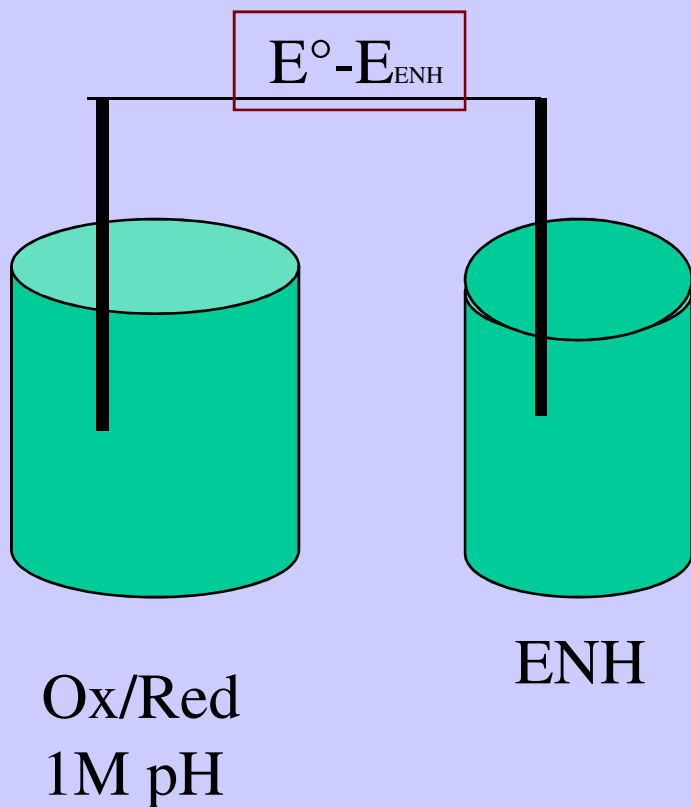


MODELO ELECTROQUIMICO (cinético)



$$E = E^\circ + (RT/nF)\log[(Ox)/(Red)]$$

Ley límite
(cinética rápida)

Escalas de reactividad en
Función de celdas.

7 Potentiel d'oxydoréduction

Pour des systèmes réversibles, le potentiel relatif d'une électrode est le potentiel d'oxydoréduction du couple redox qui la constitue. Une réaction réversible est définie d'une manière simple comme une succession d'états d'équilibre.



$$e_{\text{électr/réf}} = e_{M^{n+}/M/\text{réf}}$$

avec : $e_{\text{électr/réf}}$: potentiel relatif de l'électrode par rapport à l'électrode de référence ;

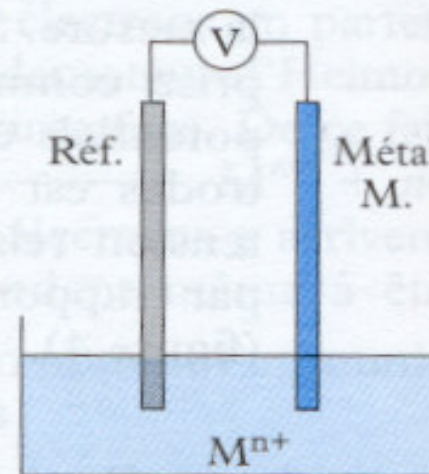
$e_{M^{n+}/M/\text{réf}}$: potentiel d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M par rapport à l'électrode de référence.

Plus généralement, pour un couple Ox/Red :



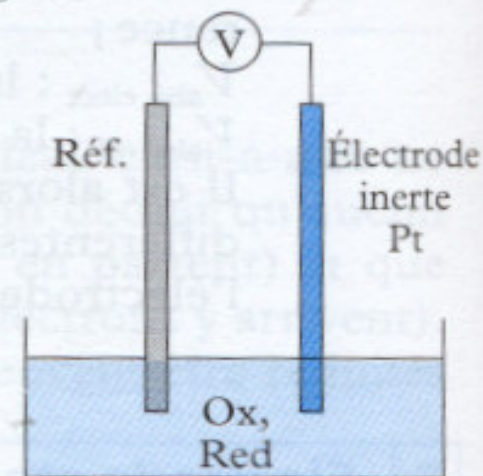
$$e_{\text{électr/réf}} = e_{\text{Ox/Red/réf}}$$

(figures 6a et 6b)



$$e_{\text{électrode/réf}} = e_{M^{n+}/M/\text{réf.}}$$

Fig. 6a



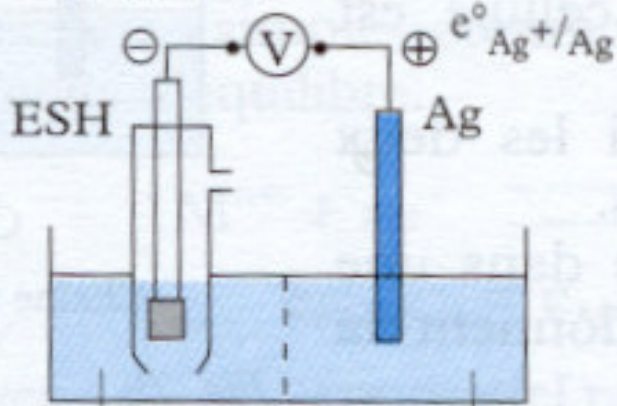
$$e_{\text{électrode/réf.}} = e_{\text{Ox/Red/réf.}}$$

Fig. 6b

La différence de potentiel entre les deux métaux est : $V_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - V_{\text{réf}}$ avec $V_{\text{réf}} = 0 \text{ V}$, elle représente le potentiel standard du couple Zn^{2+}/Zn . Il se note $e^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, sa valeur est $e^{\circ} = -0,759 \text{ V}$, il correspond à la demi-équation électronique :



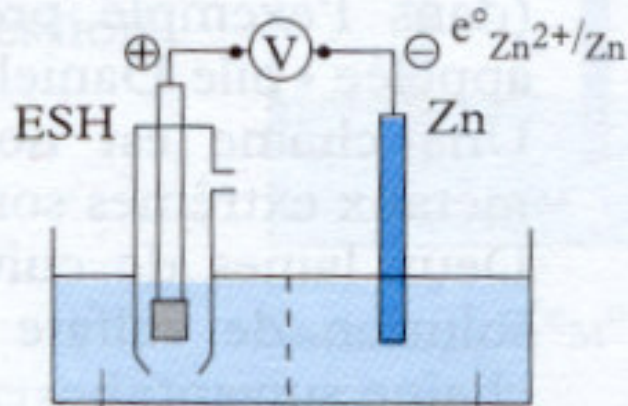
ESH || $\text{Ag}^{+} | \text{Ag}$ 25 °C



H^{+} $a_{\text{H}^{+}} = 1$ Ag^{+} $a_{\text{Ag}^{+}} = 1$
 $V = V_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} - V_{\text{réf}} = e^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} > 0$

Fig. 8

ESH || $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ 25 °C



H^{+} $a_{\text{H}^{+}} = 1$ Zn^{2+} $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$
 $V = V_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - V_{\text{réf}} = e^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} < 0$

Fig. 9

7 Potentiel d'oxydoréduction

Pour des systèmes réversibles, le potentiel relatif d'une électrode est le potentiel d'oxydoréduction du couple redox qui la constitue. Une réaction réversible est définie d'une manière simple comme une succession d'états d'équilibre.



$$e_{\text{électr/réf}} = e_{M^{n+}/M/\text{réf}}$$

avec : $e_{\text{électr/réf}}$: potentiel relatif de l'électrode par rapport à l'électrode de référence ;

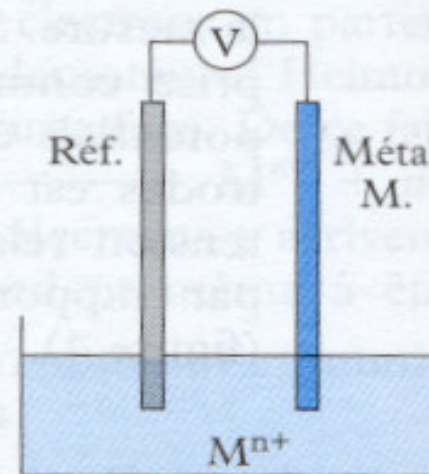
$e_{M^{n+}/M/\text{réf}}$: potentiel d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M par rapport à l'électrode de référence.

