

Кинетика химических реакций в растворах.

Процессы химического осаждения (electroless deposition) .

- Энергия активации окислительно-восстановительных реакций
- (некоторые напоминания о равновесных потенциалах)
- Регулирующие факторы
- Примеры реакций химического осаждения и технологий на их основе

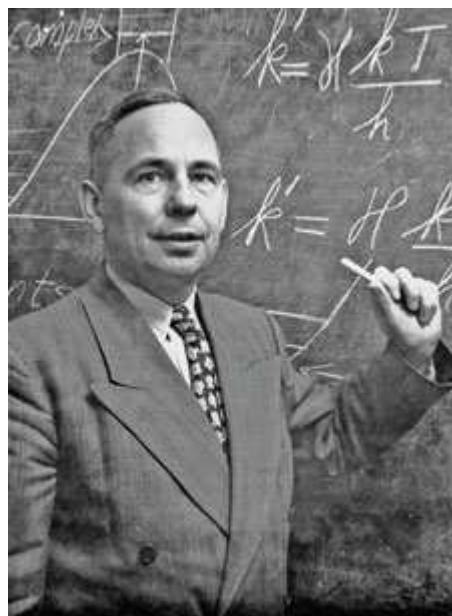
https://mipt.ru/education/chairs/physics_and_technology_of_nanostructures/education/workflow/chemnano_spring2016.php

Теория активных столкновений не давала ответа об энергии активации.

Теория активированного комплекса, с использованием метода переходных состояний позволяет рассчитать и энергию активации, и предэкспоненту – но только в предположении о том, что достижение переходного состояния всегда приводит к образованию продуктов.



M.Polyani (Поляни)



H.Eyring (Эйринг)



О способах расчета энергий активации газофазных реакций см.

http://korobov.chem.msu.ru/?page_id=287

$$k = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{kT}\right)$$

Вводные соображения

В растворах для переноса электрона **не требуются столкновения** – требуется сближение реагентов в пространстве + близость их энергий.

В растворах в результате реакции меняется расположение атомов не только в реагирующих частицах, но и в растворителе (**реорганизация полярного растворителя**).

В реакциях переноса электрона всегда участвуют заряженные частицы (либо реагенты, либо продукты, либо и те, и другие). Поэтому **неизбежны электростатические взаимодействия**.

Для реакций переноса электрона в растворах величину свободной энергии реакции можно определить из величин **равновесных потенциалов**.

Для серьезного изучения: спецкурс А.Х.Воробьева
<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/vorob'ev/>

равновесие на границе электрод/раствор

Э. Гуггенгейм, 1929:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$$

Фаза, в которой находится частица i

Электрохимическая свободная энергия (энергия Гиббса)

$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \varphi dN_i$$

$$\varphi^\alpha = \psi^\alpha + \chi^\alpha$$

Гальвани-потенциал

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi = \varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha} = \frac{\mu^{\alpha} - \mu^{\beta}}{zF}$$

Вольта-потенциал

Поверхностный потенциал

Уравнение Нернста, 1889

$$\Delta_p^M \varphi = const + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^z}$$

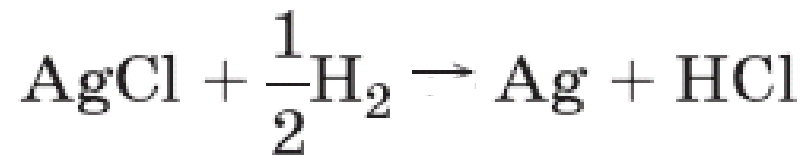
(для равновесия металл/ион металла)

В равновесной цепи

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$



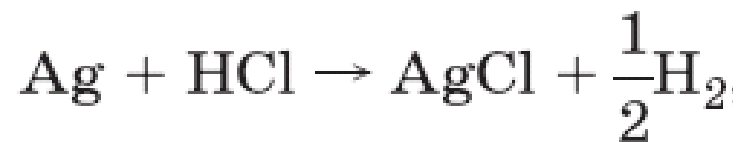
Самопроизвольно протекает реакция:



Перевернем?



Теперь реакция в цепи самопроизвольно **НЕ** протекает:



«Потенциал правого электрода относительно левого» - **> 0**



$$\Delta G < 0$$

По тому же мнемоническому правилу разность потенциалов **< 0**

$$\Delta G > 0$$

Соотношение Брэнстеда (1923):

линейная зависимость энергии активации от свободной энергии реакции

$$\Delta G^\ddagger = \text{const} + \alpha \Delta G_{\text{реакции}}$$

эмпирический параметр
(коэффициент переноса/симметрии)

Для реакций с переносом электрона

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta G_{\text{пэ}} = -nF \Delta E_{\text{равн}}$$

(с точностью до работ подвода реагентов в зону реакции)

Только для серии однотипных реакций.



Теория Маркуса (1956)

$$U_{H/K}(Q) = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q - Q_{H/K})^2 + U_{H/K}^0$$

Параболические термы
начального/конечного
состояний с одинаковой
крутизной

$$\lambda = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q_2 - Q_1)^2$$

Энергия реорганизации, Q_1 и Q_2 – координаты минимумов U_H и U_K

$$\Delta G_{нэ} = U_K^0 - U_H^0 \quad \text{Свободная энергия переноса электрона}$$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q^* - Q_1)^2 \quad \text{Энергия активации (Франк-кондоновский барьер)}$$

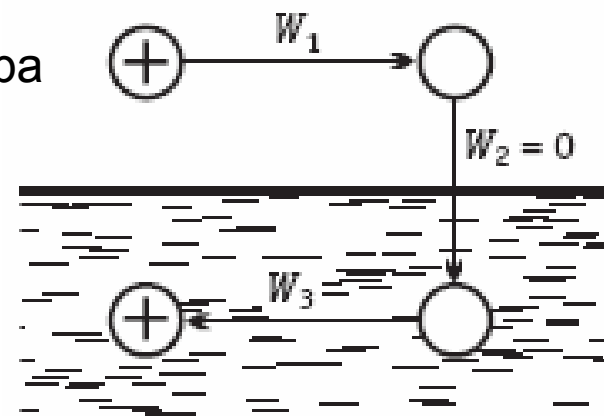
$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G_{нэ} + \lambda)^2}{4\lambda}$$

$$\alpha = \frac{d(\Delta G^\ddagger)}{d(\Delta G_{нэ})} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_{нэ}}{2\lambda}$$

