

## 2. Теория Маркуса и предшествующие ей представления

- Активные столкновения; активированный комплекс
- Различия реакций в газовой фазе и в растворах
- Зависимость константы скорости от свободной энергии реакции:  
Эмпирическое соотношение Брэнстеда и теория Маркуса
- Прогнозы теории Маркуса и их экспериментальная проверка

**Нобелевская лекция Р.А.Маркуса:**

[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1992/marcus-lecture.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1992/marcus-lecture.pdf)

**Обзор ( Р.А.Маркус, Н.Сутин)**

*Biochimica et Biophysica Acta* 811 (1985) 265–322

Наблюдаемая реакция,  
эксперимент:

- наблюдаемые константы скорости
- порядки по реагентам/продуктам

Элементарные стадии,  
теория или молекулярный  
расчет:

- стадийные константы  
скорости



*Для расшифровки этого кроссворда  
необходимы температурные зависимости.*

Эмпирическое уравнение Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}; \quad k = const * \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

**Если  $E_A$  и  $const$  не зависят от температуры!**

На самом деле в широких температурных интервалах эти параметры зависят от температуры. Для реакций в газовой фазе кое-что можно понять в рамках «теории активных столкновений».



Число столкновений A и B в газовой фазе

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{N_A} \frac{n_{A-B}}{dt}$$

- средняя скорость движения молекул в идеальном газе  $(8kT/\pi m)^{1/2}$
- число столкновений молекул B с одной молекулой A пропорционально:
  - скорости B относительно неподвижной A,
  - концентрации (давлению) компонента B
  - сумме радиусов (R) A и B



- $n_{A-B}$  получается умножением этого числа на концентрацию A
- каждое столкновение приводит к образованию C

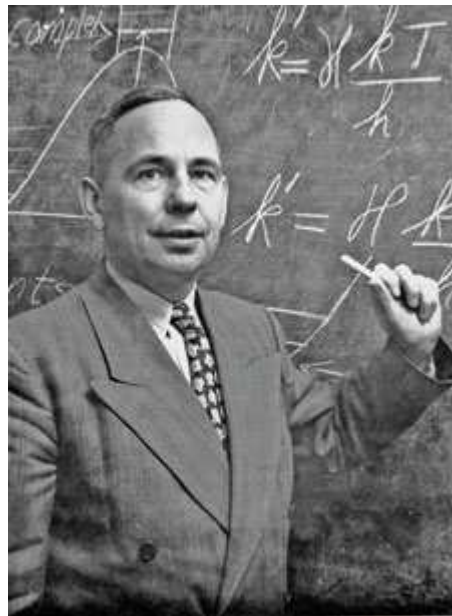
$$k(T) = N_A \pi (R_A + R_B)^2 \left( \frac{8kT}{\pi} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{m^*} \right)^{1/2}$$

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)



Но поверхность потенциальной энергии нужно строить для каждой реакции заново из квантовомеханических соображений.

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

## Различия реакций в газовой фазе и реакций переноса электрона в растворах

В растворах для переноса электрона **не требуются столкновения** – требуется сближение реагентов в пространстве + близость их энергий (принцип Франка-Кондона).

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**.

См <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/vorob'ev/>

## Соотношение Брэнстеда (1923):

линейная зависимость энергии активации от свободной энергии реакции

Только для серии однотипных реакций.

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

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)