Plus généralement, pour un couple Ox/Red :



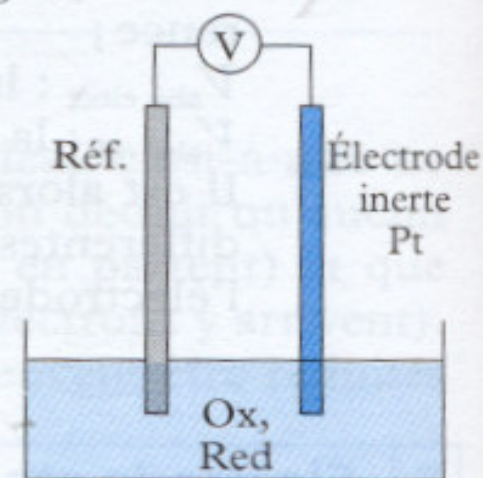
$$e_{\text{électr/réf}} = e_{Ox/Red/\text{réf}}$$

(figures 6a et 6b)



$$e_{\text{électrode/réf}} = e_{M^{n+}/M/\text{réf}}$$

Fig. 6a



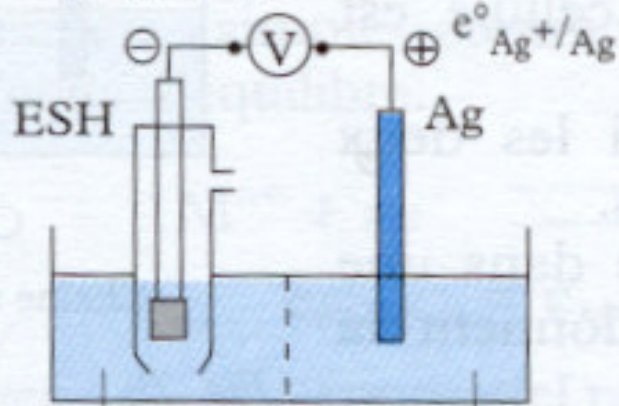
$$e_{\text{électrode/réf.}} = e_{Ox/Red/\text{réf.}}$$

Fig. 6b

La différence de potentiel entre les deux métaux est : $V_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - V_{\text{réf}}$ avec $V_{\text{réf}} = 0 \text{ V}$, elle représente le potentiel standard du couple Zn^{2+}/Zn . Il se note $e^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, sa valeur est $e^{\circ} = -0,759 \text{ V}$, il correspond à la demi-équation électronique :



ESH || $\text{Ag}^{+} | \text{Ag}$ 25 °C

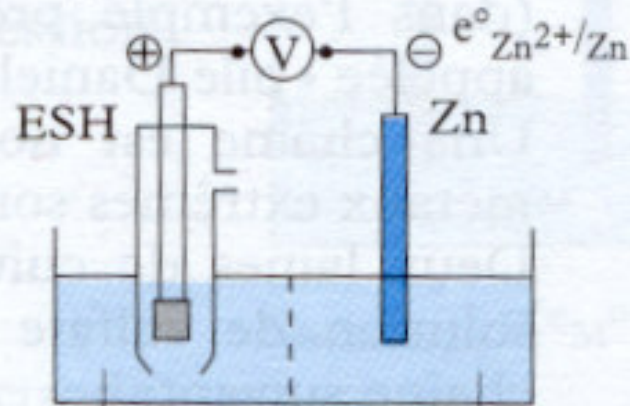


$a_{\text{H}^{+}} = 1$ $a_{\text{Ag}^{+}} = 1$

$$V = V_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} - V_{\text{réf}} = e^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} > 0$$

Fig. 8

ESH || $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ 25 °C



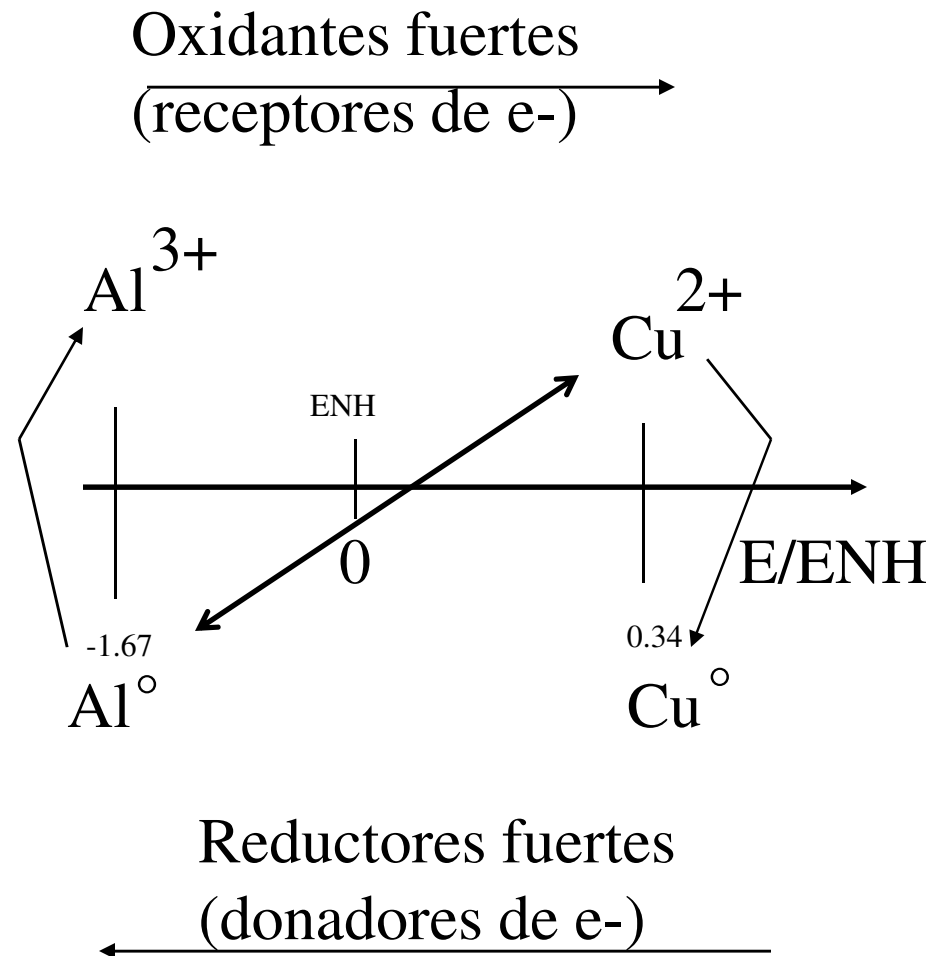
$a_{\text{H}^{+}} = 1$ $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$

$$V = V_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - V_{\text{réf}} = e^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} < 0$$

Fig. 9

Couples à 25 °C	e°(V) à pH = 0
F ₂ /F ⁻	+ 2,87
S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	+ 2,01
ClO ⁻ /Cl ⁻	+ 1,71
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	+ 1,51
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	+ 1,33
O ₂ /H ₂ O	+ 1,23
Br ₂ /Br ⁻	+ 1,06
Ag ⁺ /Ag	+ 0,80
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+ 0,77
I ₂ /I ⁻	+ 0,54
Cu ²⁺ /Cu	+ 0,34
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	+ 0,15
H ⁺ /H ₂	0,00 V
Pb ²⁺ /Pb	- 0,13
Sn ²⁺ /Sn	- 0,14
Ni ²⁺ /Ni	- 0,25
Fe ²⁺ /Fe	- 0,44
Cr ³⁺ /Cr	- 0,74
Zn ²⁺ /Zn	- 0,76
Mn ²⁺ /Mn	- 1,18
Al ³⁺ /Al	- 1,67
Mg ²⁺ /Mg	- 2,34
Na ⁺ /Na	- 2,71
K ⁺ /K	- 2,92
Li ⁺ /Li	- 3,02

V) est mis en présence du couple $\bar{4}$ réagit sur l'ion Fe²⁺ pour don-
à ce sujet au chapitre 4.



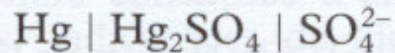
La réaction d'électrode est :



(consulter l'exercice 1).

Lorsque le chlorure de potassium KCl est saturé (électrode ECS), le potentiel de l'électrode au calomel par rapport à l'ESH à 25 °C est : $e_{\text{ECS/ESH}} = 0,241 \text{ V}$.

L'électrode de référence au sulfate de mercure (I) Hg_2SO_4 représentée par la chaîne :



remplace avantageusement l'électrode au calomel lorsque la solution dans laquelle elle doit être plongée contient des ions chlorures Cl^- . C'est le cas notamment lors du dosage des ions chlorures par potentiométrie.

Son potentiel par rapport à l'ESH à 25 °C est : $e_{\text{ESM/ESH}} = 0,658 \text{ V}$ si K_2SO_4 est saturé.

Le tableau ci-dessous présente quelques valeurs de potentiels d'électrode de référence à 25 °C par rapport à l'ESH.