коэффициент переноса

Метод циклов \longrightarrow Цикл Борна-Габер

М.Борн, *Z. Phys.* 1(1920)45



Ион – сфера

Среда – континуум, ϵ

Работа переноса незаряженной сферы из вакуума в среду – 0

Поддержание электронейтральности

$$\Delta G_A = N_A (W_1 + W_3)$$

$$\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_i}$$

$$W = \int_0^{z_i e_0} \varphi dq = \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r_i}$$

$$-\Delta G_s = N_A \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

Из лекций по физической химии

Формулы Маркуса для энергии реорганизации

$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{on}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{R} \right)$$

Энергия реорганизации растворителя для **гомогенной** реакции переноса электрона

Энергия реорганизации растворителя для **гетерогенной** реакции переноса электрона

$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{on}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{2R} \right)$$

Энергия внутрисферной реорганизации

$$\lambda_{вн} = \frac{1}{2} \sum_j f_j (\Delta Q_j)^2$$

Внутрисферная энергия реорганизации

$$\lambda_{вн} = \frac{1}{2} \sum_j f_j (\Delta Q_j)^2; f_j = \frac{2f_O f_R}{f_O + f_R}$$

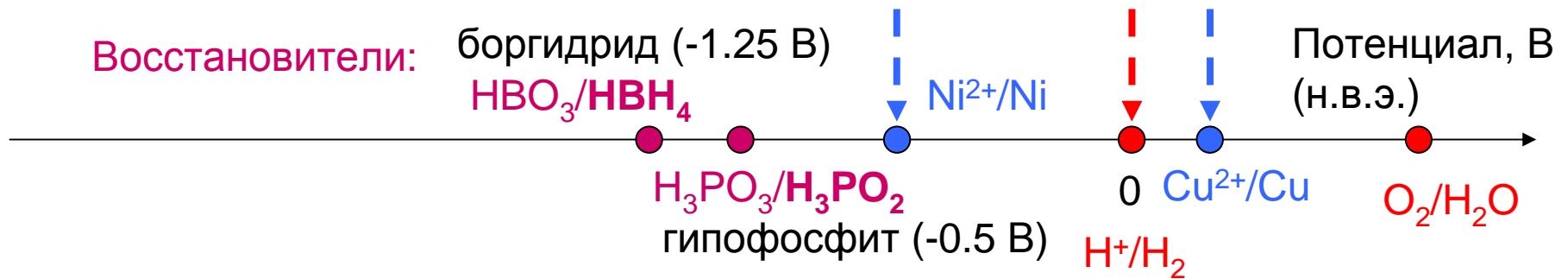
Частоты из ИК-спектров, длины связей из структурных данных

«Химическое» (бестоковое) осаждение – electroless deposition:
 окислительно-восстановительная реакция с образованием
 целевого твердого продукта

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3,04	-3,01	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,35	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	+0,34	+0,80	+0,85	+1,28	+1,50
Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺

Восстановительная активность металлов (способность отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (способность присоединять электроны) увеличивается в указанном ряду слева направо.