## 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  $U_K$

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

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

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

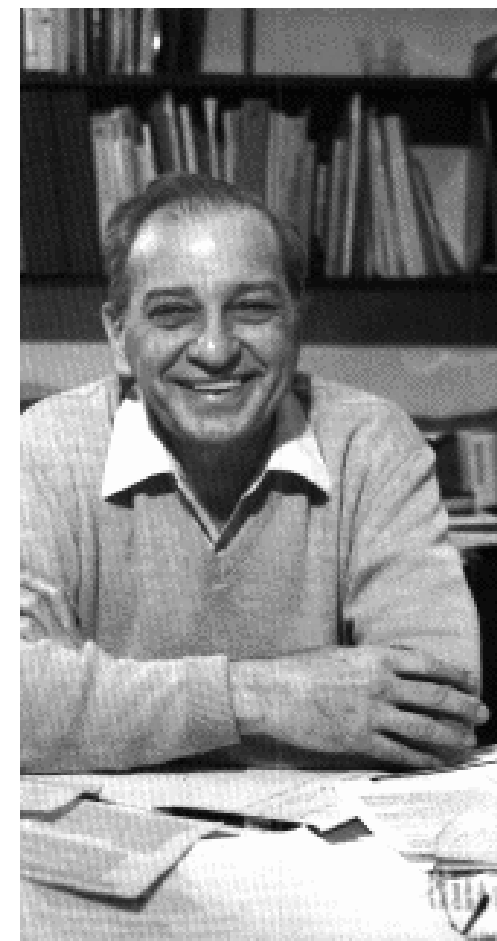
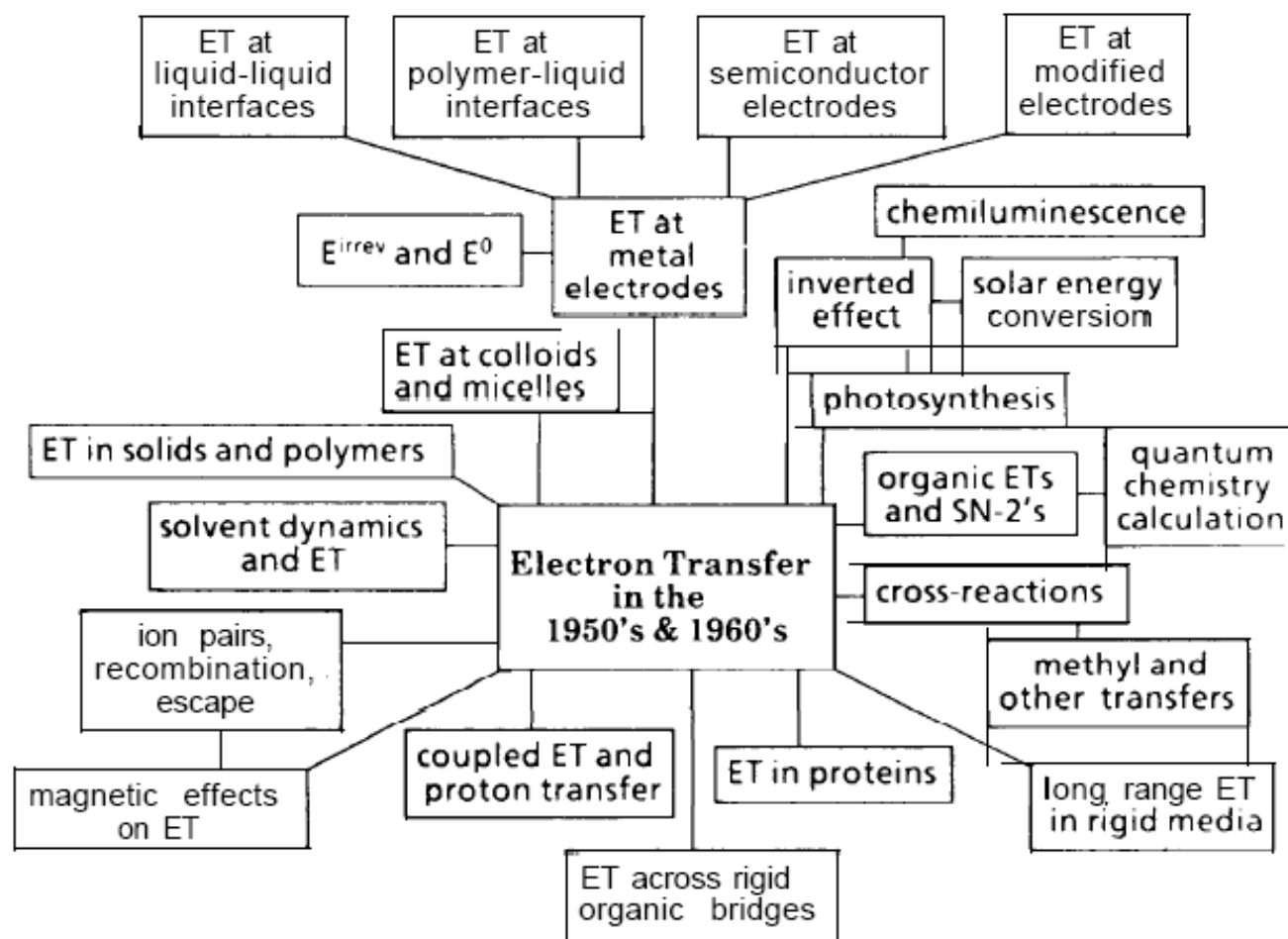
$$\alpha = \frac{d(\Delta G^\ddagger)}{d(\Delta G_{нэ})} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_{нэ}}{2\lambda}$$