Tableau : Potentiels de quelques électrodes de référence par rapport à l'ESH à 25 °C

Électrode	Électrolyte	e_{ESH} en V
Au calomel	KCl saturé	0,241
	KCl 1 mol/L	0,280
Au sulfate de mercure (I)	K_2SO_4 saturé	0,658
Au chlorure d'argent	KCl saturé	0,195

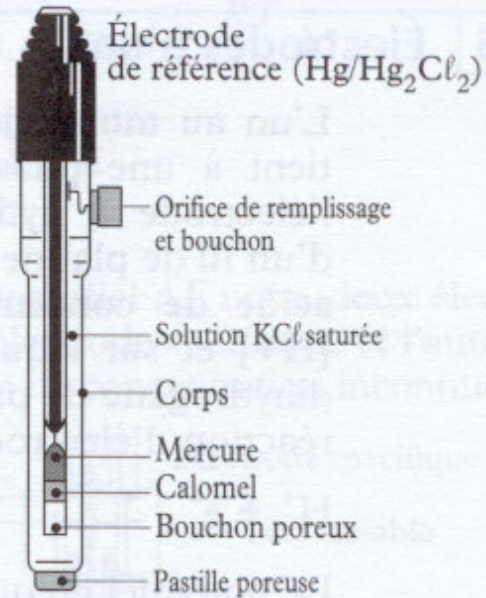


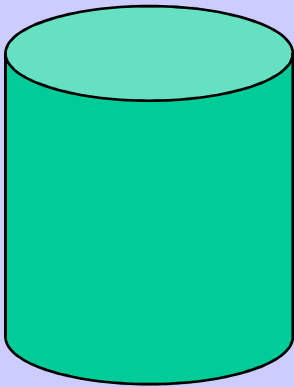
Fig. 4

Source : *Radiometer Analytical*

MODELO termodinámico (equilibrio químico)



$$K_{eq} = (\text{Ox})(e)^n / (\text{Red}) = K_d = \text{"Kred"}$$



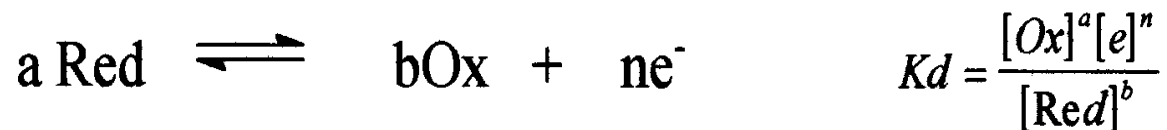
Ox/Red
1M pH

Escalas de reactividad en
Función de modelo de
Intercambio de partículas

Relación entre la ecuación de Nernst-Peters y la de Henderson-Haselbach para reacciones redox.

Cálculo de pe

El equilibrio redox se puede representar como un equilibrio de disociación de un complejo:



La ecuación anterior se puede expresar en forma logarítmica:

$$pe = \frac{1}{n} pKd + \frac{1}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^b}{[\text{Red}]^a} \quad (\text{Ecuación de Henderson-Haselbach})$$

Si se compara con la expresión de la ecuación de Nernst para el mismo par redox a 25°C

$$E = E^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]^b}{[Red]^a} \quad (\text{Ecuación de Nernst-Peters})$$

o bien:

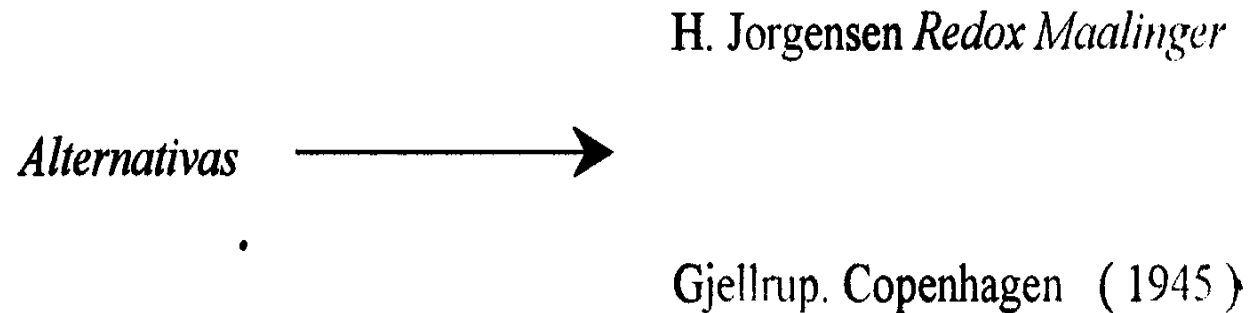
$$\frac{E}{0.06} = \frac{E^{\circ}}{0.06} + \frac{1}{n} \log \frac{[Ox]^b}{[Red]^a}$$

De la expresión anterior es fácil relacionar E y el valor de pe, así como calcular el pKd para un equilibrio redox a partir de su valor de E^o :

$$pe = \frac{E}{0.06} \quad \text{y} \quad pKd = \frac{nE^{\circ}}{0.06}$$

Manuales de tablas modernas ya incluyen los valores de pK junto con los valores de E^o

4.0 EXPERIMENTALES SOBRE EL ASUNTO.



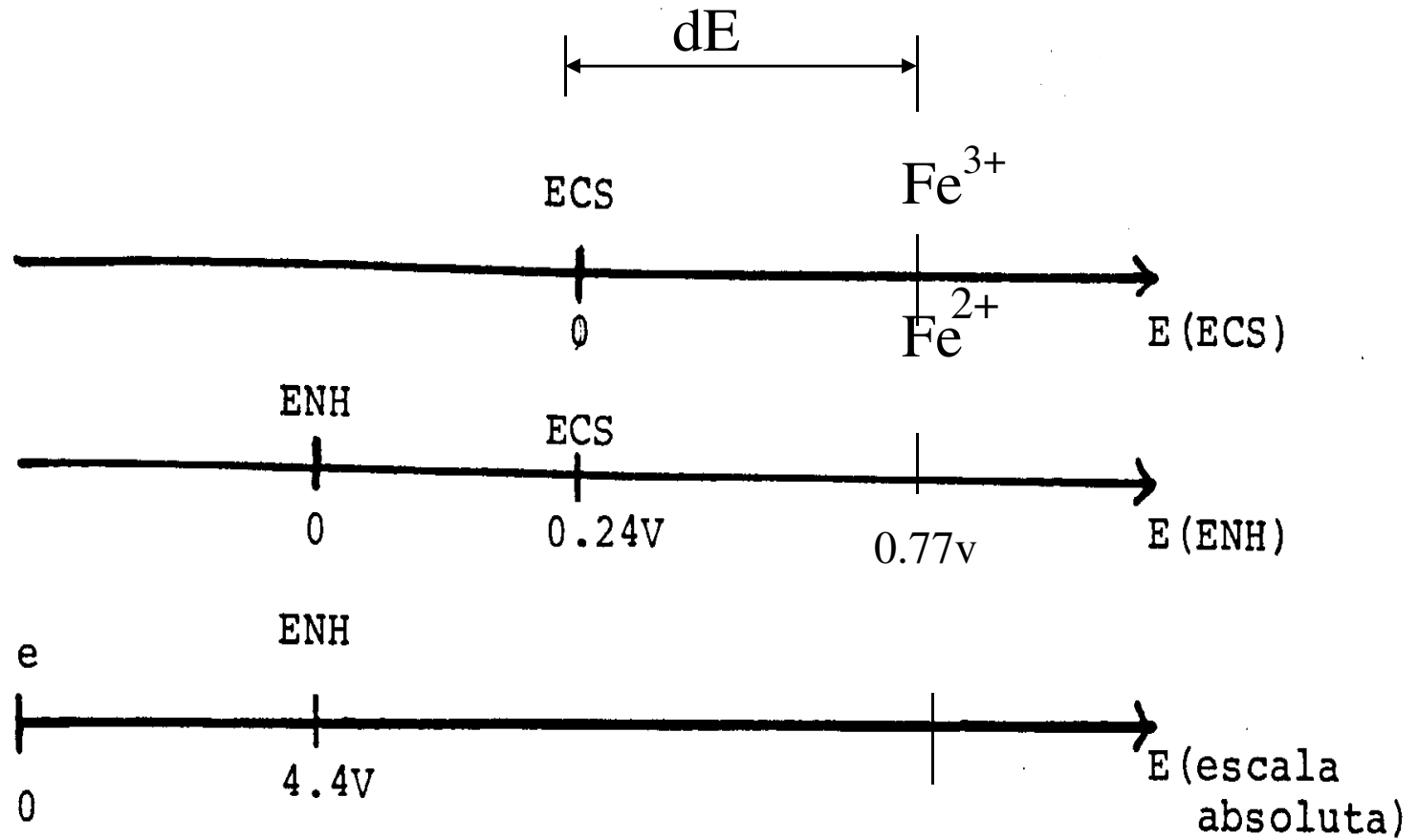
Es posible calcular el p_e a partir de la medición de un potencial de un electrodo y disoluciones de p_e conocido. De igual manera como se hace en la determinación del pH por medición del potencial de una membrana de vidrio y disoluciones amortiguadoras del pH.

