

# **Кинетика электродных процессов в условиях медленной стадии переноса электрона. 5.**

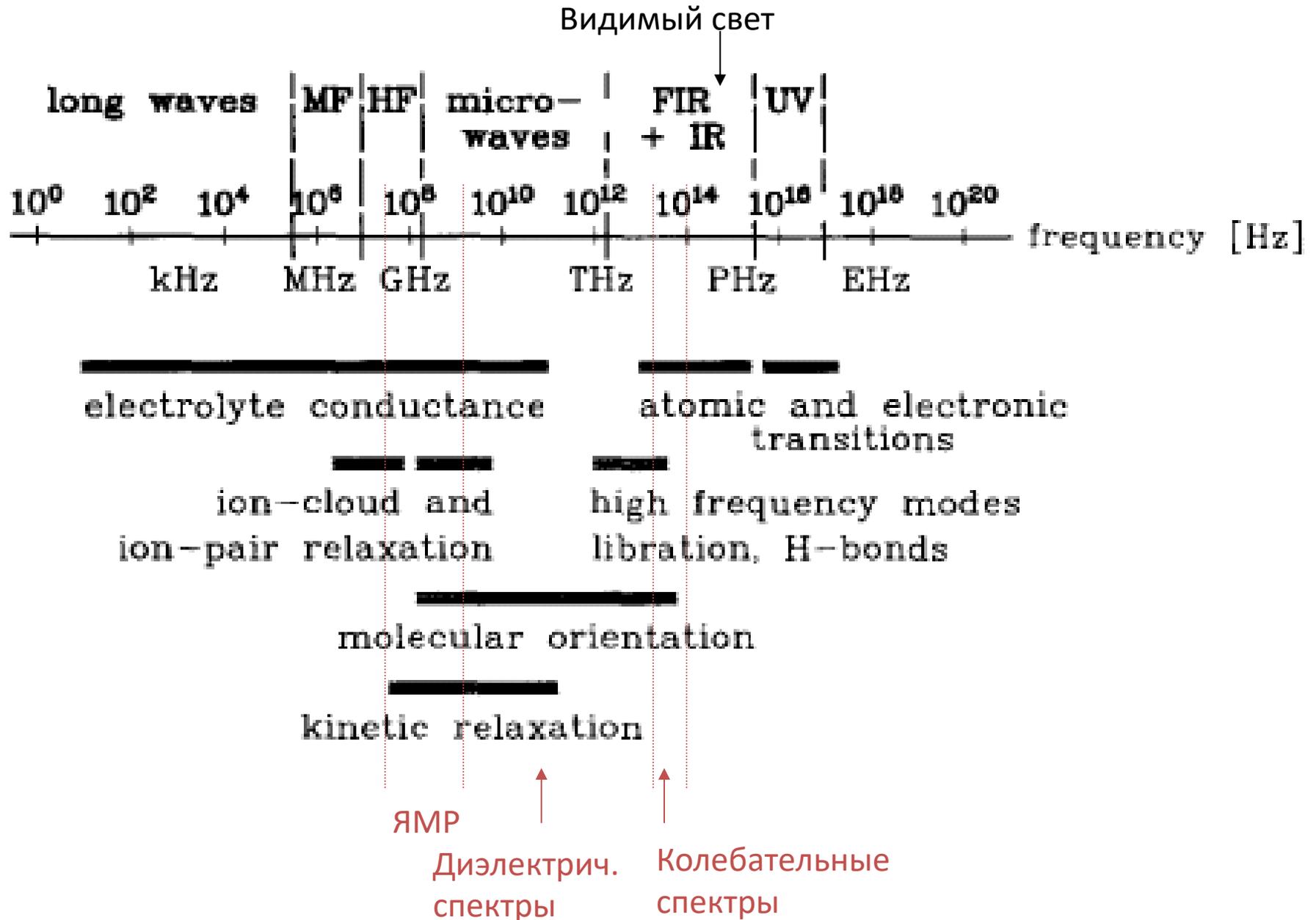
Диэлектрический спектр растворителя

Энергия реорганизации растворителя

Внутрисферная энергия реорганизации

Оценки констант скорости для неадиабатических реакций

