

Кинетика электродных процессов в условиях медленной стадии переноса электрона. 6.

Статический и динамический эффекты растворителя

Вязкие растворители и их диэлектрические свойства

Системы с вязкообразователями

Необходимые поправки, связанные со строением реакционного слоя

Литература

A.M.Kuznetsov, Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology, Gordon & Breach, Reading, 1995

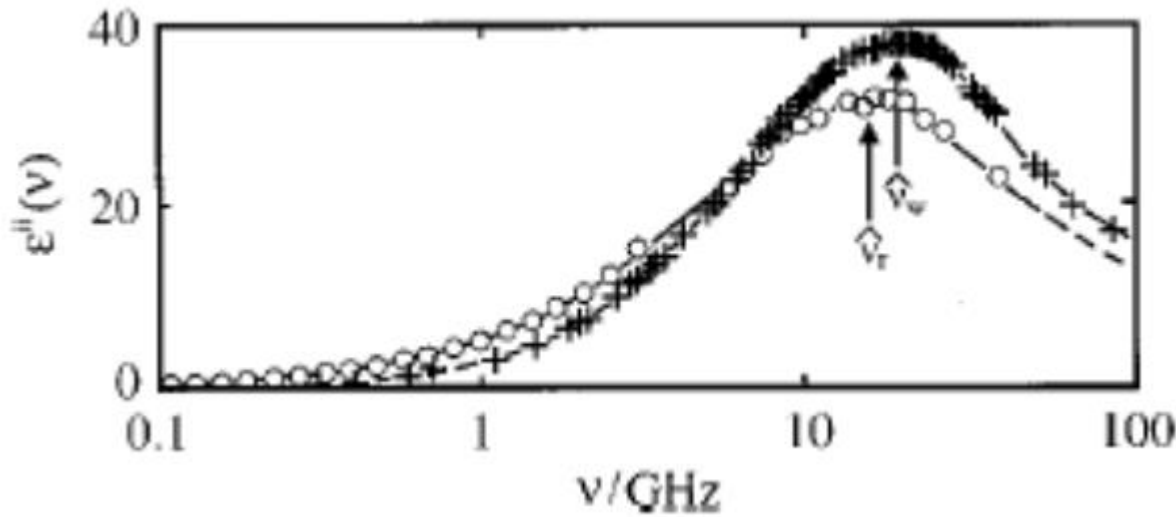
A.M.Kuznetsov, Charge transfer in chemical reactions kinetics, Press polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1997

A.M.Kuznetsov, J. Ulstrup , Electron Transfer in Chemistry and Biology. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester (UK), 1999

A.M.Kuznetsov, Stochastic and dynamic views of chemical reaction kinetics in solutions, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1999

Мнимая часть
диэлектрического спектра

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



$$\frac{d}{d\omega} \left[\omega \tau \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] = 0$$



Дебаевское время
релаксации

Время продольной
релаксации



$$\tau_L = \frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_S} \tau_D$$

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

$$\tau_D = \frac{4\pi\eta r^3}{k_B T}$$

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

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

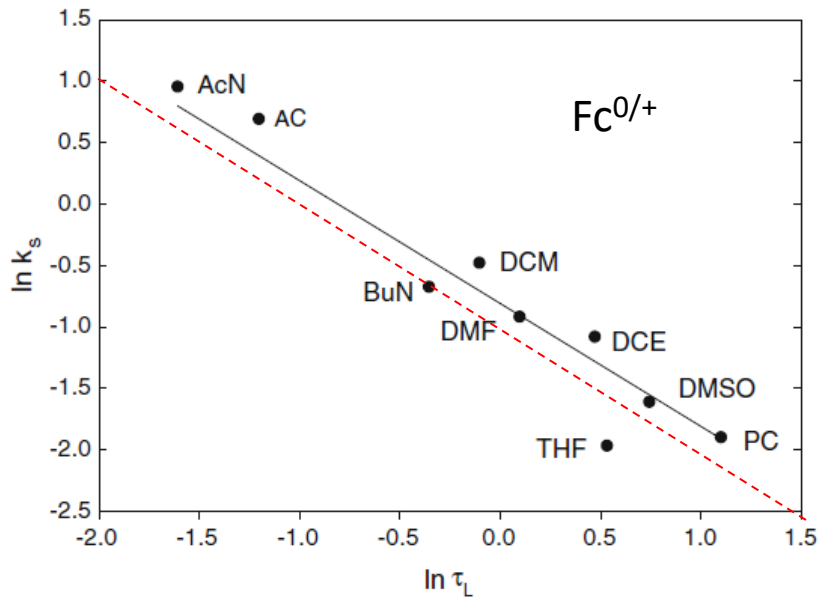
$$\frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} = \left(\frac{\nu_{\text{вн}}^2 \lambda_{\text{вн}} + \nu_{\text{п}}^2 \lambda_{\text{п}}}{\lambda_{\text{п}}} \right)^{1/2}$$

