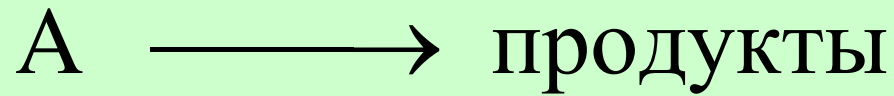


Как предсказать скорость  
редокс-реакции?

(в полярных средах)



$$\ln(-dc_A/dt) = \ln k_r + n \ln c_A$$

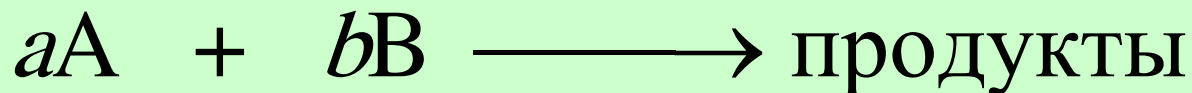
*Эксперимент:*

зависимость концентрации  
от времени

Константа  
скорости

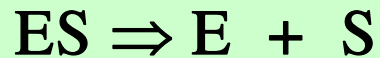
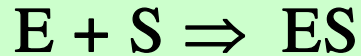
Порядки  
реакции

$$-\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = k_r c_A^m c_B^n$$



# Механизм реакции = стадийность

Пример: ферментативный катализ



*Это «формальная кинетика»*

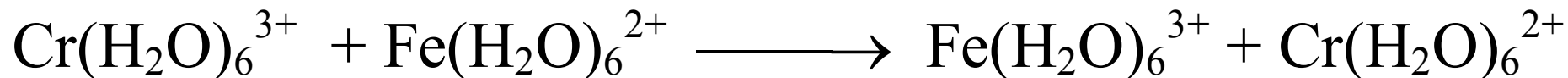
Механизм элементарного акта реакции (стадии!)



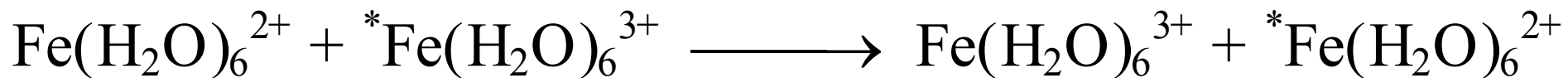
Механизм переноса заряда:

- протона
- лиганда
- электрона
- .....

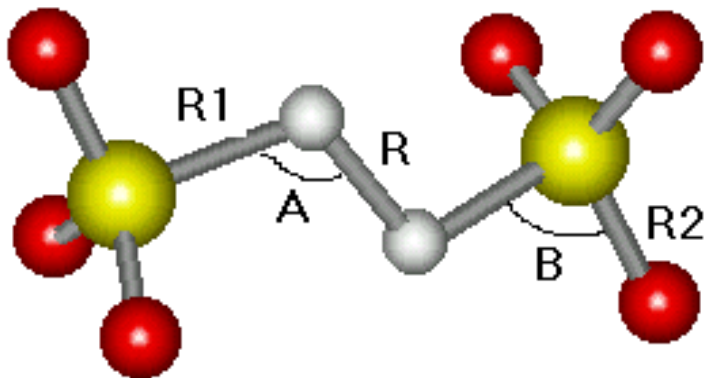
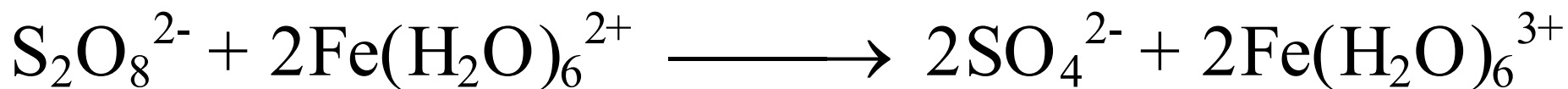
*heteronuclear*



*homonuclear*



*Simultaneous transfer of two electrons is extremely rare*

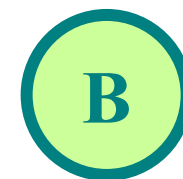


Полярная среда

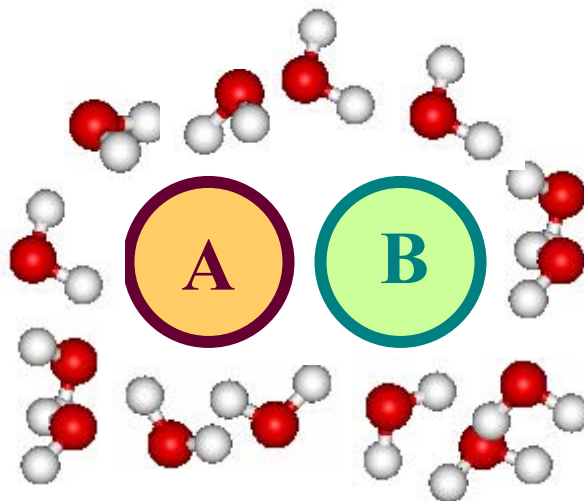
Полярная среда



Диффузия



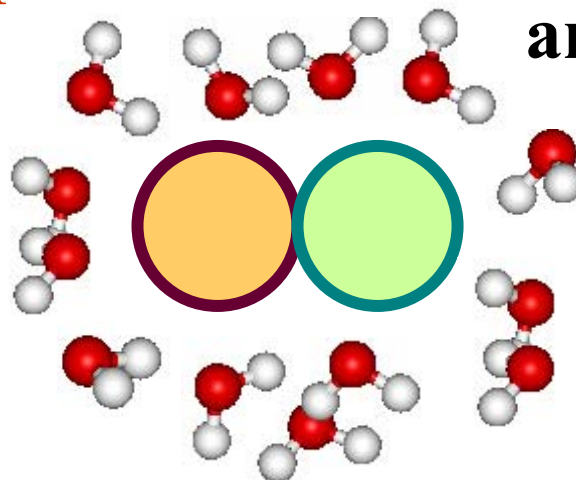
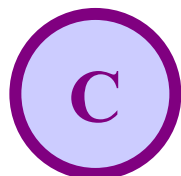
прекурсор