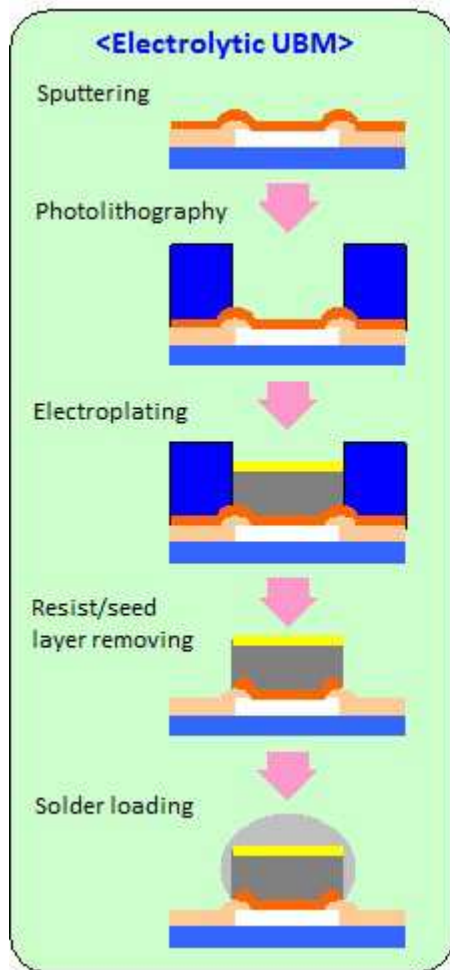


Управление: температура, природа восстановителя/окислителя, концентрации

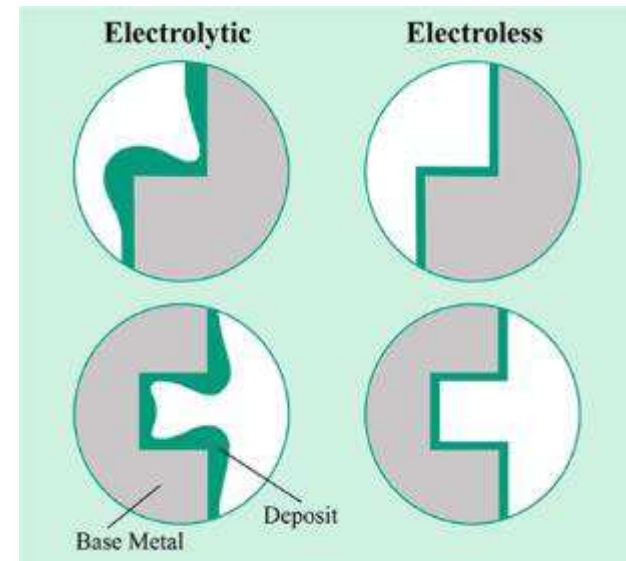
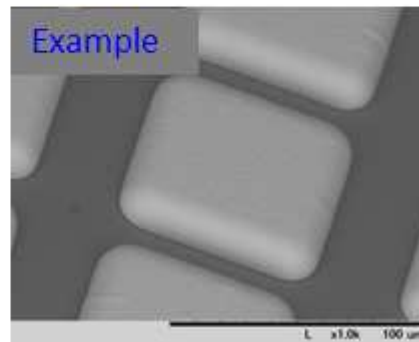
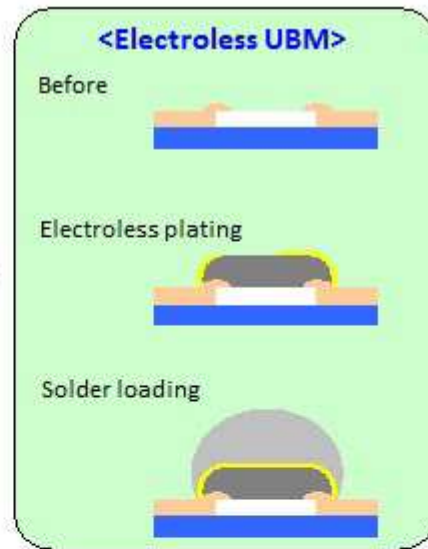
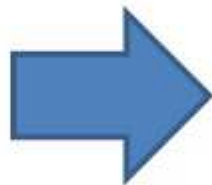
Проблемы: не единственный твердый продукт; низкая контролируемость

Осаждение покрытий

- Не нужно электрических контактов (упрощение технологии)
- Равномерность (не влияет распределение линий тока)

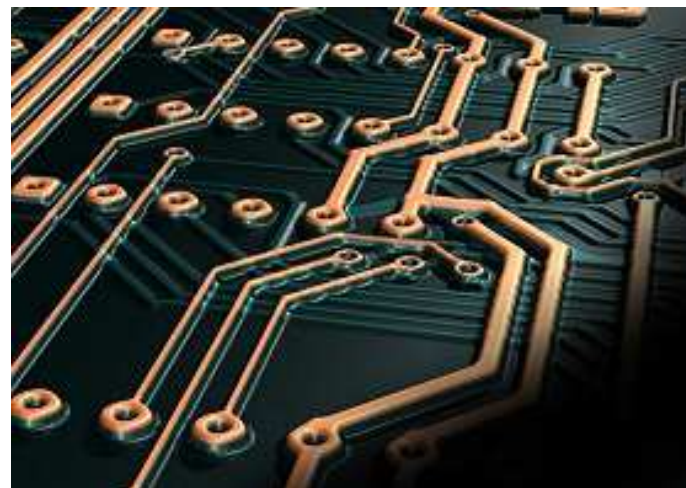


Shorten the process to 1/4!



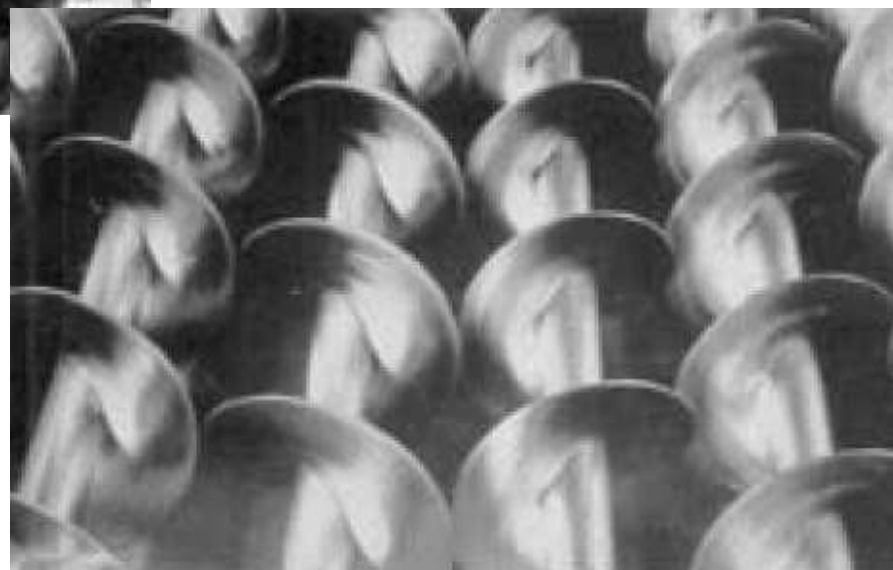
classicplating.com

kiyokawa.co.jp

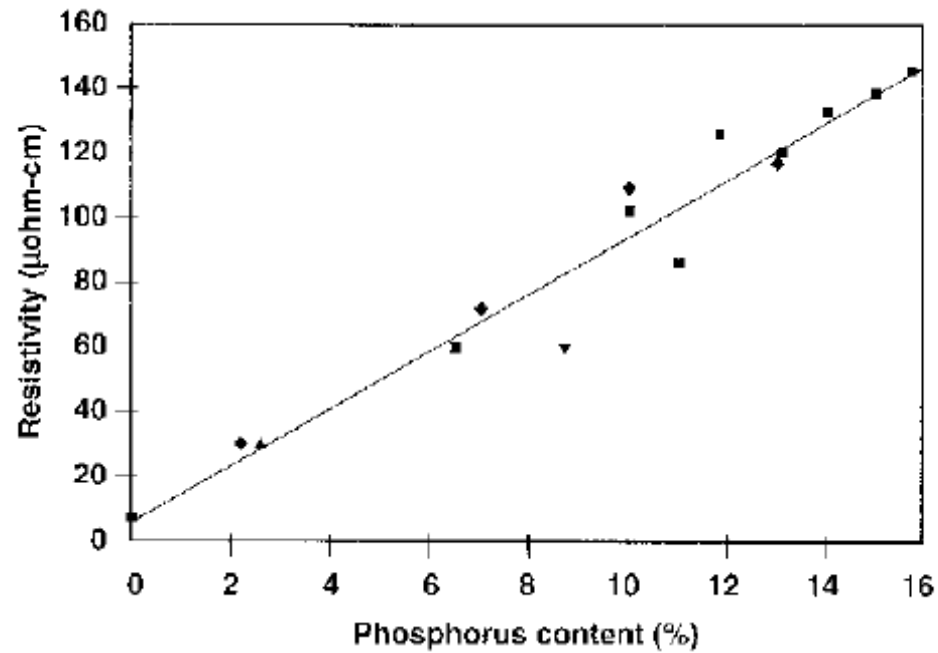


НО

- требуется «сенсбилизация»
- возможно загрязнение продуктами превращений восстановителя