Вязкость, мПа*с

solvent

relative permittivity

static ϵ_s optical^a ϵ_{op}



0.89	water (W)	78.3	1.7756
alcohols			
0.545	methanol (MeOH)	32.7	1.7596
	ethanol (EtOH)	24.6	1.8480
	1-propanol (PrOH)	20.3	1.9146
amides			
	formamide (F)	111.0	2.0932
	<i>N</i> -methylformamide (NMF)	182.4	2.0449
0.802	<i>N,N</i> -dimethylformamide (DMF)	36.7	2.0398
0.88	<i>N,N</i> -dimethylacetamide (DMA)	37.8	2.0609
nitriles			
0.340	acetonitrile (AN)	37.5	1.7999
0.41	propionitrile (PN)	29.6	1.8594
0.57	butyronitrile (BuN)	22.7	1.9099
	benzonitrile (BzN)	25.2	2.3284
other aprotic solvents			
0.325	acetone (AC)	20.7	1.8387
1.996	dimethyl sulfoxide (DMSO)	46.7	2.1824
	hexamethylphosphoramide (HMPA)	30.0	2.1228
	nitrobenzene (NB)	34.8	2.4025
	nitromethane (NM)	35.8	1.9033
	<i>N</i> -methylpyrrolidinone (NMP)	32.2	2.1550
	propylene carbonate (PC)	66.1	2.0190
	tetramethylurea (TMU)	23.1	2.1005
0.48	THF	7.6	1.97

Сахарный (sucrose)

сироп

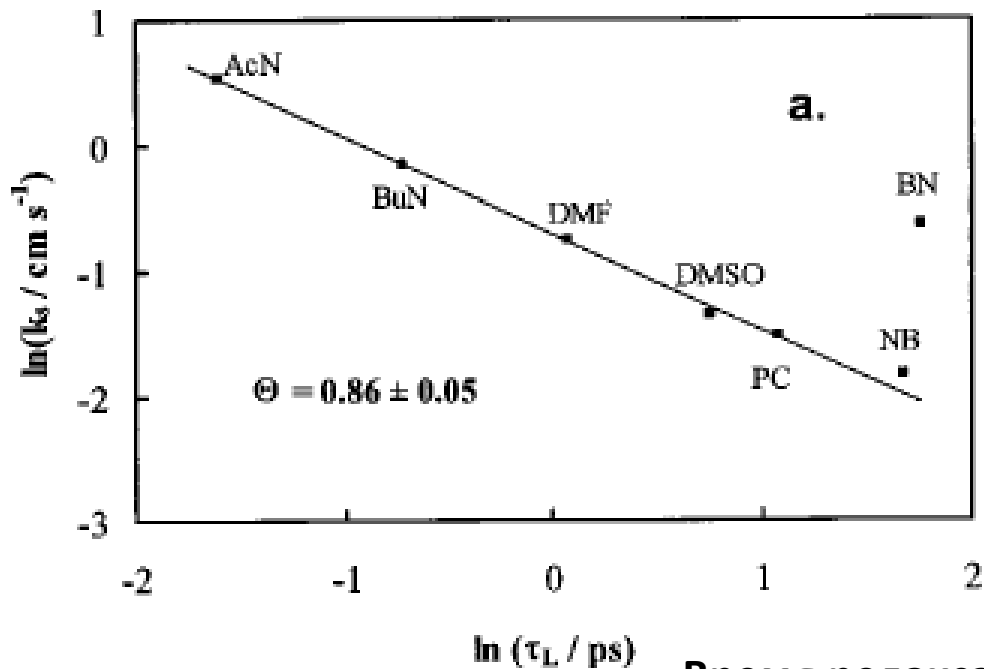
относительная

$c(\text{suc}), \text{M}$	$\bar{\eta}$	ϵ_s	ϵ_{op}	γ	$\tau_L \cdot 10^{13}$
0	1	78.5	1.78	0.549	1.887
0.117	1.111	76.8	1.79	0.546	2.154
0.234	1.241	76.4	1.81	0.539	2.447
0.467	1.582	74.9	1.83	0.533	3.215
0.701	2.079	73.0	1.87	0.521	4.432
1.17	4.057	68.5	1.94	0.501	9.56