коэффициент переноса

# ELECTRON TRANSFER REACTIONS IN CHEMISTRY: THEORY AND EXPERIMENT

Nobel Lecture, December 8, 1992

Рудольф А. Маркус







Норман Сутин: проточная установка для исследования кинетики в миллисекундном диапазоне



Виллард Либби: роль сольватации в кинетике реакций в растворе

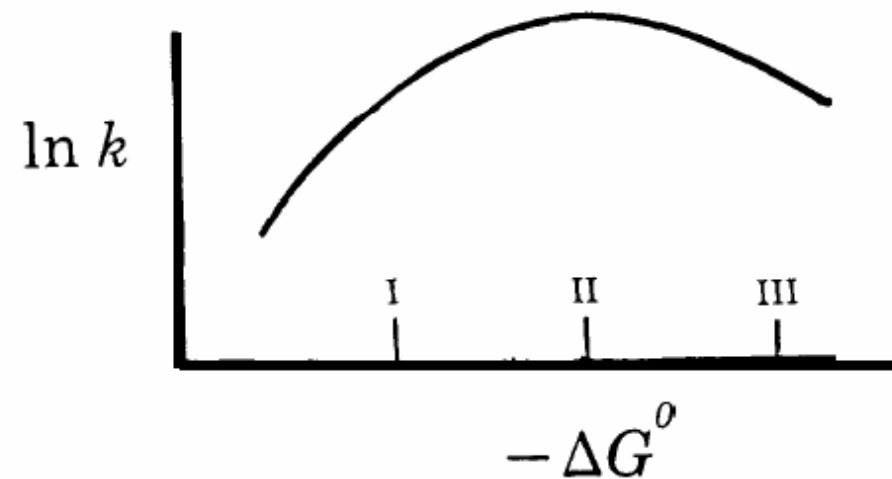
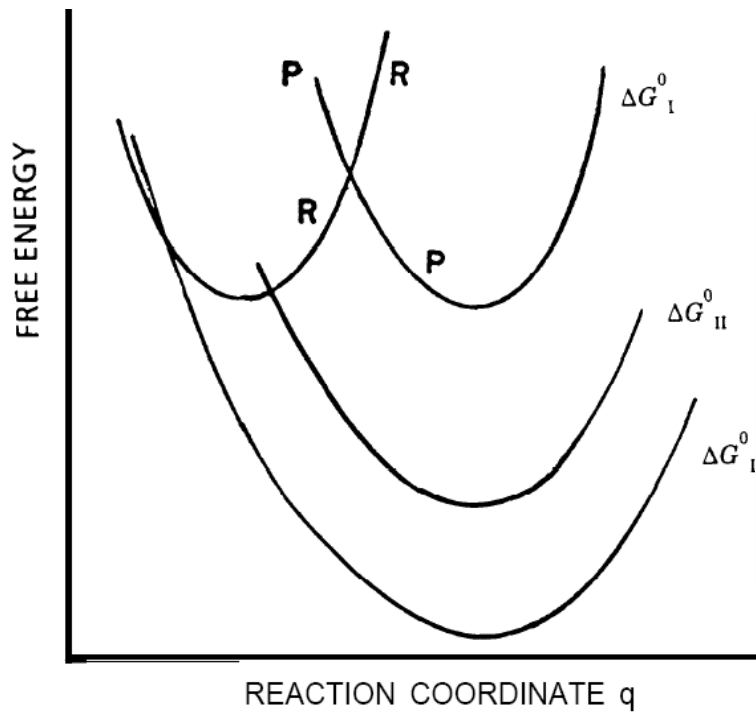
R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 24, 966 (1956); *ibid.*, 24, 979 (1956)

