[-e \frac{E + \Delta\phi_{SS}}{kT}\right] \quad (\text{Ec. 94})$$

unde  $E$  este potențialul aplicat,  $e$  este sarcina elementară iar  $n_v$  este concentrația electronilor în volumul semiconductorului (pentru semiconductori extrinseci, aceasta se consideră de obicei egală cu concentrația dopantului).

Tratarea teoretică riguroasă a reacțiilor electrochimice pe electrozi semiconductori este mai complicată, în principal datorită următoarelor motive:

1. Densitatea de stări într-un semiconductor este de multe ori dificil de calculat
2. Într-un semiconductor, există o zonă de sarcină spațială, ceea ce rezultă într-o "concentrație" electronică la interfață diferită de cea în volumul semiconductorului.
3. Din cauza structurii cristaline diferite și a interacțiunilor între semiconductor și electrolit, în zona interfeței semiconductor/soluție apar de obicei stări energetice *diferite* de cele din volumul semiconductorului, numite *stări de suprafață* [79]. Aceste stări conduc la apariția unor stări energetice permise în banda interzisă, și sunt de multe ori hotărâtoare în transferul electronic semiconductor-soluție [78, 237, 238]. Existența acestor stări de suprafață complică foarte mult teoria interfeței semiconductor/soluție (inclusiv a transferului

electronic).

Datorită unei caracteristici interesante a reacțiilor electrochimice pe electrozi semiconductori, spre deosebire de electrozii metalici, și anume concentrația electronilor la interfață diferită de cea din volumul semiconductorului, există multe similarități între transferul electronic la interfața semiconductor/electrolit și transferul electronic între două specii redox la interfața între două lichide nemiscibile. Transferul electronic între două specii redox aflate în faze lichide diferite s-a dezvoltat mult, atât teoretic cât și experimental, în ultimii ani [239–242] și similaritățile existente au permis extinderea acestor teorii la transferul electronic între un semiconductor și o specie redox aflată în soluție [81, 243, 244]. În cadrul acestui formalism, bazat pe teoria lui Marcus și dezvoltat recent folosind concepte introduse de către Gerischer [78], constanta de viteză are expresia (considerând ca exemplu reducerea unei specii redox aflate în soluție):

$$k = v_n \pi \left[ \frac{2(r_A + r_D)}{\beta^3} + \frac{6}{\beta^4} \right] \times \exp \left[ - \frac{(\lambda_A + \lambda_D + \Delta G^0)^2}{4kT(\lambda_A + \lambda_D)} \right] \quad (\text{Ec. 95})$$

unde  $v_n$  este factorul de frecvență nucleară (circa  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  pentru o reacție adiabatică),  $r_A$  și  $r_D$  sunt razele acceptorului de electroni (specia redox din soluție) respectiv donorului (atomii aflați în semiconductor) iar  $\beta$  este un factor de "atenuare", ce ia în considerare efectul interacțiunii electronice între donor și acceptor (având dimensiuni de distanță<sup>-1</sup>). Termenii  $\lambda_D$  și  $\lambda_A$  reprezintă energiile de reorganizare asociate donorului, respectiv acceptorului de electroni iar celelalte mărimi au semnificațiile cunoscute.

Acest formalism a fost aplicat cu succes pentru unele reacții electrochimice pe electrozi semiconductori, ca de exemplu în sistemele *n*-Si/metil-ferocen (în CH<sub>3</sub>OH), *n*-GaAs/ferocen (în CH<sub>3</sub>CN), *p*-InP/cobaltocen (în CH<sub>3</sub>CN) și altele [243, 245], însă în alte situații conduce la discrepanțe între teorie și experiment [234].

### 6.7. Reacții de sferă interioară

În cazul cel mai general, folosind ecuația (15) pentru calcularea vitezei de reacție, putem, în principiu, să extindem formalismele prezentate anterior și pentru reacții de sferă interioară, cu adsorbția

reactanților și/sau produșilor la suprafața electrodului. În această situație însă trebuie acordată atenție următoarelor probleme importante:

1. *Problema adsorbției și calculul constantei de echilibru de formare a precursorului/succesorului.* Am văzut că pentru reacții electrochimice de sferă exterioară, corecțiile de lucru  $w_O$  și  $w_R$  pot fi estimate folosind un model al stratului dublu electric. Dacă reacția este de sferă interioară, ce implică adsorbția reactantului (și deci precursorul este mult diferit de reactantul din volumul soluției), atunci devine necesară introducerea unei izoterme de adsorbție care să permită calculul concentrației precursorului în funcție de concentrația reactantului.

2. *Semnificația și calculul factorului de frecvență.* În cazul unei reacții de sferă interioară, factorul de frecvență este mult mai dificil de calculat; în plus, semnificația sa se referă de fapt la trecerea peste bariera energetică a precursorului, specie care nu este întotdeauna bine definită din punct de vedere structural și având uneori proprietăți fizico-chimice incerte.

În această abordare simplă, toate efectele adsorbției/desorbției și interacțiunii specifice cu electrodul sunt transferate în valoarea constantei de echilibru  $K$  (vezi ecuația 15), acesta având mai mult rolul unui parametru empiric ajustabil, întrucât corecțiile de lucru sunt dificil de determinat în această situație. Hupp și Weaver [124, 246] au arătat implicațiile pe care le are extinderea formalismului Marcus-Hush la reacții de sferă interioară, oferind o modalitate simplă pentru interpretarea parametrilor termodinamici de activare accesibili experimental.

De notat însă că această abordare simplă trebuie folosită experimental numai orientativ, tratări mai exacte arătând că formalismul Marcus-Hush nu este adecvat pentru descrierea reacțiilor de sferă interioară datorită unor deosebiri esențiale în mecanismul transferului electronic [283] – vezi și capitolul 7. Alte abordări, mai exacte, folosesc tratări cuantice, o parte din acestea fiind expuse pe scurt în capitolul următor.

## 7. Elemente de cinetică electrochimică cuantică

Dezvoltarea puternică a domeniului nanoștiințelor, a electronicii moleculare la nivel "nano" [247–249], a studierii comportării unei singure molecule în diverse situații, cum ar fi transferul unui singur electron sau unui singur foton [32, 149, 152, 250–253] și a electrochimiei la nivelul unei singure molecule [254] a condus la necesitatea elaborării unui formalism cuantic adecvat și precis pentru descrierea fenomenelor ce au loc în aceste situații. Dimensiunile la care au loc procesele la nivel molecular, inclusiv transferul electronic, fac necesară descrierea cuantică a proceselor ce au loc [168]. Mai mult metodele de analiză cuantică a proceselor electrochimice încep să devină atractive din punct de vedere practic, ajutând la dezvoltarea unor domenii de vârf [255].

Am văzut că în cazul reacțiilor adiabatice, formalismul care se aplică de obicei este de tip clasic. În acest caz bariera energetică pentru transferul electronic este relativ joasă și groasă, astfel încât efectul tunel este de cele mai multe ori neglijabil. Pentru reacțiile neadiabatice însă, bariera energetică este înaltă, dar îngustă, și ca atare tunelarea electronului poate juca un rol important; acesta este unul din motivele pentru care reacțiile neadiabatice sunt în general tratate cuantic. Teoriile clasice se pretează așadar cel mai bine pentru reacții adiabatice, cu un factor de transmisie  $\kappa_{el} \approx 1$ . Dacă interacțiile sunt slabe ( $\kappa_{el} \ll 1$ ), atunci vibrațiile speciilor participante devin mult mai importante, iar când acestea sunt tratate cuantic, atunci funcțiile de undă respective pot avea valori semnificative *în afara* parabolilor ce descriu comportarea clasică (Figura 19 și Figura 24).

Clasificarea reacțiilor în reacții adiabatice și neadiabatice implică oarecum definierea unor extreme. În realitate, travesarea unei bariere energetice decurge atât prin trecerea peste barieră (clasic), cât și prin efect tunel (cuantic), iar importanța relativă a celor două procese depinde de forma barierei (înălțime și grosime), masa particulei (în cazul de față, a electronului, care este o particulă ușoară, cu probabilitate ridicată de tunelare) și temperatură (Figura 24). Chiar și în cazul reacțiilor adiabatice, se pot aduce însă "corecții" cuantice (cum ar fi de pildă folosirea în locul vibrației armonice, a unei expresii cuantică [211]), care să permită descrierea mai precisă a reacției electrochimice respective.



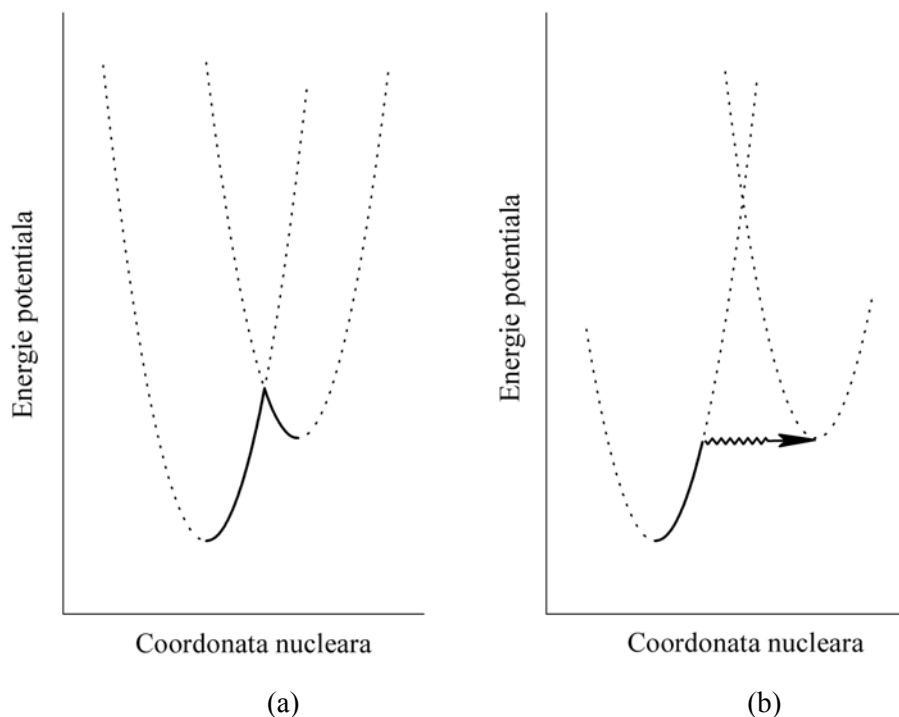


Figura 24. Comparație între traversarea unei bariere energetice clasic (a) și prin tunelare (b). În primul caz bariera energetică este relativ scundă și groasă; sistemul va "urca" peste barieră. În cel de-al doilea caz, bariera energetică este înaltă și relativ îngustă, astfel încât va exista o probabilitate ridicată de tunelare prin aceasta. Ca urmare, sistemul trece "prin" barieră, prin efect tunel.