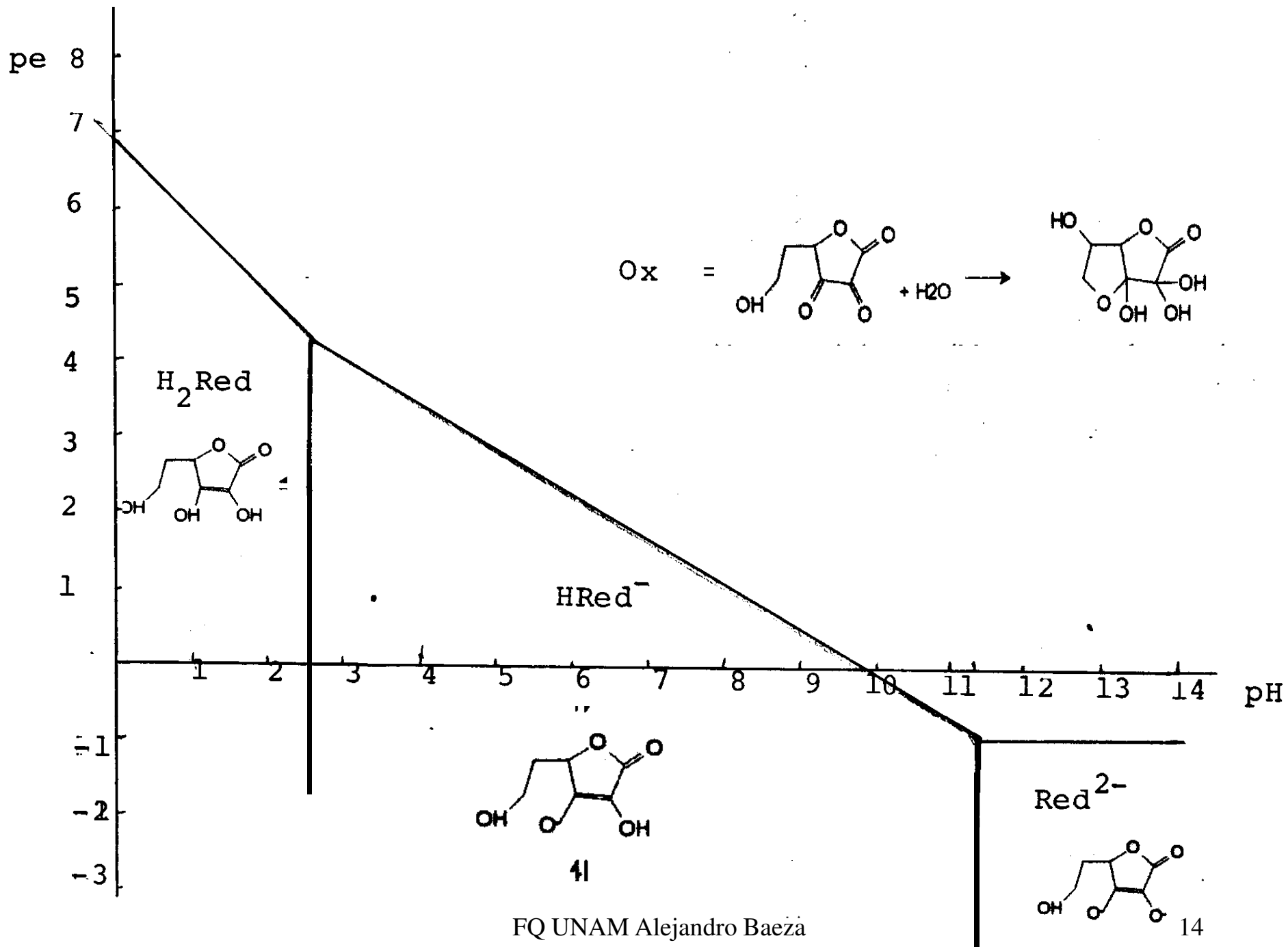
La relación entre el p_e y el potencial de un electrodo indicador, y entre el E° y el pK_d se puede deducir de la siguiente manera:

LOS VERDADEROS VALORES DE pK_d para pares redox deben calcularse a partir de los valores absolutos de potenciales normales de lo contrario la concentración de electrones solvatados en agua resulta en valores muy altos que no coinciden con las concentraciones experimentales.

El problema de las escalas de potencial es el mismo que el problema de las escalas relativas de temperatura, por ello fué necesario proponer una escala absoluta de temperatura (escala Kelvin) aunque con fines prácticos no pueda alcanzarse el cero absoluto.

Las escalas relativas del electrodo de calomel saturado (ECS), del electrodo normal de hidrógeno (ENH) con respecto a la escala absoluta de potencial son las siguientes {1,2):





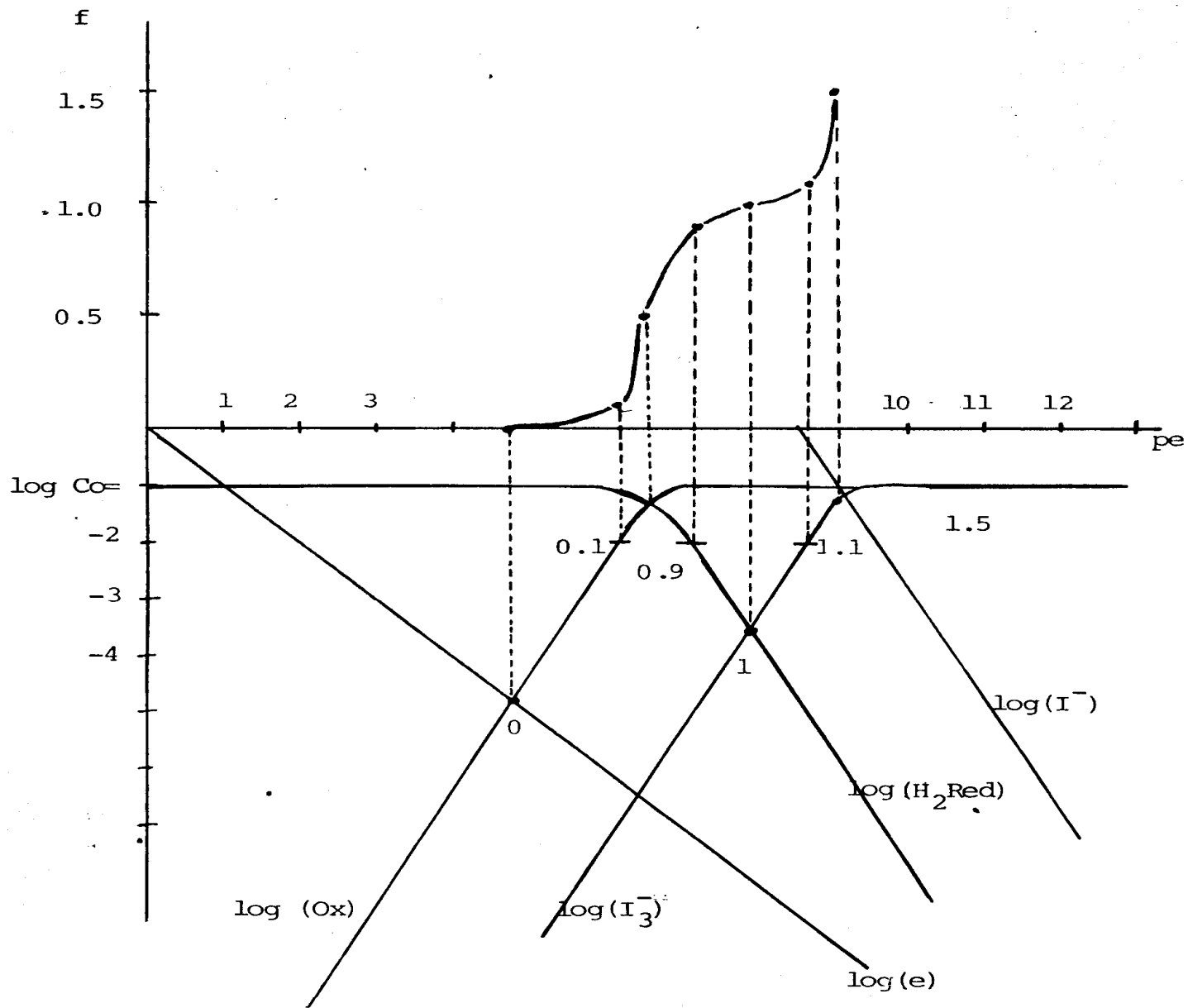


DIAGRAMA $\log(i)=f(pe)$ y $pe=f(f)$ para la valoración del ácido ascórbico por el triyodato a $pe = 0.00$

FQUNAM Alejandro Baeza



DIAGRAMA DE LOS SISTEMAS
 $I_2O_3 / I_2 / I^-$

FQ UNAM Alejandro Baeza

a $p_{Co} = 0$ y $p_{Co} = 3$

ELECTROQUIMICA ANALITICA
Dr. Alejandro Baeza.**ANTECEDENTES**

EL ESTUDIO SISTEMATICO DE LAS REACCIONES QUIMICAS EN SOLUCIÓN POR EL MODELO DE INTERCAMBIO DE PARTICULA ES FACILMENTE ENTENDIBLE EN TERMINOS DE LA INTERACCION DE LOS SOLUTOS CON EL DISOLVENTE.