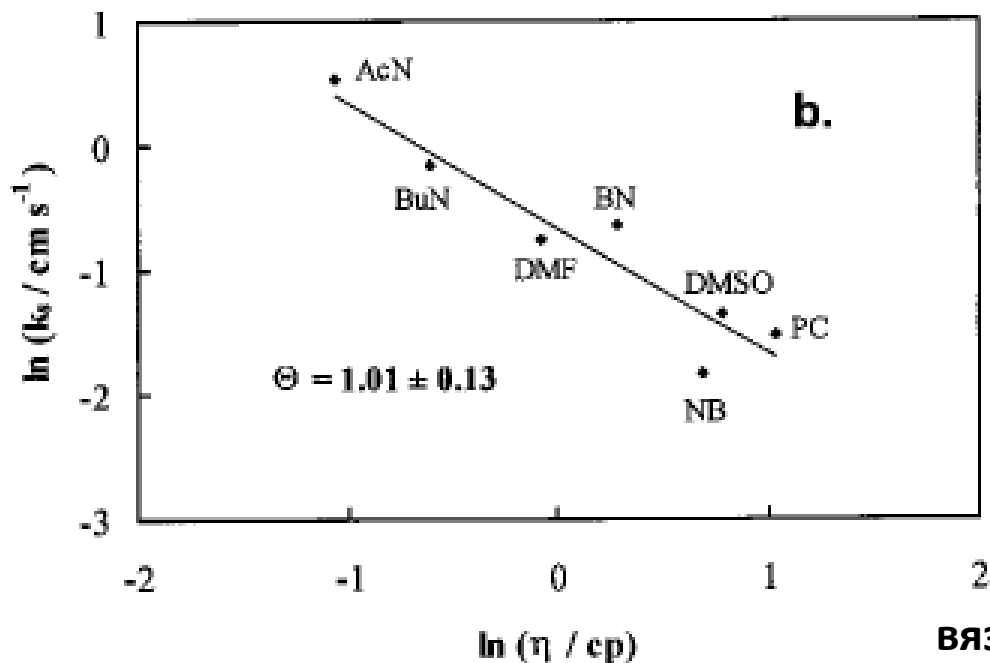
Вязкообразующие добавки

(не меняется сольватное окружение реагента)



В константе скорости от растворителя зависят λ , и $\omega_{\text{эфф}}$ – адиабатический (adiabatic) перенос электрона: сильное перекрытие, трансмиссионный коэффициент = 1.