Teoriile cuantice ale reacțiilor cu transfer de electroni au fost inițiate în anii '50 de către Levich și Dogonadze [5, 6], acestea fiind însă completate și dezvoltate ulterior [vezi de ex. 168, 172, 209, 256–259]. O teorie cuantică "completă" trebuie să trateze următoarele probleme principale [209]:

1. Geometria și structura electronică, atât pentru reactanți cât și pentru produși;
2. Structura de echilibru și dinamică a solventului;
3. Structura și compoziția stratului dublu electric, inclusiv natura și starea speciilor adsorbite la suprafața electrodului.

"Neajunsul" tratărilor cuantice este legat de faptul că în multe situații, datorită complexității problemei, nu este posibilă obținerea unor relații care să fie ușor de aplicat și verificat experimental. În teoriile cuantice un loc central îl ocupă operatorul de energie totală

(Hamiltonianul) folosit pentru descrierea sistemului; pentru o reacție electrochimică un Hamiltonian complet ar trebui să conțină termeni care să ia în considerare stările metalice, speciile adsorbite, orbitalii implicați în transferul electronic pentru speciile electroactive, solventul și rearanjarea acestuia, precum și interacțiunile între toate acestea; în plus, trebuie adăugat și efectul câmpurilor externe, cum ar fi câmpul electric în stratul dublu electric. Considerarea exactă a tuturor acestor termeni este însă o problemă extrem de complicată, ce nu poate fi rezolvată nici măcar cu ajutorul computerelor moderne. Din acest motiv, au fost propuse diverse aproximații ce simplifică multe din contribuțiile de mai sus și/sau neglijează alte contribuții. De exemplu, pentru descrierea cuantică a unei specii adsorbite se folosesc în mod frecvent următoarele aproximații: moleculele adsorbite sunt distribuite uniform pe suprafața electrodului, într-o "rețea" pătrată, și interacționează numai electrostatic [260]. În literatura de specialitate există numeroase tratări cuantice ale reacțiilor cu transfer de electroni, atât electrochimice cât și omogene; în cele ce urmează ne vom limita la a prezenta numai câteva concluzii mai importante.

Pentru reacții neadiabatică, una din abordările cuantice cele mai folosite este aproximația perturbației; pentru mai multe detalii vezi de ex. [5, 6, 204, 208, 235, 261–264]. Atât pentru starea inițială cât și pentru cea finală, funcțiile de undă ce determină starea respectivă sunt soluții staționare ale hamiltonianului respectiv. Tranziția de la starea inițială (specia redusă de exemplu) la cea finală (specia oxidată) are loc ca urmare a unei perturbații, neinclusă în expresia nici unuia din hamiltonieni. Pentru o reacție electrochimică această "perturbație" o reprezintă interacțiunea dintre specia redox și electrod. Aproximația folosită implică o interacțiune atât de slabă încât probabilitatea de tranziție între cele două stări poate fi calculată folosind o perturbație de ordinul întâi. Aproximația este restrictivă, în sensul că dacă interacțiunea este puternică, atunci vor exista neconcordanțe mari între teorie și experiment. Din acest motiv teoria perturbației de ordinul unu nu poate fi aplicată cu rezultate bune decât pentru reacții neadiabatică, ca de exemplu cele implicând SAM-uri; formalismul teoretic prezentat în secțiunea 5.2 este bazat pe această aproximație. Reacțiile adiabatică pot fi tratate folosind perturbări de ordin superior (de ex. de ordinul doi), însă considerarea termenilor de ordin superior complică

considerabil calculele. Pentru reacții cu transfer electronic prin "punte", atât adiabatică cât și neadiabatică, dar mai ales pentru cele neadiabatică, care implică distanțe mari între donor și acceptor (respectiv specie redox-electrod), aproximația Franck-Condon este uneori nepotrivită; în această situație este necesară relaxarea acestei aproximații și o tratare teoretică mai elaborată [265, 266]. Este interesant de notat că pentru reacții prin "punte" adiabatică, renunțarea parțială la aproximația Franck-Condon conduce la valori *mai mici* ale energiei de activare, în timp ce pentru reacții neadiabatică rezultă valori *mai mari* [265].

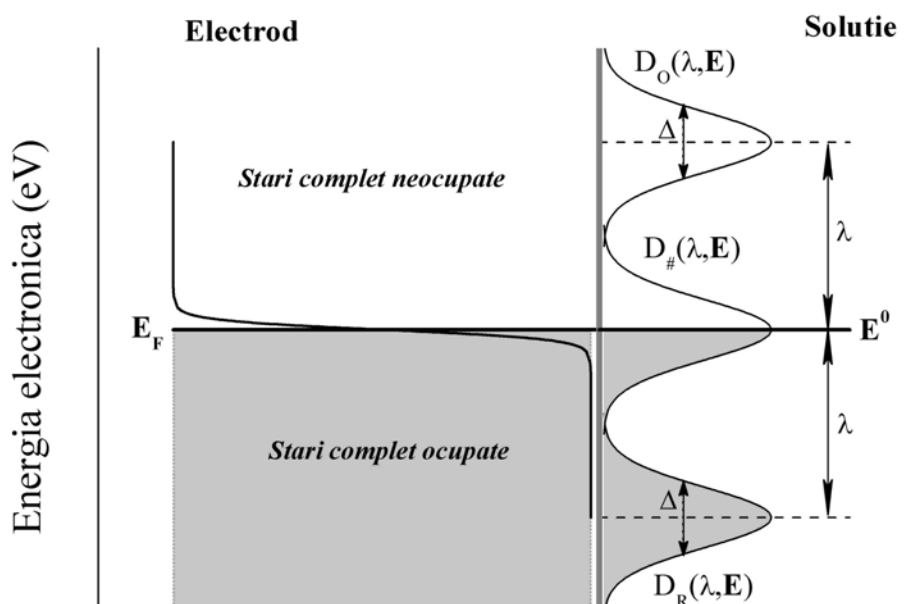


Figura 25. Schema energetică a unei interfețe electrod metalic/specie redox în soluție aflate la echilibru. Densitatea de stări a speciei redox este redată pentru trei situații: specia oxidată (O), specia redusă (R) și starea de tranziție (#). Diagrama este similară cu cea din Figura 9, însă este mai generală: interacțiunea cu electrodul este luată în considerare în mod explicit, prin natura Hamiltonianului folosit, forma curbelor depinzând de tăria interacțiunii (prin valoarea lui  $\Delta$ ).

În încercarea de a elabora o teorie completă a reacțiilor electrochimice, aplicabilă atât pentru reacții adiabatică cât și neadiabatică, atât de sferă exterioară cât și de sferă interioară, Schmickler a propus o teorie cuantică bazată pe folosirea unui

Hamiltonian folosit curent la descrierea adsorbției moleculelor pe diverse suprafețe (modelul Schmickler-Anderson-Newns) [267, 268].

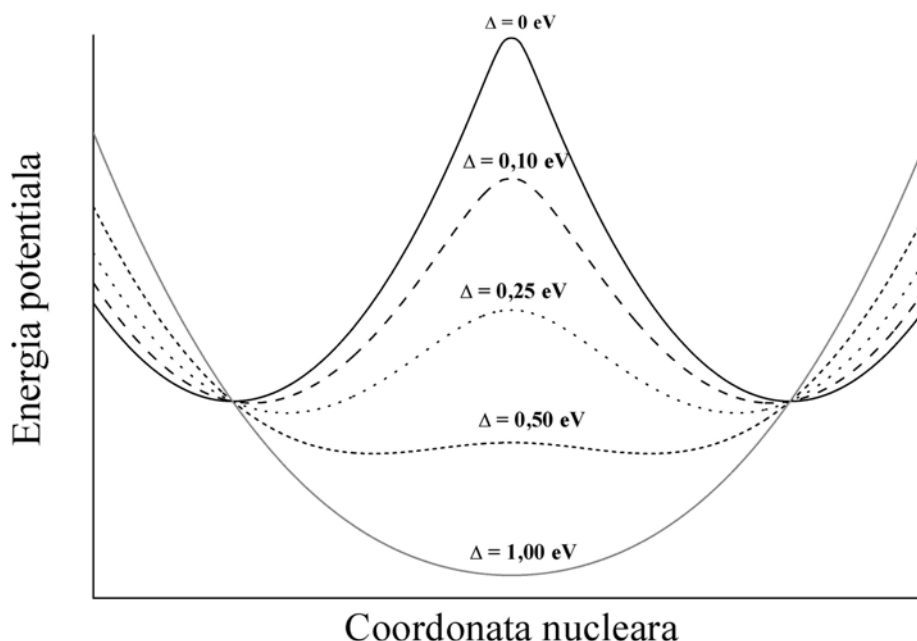


Figura 26. Curbe de energie potențială calculate cuantic [270, 269] la echilibru (supratensiune zero) pentru o energie de reorganizare  $\lambda = 1$  eV și diverse valori ale energiei de interacție între specia redox și electrod,  $\Delta$ .

O măsură a tăriei interacției dintre specia redox și electrod o reprezintă lărgimea "energetică", notată mai jos cu  $\Delta$  (Figura 25), a stărilor electronice pe care specia redox le poate avea în vecinătatea electrodului: cu cât aceasta este mai mare, cu atât interacțiunea speciei redox cu electrodul este mai mare. În funcție de valoarea acesteia Schmickler [270] propune o clasificare a reacțiilor electrochimice (Figura 26) după cum urmează:

1. **Reacții nediabatice:** în vecinătatea punctului  $\dot{\varphi}$  (corespunzând complexului activat) frecvența schimbului electronic este mai mică sau comparabilă cu frecvența nucleară. Pentru acest tip de reacții, ce au o valoare mică a lui  $\Delta$ , se poate aplica teoria perturbației; exemple de astfel de reacții sunt reacțiile electrochimice implicând SAM-uri sau orice fel de film ce "izolează" electrodul de specia redox (cum ar fi filmele de oxizi).
2. **Reacții adiabatice de tipul 1:** în vecinătatea punctului  $\dot{\varphi}$  și frecvența

schimbului electronic este mult mai mare decât frecvența nucleară, dar interacțiunile electrod-specie redox sunt suficient de slabe, astfel încât  $\Delta$  este mult mai mic decât energia de reorganizare ( $\Delta \ll \lambda$ ). Reacția este adiabatică și poate fi tratată teoretic folosind formalismul Marcus-Hush, viteza reacției electrochimice nedepinzând de natura electrodului metalic (reacție de sferă exterioară).