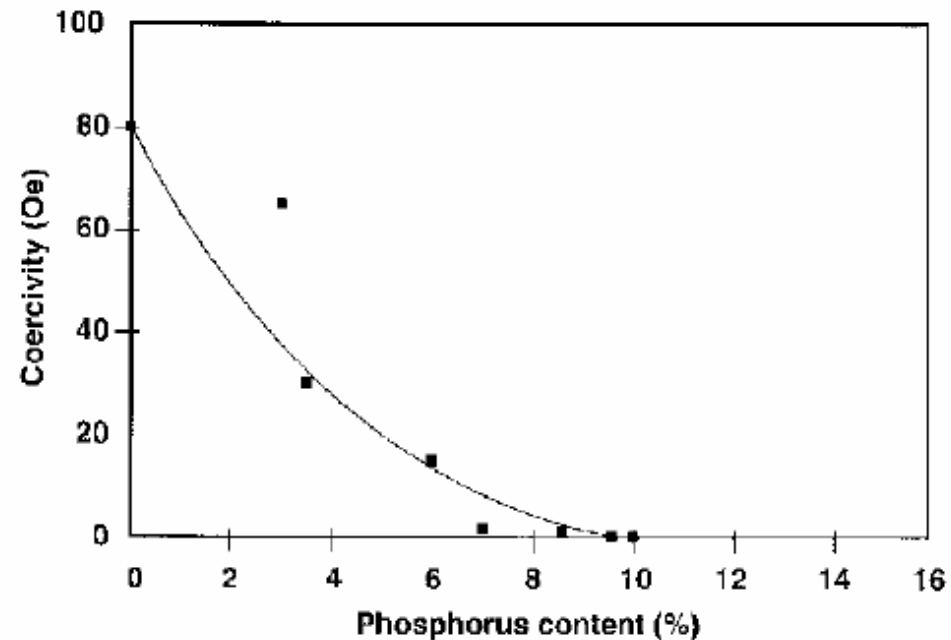


Пример: химическое никелирование

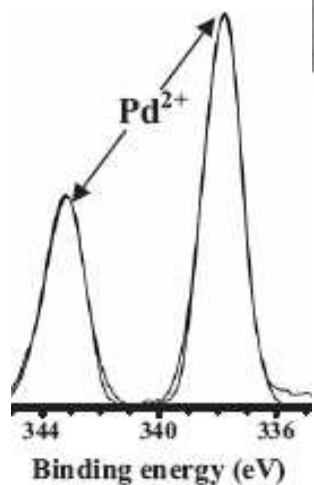
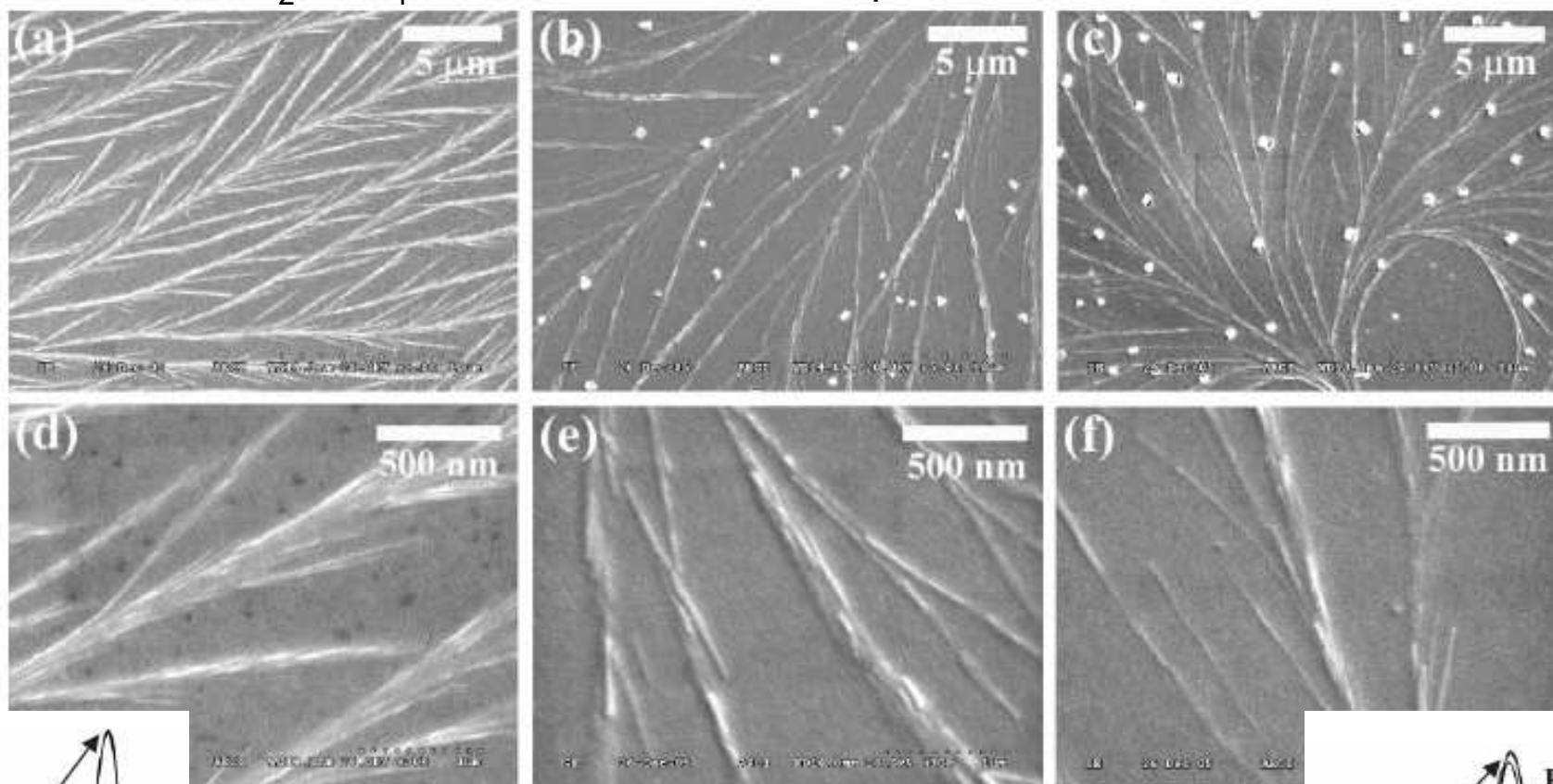


