

Основы химии высоких энергий и свойства гидратированного электрона

Семинар 30.03.2022

feldman@rc.chem.msu.ru

Что надо знать о химии высоких энергий: качественные аспекты

- Высокая степень неравновесности
- Локальный характер передачи энергии → энергетическая и пространственная неоднородность
- Энергетическая схема «сверху вниз»
- Нетермическая активация → неаррениусова кинетика (в пределе – независимость скорости от температуры)
- Специфические «правила отбора»
- *Энергия, переданная в элементарном акте, может различаться на порядки величины (энергии > 20 эВ не имеют прямого химического смысла)*

Количественные аспекты химии высоких энергий: энергетический выход

$$G^0(X) = \left[\frac{dC_m(X)}{dD} \right]_{D=0} \quad G_{eff}(X) = \frac{C_m(X)}{D}$$

$$G^0(-M) = - \left[\frac{dC_m(M)}{dD} \right]_{D=0} \quad G_{eff}(-M) = \frac{\Delta C_m(M)}{D}$$

G выражается в моль/Дж (СИ) или **молек./100 эВ**

Связь между обобщенным энергетическим и квантовым выходом

$$G'_i = \frac{\varphi_i}{h\nu}$$

Энергетический выход – «КПД» использования энергии излучения для химических процессов

- Для нецепных процессов: $\varphi_{max} = 1$, $G_{max} \approx 10$ молек./100 эВ

«Термодинамический» радиус сольватированного электрона

Сольватированный электрон – «анион с нежесткими стенками»

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

«Завышен» или «занижен» ?

Какой смысл диэлектрической проницаемости в этой формуле ?

Диффузионно-контролируемые реакции и «кинетический» радиус e^-_{aq}

Диффузионно-контролируемые реакции A + B: $k \approx k_{dif}$

(реакция происходит при каждом столкновении)

$$k_{dif} = \frac{4\pi r D N_A}{1000} (t \rightarrow \infty)$$

$$r = R_A + R_B; D = D_A + D_B$$

(для реакций с нейтральными молекулами; внимание: размерности !)

$$k_{dif} = \frac{4\pi r_{eff} D N_A}{1000} \quad r_{eff} = \left[\int_r^{\infty} \frac{\exp(U / kT)}{x^2} dx \right]^{-1}$$

(для реакций с заряженными частицами, с учетом потенциала взаимодействия)

В случае реакций гидратированного электрона $k_{dif} \sim 10^{10} M^{-1} s^{-1}$

*Большинство реакций e^-_{aq} лимитируются диффузией
«Кинетический» радиус e^-_{aq} (из ур-ния Смолуховского-Дебая)*

$$R_e \sim 0.25 \text{ нм}$$

Коэффициент диффузии e^-_{aq} нельзя считать по формуле Стокса-Эйнштейна !

Кинетика реакций e^-_{aq}

- Измерено **> 1500** констант скорости *различных* бимолекулярных реакций e^-_{aq} (с ионами, молекулами, макромолекулами, биомолекулами...)

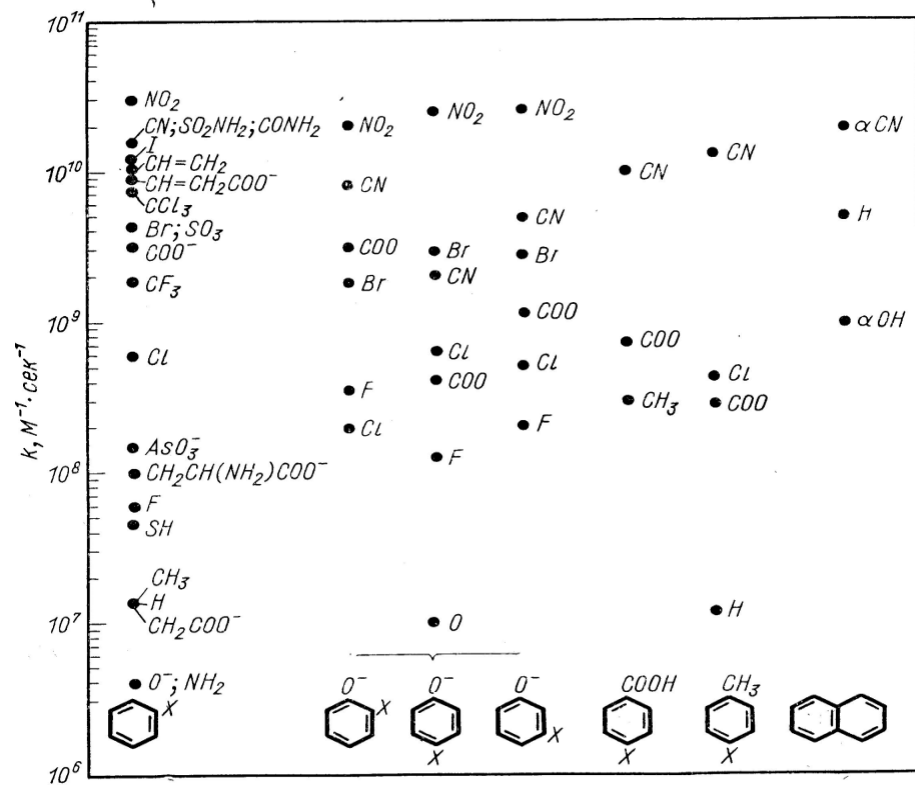
Классификация реакций:

- быстрые (диффузионно-контролируемые)
- **«сверхбыстрые»**
- **медленные**

<i>Молекула или ион</i>	<i>k, M⁻¹c⁻¹*</i>
Cd(II)	5.1·10¹⁰
Ag (I)	3.9·10¹⁰
Cu(II)	3.5·10¹⁰
MnO₄⁻	3.3·10¹⁰
Хлороформ	3·10¹⁰
O₂	1.9·10¹⁰
N₂O	9.1·10⁹
CO₂	7.7·10⁹
Ацетон	6.6·10⁹
Бензол	1.2·10⁷(pH=11- 13)
Метанол	< 10³