Реорганизация

активированный  
комплекс =  
переходное  
состояние

продукты



константа скорости  
стадии  
переноса заряда

наблюдаемая  
константа  
скорости

$$k_{\text{net}} = \frac{k_{\text{diff}} k_r}{k_{\text{diff}} + k_r}$$

$$k_{\text{diff}} = 4\pi N(D_A + D_B)a$$

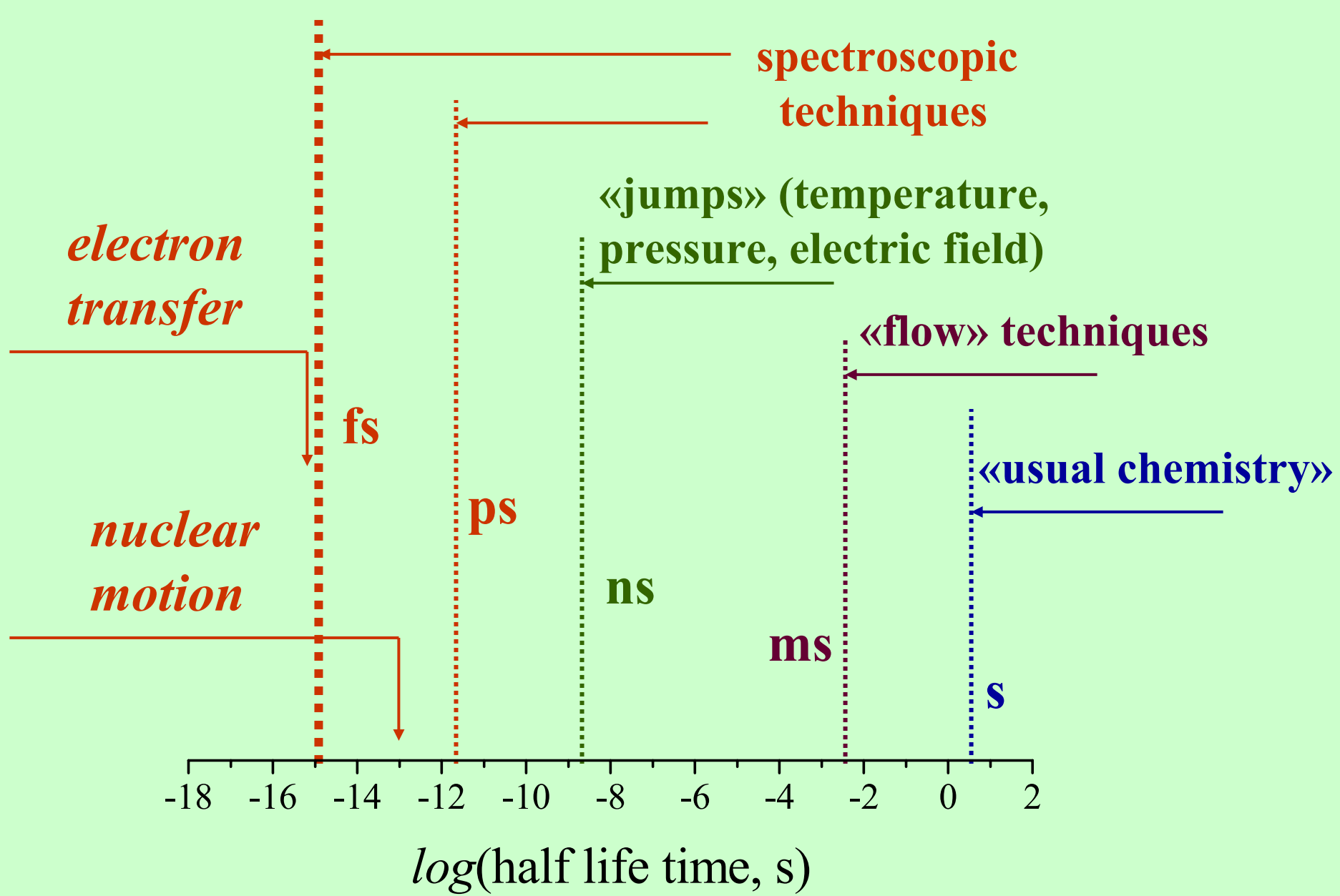
$$\approx 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

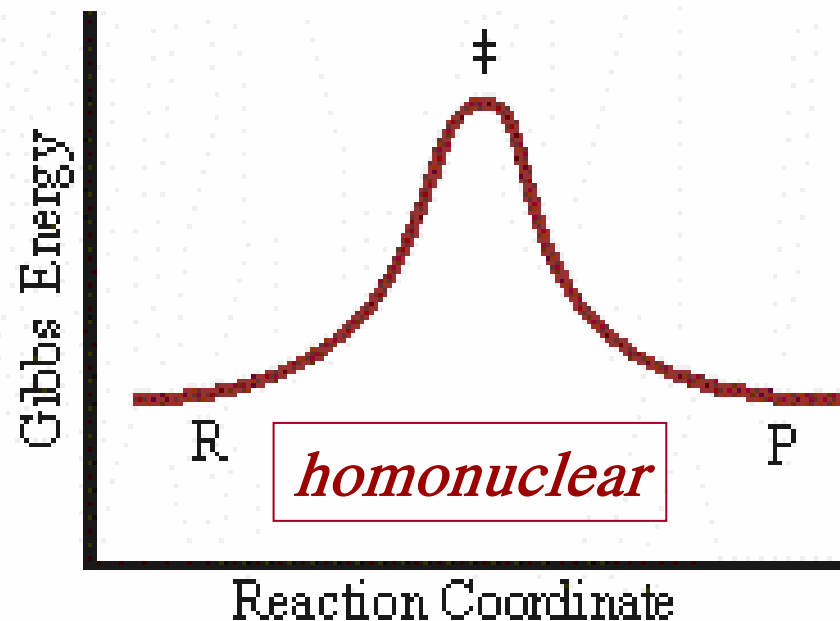
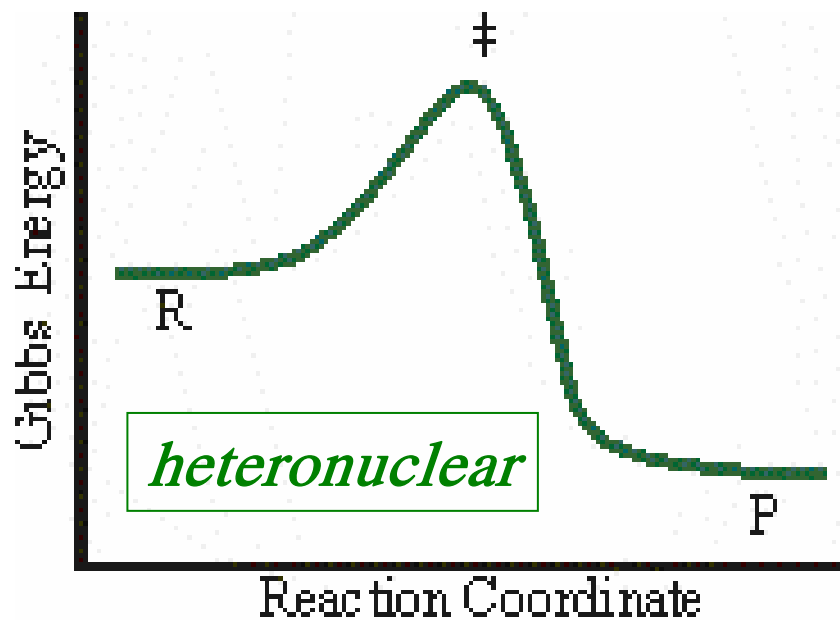
$$\approx 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

$$\approx 10^{-9} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$$

$$\approx 10^{-9} \text{ м}$$

**ВСЕ НА БОРЬБУ С ДИФФУЗИОННЫМИ ОГРАНИЧЕНИЯМИ!**





Arrhenius empirical expression

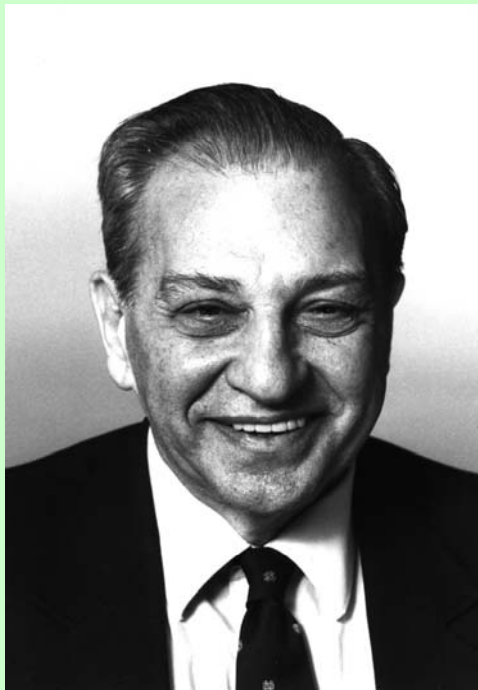
$$k_r = A_r \exp(-E_a / RT)$$



transition state theory;  
activated complex

Values of  
 **$10^{-7} - 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$**   
are known for  
various systems