# Характерные времена процессов в жидкостях



# Диэлектрическая релаксация

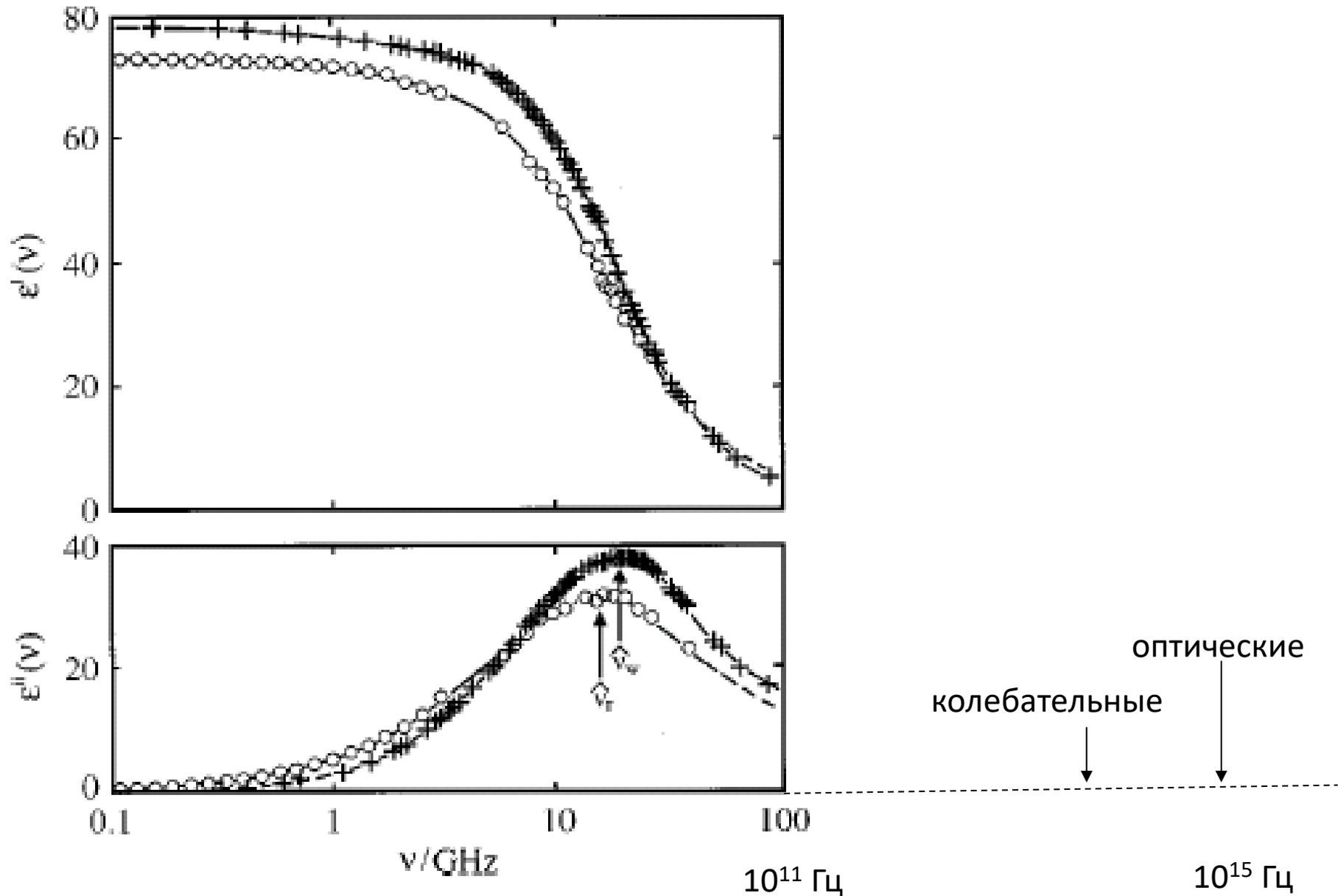
- П.Дебай, 1935

Поле спадает по закону  $\exp(-t/\tau)$ :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{on} + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2} - j\omega \tau \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$n^2$  ( $n$  – показатель преломления)