3. **Reacții adiabaticice de tipul 2**, pentru care  $kT \ll \Delta \sim \lambda$ . Energia de activare scade semnificativ datorită interacțiunii specifice cu electrodul, iar cinetica *depinde* de natura electrodului; reacția tinde să devină o reacție de sferă interioară.

4. **Reacții adiabaticice de tipul 3**, pentru care  $\Delta > \lambda$ . În această situație specia oxidată și cea redusă nu mai pot fi practic deosebite (din punct de vedere energetic), ci există o singură stare: specia redox este adsorbită specific, interacțiunea puternică cu electrodul metalic fiind determinantă, iar reacția este de sferă interioară. Acest mod de tratare cuantică a reacțiilor electrochimice s-a bucurat, și se bucură încă, de un larg succes deoarece permite o tratare unitară, deși destul de aproximativă, a reacțiilor electrochimice [270–273]. Această metodă este deosebit de utilă pentru reacțiile de sferă interioară, și a fost dezvoltată în special pentru a descrie teoretic aceste tipuri de reacții, dar se poate folosi și pentru reacții de sferă exterioară (în limita unei interacții slabe electrod-specie redox – vezi și Figura 26).

Modelul Schmickler-Anderson-Newns a fost dezvoltat de-a lungul timpului, fiind extins și pentru electrozi semiconductori [274, 275]. S-au propus diverse îmbunătățiri, cum ar fi efectul spinului electronic și repulsiei coulombice între doi electroni aflați în același orbital [276, 277], formarea perechilor electroni-goluri în metal [278], formarea perechilor de ioni în soluție și efectul mobilității ionilor [279], reacții multielectronice [280], reacții cu formare de amalgame [281]. Se poate arăta [275] că pentru reacții neadiabaticice în aproximația vibrației armonice clasice (valabilă pentru temperaturi obișnuite, pentru care  $h\nu \ll kT$ ), modelul Schmickler-Anderson-Newns se reduce la cel prezentat în secțiunea 5.2.

Modelul Schmickler-Anderson-Newns a fost și este utilizat extensiv pentru analiza calitativă a reacțiilor de sferă interioară, ce

implică adsorbția puternică a speciei electroactive<sup>11</sup>, de tipul  $X_{ad}^- \rightarrow X_{ad}$ , unde  $X^-$  este un ion halogenură [282–285]. Natura diferită a mecanismului de transfer electronic pentru o reacție de sferă exterioară și una de sferă interioară (respectiv "reacții cu transfer de electroni" și "reacții cu transfer de electroni și ioni" în terminologia introdusă de Schmickler) este reliefată în deosebiri esențiale, dar și similarități, între cele două tipuri de reacții [283]. Pe scurt, se pot defini următoarele caracteristici:

**I. Reacții cu transfer de electroni** (*sau reacții de sferă exterioară*):

1. Reactanții nefiind adsorbiți, transferul electronului are loc la distanțe de cel puțin câțiva angstromi de la suprafața electrodului.
2. La echilibru, energia de activare este determinată de energia de reorganizare a cuplului redox, iar coordonata de reacție este dată de coordonatele *efective* interne (coordonate nucleare – vibrația legăturilor) și externe (coordonatele solventului – rearanjarea solventului).
3. Transferul electronic are loc exact când sistemul atinge punctul și (formarea "complexului activat").
4. Coeficientul de transfer de sarcină  $\alpha$  este foarte apropiat de 0,5.
5. În aproximația clasică coeficientul de transfer de sarcină este independent de temperatură; în tratările cuantice apare o variație cu temperatura, însă variația este foarte mică [211].

**I. Reacții cu transfer de electroni și ioni** (*sau reacții de sferă interioară*):

1. Etapa determinantă de viteză nu mai este transferul electronului, ci pierderea (totală sau parțială) a sferei de solvatare, ca urmare a traversării stratului dublu electric și adsorbției specifice; acest proces implică deplasarea moleculelor de solvent din apropierea electrodului, locul acestora fiind luat de ionii adsorbiți specific. Ca urmare, energia de activare este dată în principal de energia necesară desolvatării, la care se adaugă termenul corespunzător potențialului electric din stratul dublu electric.
2. Pentru ioni univalenți, coordonata de reacție este dată de deplasarea

---

<sup>11</sup> Schmickler a introdus termenul de "reacții cu transfer de ioni": spre deosebire de reacțiile de sferă exterioară, pentru reacțiile de sferă interioară ionii (sau specia redox în general) traversează (se "transferă" prin) stratul dublu electric, adsorbindu-se specific.

ionului perpendicular pe suprafața electrodului. Pentru ioni multivalenți pot apare stări intermediare, având sarcini din ce în ce mai mici.

3. Pentru ioni univalenți, electronul nu este transferat *exact* în momentul atingerii punctului șa, într-o singură etapă, ci *gradat*, pe măsură ce ionul penetrează stratul dublu electric și se apropie de electrod.

4. Valoarea coeficientului de transfer de sarcină depinde puternic de natura și structura stratului dublu electric, și poate fi foarte diferit de 0,5.

5. Atât energia de solvatare cât și structura stratului dublu electric depind puternic de temperatură; ca atare energia (sau entalpia liberă) de activare depinde de temperatură, având o contribuție entropică importantă. Ca urmare, coeficientul de transfer de sarcină depinde de temperatură. Una din concluziile importante ale acestor studii teoretice este că formalismul Marcus-Hush prezentat anterior nu este potrivit pentru descrierea reacțiilor de sferă interioară, datorită diferențelor esențiale între mecanismul transferului electronic pentru reacții de sferă exterioară și respectiv interioară [283].

Teoriile cuantice ale transferului electronic s-au dezvoltat foarte mult, îndeosebi în ultimul deceniu, pe măsură ce mijloacele de calcul numeric au devenit din ce în ce mai puternice [286, 287], însă deși a fost elaborată recent o tratare cuantică (aproximativă) unitară a reacțiilor electrochimice [273], perfecționarea modelelor și abordărilor de calcul este încă în plină dezvoltare [288, 289], în paralel cu apariția și dezvoltarea unor metode experimentale avansate [127, 149, 153, 154, 290–293].

## Bibliografie

---

1. R. W. Gurney. "The quantum mechanics of electrolysis", *Proc. Roy. Soc. A*, **134**, 137-154, (1931).
2. R. W. Gurney, R. H. Fowler "The quantum mechanics of electrochemistry. II", *Proc. Roy. Soc. A*, **136**, 378-396, (1932).
3. R. A. Marcus. "Chemical and electrochemical electron-transfer theory", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155-196, (1964).
4. N. S. Hush. "Electron transfer in retrospect and prospect 1. Adiabatic electrode processes", *J. Electroanal. Chem.*, **470**, 170-195, (1999).
5. V. G. Levich. "Kinetics of reactions with charge transport", în H. Eyring (editor), *Physical Chemistry. An advanced Treatise*, Vol. IXB/Electrochemistry, Academic Press, New York, 1970, pp. 985-1074.
6. R. R. Dogonadze. "Theory of molecular electrode kinetics", în N.S. Hush (editor), *Reactions of Molecules at Electrodes* Interscience, London, 1971, pp. 135-227.
7. R. A. Marcus. "Theory, experiment and reaction rates. A personal view.", *J. Phys. Chem.*, **90**, 3460-3465, (1986).
8. W. F. Libby. "Theory of electron exchange reactions in aqueous solution", *J. Phys. Chem.*, **56**, 863-868, (1952).
9. R. A. Marcus. "Tutorial on rate constants and reorganization energies". *J. Electroanal. Chem.*, **483**, 2-6, (2000).
10. R. A. Marcus. "Theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. Part 4. A statistical-mechanical basis for treating contributions from solvent, ligands and inner salt", *Discuss. Faraday Soc.* **29**, 21-31, (1960).
11. N. S. Hush. "Adiabatic theory of outer sphere electron-transfer reactions in solution", *Trans. Faraday Soc.* **57**, 557-580, (1961).
12. H. Eyring. "The activated complex and the absolute rate of chemical reactions", *Chem. Rev.*, **17**, 65-77, (1935).
13. A. J. Bard și L. R. Faulkner. "*Electrochemical methods. Fundamental and applications*", John Wiley, New York, 2001.
14. A. Calhoun, M. T. M. Koper, G. A. Voth. "Large-scale computer simulation of an electrochemical bond-breaking reaction", *Chem. Phys. Lett.*, **305**, 94-100, (1999).
15. M. J. Weaver. "Redox reactions at metal-solution interfaces", Cap. 1 în R. G. Compton (editor), *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 27, Elsevier, New York, 1987, 1-60.



- 
16. B. S. Brunshwig, J. Logan, M. D. Newton, N. Sutin. "A semiclassical treatment of electron-exchange reactions. Application to the hexaaquoiron(II)-hexaaquoiron(III) system", *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5798-5809, (1980).
  17. B. S. Brunshwig, N. Sutin. "Energy surfaces, reorganization energies, and coupling elements in electron transfer", *Coord. Chem. Rev.*, **187**, 233-254, (1999).
  18. R. R. Nazmutdinov, G. A. Tsirlina, Y. I. Kharkats, O. A. Petrii, M. Probst. "Activation energy of electron transfer between a metal electrode and reagents of nonspherical form and complicated charge distribution. Cr(EDTA) complexes", *J. Phys. Chem. B*, **102**, 677-686, (1998).
  19. N. S. Hush. "Distance dependence of electron transfer rates", *Coord. Chem. Rev.*, **64**, 135-167, (1985).
  20. Y. Marcus. "Ionic radii in aqueous solutions". *Chem. Rev.*, **88**, 1475-1498, (1988).
  21. R. A. Marcus. "On the theory of electrochemical and chemical electron transfer processes". *Can. J. Chem.*, **37**, 155-163, (1959).
  22. R. A. Marcus. "On the theory of electron transfer reactions. VI. Unified treatment for homogeneous and electrode reactions". *J. Chem. Phys.*, **43**, 679-701, (1965).
  23. R. A. Marcus. "Electron transfer at electrodes and in solution: comparison of theory and experiment", *Electrochim. Acta*, **13**, 995-1004, (1968).
  24. H. Gerischer, *Z. Phys. Chem.*, **26**, 233, (1960).
  25. H. Gerischer, *Z. Phys. Chem.*, **26**, 325, (1960).
  26. H. Gerischer, *Z. Phys. Chem.*, **27**, 48, (1961).
  27. H. Gerischer. "The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry", *Electrochim. Acta*, **35**, 1677-1699, (1990).
  28. C. J. Miller. "Heterogeneous electron transfer kinetics at metal electrodes" in I. Rubinstein (editor), *Physical Electrochemistry*, Vol. 7, Marcel Dekker, New York, 1995, 27-79.
  29. H. Reiss. "The Fermi level and the redox potential", *J. Phys. Chem.*, **89**, 3783-3791, (1985).
  30. H. Reiss. "The absolute electrode potential. Tying the loose ends", *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 247C-258C, (1988).
  31. R. A. Marcus, P. Siders. "Theory of highly exothermic electron transfer reactions". *J. Phys. Chem.*, **86**, 622-630, (1982).
  32. P. F. Barbara, T. J. Meyer, M. A. Ratner. "Contemporary issues in electron transfer research", *J. Phys. Chem.*, **100**, 13148-13168, (1996).