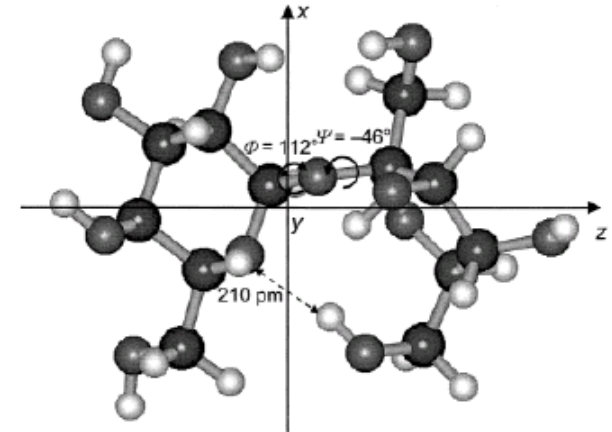
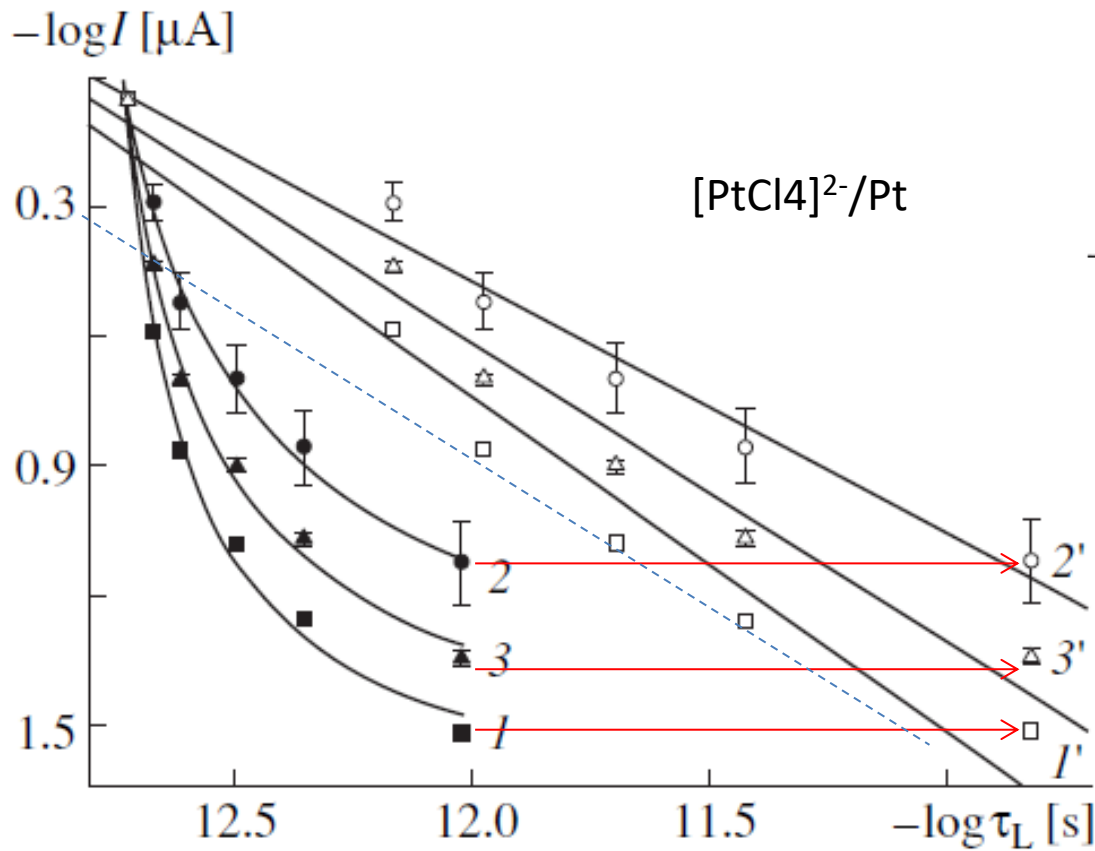
$$A_{\text{II}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} \delta x$$



$$i = \text{const} \frac{1}{\tau^\theta} \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right)$$