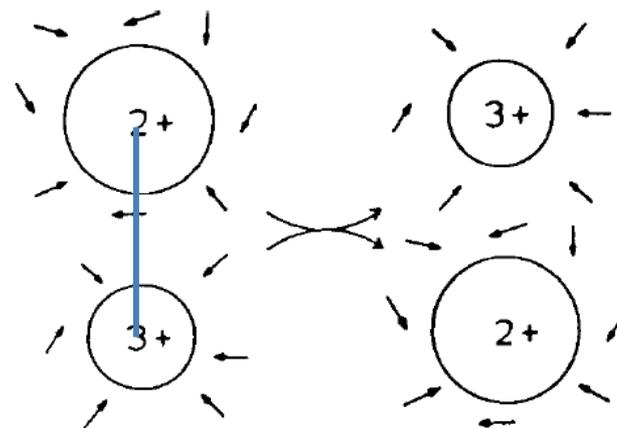
# Диэлектрические спектры



# Формулы Маркуса для энергии реорганизации

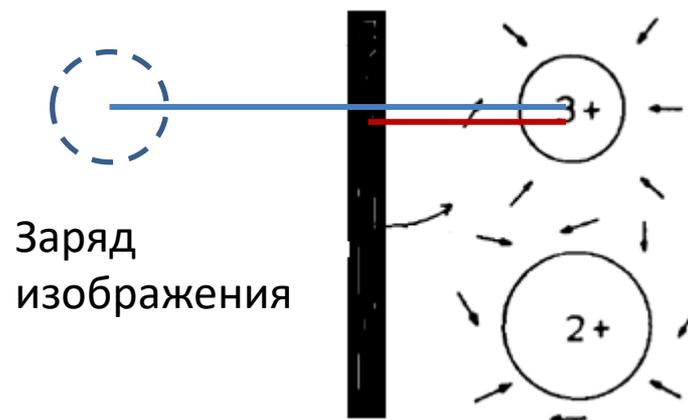
$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_{on}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left( \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{R} \right)$$