- 
33. E. R. Barthel, I. B. Martini, B. J. Schwartz. "How does the solvent control electron transfer? Experimental and theoretical studies of the simplest charge transfer reaction", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 12230-12241, (2001).
34. R. A. Marcus. "On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. V. Comparison and properties of electrochemical and chemical rate constants", *J. Phys. Chem.*, **67**, 853-857, (1963).
35. T. Saji, T. Yamada, S. Aoyagui. "Electron-transfer rate constants for redox systems of Fe(III)/Fe(II) complexes with 2,2'-bipyridine and/or cyanide ion as measured by the galvanostatic double pulse method", *J. Electroanal. Chem.*, **61**, 147-153, (1975).
36. T. Saji, Y. Maruyama, S. Aoyagui. "Electrode kinetics for the redox systems  $\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-}/\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ ,  $\text{IrCl}_6^{2-}/\text{IrCl}_6^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  and  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ", *J. Electroanal. Chem.*, **86**, 219-222, (1978).
37. J. T. Hupp, M. J. Weaver. "Experimental estimate of the electron-tunnelling distance for some outer-sphere electrochemical reactions", *J. Phys. Chem.*, **88**, 1463-1467, (1984).
38. J. T. Hupp, M. J. Weaver. "The frequency factor for outer-sphere electrochemical reactions", *J. Electroanal. Chem.*, **152**, 1-14, (1983).
39. M. J. Weaver, F. C. Anson. "Potential dependence of the electrochemical transfer coefficient. Further studies of the reduction of chromium(III) at mercury electrodes", *J. Phys. Chem.*, **80**, 1861-1866, (1976).
40. J. M. Savéant, D. Tessier. "Convolution potential sweep voltammetry. V. Determination of charge transfer kinetics deviating from the Butler-Volmer behaviour", *J. Electroanal. Chem.*, **65**, 57-66, (1975).
41. R. A. Petersen, D. H. Evans. "Heterogeneous electron transfer kinetics for a variety of organic electrode reactions at the mercury-acetonitrile interface using either tetraethylammonium perchlorate or tetraheptylammonium perchlorate electrolyte", *J. Electroanal. Chem.*, **222**, 129-150, (1987).
42. A.M. Bond, P.J. Mahon, E.A. Maxwell, K.B. Oldham, C.G. Zoski. "A statistical study of the potential dependence supports the Marcus theory of a transfer coefficient", *J. Electroanal. Chem.*, **370**, 1-15, (1994).
43. K. L. Sebastian. "Electrochemical electron-transfer – accounting for electron-hole excitations in the metal-electrode", *J. Chem. Phys.*, **90**, 5056-5067, (1989).
44. N. Sinkaset, A. M. Nishimura, J. A. Pihl, W. C. Trogler. "Slow heterogeneous charge transfer kinetics for the  $\text{ClO}_2/\text{ClO}_2$  redox couple at platinum, gold, and carbon electrodes. Evidence for nonadiabatic electron transfer", *J. Phys. Chem. A*, **103**, 10461-10469, (1999).

- 
45. R. A. Marcus. "1992 Nobel Award lecture: Electron transfer reaction reactions in chemistry. Theory and experiment", *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 599-610, (1993).
46. J. T. Hupp, H. Y. Liu, J. K. Farmer, T. Gennett, M. J. Weaver, "The prediction of electrochemical reactivities from contemporary theory: some comparisons with experiment", *J. Electroanal. Chem.*, **168**, 313-334, (1984).
47. R. A. Marcus. "Free energy of nonequilibrium polarization systems. II. Homogeneous and electrode systems", *J. Chem. Phys.*, **38**, 1858-1862, (1963).
48. N. S. Hush. "Adiabatic rate processes at electrodes. I. Energy-charge relationships", *J. Chem. Phys.*, **28**, 962-972, (1958).
49. N. S. Hush. "Homogeneous and heterogeneous optical and thermal electron transfer", *Electrochim. Acta*, **13**, 1005-1023, (1968).
50. J. M. Hale. "The rates of reactions involving only electron transfer, at metal electrodes", 229-257, in N. S. Hush (editor), *Reactions of molecules at electrodes*, John Wiley, New York, 1971.
51. R. Samuelsson, M. Sharp. "The effect of electrode material on redox reactions of quinones in acetonitrile", *Electrochim. Acta*, **23**, 315-317, (1978).
52. W. R. Fawcett. "The role of the metal and the solvent in simple heterogeneous electron transfer reactions", *Electrochim. Acta*, **42**, 833-839, (1997).
53. S. U. M. Khan, J. O'M. Bockris. "Comments on The contribution of inner-sphere reorganization in electron-transfer reaction in solution", *Chem. Phys. Lett.*, **99**, 83-86, (1983).
54. P. Delahay. "Reply to comments on The contribution of inner-sphere reorganization in electron-transfer reaction in solution". *Chem. Phys. Lett.*, **99**, 87-88, (1983).
55. T. Iwasita, W. Schmickler, J. W. Schultze. "The influence of the metal on the kinetics of outer sphere redox reactions", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89**, 138-142, (1985).
56. T. Iwasita, W. Schmickler, J. Hermann, U. Vogel. "The kinetic parameters of the  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redox system". *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2026-2032, (1983).
57. H. Kojima, A. J. Bard. "An a.c. technique for determining the rates of rapid electrode reactions of aromatic compounds in aprotic media". *J. Electroanal. Chem.*, **63**, 117-129, (1975).
58. H. Kojima, A. J. Bard. "Determination of rate constants for the electroreduction of aromatic compounds and their correlation with homogeneous electron transfer rates". *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6317-6324, (1975).
59. E. L. Goldstein, M. R. van de Mark. "Electrode cleaning and anion effects on  $k_s$  for  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  couple", *Electrochim. Acta*, **27**, 1079-1085, (1982).

- 
60. Y. Liu, M. S. Freund. "Influence of organic solvents on the kinetics of electron transfer and the adsorption at highly oriented pyrolytic graphite", *Langmuir*, **16**, 283-286, (2000).
61. T. Gennett, M. J. Weaver. "Reliability of standard rate constants for rapid electrochemical reactions", *Anal. Chem.*, **56**, 1444-1448, (1984).
62. D. O. Wipf, E. W. Kristensen, M. R. Deakin, R. M. Wightman. "Fast-scan cyclic voltammetry as a method to measure rapid, heterogeneous electron-transfer kinetics", *Anal. Chem.*, **60**, 306-310, (1988).
63. D. Milner, M. J. Weaver. "Influence of uncompensated solution resistance upon the evaluation of rate constants for rapid electrochemical reactions", *J. Electroanal. Chem.*, **191**, 411-415, (1985).
64. C. P. Andrieux, P. Hapiot, J.-M. Savéant. "Fast kinetics by means of direct and indirect electrochemical techniques", *Chem. Rev.*, **90**, 723-738, (1990).
65. C. D. Baer, C. A. Camaioni-Neto, D. A. Sweigart, A. M. Bond, T. F. Mann, G. A. Tondreau. "Application of microelectrodes and variable-temperature techniques to voltammetric studies of inorganic reaction mechanisms", *Coord. Chem. Rev.*, **93**, 1-18, (1989).
66. S.-M. Park, J.-S. Yoo. "Electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements", *Anal. Chem.*, **75**, 455A-461A, (2003).
67. J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs. "Intramolecular long-distance electron transfer in radical anions. The effects of free energy and solvent on the reaction rates", *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3047-3049, (1984).
68. T. M. McCleskey, J. R. Winkler, H. B. Gray. "Driving-force effects on the rates of bimolecular electron-transfer reactions", *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6935-6937, (1992).
69. G. L. Closs, J. R. Miller. "Intramolecular long-distance electron transfer in organic molecules", *Science*, **240**, 440-447, (1988).
70. C. Turro, J. M. Zaleski, Y. M. Karabatsos, D. G. Nocera. "Bimolecular electron transfer in the Marcus inverted region", *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6060-6067, (1996).
71. Y. Zu, Fu-Ren F. Fan, A. J. Bard. "Inverted region electron transfer demonstrated by electrogenerated chemiluminescence at the liquid/liquid interface", *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6272-6276, (1999).
72. R. A. Marcus. "On the theory of chemiluminescent electron-transfer reactions", *J. Chem. Phys.*, **43**, 2654-2657.
73. N. R. Armstrong, R. M. Wightman, E. M. Gross. "Light-emitting electrochemical processes", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **52**, 391-422, (2001).