*pH = 7, если не оговорено особо

Кинетика реакций e^-_{aq} : попытка обобщения



Кинетика реакций e^-_{aq} с ароматическими соединениям

Величина k коррелирует с газофазным сродством акцептора к электрону и электрофильными свойствами заместителя («соотношение свободных энергий»)

(Э. Харт, М. Анбар. Гидратированный электрон, М: Атомиздат, 1973)

От кинетики к механизму: предварительный анализ

Однако... измеренные значения E_a практически одинаковы для сверхбыстрых, быстрых и медленных реакций :

$$E_a = (15 \pm 5) \text{ кДж/моль}$$

- $E_a \ll -\Delta G^0_s$ (157 кДж/ моль)
- Величины E_a близки для реакций с катионами и анионами
- Константы скорости почти одинаковы для реакций e^-_{aq} и e^-_s в спиртах
 - Нет корреляции с энергией реорганизации
- E_a нельзя приписать смысл энергетического барьера реакции
- *Сольватированный электрон ведет себя ... как электрон*
 - E_a – «энергия активации диффузии» ?
 - Природа различий величин k ?

Общие признаки и характеристики туннельных реакций

Наличие низкотемпературного квантового предела: $E_a \rightarrow 0$ при понижении температуры (скорость реакции перестает зависеть от температуры)

Очень большой кинетический изотопный эффект для туннелирования «тяжелых» частиц ($k_H/k_D \sim 10^3 - 10^4$)

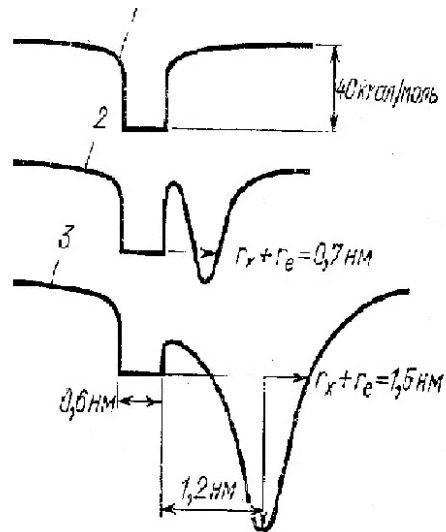
Вероятность туннелирования электрона в единицу времени (s^{-1}): $W(R) = \nu_e \exp(-2R/a_e)$

Радиус туннелирования («ступенчатая аппроксимация»): $R_t = \frac{a_e}{2} \ln \nu_e t$

a_e – эффективный “параметр затухания”, ν_e – эффективный частотный фактор

Характерные расстояния туннелирования электрона в лабораторном масштабе времени (от секунд до десятков часов) – 1 – 10 нм; для «тяжелых» частиц ≤ 0.1 нм

Схема туннелирования электрона из ловушки в реакциях с акцепторами



Анализ кинетики туннелирования электрона в реакциях e_{tr}^- в стеклообразных матрицах

Низкотемпературный квантовый предел в реакциях e_{tr}^- : $E_a = 0$ при $T < 50 - 70$ К

Случайное распределение реагентов при условии $N \gg n$ (N – концентрация акцептора, n – концентрация e_{tr}^-):

$$n(t)/n(0) = \exp\left(-\frac{4}{3}\pi R_t^3 N\right) = \exp\left(-\frac{\pi a_e^3}{6} N \ln^3 v_e t\right)$$

С учетом возможного захвата электронов акцептором до стабилизации:

$$n(t)/n'(0) = \exp\left(-\alpha N - \frac{4}{3}\pi R_t^3 N\right) = \exp\left(-\alpha N - \frac{\pi a_e^3}{6} \ln^3 v_e t\right)$$

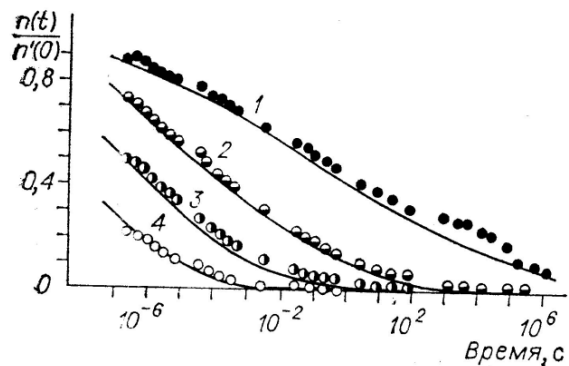


Рис. 5.18. Кинетика гибели e_{tr}^- по реакции с $Cu(en)_2^{2+}$ в замороженных водных растворах 10 М NaOH (77 К) при разных концентрациях $Cu(en)_2^{2+}$.

1 – 10^{-2} М, 2 – $2,5 \cdot 10^{-2}$, 3 – $5 \cdot 10^{-2}$, 4 – 10^{-1} М. $t \leq 10^2$ с – импульсный радиолит, $t > 10^2$ с – γ -радиолит (время облучения $3 \cdot 10^2$ с, доза $6 \cdot 10^{18}$ эВ/см³). Точки – экспериментально наблюдаемые значения, линии – расчет по уравнениям (4.7) с значениями параметров $v_e = 10^{15,2} \text{ с}^{-1}$, $a_e = 1,83 \text{ \AA}$ и $\alpha = -1,5 \text{ М}^{-1}$.

Реакционная способность e_{aq}^- (жидкость) по отношению к различным акцепторам коррелирует с реакционной способностью e_{tr}^- (стекла)