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



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

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



# 3.8, 9.7

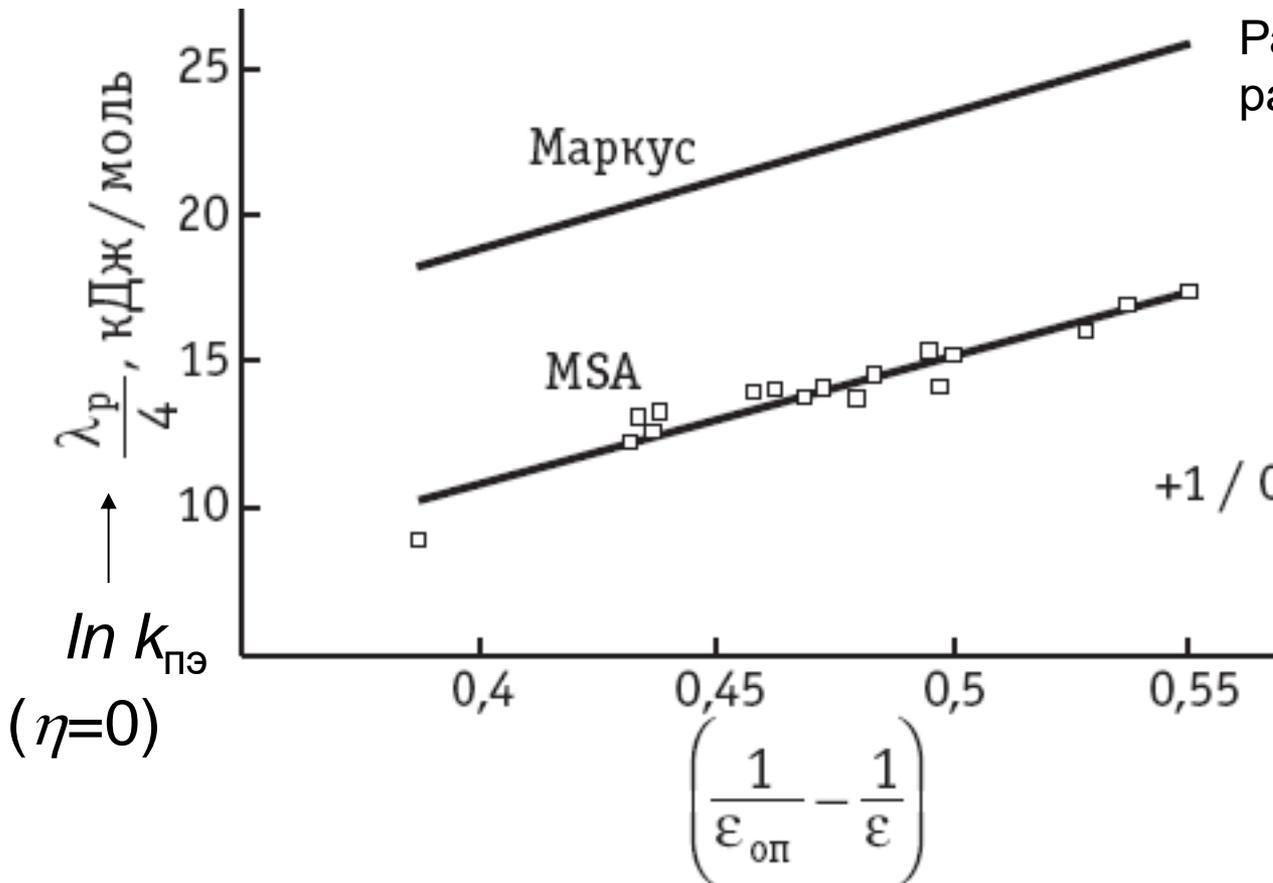
## «Исправление» формулы Маркуса: MSA (mean spherical approximation)

$$\lambda_p = -\frac{N_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \left( 1 - \frac{1}{\epsilon_{оп}} \right) - \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{1}{1 + r_s / (\lambda_s a)} \right]$$



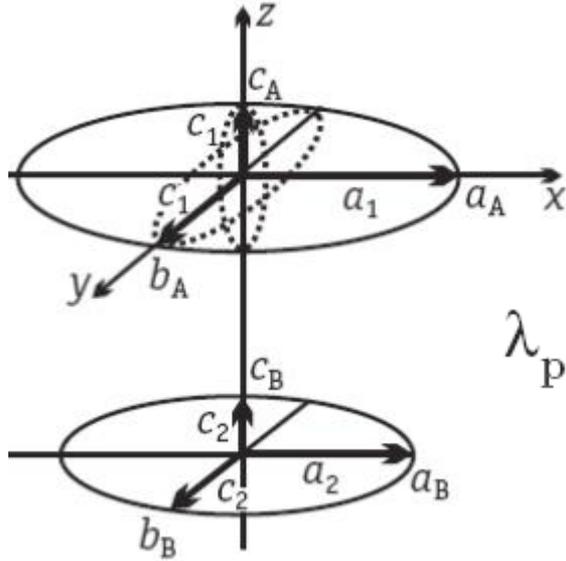
Радиус молекулы  
растворителя

$$\lambda_s^2 (1 + \lambda_s)^4 = 16\epsilon$$



В константе скорости от растворителя зависит **только  $\lambda$**  –  
- неадиабатический  
(diabatic, or nonadiabatic)  
перенос электрона:  
слабое перекрывание,  
малый трансмиссионный  
коэффициент