- 
74. N. Liang, J. R. Miller, G. L. Closs. "Temperature-independent long-range electron transfer reactions in the Marcus inverted region", *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5353-5354, (1990).
75. T. Guarr, G. McLendon. "Quantum mechanical effects in inorganic and bioinorganic electron transfer", *Coord. Chem. Rev.*, **68**, 1-52, (1985).
76. R. A. Marcus, P. Siders. "Theory of highly exothermic electron transfer reactions". *J. Phys. Chem.*, **86**, 622-630, (1982).
77. D. Matthews. "The absence of a Marcus inversion region for electron transfer at the metal-redox electrolyte interface", *Aust. J. Chem.*, **47**, 2171-2186, (1994).
78. H. Gerischer. "Electron-transfer kinetics of redox reactions at the semiconductor/electrolyte contact. A new approach", *J. Phys. Chem.*, **95**, 1356-1359, (1991).
79. C. A. Koval, J. N. Howard. "Electron transfer at semiconductor electrode-liquid electrolyte interfaces", *Chem. Rev.*, **92**, 411-433, (1992).
80. N. S. Lewis. "Progress in understanding electron-transfer reactions at semiconductor/liquid interfaces", *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4843-4855, (1998).
81. A. M. Fajardo, N. S. Lewis. "Free-energy dependence of electron-transfer rate constants at Si/liquid interfaces", *J. Phys. Chem. B*, **101**, 11136-11151, (1997).
82. A. N. Frumkin, *Z. Phys. Chem.*, **164**, 121, (1933)
83. A. N. Frumkin, O. A. Petry, N. V. Nikolaeva-Fedorovich. "On the determination of the value of the charge of the reacting particle and of the constant  $\alpha$  from the dependence of the rate of electro-reduction on the potential and concentration of the solution", *Electrochim. Acta*, **8**, 177-192, (1963).
84. A. N. Frumkin. "Points of zero charge in equations of electrochemical kinetics", *J. Electroanal. Chem*, **9**, 173-183, (1965).
85. M. A. Tadayyoni, M. J. Weaver. "Evaluation of unimolecular rate constants for some outer-sphere electrochemical reactions", *J. Electroanal. Chem.*, **187**, 283-295, (1985).
86. P. Delahay. *Double layer and electrode kinetics*, Interscience, New York, 1966.
87. V. Climent, B. A. Coles, R. G. Compton. "Laser induced current transients applied to a Au(111) single crystal electrode. A general method for the measurement of potentials of zero charge of solid electrodes", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10669-10673, (2001).
88. A. N. Frumkin, N. V. Nikolaeva-Fedorovich, N. P. Berezina, Kh. E. Keis. "The electroreduction of the  $S_2O_8^{2-}$  anion", *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 189-201, (1975).

- 
89. G. M. Torrie, J. P. Valleau. "Electrical double layers. 4. Limitations of the Gouy-Chapman theory", *J. Phys. Chem.*, **86**, 3251-3257, (1982).
90. J. Wang, A. J. Bard. "Direct atomic force microscopic determination of surface charge at the gold/electrolyte interface-the inadequacy of classical GCS theory in describing the double-layer charge distribution", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5217-5222, (2001).
91. M. J. Weaver. "Co(III) ammine electroreduction reactions as kinetic probes of double layer structure. The reduction of fluoropentaammine cobalt (III) at varying ionic strengths", *J. Electroanal. Chem.*, **93**, 231-246, (1978).
92. M. Hromadova, W. R. Fawcett. "Studies of double-layer effects at single-crystal gold electrodes. 1. The reduction kinetics of hexaamminecobalt(III) ion in aqueous solutions". *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4356-4363, (2000).
93. M. J. Weaver, H. Y. Liu, Y. Kim. "The role of the supporting electrolyte cation in the kinetics of outer-sphere electrochemical redox processes involving metal complexes", *Can. J. Chem.*, **59**, 1944-1953, (1981).
94. M. J. Weaver, T. L. Satterberg. "The position of the reaction site and the relative reactivities of simple outer- and inner-sphere electrode reactions. The reduction of some Cr(III) amine complexes at mercury electrodes", *J. Phys. Chem.*, **81**, 1772-1783, (1977).
95. S. W. Barr, K. L. Guyer, M. J. Weaver. "The dependence of the kinetics of some simple outer-sphere electrode reactions on the nature of the electrode material", *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 41-59, (1980).
96. H. Y. Liu, J. T. Hupp, M. J. Weaver. "Surface environmental effects in electrochemical kinetics: outer-sphere chromium(III) reductions at mercury, gallium, lead, and thallium surfaces", *J. Electroanal. Chem.*, **179**, 219-238, (1984).
97. M. J. Weaver. "Some extant anomalies in the kinetics of simple inorganic outer-sphere electrode reactions", *J. Electroanal. Chem.*, **498**, 105-116, (2001).
98. A. M. Kuznetsov. "The role of the electronic work function in electrochemical kinetics". *Electrochim. Acta*, **13**, 1293-1297, (1968).
99. R. Parsons. "The kinetics of electrode reactions and the electrode material". *Surf. Sci.*, **2**, 418-435, (1964).
100. T. Iwasita, W. Schmickler, J. W. Schultze. "The influence of metal adatoms deposited at underpotential on the kinetics of an outer-sphere redox reaction", *J. Electroanal. Chem.*, **194**, 355-359, (1985).
101. N. Wakabayashi, F. Kitamura, T. Ohsaka, K. Tokuda. "Effect of adsorbed anions on the outer-sphere electron-transfer reactions of cobalt complexes at platinum single-crystal electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **499**, 161-168, (2001).

- 
102. L. D. Zusman. "Outer-sphere electron transfer in polar solvents", *Chem. Phys.*, **49**, 295-304, (1980).
103. L. D. Zusman. "Outer-sphere electron transfer reactions at an electrode", *Chem. Phys.*, **112**, 53-59, (1987).
104. D. F. Calef, P. O. Wolynes. "Classical solvent dynamics and electron transfer. I. Continuum theory", *J. Phys. Chem.*, **87**, 3387-3400, (1983).
105. R. A. Marcus, H. Sumi. "Solvent dynamics and vibrational effects in electron transfer reactions", *J. Electroanal. Chem.*, **204**, 59-67, (1986).
106. D. E. Khoshitariya, T. D. Dolidze, L. D. Zusman, D. H. Waldeck. "Observation of the turnover between the solvent friction (overdamped) and tunneling (nonadiabatic) charge-transfer mechanisms for a Au/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> electrode process and evidence for a freezing out of the Marcus barrier", *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1818-1829, (2001).
107. M. J. Weaver. "Dynamical solvent effects on activated electron-transfer reactions: principles, pitfalls, and progress", *Chem. Rev.*, **92**, 463-480, (1992).
108. W. R. Fawcett, C. A. Foss, Jr. "Role of the solvent in the kinetics of heterogeneous electron and ion transfer reactions", *Electrochim. Acta*, **36**, 1767-1774, (1991).
109. T. Asano. "Kinetics in highly viscous solutions: dynamic solvent effects in 'slow' reactions", *Pure Appl. Chem.*, **71**, 1691-1704, (1999).
110. A. M. Scott, R. Pyati. "Solvent viscosity and interrelated effects on electrochemiluminescence intensity of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9011-9015, (2001).
111. I. V. Pobelov, Z. V. Kuzminova, G. A. Tsirlina, O. A. Petrii. "Reduction of an ensemble of platinum(II) aquachloride complexes: dynamic effect of the solvent", *Russ. J. Electrochem.*, **39**, 828-838, (2003).
112. H Fröhlich. *Theory of dielectrics*. Oxford: Oxford University Press, 1958.
113. K. Winkler, N. McKnight, W. R. Fawcett. "Electron transfer kinetics of tris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II) electrooxidation in aprotic solvents", *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3575-3580, (2001).
114. J. O'M. Bockris, R. J. Mannan, A. Damjanovic. "Dependence of the rate of electrodic redox reactions on the substrate". *J. Chem. Phys.*, **48**, 1898-1904, (1968).
115. M. V. Vojnovic, D. B. Sepa. "Effect of electrode materials on the kinetics of electron exchange reactions". *J. Chem. Phys.*, **51**, 5344-5351, (1969).
116. J. Weber, Z. Samec, V. Marecek. "The effect of anion adsorption on the kinetics of the Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> reaction on Pt and Au electrodes in HClO<sub>4</sub>". *J. Electroanal. Chem.*, **89**, 271-288, (1978).

- 
117. Z. Nagy, L.A. Curtiss, N.C. Hung, D.J. Zurawski, R.M. Yonco. "Catalytic effect of under-potential deposited layers on the ferrous/ ferric outer-sphere electrode reaction". *J. Electroanal. Chem.*, **325**, 313-324, (1992).
118. Z. Samec. "Ultraslow kinetics of the ferric/ferrous electron transfer reaction on Au(110) electrode in perchloric acid solutions". *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3349-3356, (1999).
119. J. T. Hupp, M. J. Weaver. "Electrochemical and homogeneous exchange kinetics for transition-metal aquo couples: anomalous behavior of hexaquoiron(III/II)", *Inorg. Chem.*, **22**, 2557-2564, (1983).
120. K. L. Guyer, M. J. Weaver. "Intramolecular electron transfer at metal surfaces. 2. Comparisons of ligand-bridged chromium(III) reduction kinetics at silver vs. mercury electrodes", *Inorg. Chem.*, **23**, 1664-1670, (1984).
121. V. I. Kravtsov. "Outer and inner sphere mechanisms of electrochemical steps of the metal complexes electrode reactions", *J. Electroanal. Chem.*, **69**, 125-131, (1976).
122. M. J. Weaver, F. C. Anson. "Distinguishing between inner- and outer-sphere electrode reactions. Reactivity patterns for some chromium(III)-chromium(II) electron-transfer reactions at mercury electrodes", *Inorg.Chem.*, **15**, 1871-1881, (1976).
123. M. J. Weaver, F. C. Anson. "Simple criteria for distinguishing between inner- and outer-sphere electrode reaction mechanisms", *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4403-4405, (1975).
124. M. J. Weaver. "On the role of the bridging ligand in electrochemical inner-sphere electron-transfer processes", *Inorg. Chem.*, **18**, 402-408, (1979).
125. M. J. Weaver. "Some nontraditional approaches for examining strong- and weak-overlap electron-transfer processes at electrodes", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 450-456, (1987).
126. N. Sutin. "The mechanisms of some electron-transfer reactions in solution", *Electrochim. Acta*, **13**, 1175-1180, (1968).
127. A. Campion, P. Kambhampati. "Surface-enhanced Raman scattering", *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 241-250, (1998)
128. S. A. Wasileski, M. J. Weaver. "Vibrational spectroscopy as a probe of potential-dependent electrode-chemisorbate bonding: an assessment using finite-cluster density functional theory", *J. Electroanal. Chem.*, **524/525**, 219-230, (2002).