## Прогнозы (~1960)

\* Соотношение для констант скорости реакций электронного обмена и «перекрестной» реакции

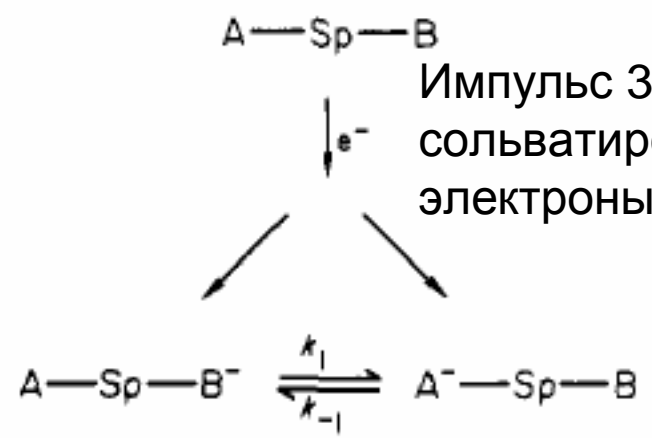
\* Инвертированная область

$$\Delta G^* = \frac{\lambda}{4} \left( 1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right)^2$$



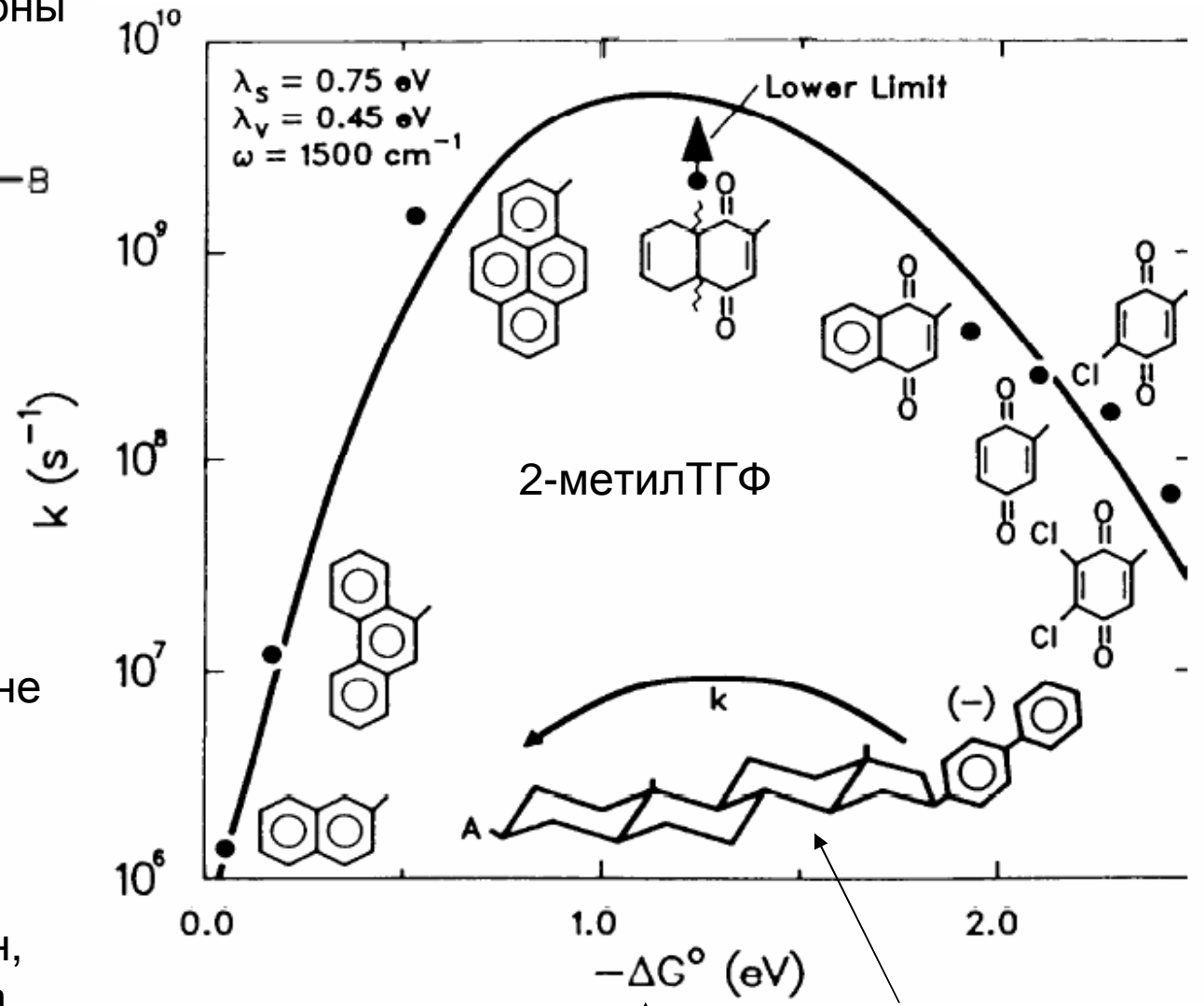
\* Эффект растворителя

\* Соотношение для констант скорости электронного обмена и электродной реакции



Импульс 30 пс,  
сольватированные  
электроны

- + эксперименты с молекулами A-Sp и B-Sp
- + эксперименты в стеклах
- + эксперименты в октане