# Примеры других поправок в рамках континуальной модели



Проводящие эллипсоиды  
вместо проводящих сфер

$$\lambda_P = \frac{N_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left[ \sum_{i=1}^2 \frac{\arctg(\sqrt{a_i^2 - c_i^2}/c_i)}{2\sqrt{a_i^2 - c_i^2}} - \frac{1}{R} \right]$$

Растворитель между реагентами структурирован,  
не реорганизуется

$$R \approx a_1 + a_2$$

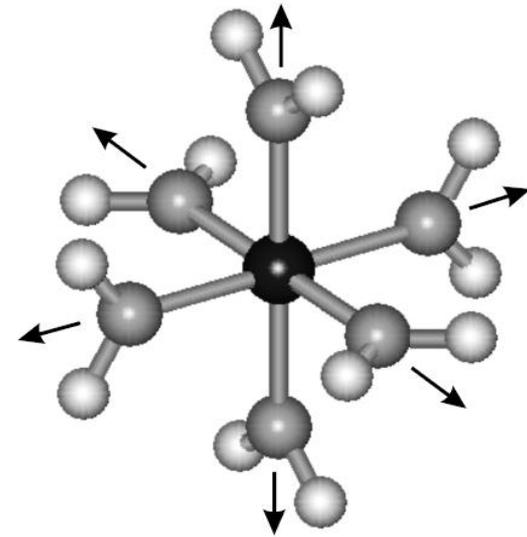
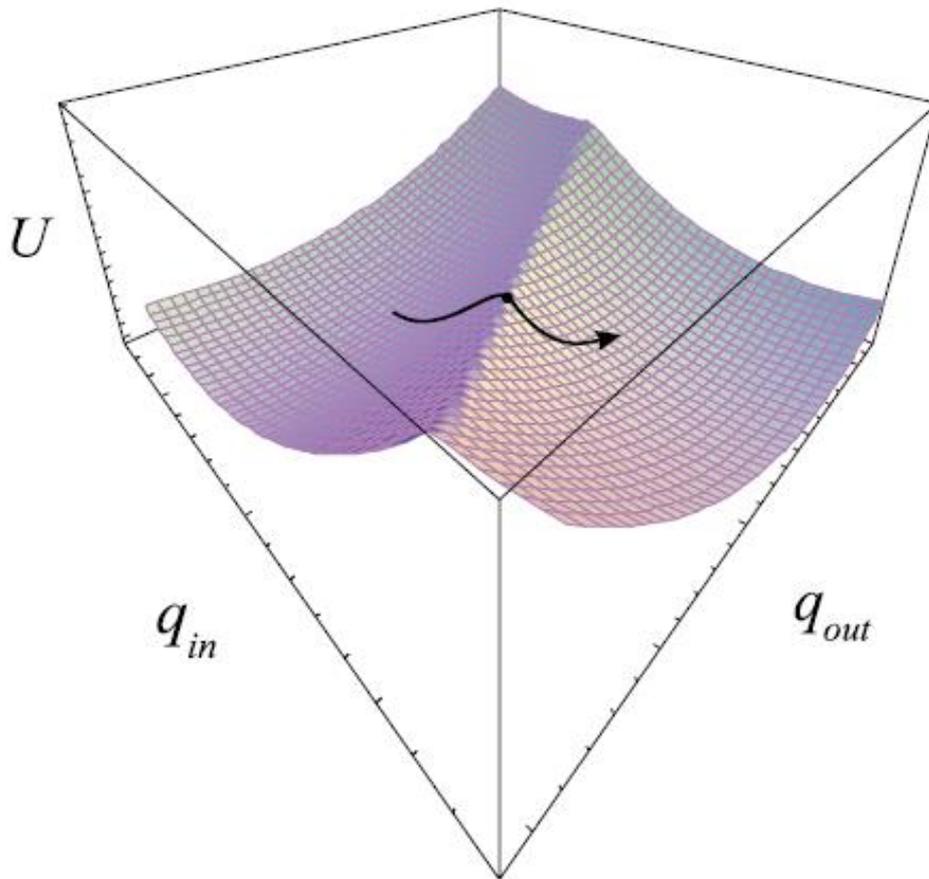
$$\Delta\lambda_P = \frac{1}{4} \frac{N_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \times$$