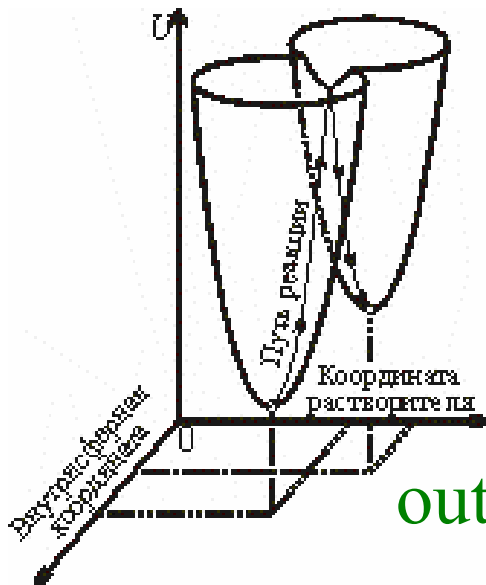
# Rudolph Arthur Marcus

*1992: Nobel Prize in Chemistry*

«For his contributions to the theory of electron transfer reactions in chemical systems»

*There's a difference between «it can't be» and «it hasn't been»*

*The Spectrum, 16(2003)5*



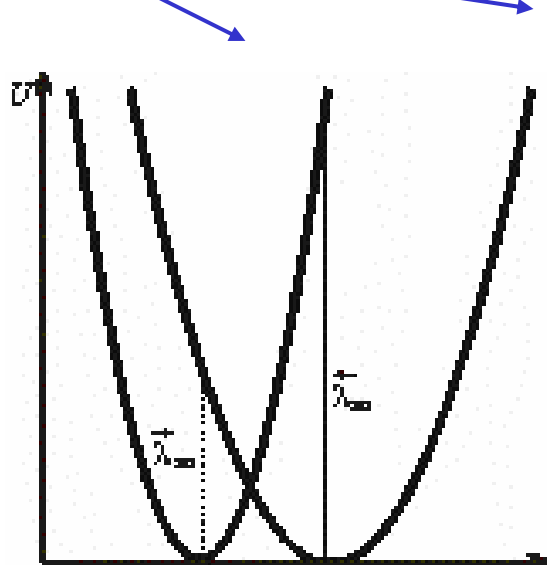
$$\lambda_{out} = \frac{N_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \gamma \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{d} \right)$$

$$\gamma = \frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s}$$

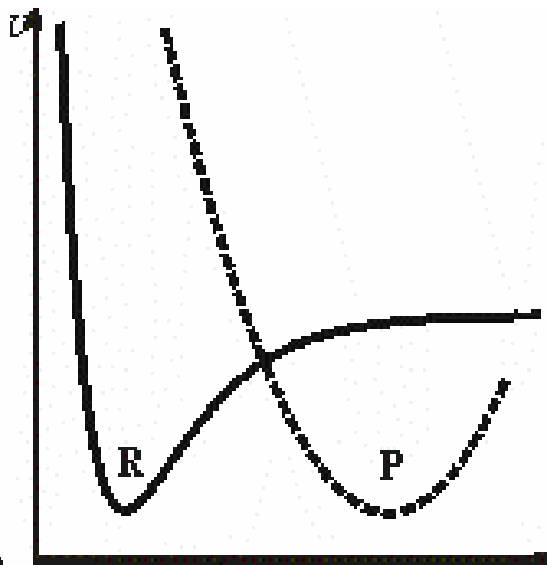
outersphere

innersphere

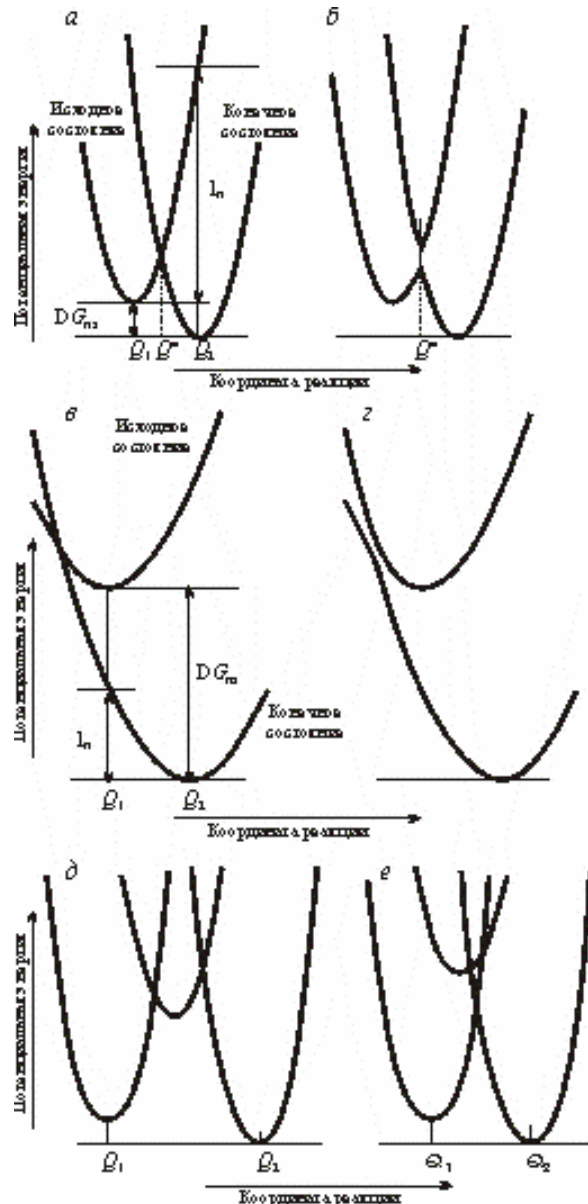
Pecar factor



Внутрисферная координата



Внутрисферная координата



## Диэлектрические параметры протонных жидкостей при 25 °С.

	$\epsilon_s$	$\tau_1, 10^{-12} \text{ с}$	$\epsilon_{1\infty}$	$\tau_2, 10^{-12} \text{ с}$	$\epsilon_{2\infty}$	$\tau_3, 10^{-12} \text{ с}$	$\epsilon_{\infty}$
H <sub>2</sub> O	77.97	8.32	6.18	1.02			4.49
MeOH	32.50	51.5	5.91	7.09	4.90	1.12	2.79
EtOH	24.32	163	4.49	8.97	3.82	1.81	2.69
1-PrOH	20.43	329	3.74	15.1	3.20	2.40	2.44
2-PrOH	19.40	359	3.47	14.5	3.04	1.96	2.42
N, N'- диметил- формаид	37.24	10.4	4.38	0.76			2.94
N- метил- формаид	183.3	128	6.16	7.93	4.60	0.78	3.20
Формаид	108.8	37.3	7.08	1.16			4.48
Диметил- ацетаид	38.43	16	4.10	1.33			3.04