Low phosphorus 2 - 5% P.
Medium phosphorus 6 - 9% P.
High Phosphorus 10 - 13% P

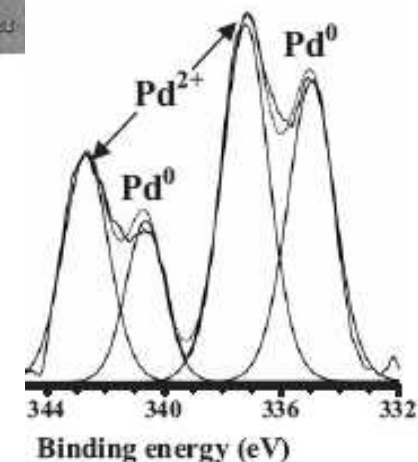
Реагент – гипофосфит натрия
 NaH_2PO_2



Продукты химического осаждения – частицы в полимерной матрице

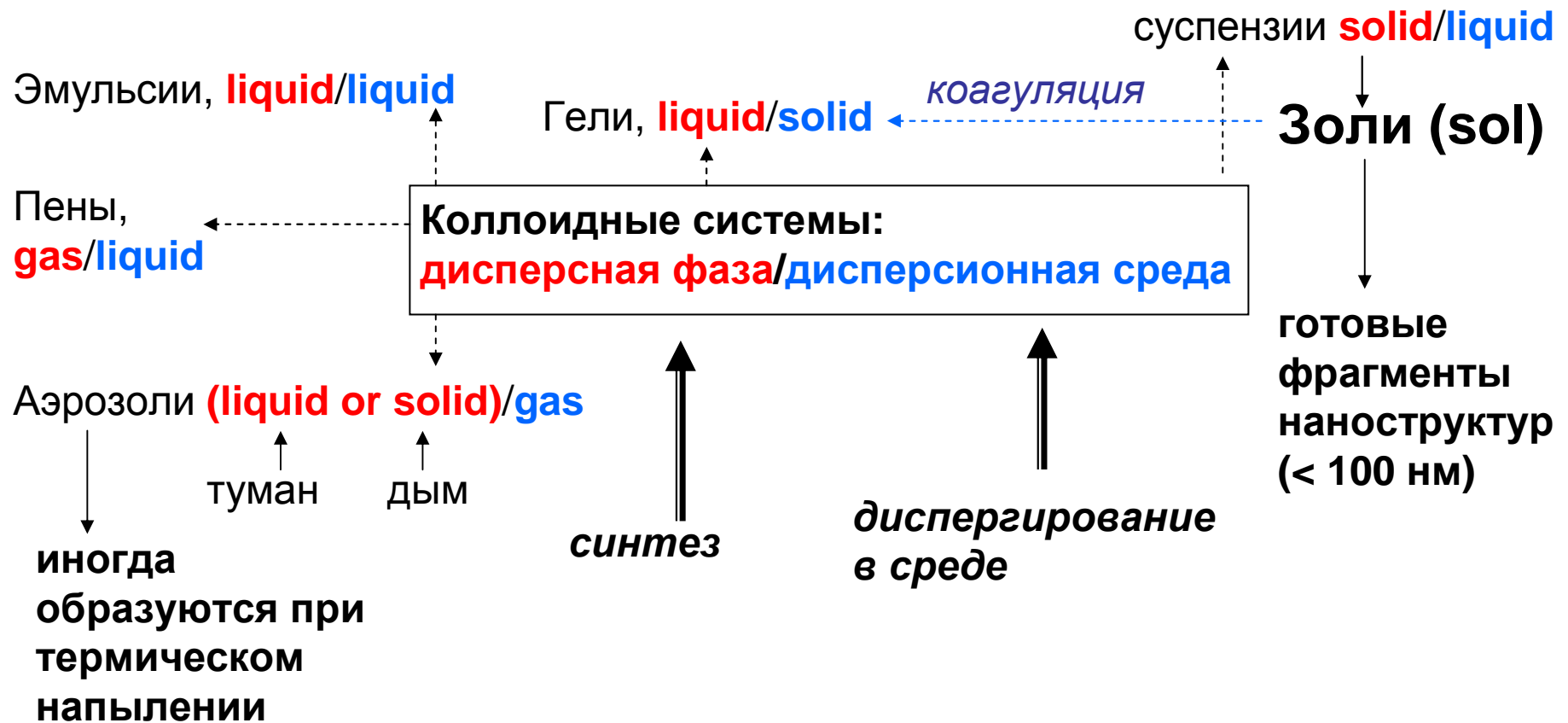


Контроль: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)



Advanced Funct. Mater. 17 (2007) 2550

Классификация гетерогенных систем по агрегатному состоянию



Технологические «стратегии» (в том числе для наноструктур)