- 
129. H. O. Finklea. "Self-assembled monolayers on electrodes" in R. A. Meyers (editor), *"Encyclopedia of Analytical Chemistry"*, John Wiley, New York, 2000, Vol. 11, 10090-10115.
130. K. B. Blodgett. "Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface". *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007-1022, (1935).
131. A. Ulman. *"An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly"*, Academic Press, San Diego, 1991.
132. C.-C. Hsueh, M.-T. Lee, M. S. Freund, G. S. Ferguson. "Electrochemically directed self-assembly on gold", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1228-1230, (2000).
133. A. J. Bard, H. D. Abruña, C. E. Chidsey, L. R. Faulkner, S. W. Feldberg, K. Itaya, M. Majda, O. Melroy, R. W. Murray, M. D. Porter, M. P. Soriaga, H. S. White. "The electrode/electrolyte interface-a status report", *J. Phys. Chem.*, **97**, 7147-7173, (1993).
134. A. Ulman. "Formation and structure of self-assembled monolayers", *Chem. Rev.*, **96**, 1533-1554, (1996).
135. C. P. Smith, H. S. White. "Theory of the interfacial potential distribution and reversible voltammetric response of electrodes coated with electroactive molecular films", *Anal. Chem.*, **64**, 2398-2405, (1992).
136. S. E. Creager, K. Weber. "On the interplay between interfacial potential distribution and electron-transfer kinetics in organized monolayers on electrodes", *Langmuir*, **9**, 844-850, (1993).
137. T. Ichii, T. Fukuma, K. Kobayashi, H. Yamada, K. Matsushige. "Surface potential measurements of phase-separated alkanethiol self-assembled monolayers by non-contact atomic force microscopy", *Nanotechnology*, **15**, S30-S33, (2004).
138. H.O. Finklea, D.A. Snider, J. Fedyk, E. Sabatani, Y. Gafni, I. Rubinstein. "Characterization of octadecanethiol-coated gold electrodes as microarray electrodes by cyclic voltammetry and ac impedance spectroscopy", *Langmuir*, **9**, 3660-3667 (1993).
139. M. H. Schoenfish, A. M. Ross, J. E. Pemberton. "Electrochemical cleaning of surface-confined carbon contamination in self-assembled monolayers on polycrystalline Ag and Au", *Langmuir*, **16**, 2907-2914, (2000).
140. D. J. L. Brett, R. Williams, C. P. Wilde. "Temperature effects on the voltammetry of ferrocene terminated self-assembled monolayers", *J. Electroanal. Chem.*, **538-539**, 65-74, (2002).
141. R. Bhatia, B. J. Garrison. "Phase transitions in a methyl-terminated monolayer self-assembled on Au{111}", *Langmuir*, **13**, 765-769, (1997).

- 
142. T. Nakamura, K. Aoki, J. Chen. "Temperature-variation of capacitance of alkanethiol monolayer films", *Electrochim. Acta*, **47**, 2407-2411, (2002).
143. T. Nakamura, K. Aoki, J. Chen. "Critical thermal variation of displacement of alkanethiols in self-assembled films", *Electrochem. Commun.*, **4**, 521-526, (2002).
144. R.G. Nuzzo, F.A. Fusco, D.L. Allara. "Spontaneously organized molecular assemblies. 3. Preparation and properties of solution adsorbed monolayers of organic disulfides on gold surfaces", *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2358-2368, (1987).
145. M.D. Porter, T.B. Bright, D. Allara, C.E.D. Chidsey. "Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of *n*-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry", *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3559-3568, (1987).
146. H.O. Finklea, S. Avery, M. Lynch, T. Furtch. "Blocking oriented monolayers of alkyl mercaptans on gold electrodes", *Langmuir*, **3**, 409-413, (1987).
147. E. Sabatani, I. Rubinstein, R. Maoz, J. Sagiv. "Organized self-assembling monolayers on electrodes. Part I. Octadecyl derivatives on gold", *J. Electroanal. Chem.*, **219**, 365-371, (1987).
148. C. D. Bain, E. B. Troughton, Yu-Tai Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo. "Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold", *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 321-335, (1989).
149. N. J. Tao, C. Z. Li, H. X. He. "Scanning tunneling microscopy applications in electrochemistry – beyond imaging", *J. Electroanal. Chem.*, **492**, 81-93, (2000).
150. A. Noy, D. V. Vezenov, C. M. Lieber. "Chemical force microscopy", *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **27**, 381-421, (1997).
151. L. A. Bumm, J. J. Arnold, T. D. Dunbar, D. L. Allara, P. S. Weiss. "Electron transfer through organic molecules", *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8122-8127, (1999).
152. U. Simon. "Charge transport in nanoparticle arrangements", *Adv. Mater.*, **10**, 1487-1492, (1998).
153. C. B. Harris, N.-H. Ge, R. L. Lingle, Jr., J. D. McNeill, C. M. Wong. "Femtosecond dynamics of electrons on surfaces and at interfaces", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **48**, 711-744, (1997).
154. X.-Y. Zhu. "Electron transfer at molecule-metal interfaces: a two-photon photoemission study", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **53**, 221-247, (2002).
155. M. A. Reed. "Molecular-scale electronics", *Proc. IEEE*, **87**, 652-658, (1999).
156. J. H. Schön, H. Meng, Z. Bao. "Self-assembled monolayer organic field-effect transistors", *Nature*, **413**, 713-715, (2001).

- 
157. C. E. D. Chidsey. "Free energy and temperature dependence of electron transfer at the metal-electrolyte interface", *Science*, **251**, 919-922, (1991).
158. H. O. Finklea, D. D. Hanshew. "Electron-transfer kinetics in organized thiol monolayers with attached pentaammine(pyridine)ruthenium redox centers", *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3173-3181, (1992).
159. Y.-Pi Liu, M. D. Newton. "Reorganization energy for electron transfer at film-modified electrode surfaces: a dielectric continuum model", *J. Phys. Chem.*, **98**, 7162-7269, (1994).
160. L. Tender, M. T. Carter, R. W. Murray. "Cyclic voltammetric analysis of ferrocene alkanethiol monolayer electrode kinetics based on Marcus theory", *Anal. Chem.*, **66**, 3173-3181, (1994).
161. J. N. Richardson, S. R. Peck, L. S. Curtin, L. M. Tender, R. H. Terill, M. T. Carter, R. W. Murray, G. K. Rowe, S. E. Creager. "Electron-transfer kinetics of self-assembled ferrocene octanethiol monolayers on gold and silver electrodes from 115 to 170 K", *J. Phys. Chem.*, **99**, 766-772, (1995).
162. J. F. Smalley, S. W. Feldberg, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, M. D. Newton, Yi-Ping Liu. "The kinetics of electron transfer through ferrocene-terminated alkanethiol monolayers on gold", *J. Phys. Chem.*, **99**, 13141-13149, (1995).
163. C-P. Hsu, R. A. Marcus. "A sequential formula for electronic coupling in long range bridge-assisted electron transfer: formulation of theory and application to alkanethiol monolayers", *J. Chem. Phys.*, **106**, 584-598, (1997).
164. C-P. Hsu. "Application of the sequential formula: the electron coupling and the distance dependence in the electron transfer of ferrocene-terminated alkanethiol monolayers", *J. Electroanal. Chem.*, **438**, 27-35, (1997).
165. A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup. "A theory of electron transfer in bridged and supramolecular systems", *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **35**, 45-54, (1999).
166. S. Gosavi, R. A. Marcus. "Nonadiabatic electron transfer at metal surfaces", *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2067-2072, (2000).
167. S. Gosavi, Yi Qin Gao, R.A. Marcus. "Temperature dependence of the electronic factor in the nonadiabatic electron transfer at metal and semiconductor electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **500**, 71-77, (2001).
168. D. M. Adams, L. Brus, C. E. D. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C. R. Kagan, P. V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R. A. Marcus, R. M. Metzger, M. E. Michel-Beyerle, J. R. Miller, M. D. Newton, D. R. Rolison, O. Sankey, K. S. Schanze, J. Yardley, X. Zhu. "Charge transfer on the nanoscale: current status", *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6668-6697, (2003).

- 
169. M. S. Ravenscroft, H. O. Finklea. "Kinetics of electron transfer to attached redox centers on gold electrodes in nonaqueous electrolytes", *J. Phys. Chem.*, **98**, 3843-3850, (1994).
170. J.-M. Savéant. "Effect of the electrode continuum of states in adiabatic and nonadiabatic outer-sphere and dissociative electron transfers. Use of cyclic voltammetry for investigating nonlinear activation-driving force laws", *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9387-9395, (2002).
171. L. Landau, L. Lifschitz. *Mecanique cuantique*, Ed. MIR, 1974.
172. W. Schmickler. *Interfacial electrochemistry*, Oxford University Press, 1996.
173. M. D. Newton. "Medium reorganization and electronic coupling in long-range electron transfer", *J. Electroanal. Chem.*, **438**, 3-10, (1997).
174. K. Slowinski, R. V. Chamberlain, C. J. Miller, M. Majda. "Through-bond and chain-to-chain coupling. Two pathways in electron tunneling through liquid alkanethiol monolayers on mercury electrodes", *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11910-11919, (1997).
175. J. N. Richardson, G. K. Rowe M. T. Carter, L. M. Tender, L. S. Curtin, S. R. Peck, R. W. Murray. "Electron transfer kinetics of self-assembled ferrocene (C12) alkanethiol monolayers on gold electrodes from 125K to 175K", *Electrochim. Acta*, **40**, 1331-1338, (1995).
176. K. S. Weber, S. E. Creager. "Reorganization energetics for ferrocene oxidation:reduction in self-assembled monolayers on gold", *J. Electroanal. Chem.*, **458**, 17-22, (1998).
177. M. Sharp, M. Petersson, K. Erdström. "A comparison of the charge transfer kinetics between platinum and ferrocene in solution and in the surface attached state", *J. Electroanal. Chem.*, **109**, 271-288, (1980).
178. D. A. Brevnov, H. O. Finklea. "Electrochemical and electrochemically modulated reflectance AC voltammetry studies of electron transfer kinetics between attached redox centers and a mirror gold electrode", *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3461-3466, (2000).
179. H. O. Finklea. "Consequences of a potential-dependent transfer coefficient in ac voltammetry and in coupled electron-proton transfer for attached redox couples", *J. Electroanal. Chem.*, **495**, 79-86, (2001).
180. D. A. Brevnov, H. O. Finklea, H. Van Ryswyk. "AC voltammetry studies of electron transfer kinetics for a redox couple attached via short alkanethiols to a gold electrode", *J. Electroanal. Chem.*, **500**, 100-107, (2001).