Reacciones ácido-base:

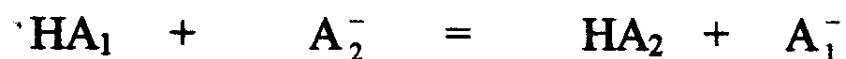
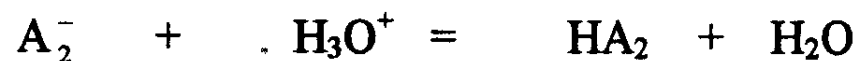
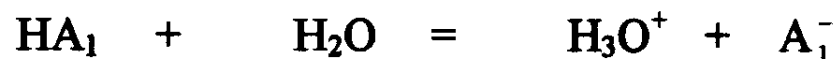


Reacciones de formación de complejos.

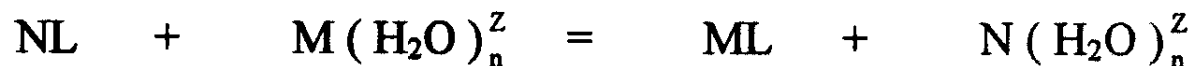
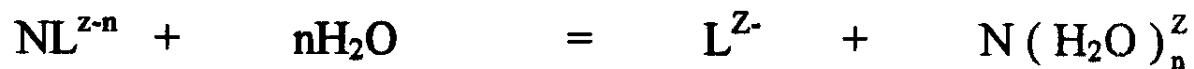


1.0 LAS REACCIONES ENTRE LAS ESPECIES QUIMICAS ES ENTENDIBLE EN TÉRMINOS DEL INTERCAMBIO DE PARTICULAS SOLVATADAS:

Reacciones ácido-base.



Reacciones de complejación:

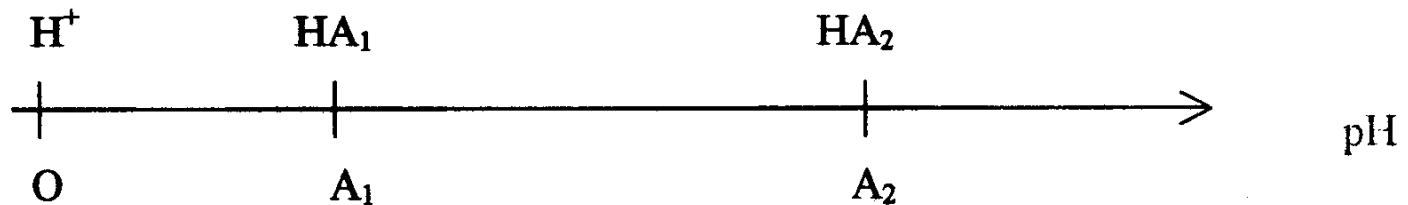


o bien: $NL + M \rightleftharpoons ML + N$

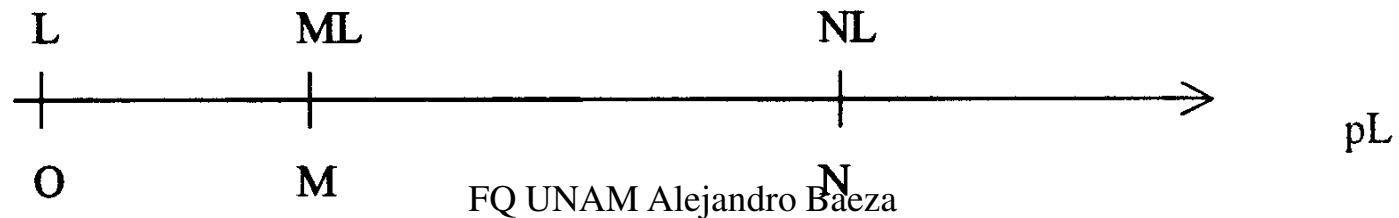
FQ UNAM, Alejandra Baeza

EN AMBOS CASOS SI SE DEFINEN ESTADOS DE REFERENCIAS TERMODINAMICOS CONVENIENTES, ES POSIBLE DEFINIR LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO CORRESPONDIENTES Y EFECTUAR LA PREDICCIÓN DE LAS REACCIONES EN SENDAS ESCALAS DE "P" DE PARTICULA:

Reacciones ácido-base:



Reacciones de complejación:



CASO DE LAS REACCIONES REDOX QUIMICAS

ENTONCES LAS REACCIONES DE INTERCAMBIO DE ELECTRONES ENTRE ESPECIES QUIMICAS PUEDEN ESTUDIARSE DE IGUAL MANERA QUE LAS REACCIONES ACIDO-BASE O DE COMPLEJOS, YA QUE:

en general la reacción química puede expresarse:

$$\sum_i \nu_i M_i = 0 \quad (\text{o bien } aA + bB - cC - dD = 0)$$

ν_i = coeficientes estequiométricos.

y para la reacción redox:

$$\sum_i \nu_i M_i + n e^- = 0$$

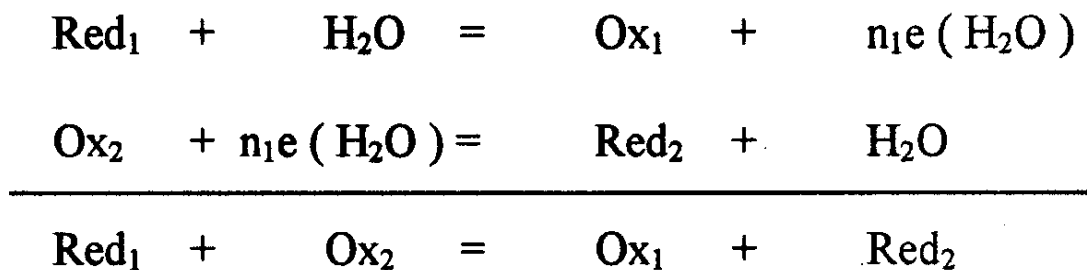
La condición de equilibrio termodinámico para una reacción redox es:

$$\sum_i \nu_i \mu_i + n_e \mu = 0$$

En consecuencia la ley de acción de masas es aplicable por lo que es posible definir UNA CONSTANTE DE EQUILIBRIO REDOX:

$$K_{(T)} = \prod M_i^{\nu_i} |e|^n$$

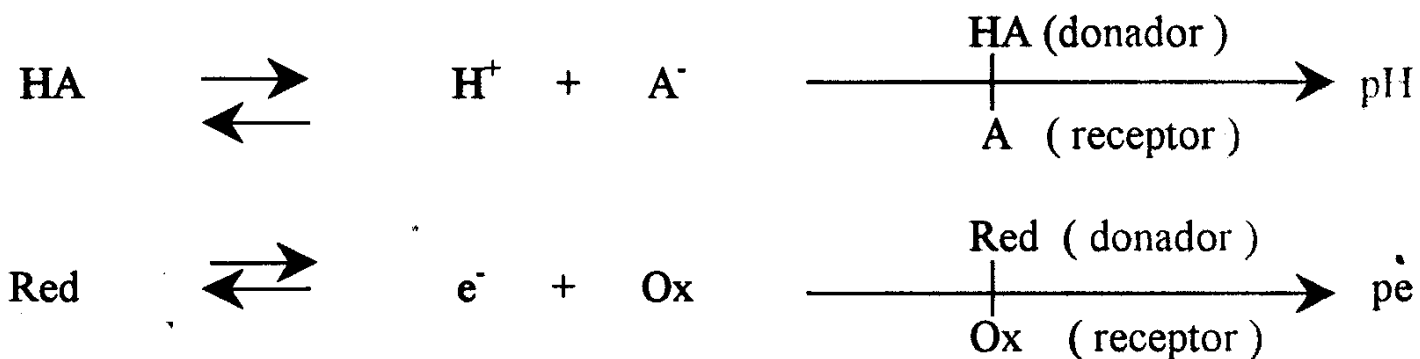
POR LO TANTO ES POSIBLE TRATAR AL EQUILIBRIO REDOX DE MANERA ANALOGA A LOS EQUILIBRIOS ACIDO-BASE Y DE COMPLEJOS SI SE ESTABLECEN LOS ESTADOS DE REFERENCIA ADECUADOS Y SE CONOCEN LOS VALORES DE K_{eq} REDOX DE LOS PARES REDOX CONJUGADOS.