Подложка → формирование на ней фрагментов

Фрагменты → иммобилизация их на подложке

- возможность предварительной характеристики фрагментов
- возможность выбора условий синтеза без учета рисков для подложки



Figure 1 (a and b)
The lycurgus Cup 1958,1202.1 in reflected (a) and transmitted (b) light. Scene showing Lycurgus being enmeshed by Ambrosia, now transformed into a vine-shoot. Department of Prehistory and Europe, The British Museum. Height: 16.5 cm (with modern metal mounts), diameter: 13.2 cm. © The Trustees of the British Museum

The Lycurgus Cup – A Roman Nanotechnology

Ian Freestone¹, Nigel Meeks²,
Margaret Sax² and Catherine Higgitt²

Figure 6 (a and b)
Glass blank made at the Corning Glassworks as a replica of the blank for the Lycurgus Cup in reflected (a) and transmitted (b) light. © The Trustees of the British Museum

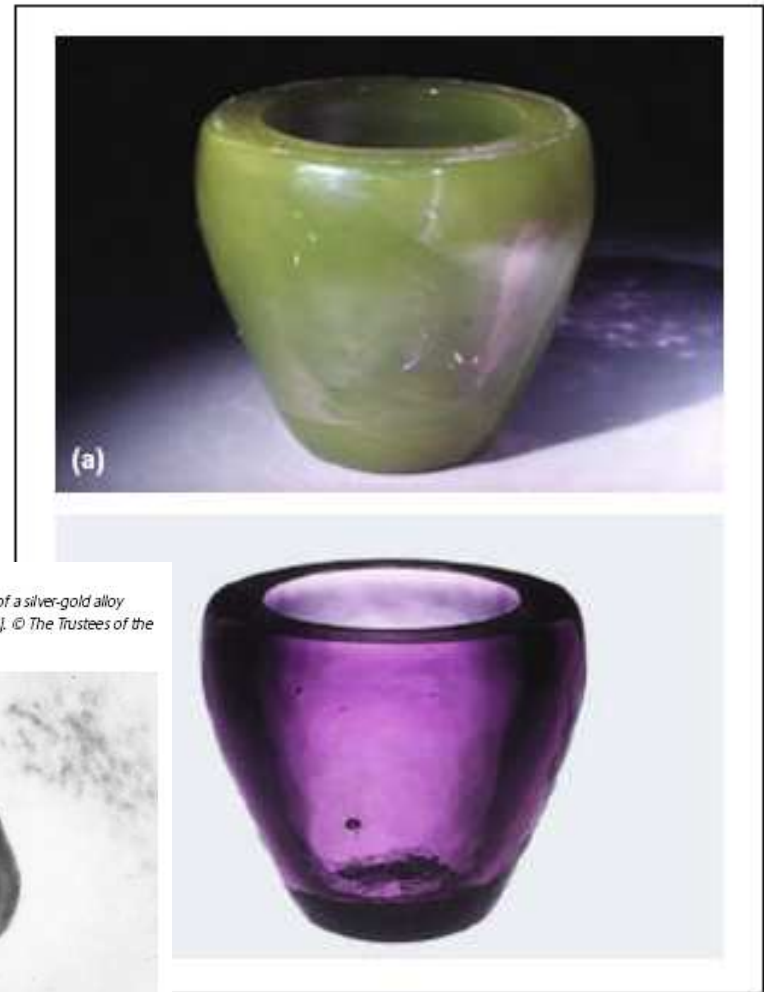
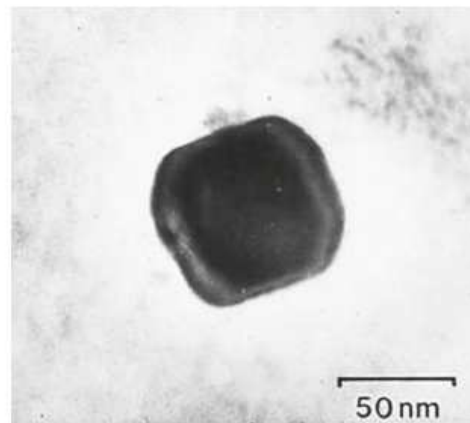


Figure 4
Transmission electron microscopy (TEM) image of a silver-gold alloy particle within the glass of the lycurgus Cup [21]. © The Trustees of the British Museum.

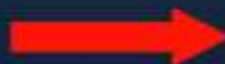




Gold-Based Glass and Enamel Colours

1685: Andreas Cassius published *De Auro*

„Thoughts concerning that last and most perfect work of Nature and chief of metals, gold, its wonderful properties, generation, affections, effects and fitness for the operations of art, illustrated by experiments“



Purple of Cassius

Gold Bull 1976 9 124

Ca. 1850s: Michael Faraday prepared pure colloidal gold using phosphorus to reduce gold chloride. He recognized that the colour was due to the small size of the colloids.

Around 1897, almost 250 years after its discovery, Richard Zsigmondy, a chemist working on gold colloids at the Schott Glassworks in Jena, showed that Purple of Cassius consisted of colloidal gold and stannic acid. He was awarded the Nobel Prize in Chemistry in 1925.