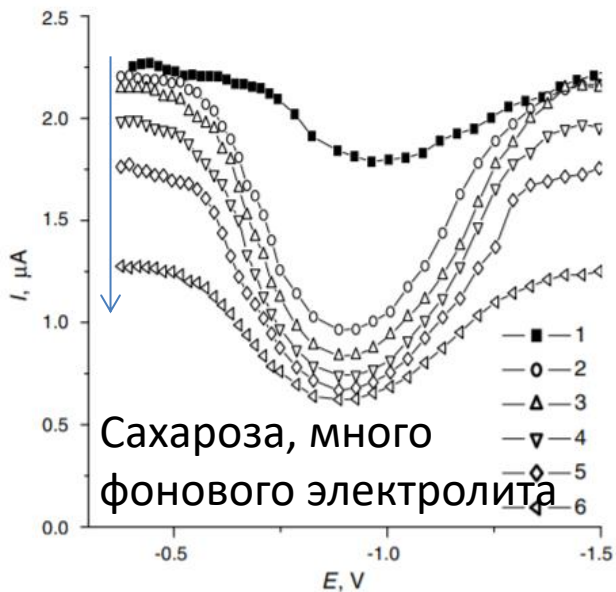
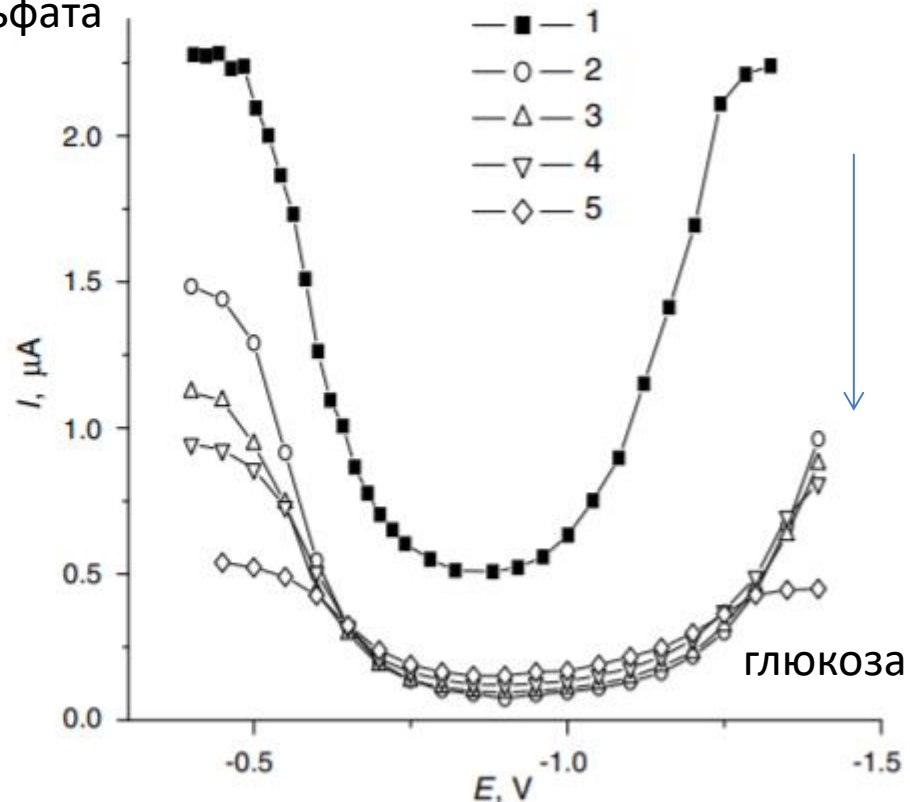
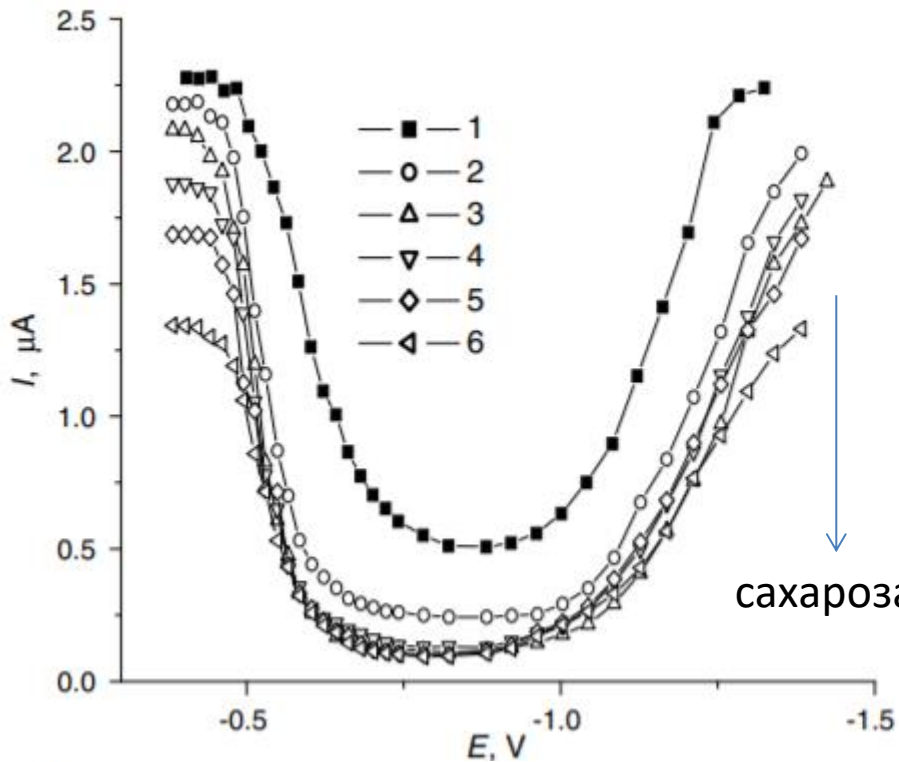
«степень неадиабатичности» - 1?