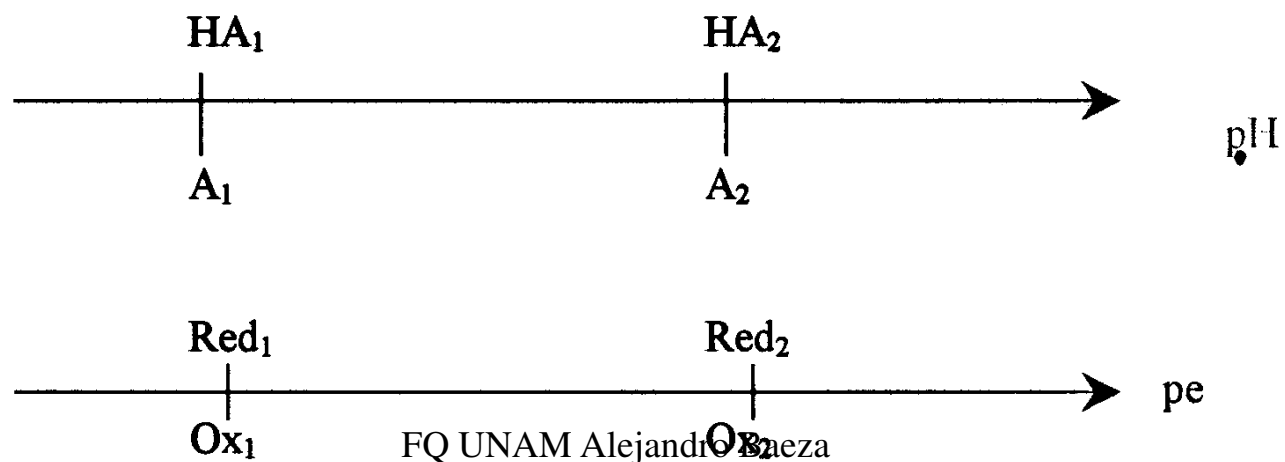
(para $\nu_i = 1$)

ES POSIBLE TAMBIEN ESTABLECER UNA ESCALA DE "P" DE PARTICULA, pe,
 PARA PREDECIR LAS REACCIONES:

POR ANALOGIA:



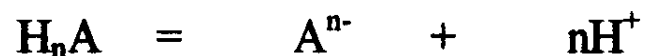
ENTONCES:



3.0

VALORES DE K_{redox}

EN PRINCIPIO ES POSIBLE ESTABLECER LAS EXPRESIONES TERMODINAMICAS DE LOS EQUILIBRIOS REDOX DE MANERA ANALOGA A LOS EQUILIBRIOS ACIDO-BASE:



$$K_a = \frac{[A^{n-}][H^+]^n}{[H_nA]} = K_d = K_{nH}^{H_nA}$$



$$K_r = \frac{[\text{Ox}][e^-]^n}{[\text{Red}]} = K_d = K_{ne}^{\text{Red}}$$

EN EL AGUA DADA LA ALTA REACTIVIDAD DE LOS ELECTRONES, NO ES POSIBLE UNA CUANTIFICACIÓN QUÍMICA O FÍSICOQUÍMICA DIRECTA Y DETERMINAR ASÍ LA K_{eq} COMO EN EL CASO DE LOS ÁCIDOS Y LAS BASES.

SIN EMBARGO ES POSIBLE CALCULAR LA *actividad* DE LOS ELECTRONES POR MEDICIONES TERMODINÁMICAS INDIRECTAS Y POR MEDIOS DE CÁLCULOS TEÓRICOS BASADOS EN CICLOS DE BORN-HABER.

EN EFECTO EL CONOCIMIENTO DE LA ACTIVIDAD DE LOS ELECTRONES EN SOLUCIÓN REQUIERE DEL CÁLCULO DEL POTENCIAL QUÍMICO DE ÉSTOS EN SOLUCIÓN:

$$\mu_{e(s)} = \mu_{e(s)}^{\circ} + kT \ln a_e$$

(1)

(1)

"Comprehensive treatise of electrochemistry"

Vol. I Double Layer chap. 2 "The electrode potential"

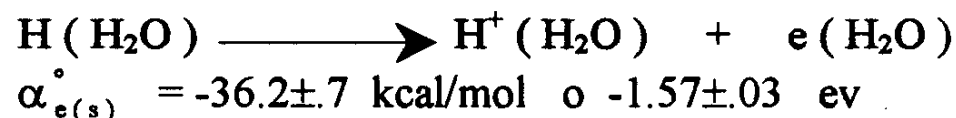
Sergio Trasatti

Ed. J. O'M. Bockris. Plenum Press NY 1980.

el estado estándar corresponde a 1 mol/L

FO UNAM Alejandro Baeza

Se ha calculado el valor de $\alpha_{e(s)}^{\circ}$ (potencial absoluto del electrón en agua) para la siguiente reacción (1) :



Se conoce también el valor del potencial de superficie del agua, $\chi^{\text{H}_2\text{O}} = 0.13 \pm 0.02 \text{ V}$, por lo que es posible calcular la energía libre de hidratación de una especie en solución (2) :

$$\alpha_e^{\circ} = \mu_e^{\circ} + e\chi^{\text{H}_2\text{O}}$$

(2)

J.E.B. *Randles Trans. Faraday Soc.* 52: I 573 (1956).

Por lo tanto el valor del potencial químico de los electrones solvatados en agua es calculable y en consecuencia es posible determinar también su actividad en agua.

$$\mu_e^{\circ} = -1.44 \text{ eV}$$

$$\boxed{\mu_{e(s)} = \mu_{e(s)}^{\circ} + kT \ln a_e} \quad (1)$$

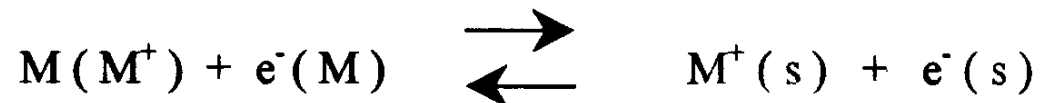
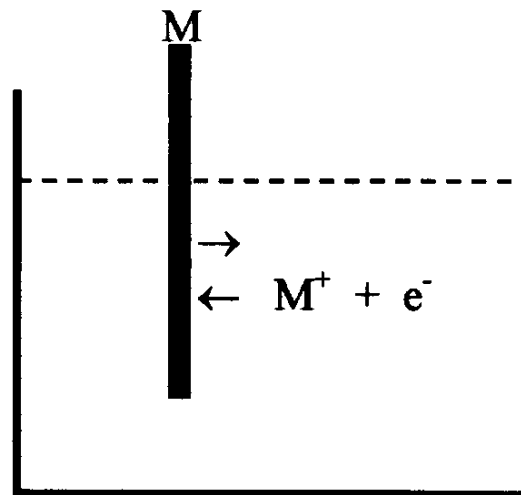
UN EJEMPLO DE CALCULO DE LOG a_e : CALCULO DE LA SOLUBILIDAD DE LOS METALES (3).

(3)

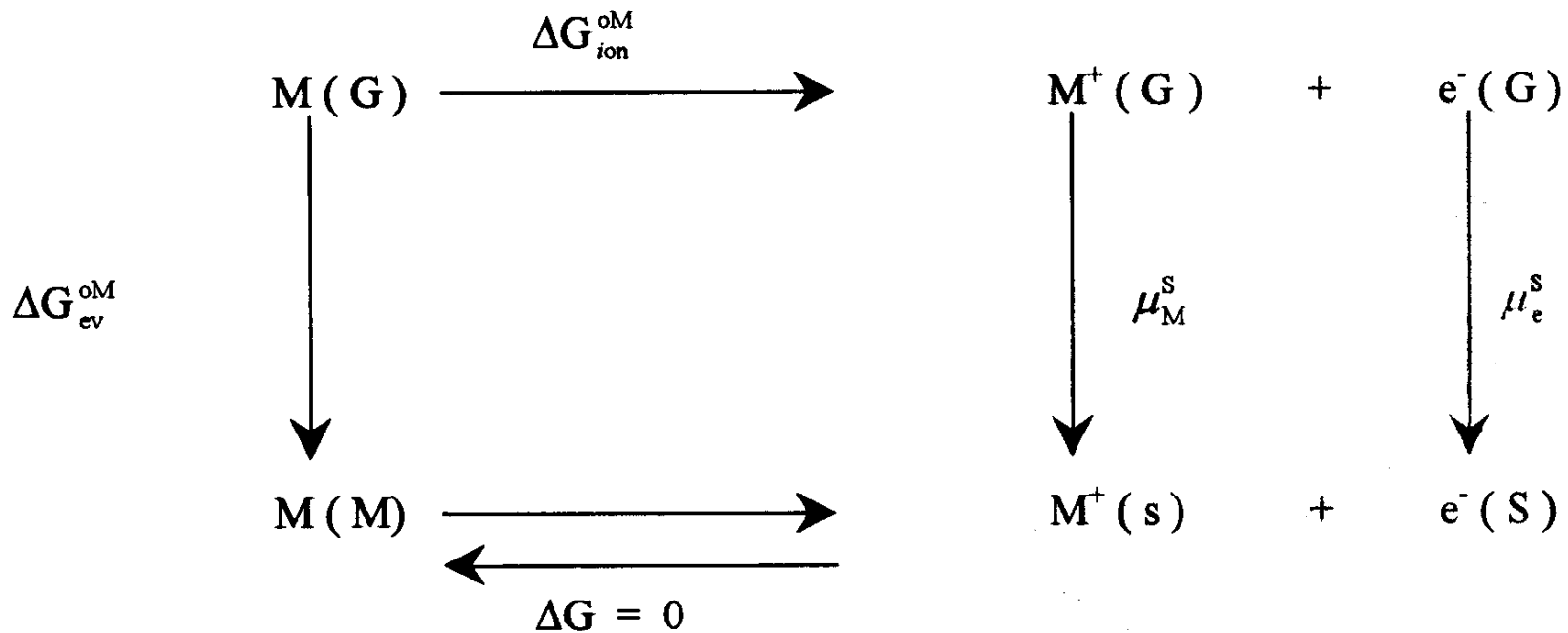
Achille de Battisti, Sergio Trasatti

J. Electroanal. Chem. 79:251 (1977)

Un metal sumergido en agua establece el siguiente equilibrio :