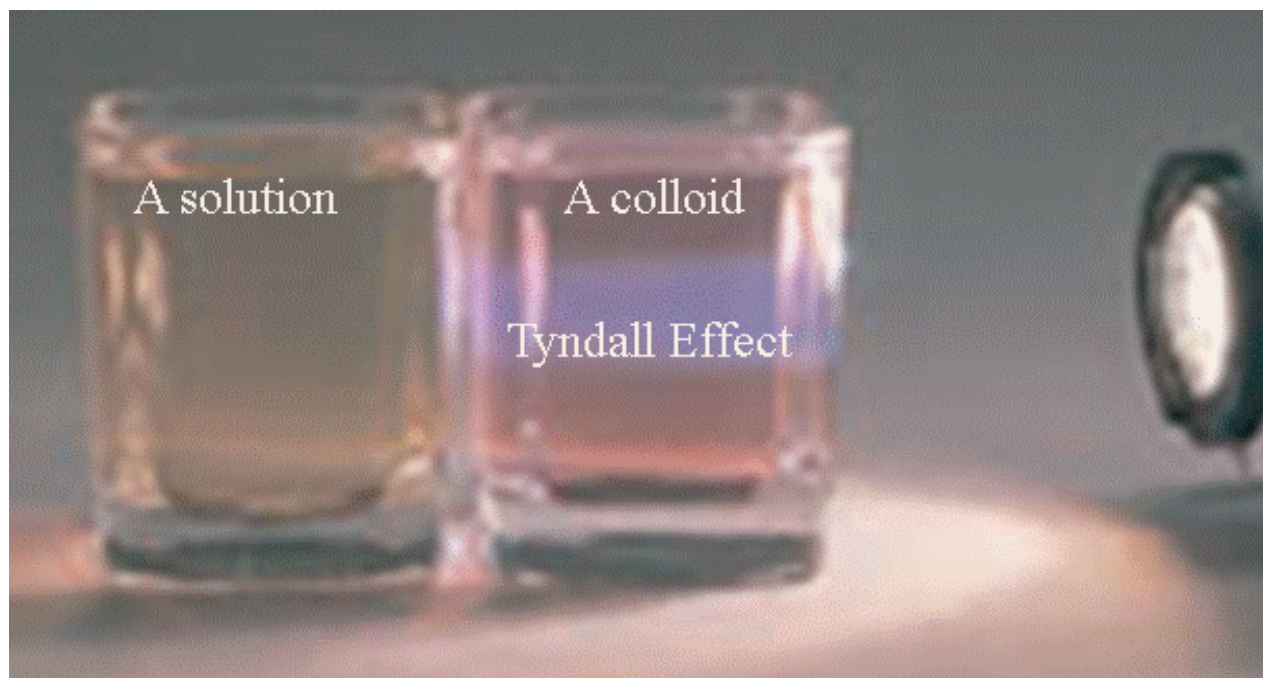
Продукты химического восстановления металлов – золи.

история

Faraday M. Experimental relations of gold (and others metals) to light // Philos. Trans. Roy. Soc. London. 1857. V. 147. P. 145-181

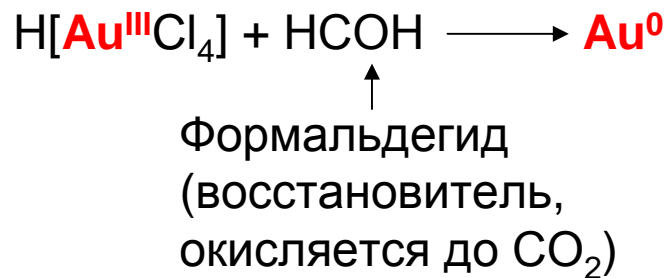


Эффект Тиндаля (Tyndall) – рассеяние света на коллоидных частицах ($d \ll \lambda$)



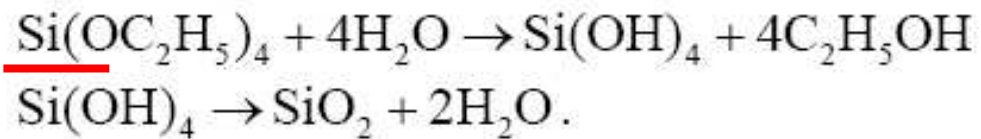
Richard Zsigmondy // Kolloidchemie (первое издание – 1912; перевод пятого издания на русский язык – Харьков, 1933)

Химическое получение золей



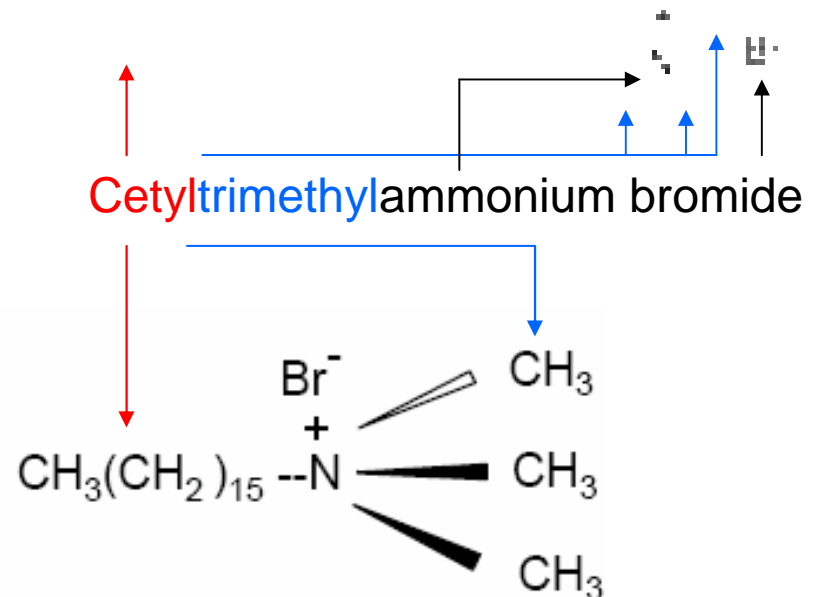
Поверхностно-активные вещества (ПАВ):
- регуляторы направления роста
- остановка роста = предотвращение коагуляции