Bulk solution		Reaction layer		γ/γ'	$\tau_L 10^{13}, s$	$\tau_L' 10^{13}, s$
$c(\text{suc}), M$	$\bar{\eta}$	$c'(\text{suc}), M$	$\bar{\eta}'$			
0	1	0	1	0.549	1.89	1.89
0.117	1.11	1.38	6.16	0.546/0.498	2.15	12.0
0.234	1.24	1.61	9.67	0.539/0.487	2.44	19.1
0.467	1.58	1.91	18.6	0.533/0.476	3.21	37.9
0.701	2.08	2.17	35.3	0.521/0.469	4.43	75.5
1.17	4.06	2.66	147	0.501/0.454	9.56	347

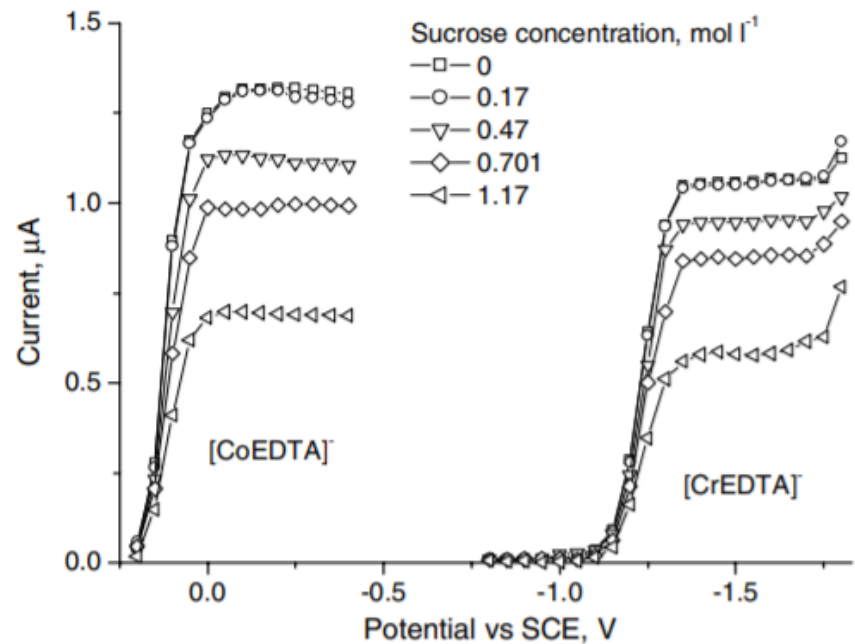
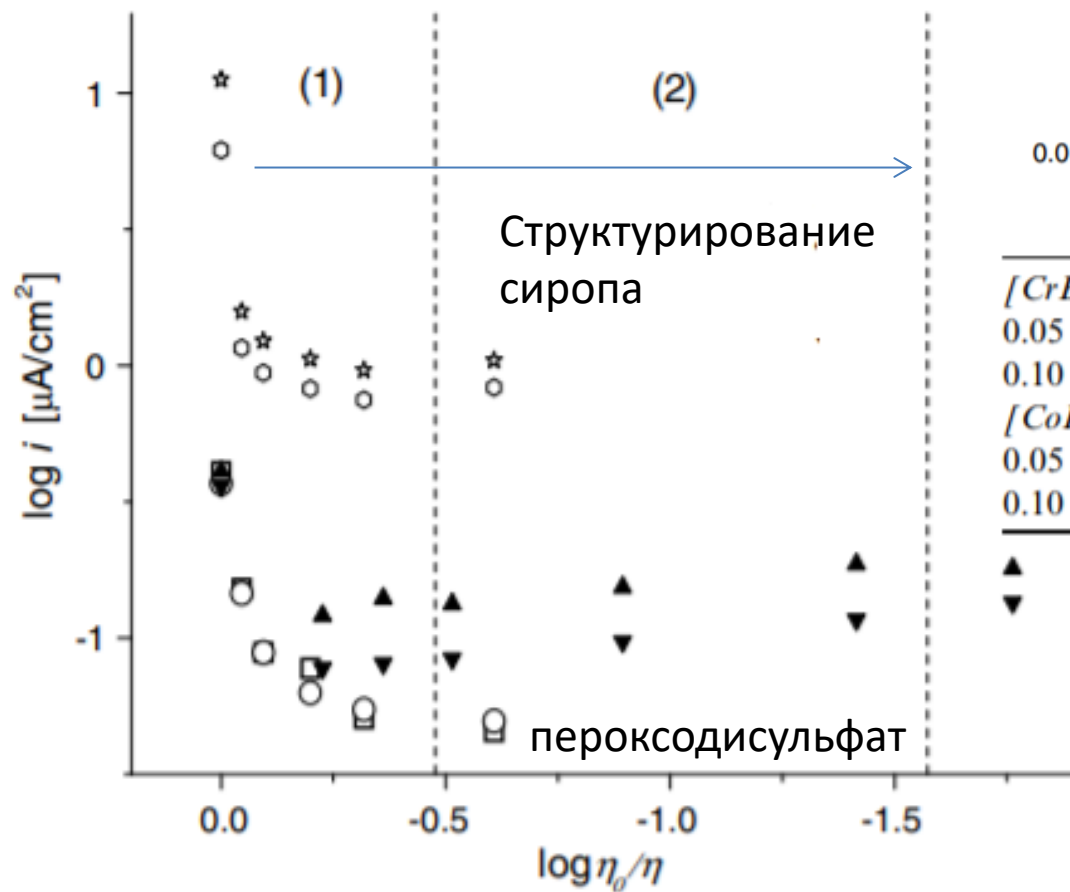
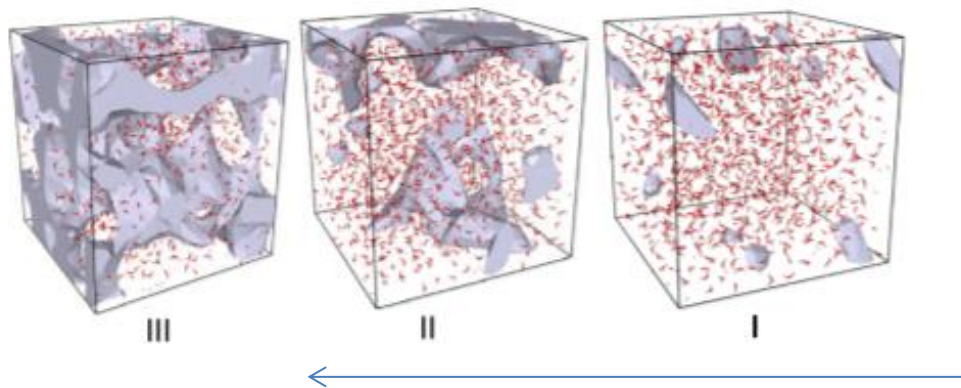