- 
181. T. M. Nahir. "On the calculation of rate constants by approximating the Fermi–Dirac distribution with a step function", *J. Electroanal. Chem.*, **518**, 47-50, (2002).
182. K. Weber, S. E. Creager. "Voltammetry of redox-active groups irreversibly adsorbed onto electrodes. Treatment using the Marcus relation between rate and overpotential", *Anal. Chem.*, **66**, 3164-3172, (1994).
183. H. D. Sikes, J. F. Smalley, S. P. Dudek, A. R. Cook, M. D. Newton, C. E. D. Chidsey, S. W. Feldberg. "Rapid electron tunneling through oligophenylenevinylene bridges", *Science*, **291**, 1519-1523, (2001).
184. H. O. Finklea, K. Yoon, E. Chamberlain, J. Allen, R. Haddox. "Effect of the metal on electron transfer across self-assembled monolayers", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3088-3092, (2001).
185. R. J. Forster, L. R. Faulkner. "Electrochemistry of spontaneously adsorbed monolayers. Equilibrium properties and fundamental electron transfer characteristics", *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5444-5452, (1994).
186. R. J. Forster, P. Loughman, T. E. Keyes. "Effect of electrode density of states on the heterogeneous electron-transfer dynamics of osmium-containing monolayers", *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11948-11955, (2000).
187. R. J. Forster. "Heterogeneous kinetics of metal and ligand based redox reactions within adsorbed monolayers", *Inorg. Chem.*, **35**, 3394-3403, (1996).
188. G. K. Rowe, M. T. Carter, J. N. Richardson, R. W. Murray. "Consequences of kinetic dispersion on the electrochemistry of an adsorbed redox-active monolayer", *Langmuir*, **11**, 1797-1806, (1995).
189. J. F. Smalley, H. O. Finklea, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, S. E. Creager, J. P. Ferraris, K. Chalfant, T. Zawodzinsk, S. W. Feldberg, M. D. Newton. "Heterogeneous electron-transfer kinetics for ruthenium and ferrocene redox moieties through alkanethiol monolayers on gold", *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2004-2013, (2003).
190. S. B. Sachs, S. P. Dudek, R. P. Hsung, L. R. Sita, J. F. Smalley, M. D. Newton, S. W. Feldberg, C. E. D. Chidsey. "Rates of interfacial electron transfer through  $\pi$ -conjugated spacers", *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10563-10564, (1997).
191. M. T. Carter, G. K. Rowe, J. N. Richardson, L. M. Tender, R. H. Terrill, R. W. Murray. "Distance dependence of the low-temperature electron transfer kinetics of (ferrocenylcarboxy)-terminated alkanethiol monolayers", *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2896-2899, (1995).
192. S. Creager, C. J. Yu, C. Bamdad, S. O'Connor, T. MacLean, E. Lam, Y. Chong, G. T. Olsen, J. Luo, M. Gozin, J. F. Kayyem. "Electron transfer at

---

electrodes through conjugated “molecular wire” bridges”, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1059-1064, (1999).

193. D. A. Walsh, T. E. Keyes, C. F. Hogan, R. J. Forster. "Protonation effects on superexchange across gold/osmium bis(bipyridyl) tetrazine chloride monolayer interfaces", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2792-2799, (2001).

194. H.-H. Yang, R. L. McCreery. "Effects of surface monolayers on the electron-transfer kinetics and adsorption of methyl viologen and phenothiazine derivatives on glassy carbon electrodes", *Anal. Chem.*, **71**, 4081-4087, (1999).

195. S. H. DuVall, R. L. McCreery. "Control of catechol and hydroquinone electron-transfer kinetics on native and modified glassy carbon electrodes", *Anal. Chem.*, **71**, 4594-4602, (1999).

196. A. O. Solak, L. R. Eichorst, W. J. Clark, R. L. McCreery. "Modified carbon surfaces as "organic electrodes" that exhibit conductance switching", *Anal. Chem.*, **75**, 296-305, (2003).

197. R. P. Janek, W. R. Fawcett. "Impedance spectroscopy of self-assembled monolayers on Au(111): sodium ferrocyanide charge transfer at modified electrodes", *Langmuir*, **14**, 3011-3018, (1998).

198. S. Berchmans, V. Yegnaraman, G. P. Rao. "Self-assembled monolayers on electrode surfaces: a probe for redox kinetics", *J. Solid State Electrochem.*, **3**, 52-54, (1998).

199. M. Protopopescu. *Teoria electronică a metalelor*, Ed. Academiei, 1973.

200. G. M. Torrie, G. N. Patey. "Molecular solvent models of electrical double layers", *Electrochim. Acta*, **36**, 1677-1684, (1991).

201. J. T. Hupp, M. J. Weaver. "Noncontinuum solvent effects upon the intrinsic free-energy barrier for electron-transfer reactions", *J. Phys. Chem.*, **89**, 1601-1608, (1985).

202. E. D. German, A. M. Kuznetsov. "Outer sphere energy of reorganization in charge transfer processes", *Electrochim. Acta*, **26**, 1595-1608, (1981).

203. N. R. Kestner, J. Logan, J. Jortner. "Thermal electron transfer reactions in polar solvents", *J. Phys. Chem.*, **78**, 2148-2166, (1974).

204. X. Song, R. A. Marcus. "Quantum correction for electron transfer rates. Comparison of polarizable versus nonpolarizable descriptions of solvent", *J. Chem. Phys.*, **99**, 7768-7773, (1993).

205. B. B. Smith, J. T. Hynes. "Electronic friction and electron transfer rates at metallic electrodes", *J. Chem. Phys.*, **99**, 6517-6530, (1993).

- 
206. I. G. Medvedev. "The analytical expression for the static nonlocal dielectric function of a polar liquid with due account of the overscreening effect", *J. Electroanal. Chem.*, **49**, 207-217, (2004).
207. B. B. Smith, J. W. Halley. "Simulation study of the ferrous ferric electron transfer at a metal-aqueous electrolyte interface", *J. Chem. Phys.*, **101**, 10915-10924, (1994).
208. D. W. Small, D. V. Matyushov, G. A. Voth. "The theory of electron transfer reactions: what may be missing?", *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7470-7478, (2003).
209. R. R. Nazmutdinov, G. A. Tsirlina, O. A. Petrii, Y. I. Kharkats, A. M. Kuznetsov. "Quantum chemical modelling of the heterogeneous electron transfer: from qualitative analysis to a polarization curve", *Electrochim. Acta*, **45**, 3521-3536, (2000).
210. I.G. Medvedev. "Non-local and overscreening effects in the kinetics of heterogeneous charge transfer reactions", *J. Electroanal. Chem.*, **517**, 1-14, (2001).
211. W. Schmickler. "The effect of quantum vibrations on electrochemical outer sphere redox reactions", *Electrochim. Acta*, **21**, 161-168, (1976).
212. J. T. Hupp, M. J. Weaver. "The driving-force dependence of electrochemical rate parameters: origins of anodic-cathodic asymmetries for metal-aquo redox couples", *J. Phys. Chem.*, **88**, 6128-6135, (1984).
213. G. A. Tsirlina, Yu. I. Kharkats, R. R. Nazmutdinov, O. A. Petrii. "Asymmetry of inner-sphere reorganization energy for heterogeneous electron transfer", *J. Electroanal. Chem.*, **450**, 63-68, (1998).
214. J.-M. Savéant. "Electron transfer, bond breaking, and bond formation", *Acc. Chem. Res.*, **26**, 455-461, (1993).
215. J.-M. Savéant. "A simple model for the kinetics of dissociative electron transfer in polar solvents. Application to the homogeneous and heterogeneous reduction of alkyl halides", *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6788-6795, (1987).
216. J.-M. Savéant. "Dissociative electron transfer. New tests of the theory in the electrochemical and homogeneous reduction of alkyl halides", *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10595-10602, (1992).
217. J.-M. Savéant. "Electron transfer, bond breaking and bond formation", in T. T. Tidewell (editor), *Advances in Physical Organic Chemistry*, Academic Press, New York, **35**, 117-192, (2000).
218. E. Waisman, G. Worry, R. A. Marcus. "A study of the entropic and electrolyte effects in electron transfer reactions", *J. Electroanal. Chem.*, **82**, 9-28, (1977).

- 
219. W. Schmickler. "A theory for nonadiabatic electrochemical electron-transfer reactions involving the breaking of a bond", *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 458-463, (2000).
220. C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant. "Activation barriers in the homolytic cleavage of radicals and ion radicals", *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 105-112, (2003).
221. B. Speiser. "Electron transfer and chemical reactions – stepwise or concerted? On the competition between nucleophilic substitution and electron transfer", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **35**, 2471-2474, (1996).
222. A. Houmam, E. M. Hamed, P. Hapiot, J. M. Motto, A. L. Schwan. "Regioselective bond cleavage in the dissociative electron transfer to benzyl thiocyanates", *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12676-12677, (2003).
223. R. L. Donkers, F. Maran, D. D. M. Wayner, M. S. Workentin. "Kinetics of the reduction of dialkyl peroxides. New insights into the dynamics of dissociative electron transfer", *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7239-7248, (1999).
224. F. Maran, M. S. Workentin. "Dissociative electron transfer", *Electrochem. Soc. Interface*, **11**, 44-49, (2002).
225. M. S. Workentin, R. L. Donkers. "Dissociative electron transfer to biologically relevant bicyclic endoperoxides. Determination of thermochemical parameters", *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2664-2665, (1998).
226. J.-M. Savéant. "Effect of ion pairing on the mechanism and rate of electron transfer. Electrochemical aspects". *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8995-9001, (2001).
227. R. A. Marcus. "Ion pairing and electron transfer". *J. Phys. Chem.*, **102**, 10071-10077, (1998).
228. L. M. Peter, W. Dürr, P. Bindra, H. Gerischer. "The influence of alkali metal cations on the rate of the  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  electrode process", *J. Electroanal. Chem.*, **71**, 31-50, (1978).
229. H. O. Finklea, L. Liu, M. S. Ravenscroft, S. Punturi. "Multiple electron tunneling paths across self-assembled monolayers of alkanethiols with attached ruthenium(II/III) redox centers", *J. Phys. Chem.*, **100**, 18852-18858, (1996).
230. J. J. Sumner, S. E. Creager. "Redox kinetics in monolayers on electrodes: electron transfer is sluggish for ferrocene groups buried within the monolayer interior", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8739-8745, (2001).
231. L. D. Zusman, D. N. Beratan. "Two-electron transfer reactions in polar solvents", *J. Chem. Phys.*, **105**, 165-176, (1996).
232. L. D. Zusman, D. N. Beratan. "Three-state model for two-electron transfer reactions", *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4136-4141, (1997).