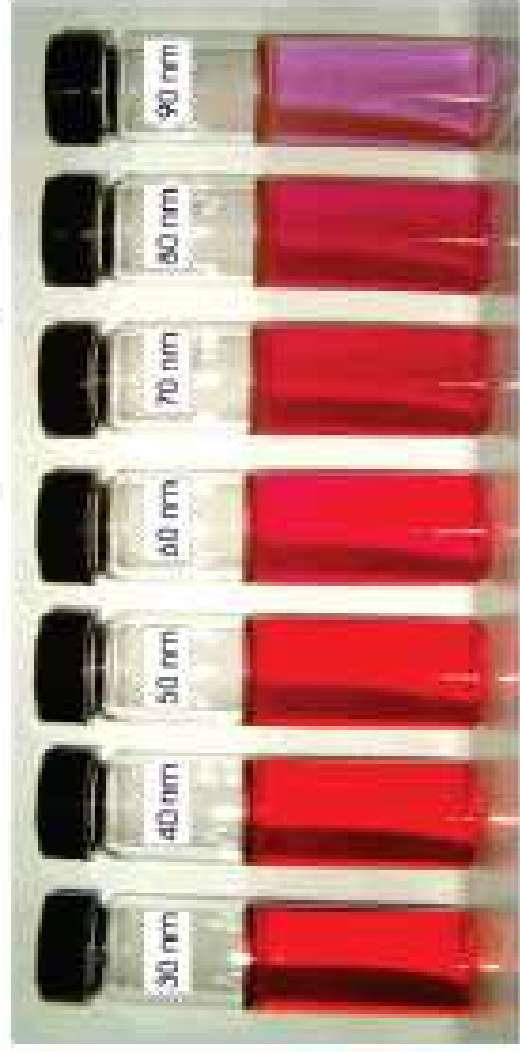
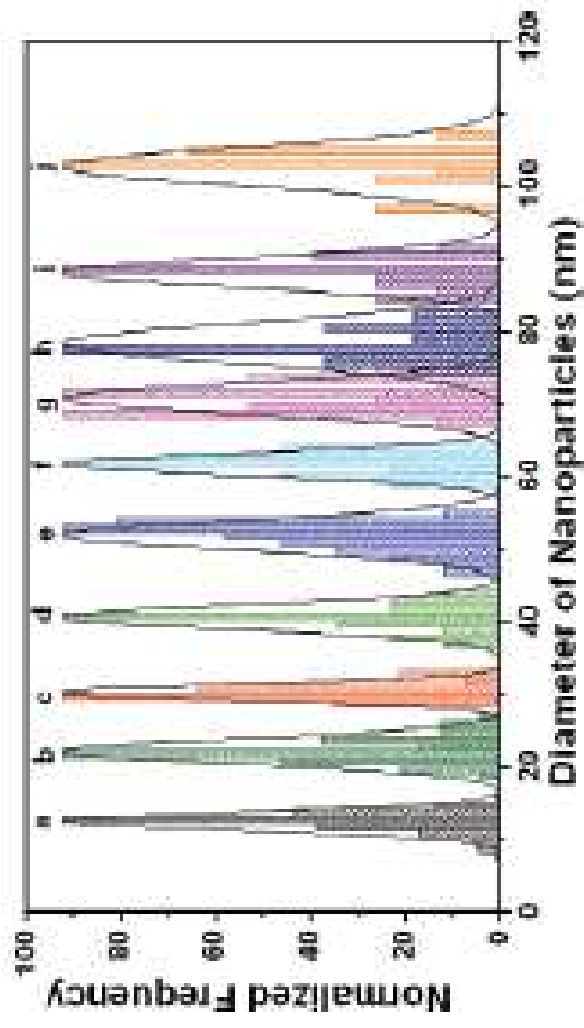
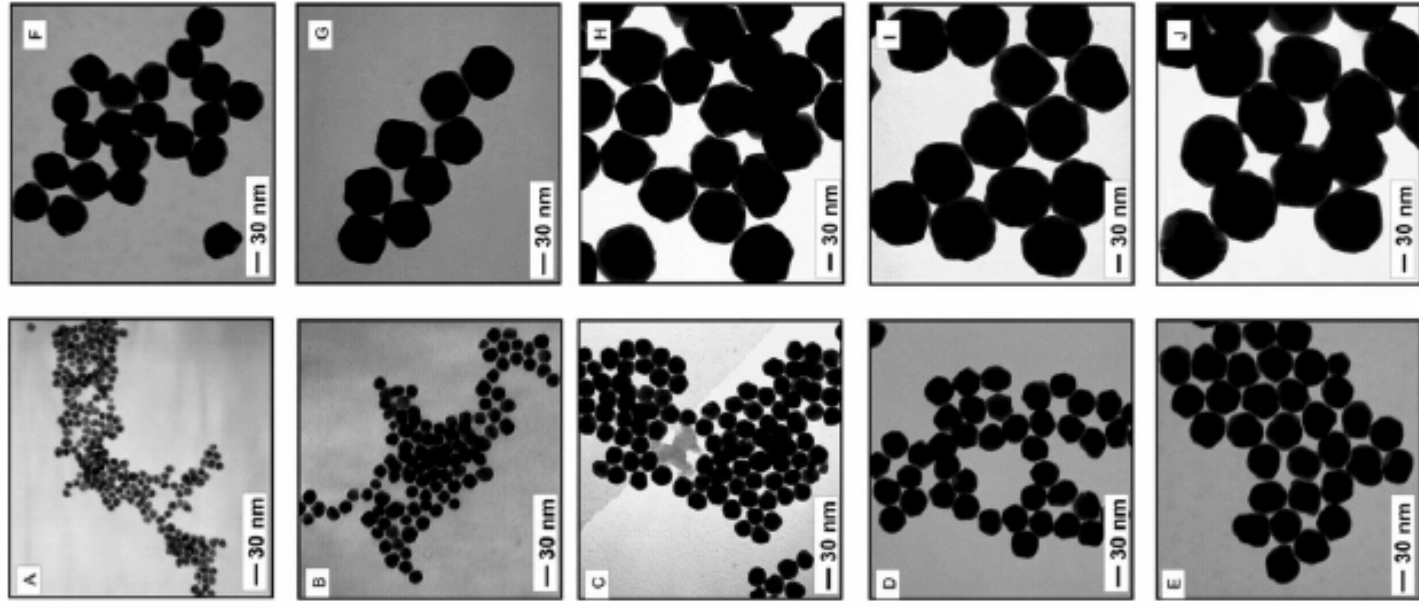
Окислительно-восстановительная (redox) реакция



Реакция гидролиза

Заряд частиц определяется ионами, находящиеся в дисперсионной среде в избытке или сильнее адсорбирующимися





**Устойчивые частицы разнообразной формы –
– экспериментальные наблюдения (Pt)**