La solubilidad puede calcularse aplicando un ciclo termodinámico para la reacción de solubilidad de la siguiente manera:



EL BALANCE DE ENERGIA AL EQUILIBRIO REQUIERE:

$$\Delta G_{cv}^{oM} + \Delta G_{ion}^{oM} + \mu_M^s + \mu_e^s = 0$$

Los valores de ΔG se pueden medir experimentalmente dado que es posible medir ΔH_{ev}° . Los valores de μ también son calculables o bien medibles directamente en términos de potenciales reales α .

El balance anterior en términos de concentraciones queda:

$$\log a_{M}a_e = -(\Delta G_{ev}^\circ + \Delta G_{ion}^\circ + \mu_M^\circ + \mu_e^\circ) / 2.3 RT$$

Por supuesto el producto $a_{M}a_e$ representa *el producto de solubilidad* del metal en agua.

$$\log a_{M}a_e = \log K_s$$



De la literatura es posible conocer los valores de ΔG y μ para el equilibrio de la plata (4,5).

(4) S. Trasatti *J. Electroanal. Chem* 52: 313 (1974)

(5) L. Benjamin, *Trans. Faraday Soc* 50: 797 (1954)

Se calcula:

$$\log \gamma C_{\text{Ag}} = \log \gamma C_{e^-} = -31.04$$

De tales datos se desprende que:

$$\log K_s = -62.08$$

Por lo que para el equilibrio redox $\text{Ag} (I) / \text{Ag} (0)$:

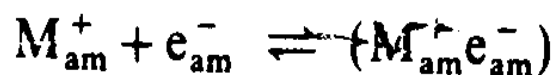
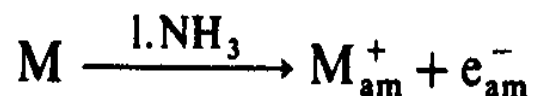


$$K_r = \frac{[\text{Ag}^+][e^-]}{1} = 10^{-62.08}$$

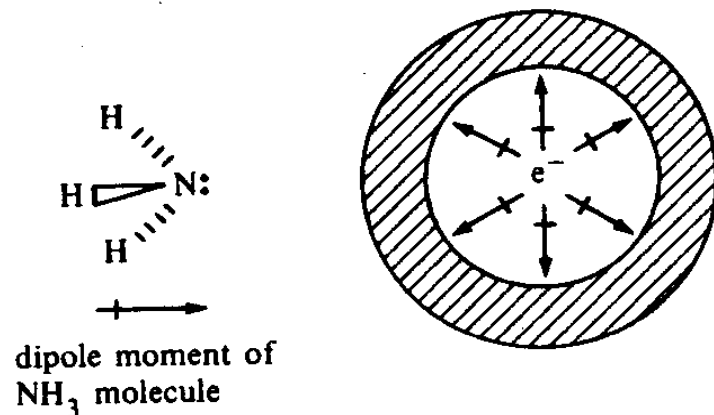
SOLUTIONS OF METALS IN NON-AQUEOUS SOLVENTS

The fact that several metals dissolve in liquid ammonia to form deep blue or bronze-coloured solutions has been known for many years and the great reducing power of such solutions has been exploited in both preparative inorganic and organic chemistry. The phenomenon is not restricted to liquid ammonia, and coloured metal solutions are now known in ethers, amines, amides and molten metallic salts.

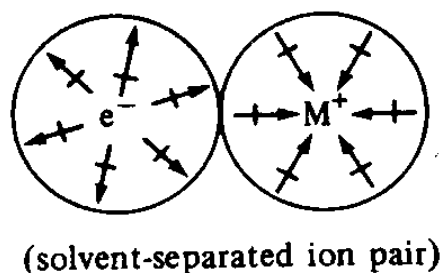
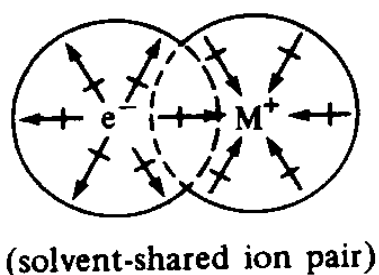
Dilute solutions of alkali metals in liquid ammonia consist primarily of solvated cations and *solvated electrons* which further interact to give short-lived ($c. 10^{-12}$ s) ion pairs:



The electrons are present in relatively large cavities of radius 3.2–3.4 Å formed by the orientation of protons from eight or nine solvent molecules towards the negative charge; a further sheath of coordinating ammonia molecules surrounds this inner solvation shell:



Two types of ion pair probably co-exist in ammonia, one in which intervening ammonia molecules are shared and the other where both the first coordination spheres remain intact:



both ion-pairs paramagnetic owing to the unpaired electron

S. R. Logan
University of Strathclyde
Glasgow, Scotland

The Solvated Electron— the Simplest Ion and Reagent

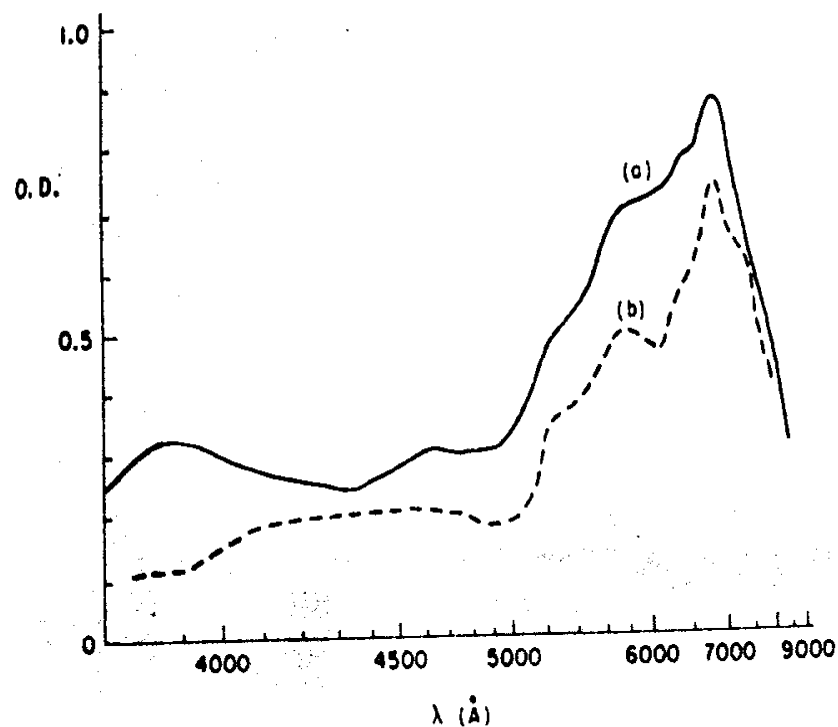


Figure 1. Absorption band due to the hydrated electron in irradiated aqueous solutions: (a) deaerated 0.05 M solution of Na_2CO_3 , (b) deaerated pure water, given the same dose from the electron beam. From ref. (13a).