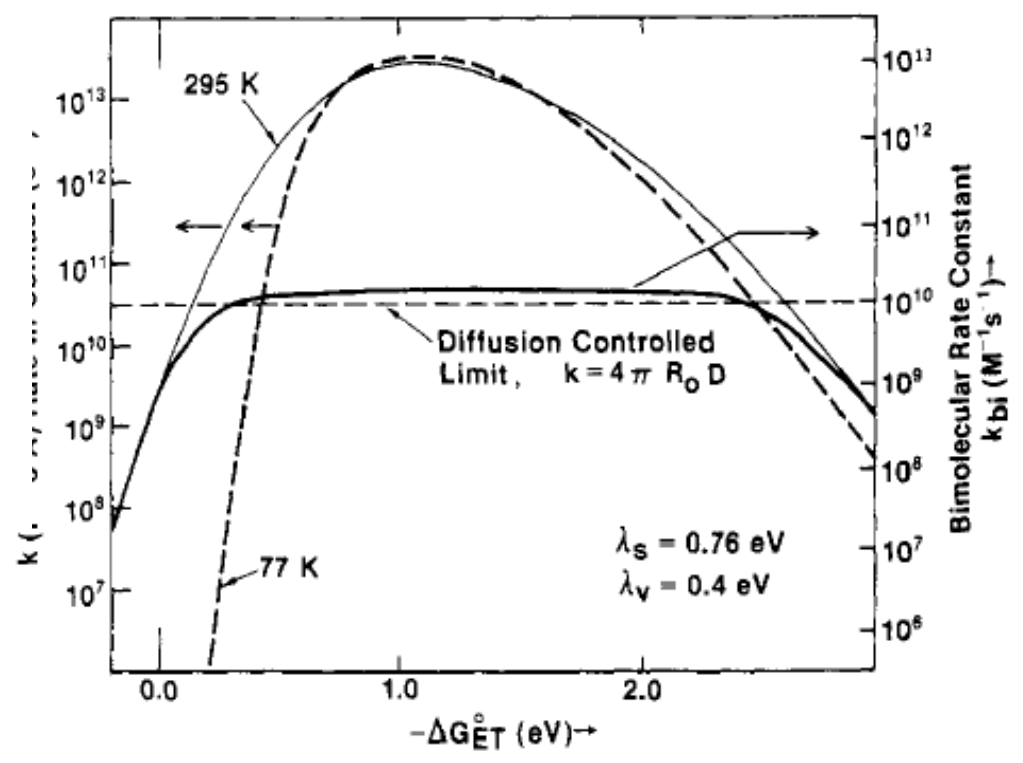
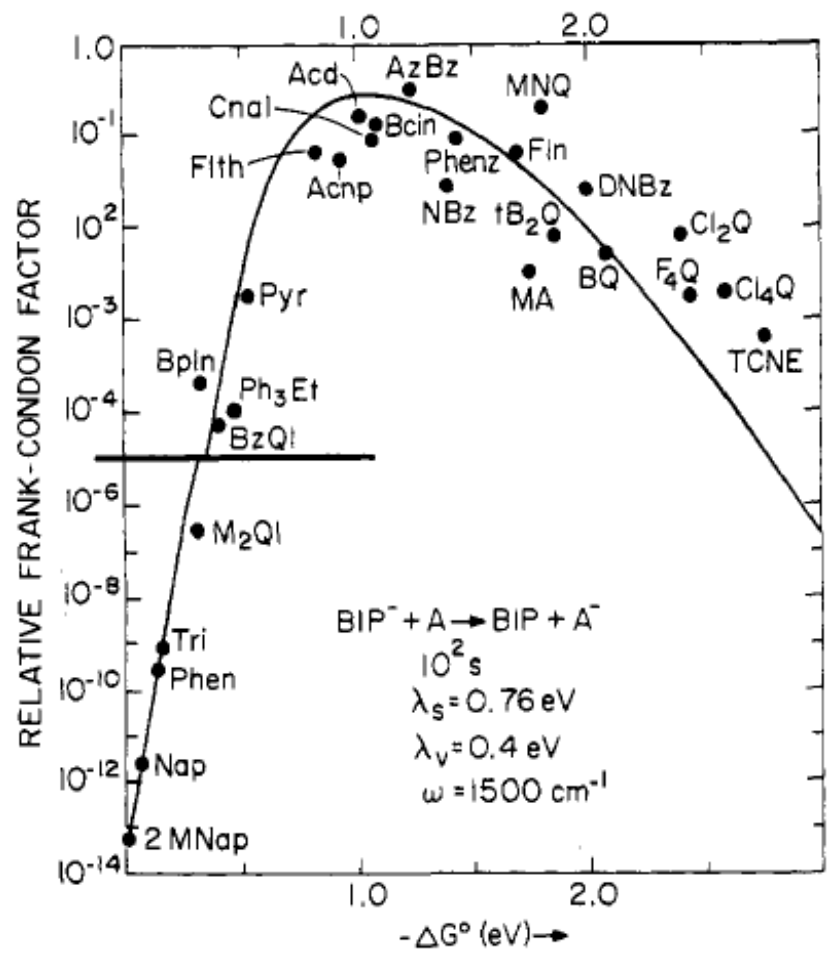


!! Прогноз подтвержден,  
хотя основан только на  
зависимости энергии активации  
от свободной энергии.

Из электрохимических  
данных

Андростановый  
спейсер (Sp), ~10Å

**Бимолекулярные реакции –  
- учет зависимости электронного  
перекрывания от расстояния**



**Работы теоротдела ИЭЛАН по предэкспоненте:**

**Levich, V.G. and Dogonadze, R.R.(1959) Dokl. Acad. Nauk SSSR 124, 123–126 (Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect. 124, 9–13)**

**Levich, V.G. (1966) Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. 4, 249–371**

**Dogonadze, R.R., Kuznetsov, A.M. and Vorotyntsev, M.A. (1972) Phys. Stat. Sol. B 54, 125–134 and 425–433**

(Цитата из обзора Маркуса-Сутина)

**Обзоры:**

Р.Р. Догонадзе, А.М. Кузнецов. Физическая химия. Кинетика и катализ. Итоги науки и техники, ВИНТИ, 1973. - т.2. - 215 с.

Р.Р. Догонадзе, А.М. Кузнецов. Кинетика и катализ. Итоги науки и техники, М.: ВИНТИ, 1978. - т.5. - 223 с.