**Диэлектрическая проницаемость (статическая, оптическая)**

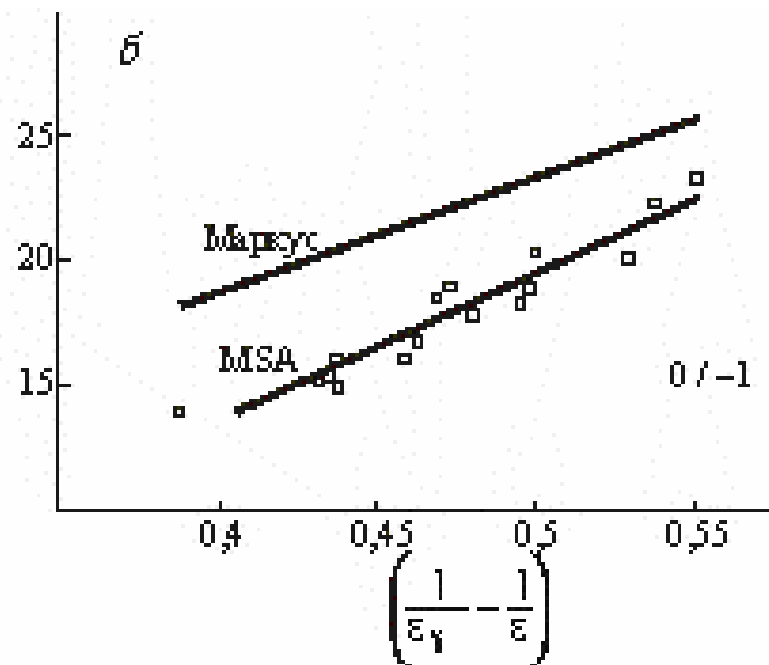
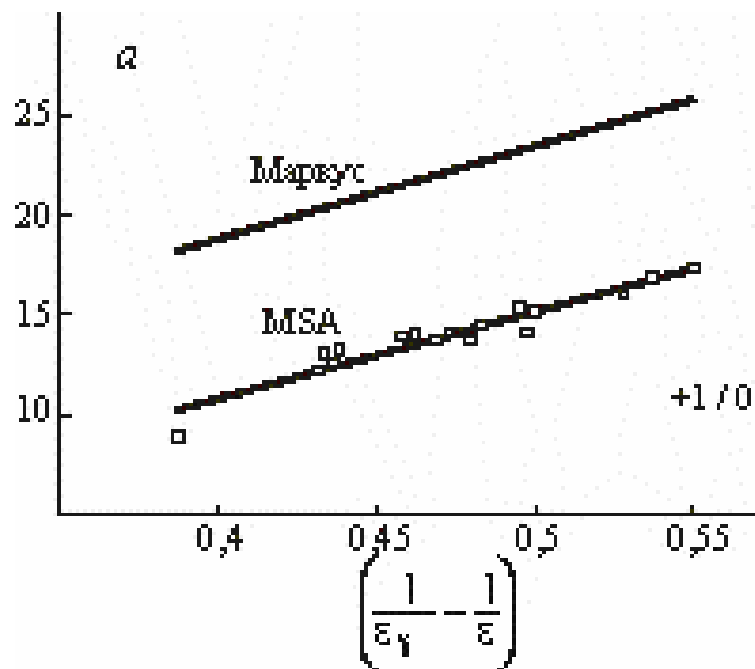
**Время релаксации молекул растворителя**

↓  
**Статический**

↓  
**Динамический**

**эффекты растворителя**

## $E_a/4$ (кДж/моль) для редокс-превращений кобальтоцена



Маркусовская формула, как и формула Борна для энергии сольватации, приводит к завышенным значениям

MSA = mean spherical approximation

*activation energy vs. reaction free energy:*  
**Marcus predicts non-linear dependence**

Bronsted formula  $E_a = \alpha \cdot F \Delta \phi$  (or  $= \alpha \cdot F \eta$  for electrochemical reactions): works only accidentally

$$j = [c] F k \exp(-E_a / RT)$$

$$E_a = F(\alpha - z_i) \psi' - \alpha F \eta - \text{Frumkin slow}$$

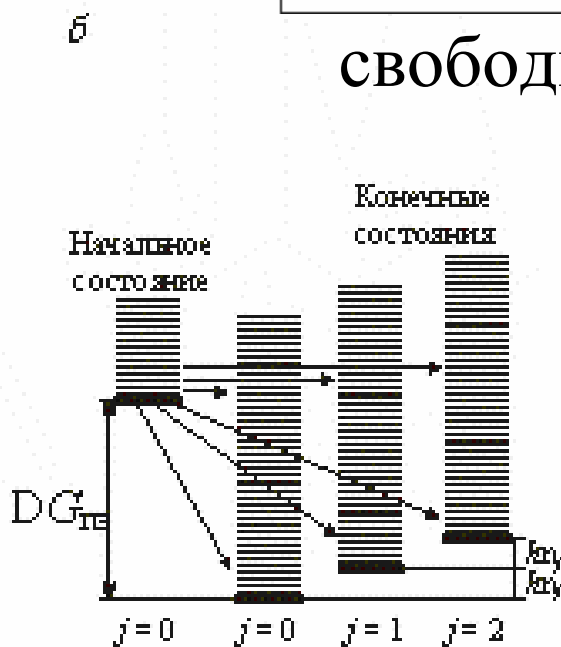
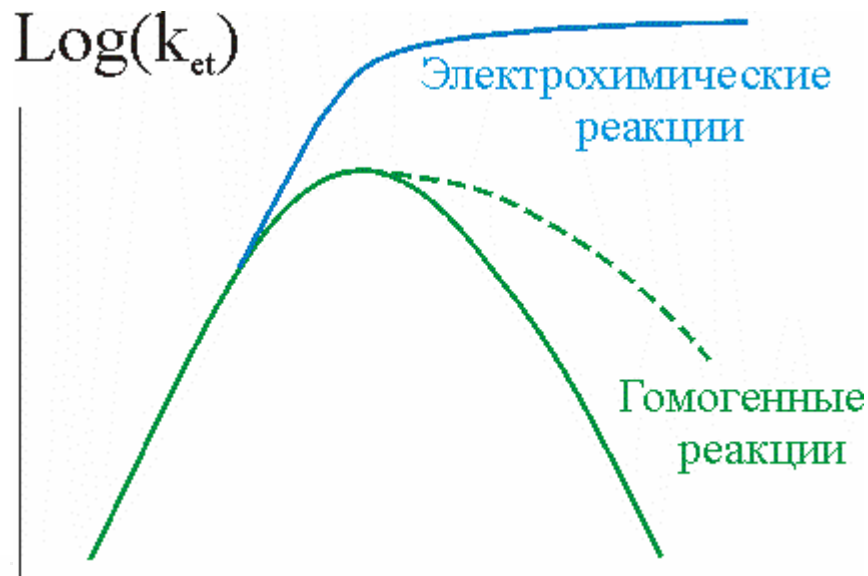
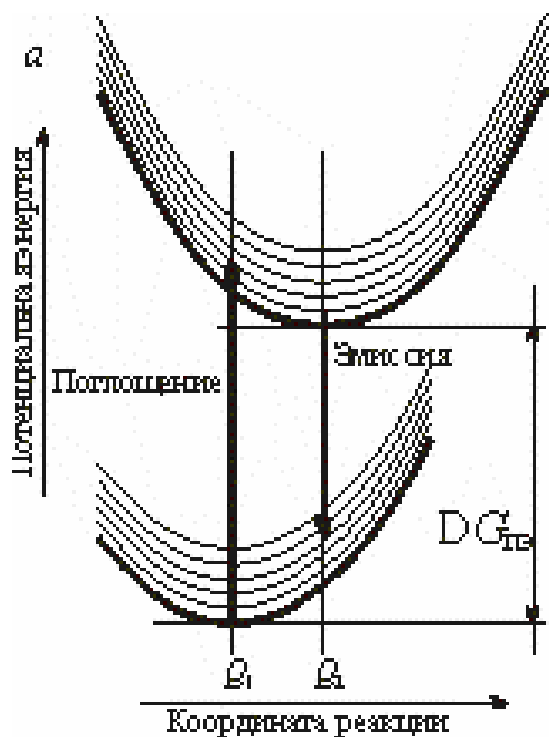
discharge theory, 1932

$$E_a = W_i + \frac{[\lambda + (-F\eta + W_f - W_i)]^2}{4\lambda} - \text{Marcus, 1956 - .....}$$