$$\times \sum_{i=1}^2 \left\{ \frac{R}{R^2 - a_i^2} \left[ \frac{a_i^2}{R^2} - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{a_i^2}{R^2} \right) \ln \frac{R + a_i}{R - a_i} \right] \right\}$$

# Внутрисферная энергия реорганизации

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

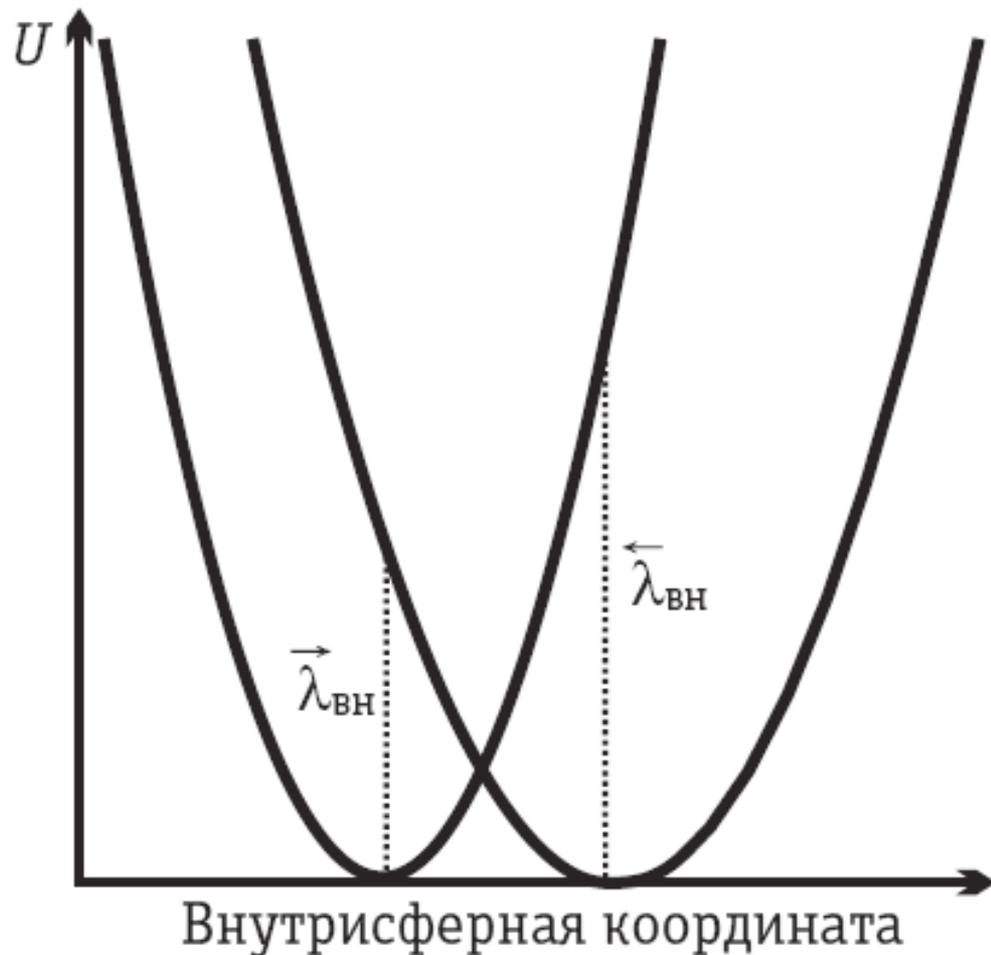
Частоты из ИК-спектров, длины связей из структурных данных