- 
233. E. Gileadi. "Simultaneous two-electron transfer in electrode kinetics", *J. Electroanal. Chem.*, **532**, 181-189, (2002).
234. R. Memming. "Surface chemistry and charge transfer kinetics at semiconductor-liquid interfaces", *Solid State Ionics*, **94**, 131-140, (1997).
235. W. J. Royea, A. M. Fajardo, N. S. Lewis. "Fermi golden rule approach to evaluating outer-sphere electron-transfer rate constants at semiconductor/liquid interfaces", *J. Phys. Chem. B*, **101**, 11152-11159, (1997).
236. S. J. Anz, N. S. Lewis. "Simulations of the steady-state current density vs potential characteristics of semiconducting electrodes", *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3908-3915, (1999).
237. D. Vanmaekelbergh. "Direct and surface state mediated electron transfer at semiconductor/electrolyte junctions. I. A comparison of steady-state results", *Electrochim. Acta*, **42**, 1121-1134, (1997).
238. D. Vanmaekelbergh. "Direct and surface state mediated electron transfer at semiconductor/electrolyte junctions. II. A comparison of the interfacial admittance", *Electrochim. Acta*, **42**, 1135-1141, (1997).
239. H. H. Girault. "Solvent reorganization energy for heterogeneous electron-transfer reactions at liquid/liquid interfaces", *J. Electroanal. Chem.*, **388**, 93-100, (1995).
240. P. D. Beattie, A. Delay, H. H. Girault. "Investigation of the kinetics of ion and assisted ion transfer by the technique of *ac* impedance of the micro-ities", *Electrochim. Acta*, **18**, 2961-2969, (1995).
241. Z. Zhang, Yi Yuan, P. Sun, B. Su, J. Guo, Y. Shao, H. H. Girault. "Study of electron-transfer reactions across an externally polarized water/1,2-dichloroethane interface by scanning electrochemical microscopy", *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6713-6717, (2002).
242. N. Eugster, D. J. Fermin, H. H. Girault. "Photoinduced electron transfer at liquid/liquid interfaces. Part VI. On the thermodynamic driving force dependence of the phenomenological electron-transfer rate constant", *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3428-3433, (2002).
243. K. E. Pomykal, A. M. Fajardo, N. S. Lewis. "Theoretical and experimental upper bounds on interfacial charge-transfer rate constants between semiconducting solids and outer-sphere redox couples", *J. Phys. Chem.*, **100**, 3652-3664, (1996).
244. Yi Q. Gao, Y. Georgievskii, R. A. Marcus. "On the theory of electron transfer reactions at semiconductor electrode/liquid interfaces", *J. Chem. Phys.*, **112**, 3358-3369, (2000).

- 
245. K. E. Pomykal, N. S. Lewis. "Measurement of interfacial charge-transfer rate constants at n-type InP/CH<sub>3</sub>OH junctions", *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2476-2484, (1999).
246. J. T. Hupp, M. J. Weaver. "The significance of electrochemical activation parameters for surface-attached reactants", *J. Electroanal. Chem.*, **145**, 43-51, (1983).
247. P. Avouris. "Molecular electronics with carbon nanotubes", *Acc. Chem. Res.*, **35**, 1026-1034, (2002).
248. S. Rosenblatt, Y. Yaish, J. Park, J. Gore, V. Sazonova, P. L. McEuen. "High performance electrolyte gated carbon nanotube transistors", *Nanoletters*, **2**, 869-872, (2002).
249. M. A. Reed. "Molecular scale electronics", *Proc. IEEE*, **87**, 652-658, (1999).
250. P. Avouris. "Manipulation of matter at the atomic and molecular levels", *Acc. Chem. Res.*, **28**, 95-102, (1995)
251. J. Zhang, Q. Chi, A. M. Kuznetsov, A. G. Hansen, H. Wackerbarth, H. E. M. Christensen, J. E. T. Andersen, J. Ulstrup. "Electronic properties of functional biomolecules at metal/aqueous solution interfaces", *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1131-1152, (2002).
252. S. Chen, R. W. Murray. "Electrochemical quantized capacitance charging of surface ensembles of gold nanoparticles", *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9996-10000, (1999).
253. M. Galperin, A. Nitzan, S. Sek, M. Majda. "Asymmetric electron transmission across asymmetric alkanethiol bilayer junctions", *J. Electroanal. Chem.*, **550/551**, 337-350, (2003).
254. Fu-Ren F. Fan, J. Kwak, A. J. Bard. "Single molecule electrochemistry", *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9669-9675, (1996).
255. G. Ceder, Y.-M. Chiang, D. R. Sadoway, M. K. Aydinol, Y.-I. Jang, B. Huang. Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations", *Nature*, **392**, 694-696, (1998).
256. R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, T. A. Marsagishvili. "The present state of the theory of charge transfer processes in condensed phase", *Electrochim. Acta*, **25**, 1-28, (1980).
257. A. M. Kuznetsov. "A theory of chemical and electrochemical reactions at weak coupling with the medium", *J. Electroanal. Chem.*, **151**, 227-249, (1983).
258. A. M. Kuznetsov. "Modern aspects of quantum theory of charge-transfer processes", *Electrochim. Acta*, **32**, 1271-1278, (1987).

- 
259. A.M. Kuznetsov, J. Ulstrup. "Theory of electron transfer at electrified interfaces", *Electrochim. Acta*, **45**, 2339-2361, (2000).
260. A. K. Mishra, S. K. Rangarajan. "Theory of electron-transfer processes via chemisorbed intermediates", *J. Phys. Chem.*, **91**, 3417-3425, (1987).
261. W. Schmickler. "A general model for electron-transfer reactions via electronic intermediate states", *J. Electroanal. Chem.*, **137**, 189-198, (1982).
262. M. A. Ratner. "Bridge-assisted electron transfer: effective electronic coupling", *J. Phys. Chem.*, **94**, 4877-4883, (1990).
263. M. D. Newton. "Quantum chemical probes of electron-transfer kinetics: the nature of donor-acceptor interactions", *Chem. Rev.*, **91**, 767-792, (1991).
264. J. D. Morgan, P. G. Wolynes. "Adiabaticity of electron transfer at an electrode", *J. Phys. Chem.*, **91**, 874-883, (1987).
265. A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup, M. V. Vigdorovich. "Non-Condon effects in adiabatic bridge-group-assisted electron transfer reactions", *J. Electroanal. Chem.*, **358**, 21-33, (1993).
266. A. M. Kuznetsov, V. V. Sokolov, J. Ulstrup. "A semiclassical theory of electron transfer reactions in Condon approximation and beyond", *J. Electroanal. Chem.*, **502**, 36-46, (2001).
267. W. Schmickler. "A model for the charge transfer to alkali adsorbates", *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 533-536, (1979).
268. W. Schmickler. "A model for electron-transfer reactions via adsorbed intermediates", *J. Electroanal. Chem.*, **113**, 159-170, (1980).
269. A.V. Gorodyskii, A.I. Karasevskii, D.V. Matyushov. "Adiabatic outer sphere electron transfer through the metal-electrolyte interface", *J. Electroanal. Chem.*, **315**, 9-28, (1991).
270. W. Schmickler. "A theory of adiabatic electron-transfer reactions", *J. Electroanal. Chem.*, **204**, 31-43, (1986).
271. A. K. Mishra, S. K. Rangarajan. "Theory of electron-transfer processes via chemisorbed intermediates", *J. Phys. Chem.*, **91**, 3417-3425, (1987).
272. K. L. Sebastian, P. Ananthapadmanabhan. "Dynamics of adiabatic electron transfer reactions at metal electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **230**, 43-59, (1987).
273. J.-H. Mohr, W. Schmickler. "Exactly solvable quantum model for electrochemical electron-transfer reactions", *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1051-1054, (2000).

- 
274. Y. G. Boroda, G. A. Voth. "A theory for adiabatic electron transfer processes across the semiconductor/electrolyte interface", *J. Chem. Phys.*, **104**, 6168-6183, (1996).
275. S. Tanaka, C.-P. Hsu. "Theory of nonadiabatic electron transfer at electrode/liquid interfaces: Role of quantum effects", *J. Chem. Phys.*, **111**, 11117-11137, (1999).
276. A. M. Kuznetsov, I. G. Medvedev. "A model of the surface molecule for adiabatic electrochemical electron transfer including electron correlation effects: the exact solution", *J. Electroanal. Chem.*, **502**, 15-35, (2000).
277. A. M. Kuznetsov, I. G. Medvedev, V. V. Sokolov. "An infinite bandwidth limit model for adiabatic electrochemical electron transfer including electron correlation effects: the exact solution", *J. Electroanal. Chem.*, **552**, 231-246, (2003).
278. K. L. Sebastian. "Electrochemical electron transfer: accounting for electron-hole excitations in the metal electrode", *J. Chem. Phys.*, **90**, 5056-5067, (1989).
279. A. Calhoun, G. A. Voth. "Electron transfer across the electrode/electrolyte interface: influence of redox ion mobility and counterions", *J. Phys. Chem.*, **100**, 10746-10753, (1996).
280. Y. G. Boroda, G. A. Voth. "A theory for electron transfer between an electrode and a multilevel acceptor-donor species in an electrolyte solution", *J. Electroanal. Chem.*, **450**, 95-107, (1998).
281. M. T.M. Koper, W. Schmickler. "A theory for amalgam forming electrode reactions", *J. Electroanal. Chem.*, **450**, 83-94, (1998).
282. O. Pecina, W. Schmickler, E. Spohr. "On the mechanism of electrochemical ion transfer reactions", *J. Electroanal. Chem.*, **394**, 19-34, (1995).
283. W. Schmickler. "Electron and ion transfer reactions on metal electrodes", *Electrochim. Acta*, **41**, 2329-2338, (1996).
284. O. Pecina, W. Schmickler. "On the dynamics of electrochemical ion-transfer reactions", *J. Electroanal. Chem.*, **450**, 303-311, (1998).
285. C. Hartnig, M. T. M. Koper. "Solvent reorganization in electron and ion transfer reactions near a smooth electrified surface: a molecular dynamics study", *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9840-9845, (2003).
286. X. Crispin, V. M. Geskin, C. Bureau, R. Lazzaroni, W. Schmickler, J. L. Brédas. "A density functional model for tuning the charge transfer between a transition metal electrode and a chemisorbed molecule via the electrode potential", *J. Chem. Phys.*, **115**, 10493-10499, (2001).

- 
287. A.M. Kuznetsov, R.R. Nazmutdinov, W. Schmickler. "Monte Carlo simulation of electrochemical electron transfer processes", *J. Electroanal. Chem.*, **532**, 171-180, (2002).
288. W. Schmickler. "Recent progress in theoretical electrochemistry", *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **95**, 117-161, (1999).
289. M. R. Philpott. "Atomistic modeling and simulation", *Electrochem. Soc. Interface*, **7**, 30-32, (2000).
290. D.M. Kolb. "An atomistic view of electrochemistry", *Surf. Sci.*, **500**, 722-740, (2002).
291. O. A. Petrii, G. A. Tsirlina. "Size effects in electrochemistry", *Russ. Chem. Rev.*, **70**, 285-298, (2001).
292. D. M. Kolb. "Electrochemical surface science", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 1162-1181, (2001).
293. M. J. Weaver, S. A. Wasileski. "Electrochemical surface spectroscopy", *Electrochem. Soc. Interface*, **7**, 34-36, (2000).