Если учесть адсорбцию сахарозы, в реакционном слое вязкость выше, чем в объеме

Восстановление пероксодисульфата



c (glucose) M	c^* (glucose) M	η^a mPa s	η^{*a} mPa s	ϵ_∞^a	ϵ_∞^{*a}	ϵ_s^b	ϵ_s^{*b}
1	3.0	1.7	7.8				
1.5	3.7	2.3	17	1.88	2.04	72	62
2	4.3	3.3	37	1.91	2.07	69.9	59
3	5.4	7.8	207 ^c	1.98	2.12	65.2	52
4	6.3	26.0	1285 ^c	2.05	2.22	60.5	46 ^d
4.7	7.6	58.0	3×10^5 ^c	2.10	2.31	55.5	30 ^d



$[CrEDTA]^-$			
0.05 V	0.30–0.35	0.80–0.90	~0.65
0.10 V	0.30–0.35	0.75–0.85	~0.6
$[CoEDTA]^-$			
0.05 V	0.35–0.45	0.25–0.30	~0.2
0.10 V	0.55–0.65	0.50–0.55	~0.4

Без
исправлений

Исправление
на пси-прим
эффект

Исправленная
вязкость

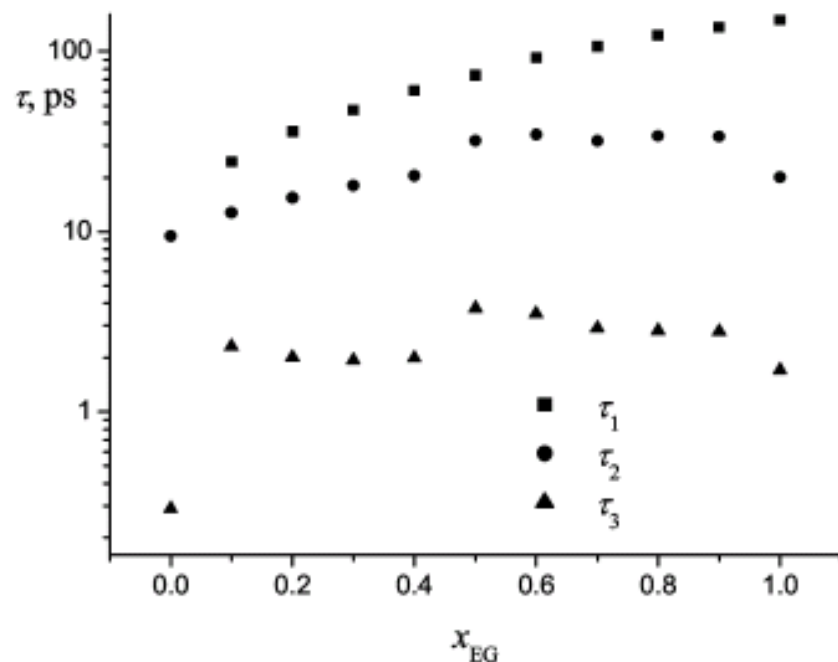
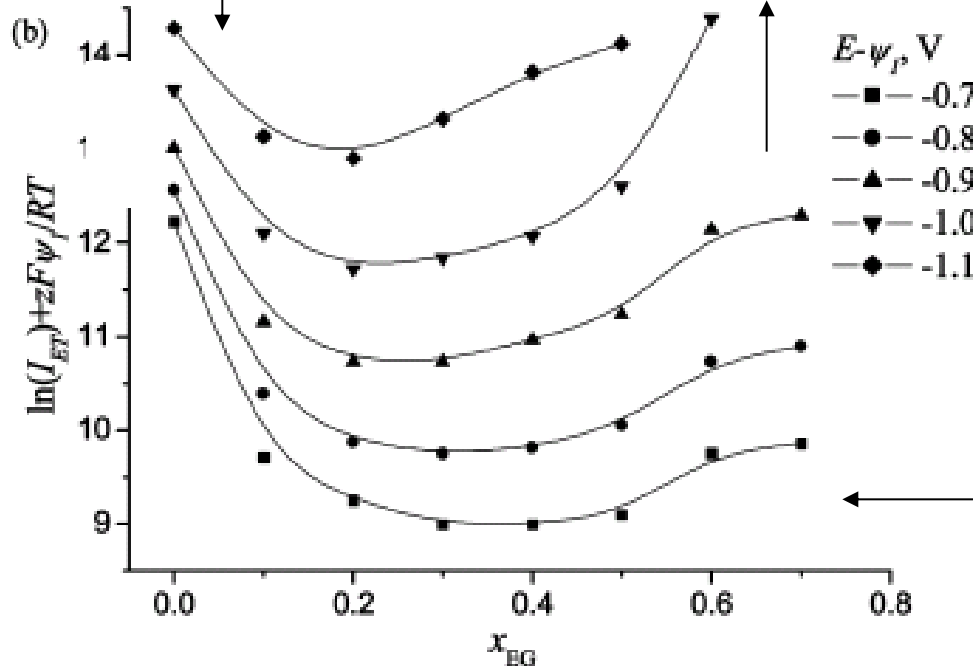
эффективное
время
релаксации ?

$$\varepsilon^*(\nu) = \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + i2\nu\tau_1} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + i2\nu\tau_2} + \frac{\Delta\varepsilon_3}{1 + i2\nu\tau_3} + \varepsilon_\infty$$

Смеси вода-этиленгликоль

Вязкость тормозит

Вязкость ускоряет!



← Восстановление
пероксодисульфата

Задача

Temperature-dependent standard electrochemical rate constants k_s for ferrocenium–ferrocene, *o*-nitrotoluene, and nitromesitylene redox couples at Au-nonaqueous interfaces

T/K	$k_s / \text{cm s}^{-1}$						
	Acetone ^a Fc ^{+/-}	Propionitrile ^b			Butyronitrile ^b		
		Fc ^{+/0}	<i>o</i> -Nt ^{0/-}	Nm ^{0/-}	Fc ^{+/0}	<i>o</i> -Nt ^{0/-}	Nm ^{0/-}
298	≈ 5.5	3.0	0.75	0.36	0.95	0.58	0.31
278	2.5	2.1	0.36	0.19	0.48	0.28	0.16
258	1.4	0.68	0.16	0.075	0.36	0.12	0.082
238	0.92	0.43	0.071	0.029	0.17	0.042	0.025
218	0.38	0.15	0.014		0.04	0.014	
198	0.083	0.07			0.02		

Оценить вклады статического и динамического эффекта растворителя в величины констант скорости при комнатной температуре.

По возможности: сопоставить наблюдаемые энергии активации с энергиями активации для вязкости растворителей.