$\alpha = \text{const} \Leftrightarrow \alpha$  decreases with overvoltage

*and becomes negative?*

# Инвертированная маркусовская область: ее искали 25 лет

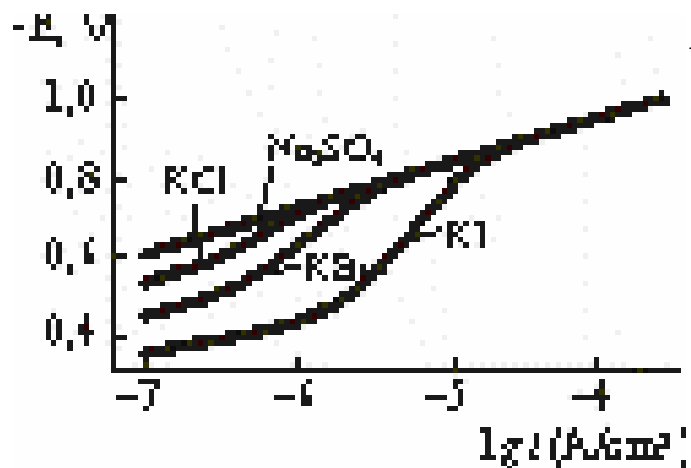


Электростатика  
против  
диффузии

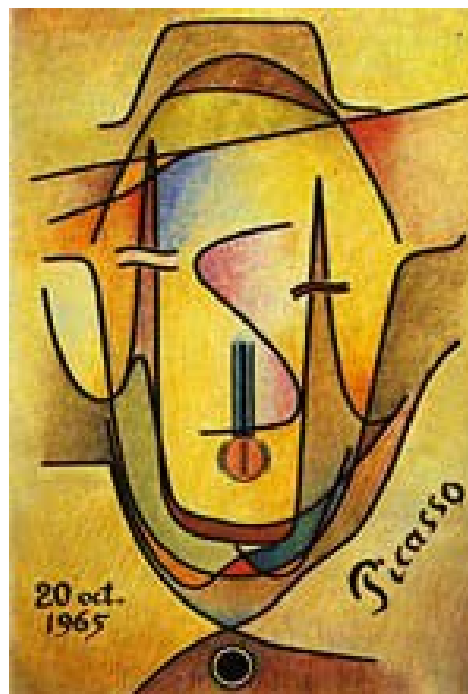
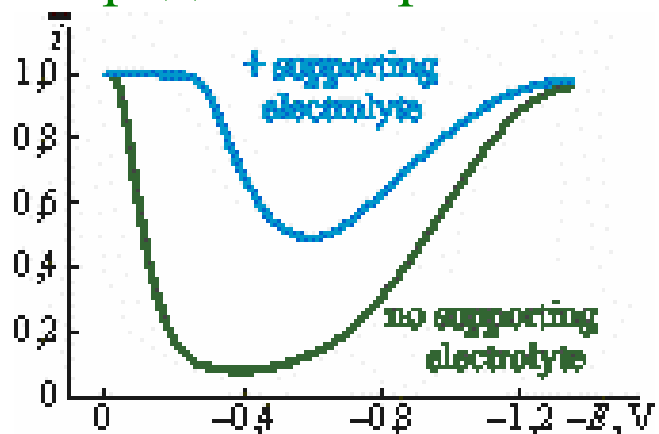


# Александр Наумович ФРУМКИН,

его портрет работы  
Пикассо



Восстановление анионов  
при отрицательных  
зарядах поверхности



и его портрет  
работы Гогена



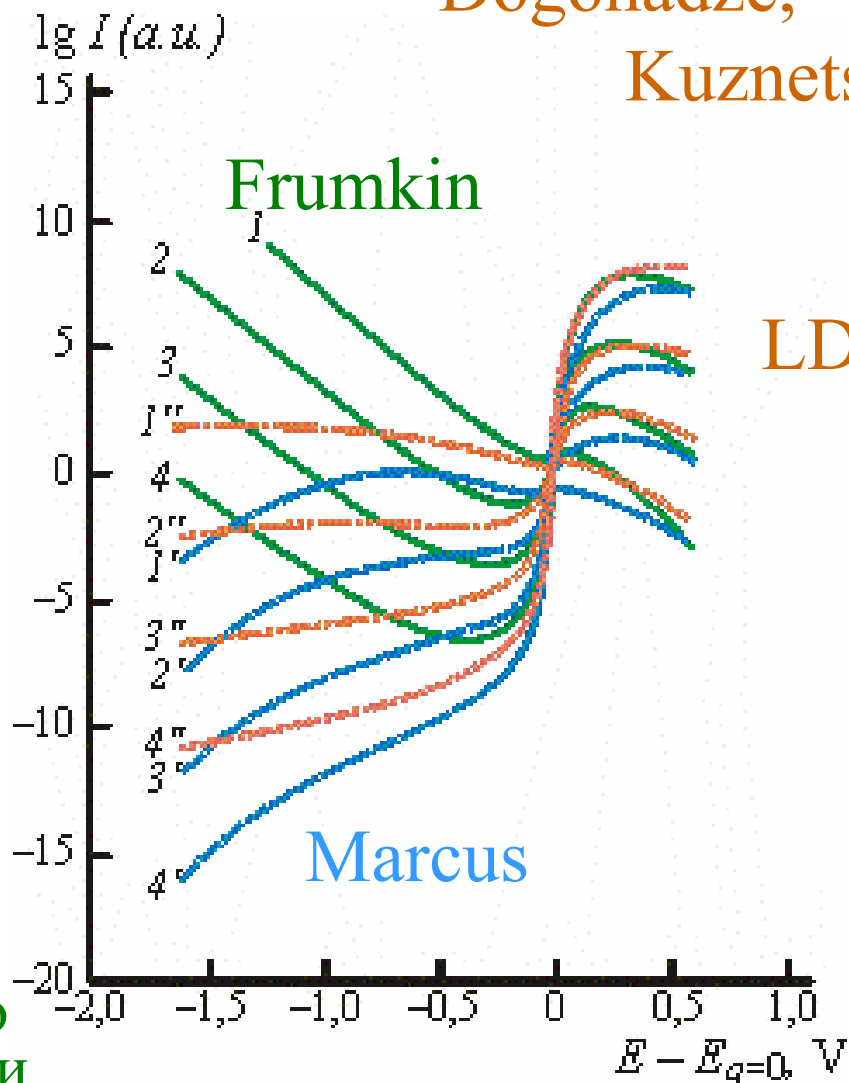


**Вениамин Григорьевич  
ЛЕВИЧ**

Безактивационные  
процессы - инструмент  
исследования электрооного  
строения металлов

«Инвертировать» электродную  
реакцию можно в конфигурации  
туннельного микроскопа