# Асимметрия внутрисферной реорганизации

Коэффициент переноса  
(симметрии):

$$\theta = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_0}{2G_{\text{tot}}^r}$$



$$G_{\text{a,asymm}} = W_i + \theta(1 - \theta) \left( G_s^r + \frac{vG_{i,\text{in}}^r}{1 - \theta + v\theta} \right) + \theta \Delta G_0$$

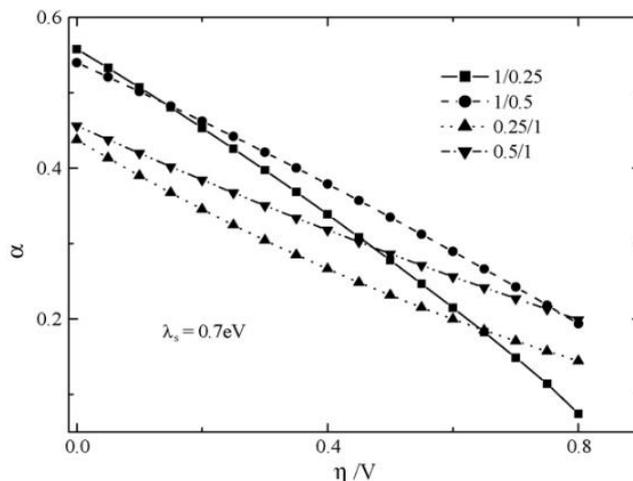
$$\Delta G_0 + vG_{\text{in},i}^r \left( \frac{1 - 2\theta + (1 - v)\theta^2}{(1 - (1 - v)\theta)^2} \right) + (1 - 2\theta)G_s^r = 0$$

→ >> ←

Крайние случаи

→ << ←

$$\alpha \approx \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\vec{\lambda}_{in}}{\lambda_s} \right) - \frac{F\eta}{2\lambda_s}$$



$$\alpha \approx \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\vec{\lambda}_{in}}{\lambda_s} \right) - \frac{F\eta}{2\lambda_s}$$

Electrochim. Acta  
52 (2007) 3493–3504

### Квантовохимический расчет для электрохимических реакций:

Redox system	→ /kJ mol <sup>-1</sup>	← /kJ mol <sup>-1</sup>	← / →
Co(edta) <sup>-/2-</sup>	157.5	127.0	0.81
Co(cydta) <sup>-/2-</sup>	137.0	128.6	0.94
Cr(edta) <sup>-/2-</sup>	130.7	56.6	0.43
Cr(cydta) <sup>-/2-</sup>	102.7	55.7	0.54

$$k_{\text{пэ}} = A_{\text{п}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right)$$

$$A_{\text{п}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} \delta x$$

$$\frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} = \left( \frac{v_{\text{вн}}^2 \lambda_{\text{вн}} + v_{\text{р}}^2 \lambda_{\text{р}}}{\lambda_{\text{п}}} \right)^{1/2}$$

$\frac{(\Delta G_{\text{пэ}} + \lambda_{\text{п}})^2}{4\lambda_{\text{п}}}$   
 ↓  
 $\Delta G^{\ddagger}$

### Задача для студентов

Используя внутрисферные энергии реорганизации из таблицы на предыдущем слайде, а также собственные оценки энергии реорганизации растворителя, рассчитать:

- ожидаемые величины энергий активации в отсутствие электростатических эффектов при равновесном потенциале;
- ожидаемые величины констант скорости при равновесном потенциале (предполагая что трансмиссионный коэффициент равен 0.01).

Каждому выбрать одну реакцию.