LDK=Levich,  
Dogonadze,  
Kuznetsov

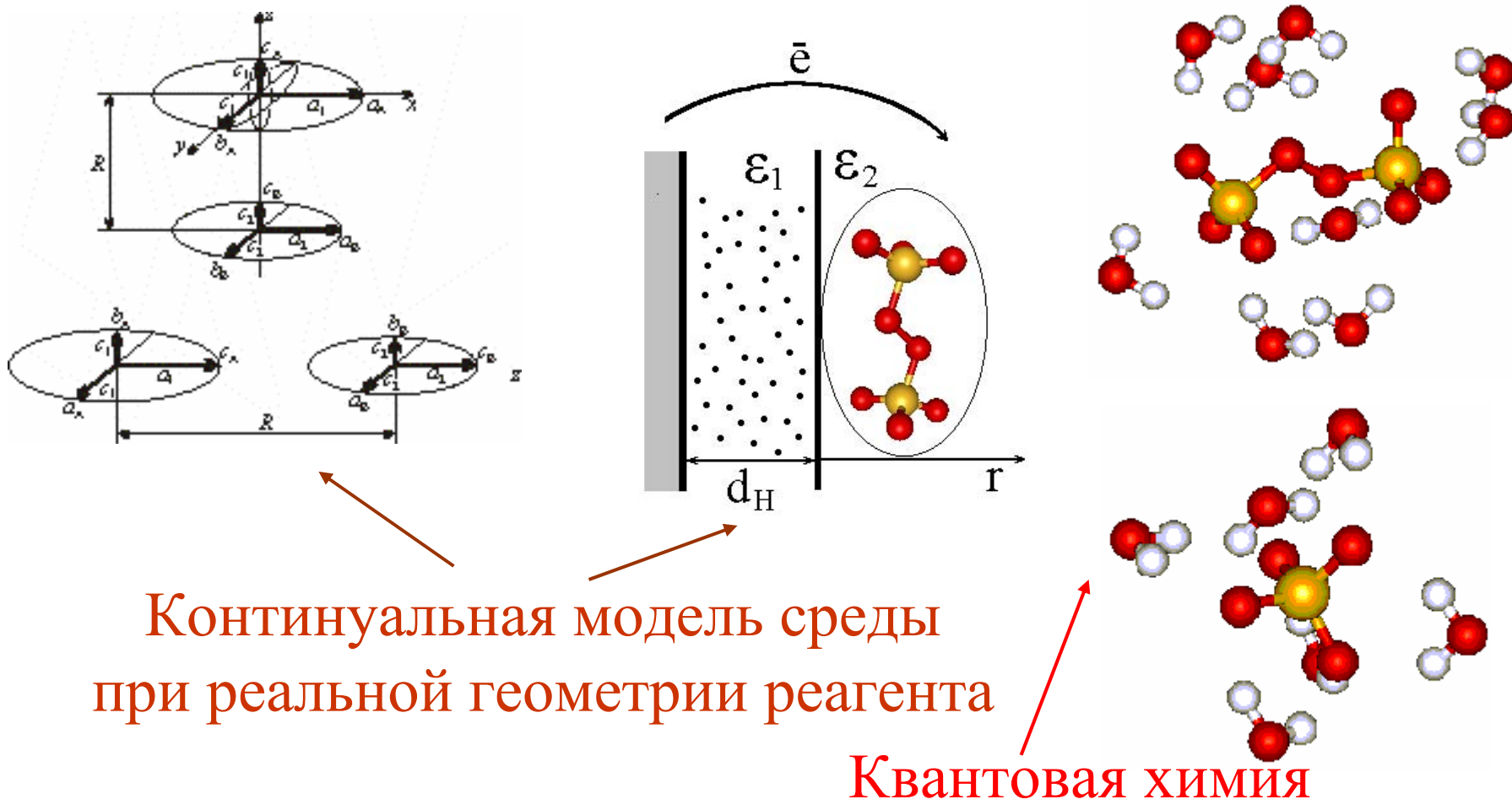




Ближе к реальности -

на пути к молекулярным моделям

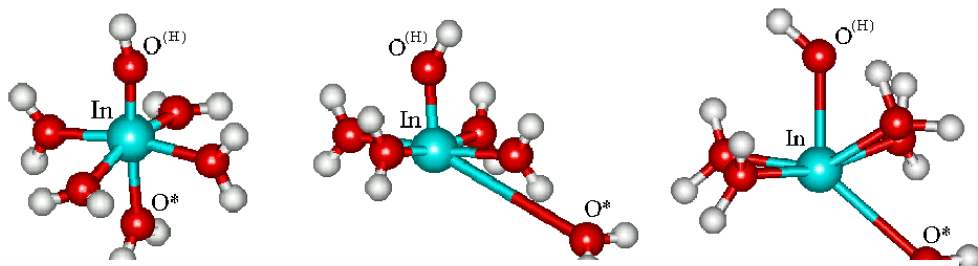
## Внешнесферная реорганизация



# Внутрисферная реорганизация

Гармоническое приближение:

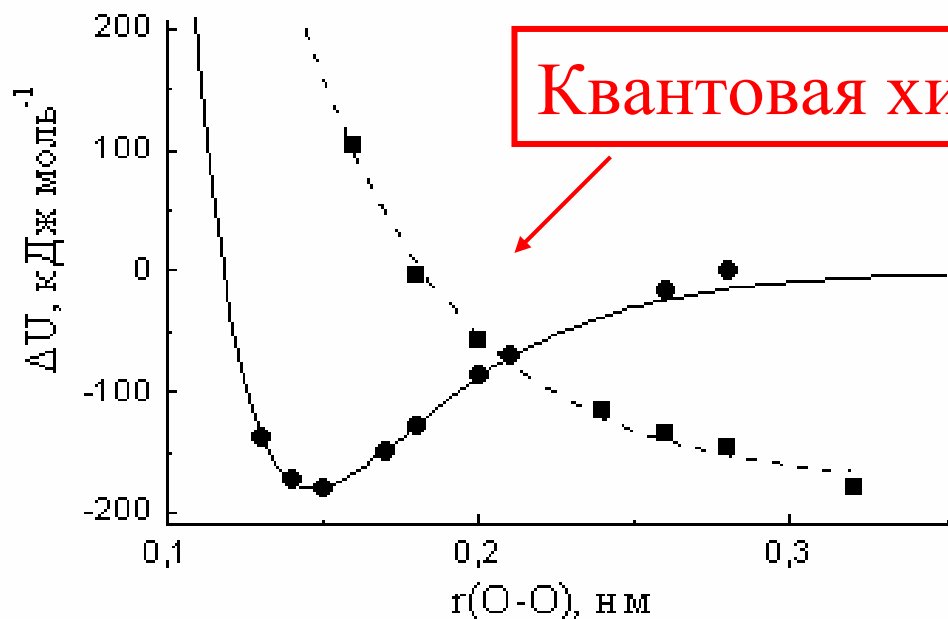
не работает



работает



расчет разности полных энергий



Квантовая химия

асимметрия

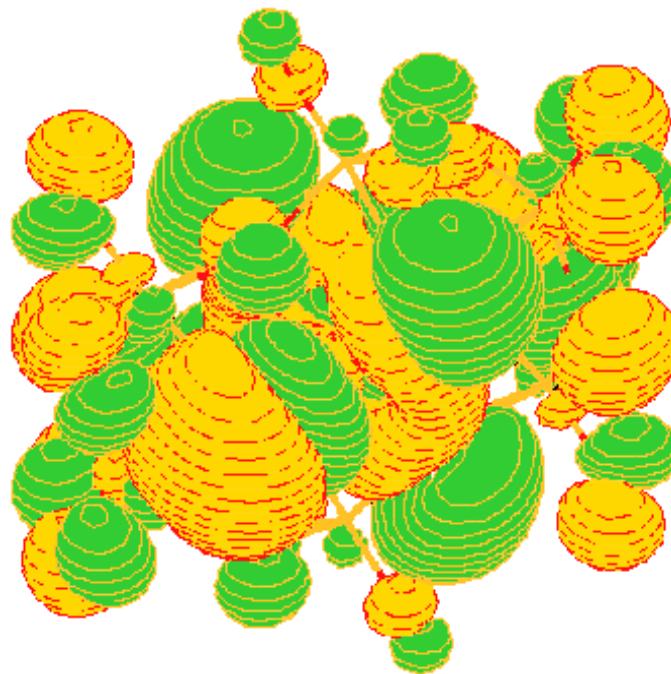
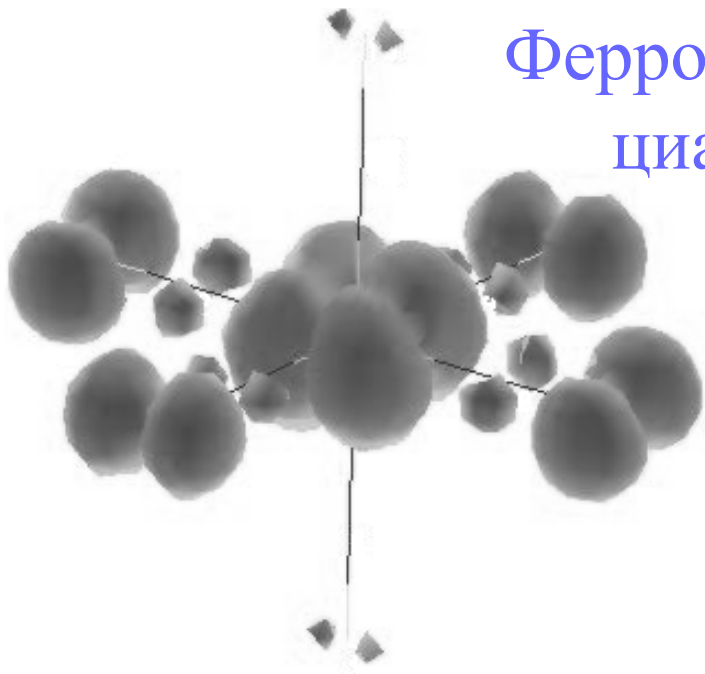
частоты,  
длины связей



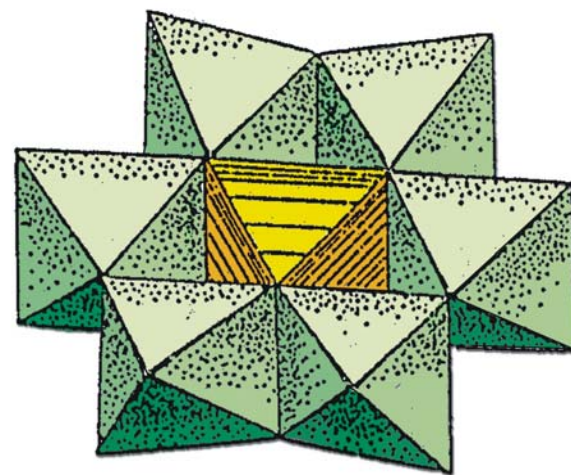
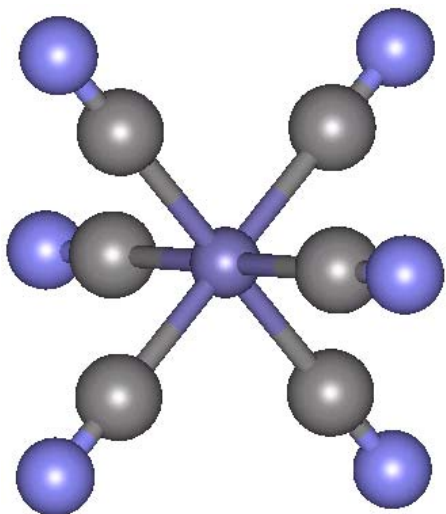
Спектроскопия,  
кристаллохимия

# Акцепторные орбитали реагентов

Ферро/ферри-  
цианид

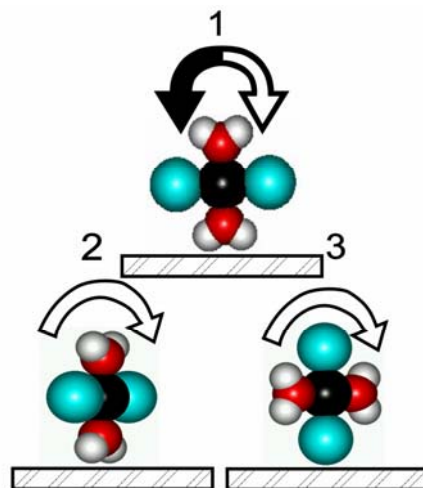
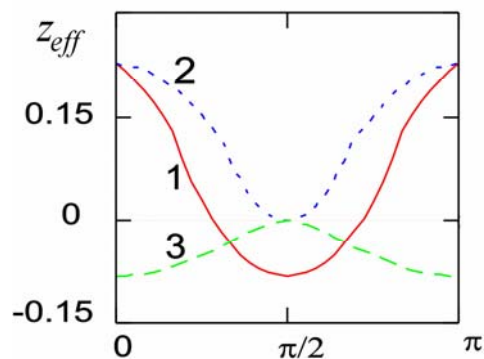


Гексамолибдо-  
кобальтат  
(структура  
Андерсона)

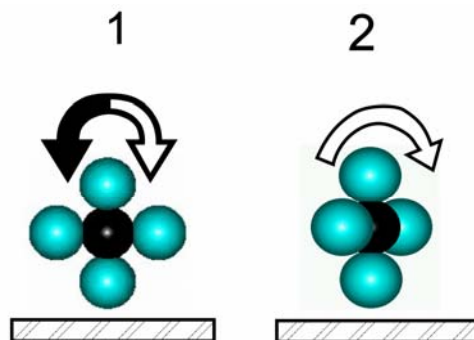
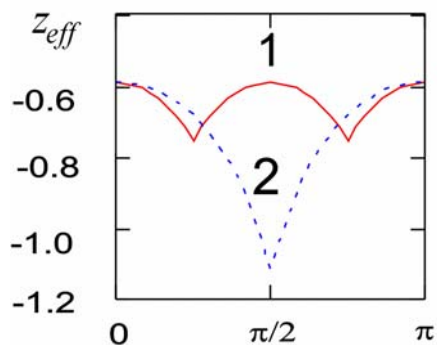


# Модели реакционного слоя:

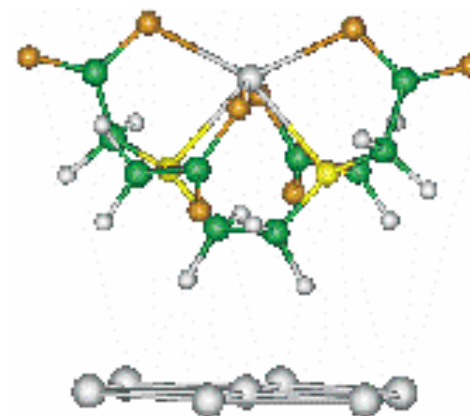
электростатика – ориентационные эффекты



**Тетрахлорплатинат  
и продукты его  
гидролиза:**  
«эффективные заряды»  
меньше «номинальных»!

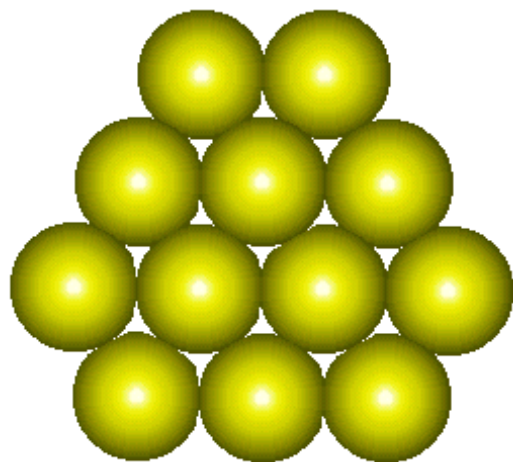


Комплексы ЭДТА:  
две характерные  
ориентации

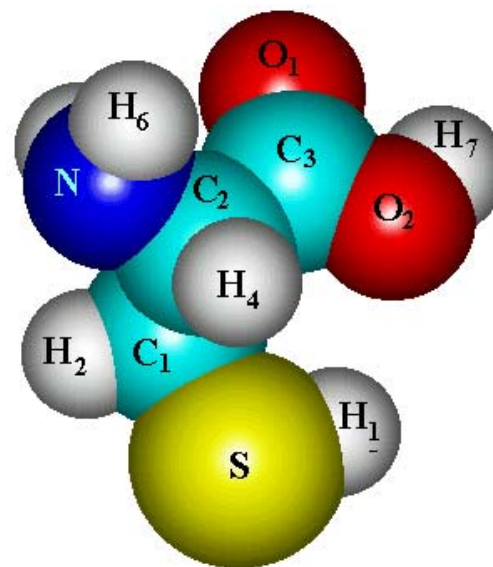


# Модели реакционного слоя:

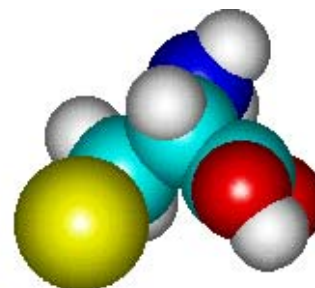
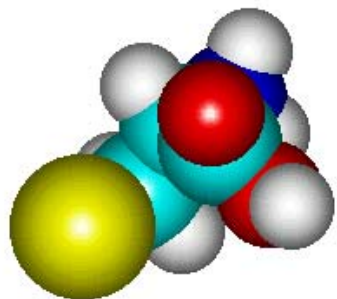
адсорбция – ориентационные эффекты



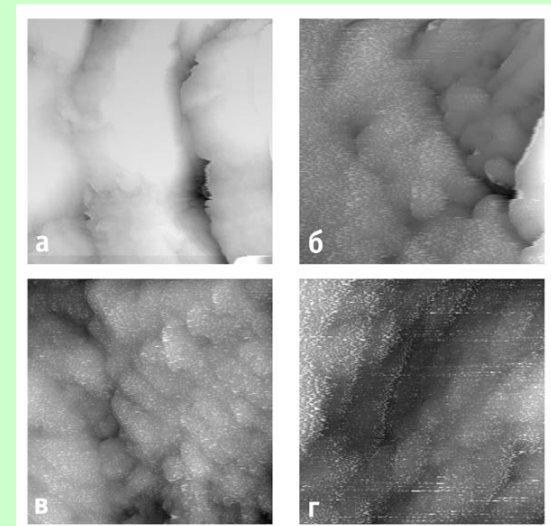
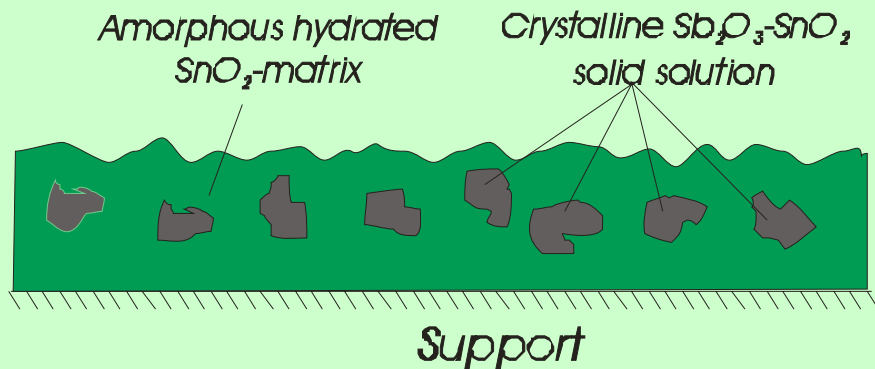
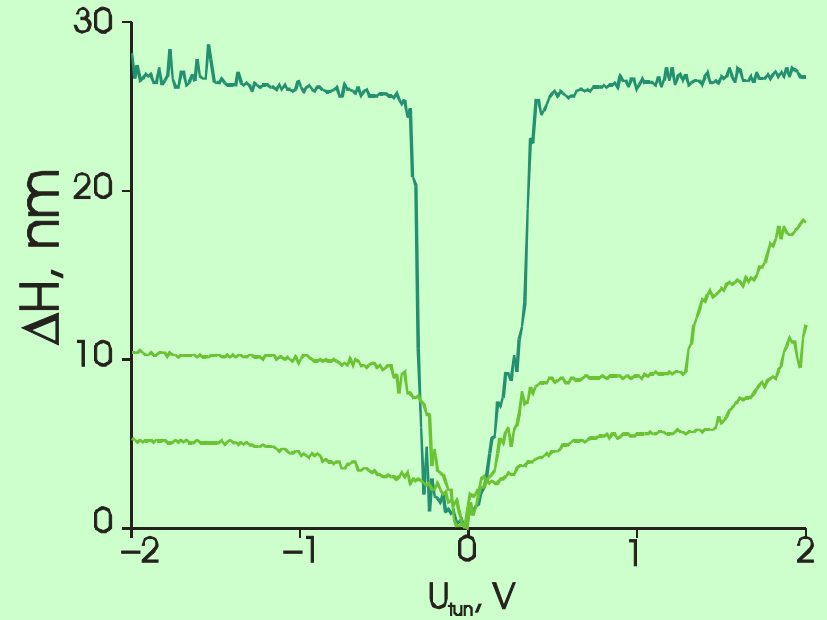
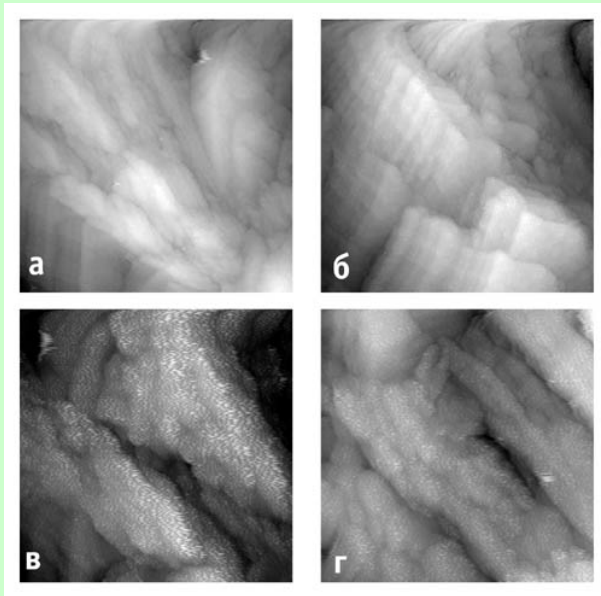
цистеин



*кластерная модель металла*



# ПРО РЕДОКС-РЕАКЦИИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ – В ДРУГОЙ РАЗ





*И при этом звучит*

*старинная  
английская  
музыка*