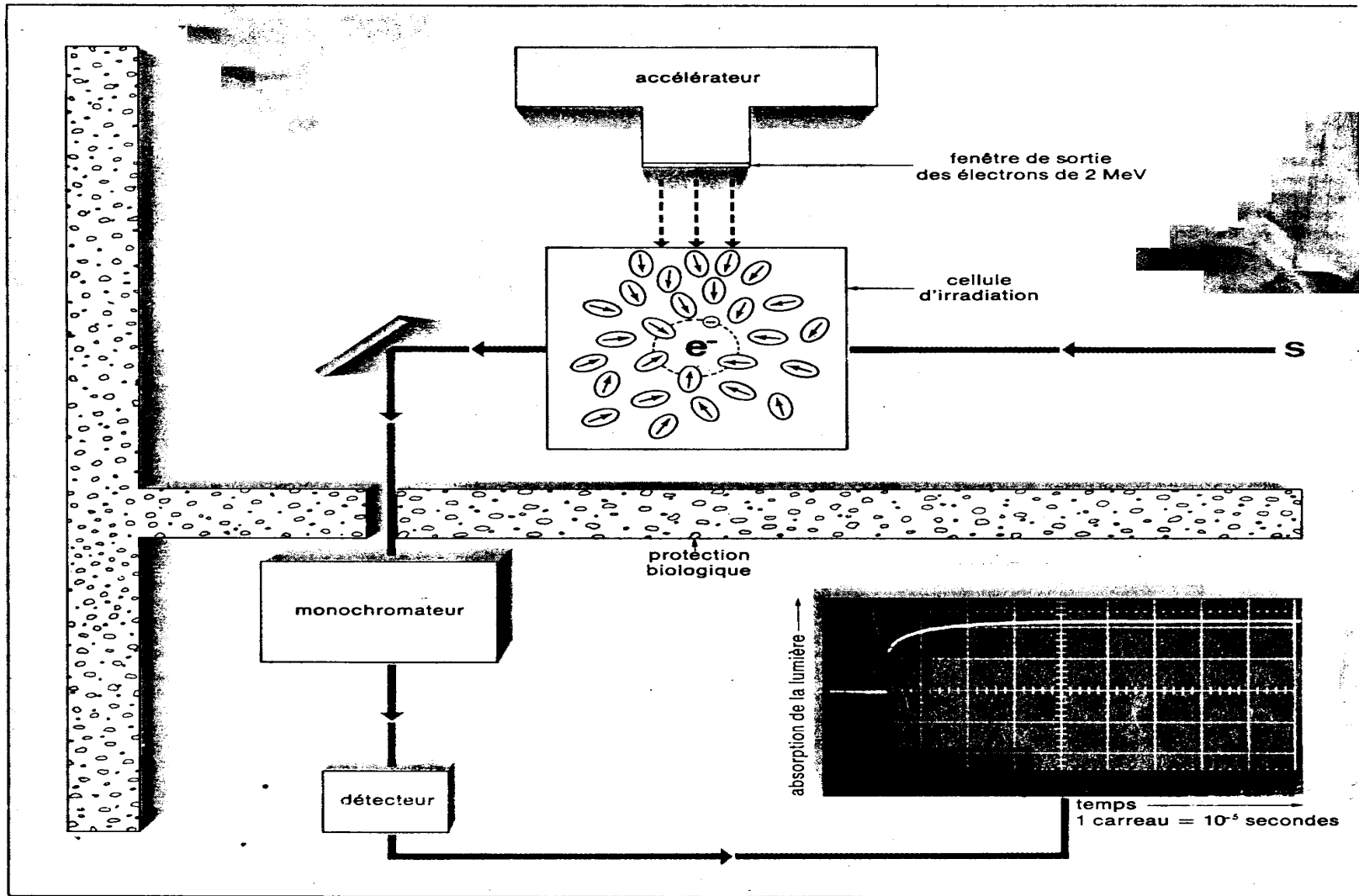
Rate Constants Determined by Pulse Radiolysis Technique

Solute	Rate Constant, $M^{-1} \text{sec}^{-1}$	Reference
Ag^+	3.6×10^{10}	(29)
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	8.0×10^{10}	(30)
CCl_4	3.0×10^{10}	(31)
CHCl_3	3.0×10^{10}	(31)
CH_3COCH_3	5.9×10^9	(31)
Cd^{2+}	5.2×10^{10}	(32)
Co^{2+}	1.2×10^{10}	(32)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	9.0×10^{10}	(33)
Cu^{2+}	3.0×10^{10}	(30)
Eu^{3+}	6.1×10^{10}	(31)
Fe^{3+}	3.5×10^8	(32)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	3.0×10^9	(29)
Gd^{3+}	5.5×10^8	(31)
H^+	2.2×10^{10}	(29, 32)
N_2O	8.7×10^9	(29)
NO	3.1×10^{10}	(29)
NO_2^-	4.6×10^9	(31)
NO_3^-	1.1×10^{10}	(31)
O_2	2.1×10^{10}	(32)
Sm^{3+}	2.5×10^{10}	(31)
Tb^{3+}	3.7×10^8	(31)
Zn^{2+}	1.0×10^9	(30)

**L'électron
solvaté :
une
espèce chimique
fugace**

La Recherche 76(1981)12

FQ UNAM Alejandro Baeza



Pour étudier la solvation de l'électron, il faut injecter des électrons dans un liquide. Dans l'expérience ici schématisée, on utilise un accélérateur d'électrons d'une énergie de quelques MeV. Irradié par le faisceau d'électrons, le liquide contenu dans la cellule est ionisé et apparaissent des ions positifs et des électrons e^- . En un temps très court l'électron se solvate, c'est-à-dire qu'il oriente autour de lui les dipôles formés par les molécules de solvant voisines (schématisé par une flèche).

La solvation modifie les propriétés de l'électron et, en particulier, son spectre d'absorption de la lumière. C'est donc en spectroscopie que l'on suit le phénomène de solvation mais, celui-ci étant très rapide, il faut que la détection le soit aussi. Le dispositif d'analyse couramment utilisé comprend une source de lumière dont le faisceau est focalisé à la sortie de la cellule. Après il traverse un monochromateur où l'on sélectionne une longueur d'onde. Le signal est détecté par un photomultiplicateur et enregistré par un oscilloscope sur l'écran duquel apparaît l'absorption de l'électron solvaté (voir photo). Au fur et à mesure de la solvation, on la voit évoluer jusqu'à devenir stable lorsque le phénomène est complet. (cliché obtenu par J.L. Marnignier, CEN Saclay)

Molecular Cluster Bowl To Enclose a Single Electron

Kwang S. Kim,* Sik Lee, Jongseob Kim, and Jin Yong Lee

*Department of Chemistry and Center
for Biofunctional Molecules
Pohang University of Science and Technology
San 31, Hyojadong, Namgu, Pohang 790-784, Korea*

Received April 18, 1997

Revised Manuscript Received June 11, 1997

It is exciting if a single electron can be enclosed in a container (as if a guest in a host molecule)¹ and be manipulated by a tweezer-like tool. With hope to find such a fascinating structure,

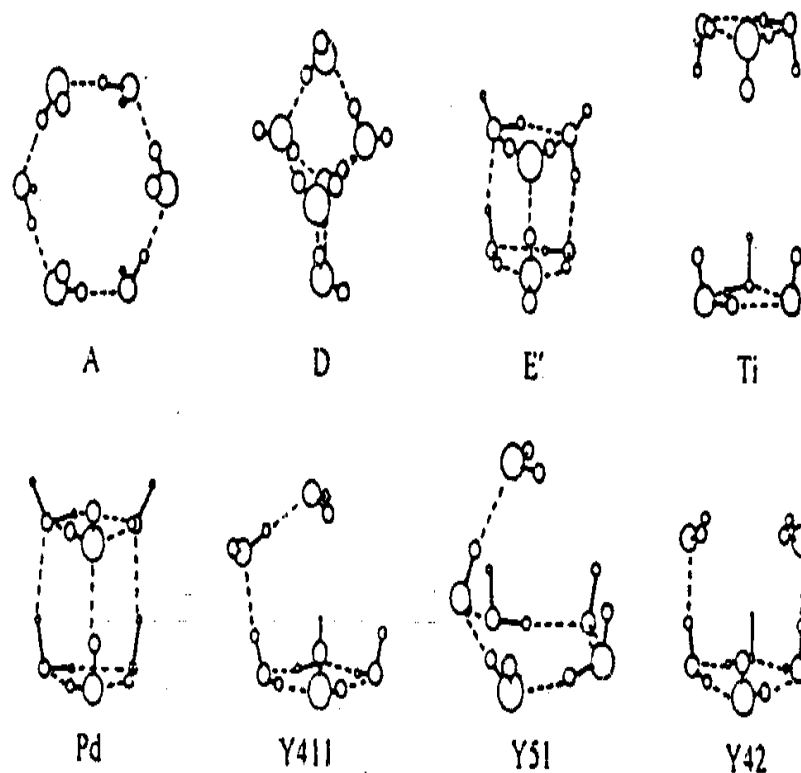


Figure 1. Possible low-lying energy conformers.

Chemical Reviews

Volume 80, Number 1

February 1980

Theoretical Models for Solvated Electrons

DA-FEI FENG and LARRY KEVAN*

Department of Chemistry, Wayne State University, Detroit, Michigan 48202

Received March 27, 1979

Contents

1. Introduction	1
2. Molecular Orbital Models	2
2.1. Dimer Model	2
2.2. Tetramer and Pentamer Models	3
3. Molecular Field Model	5
4. Continuum Model	6
4.1. Adiabatic Approximation	6
4.2. SCF Approximation	6
4.3. Energy Level Calculation	6
5. Dipole Orientation Model	7
6. Semicontinuum Model	8
6.1. Outline of Model	8
6.2. Applications of the Semicontinuum Model	9
6.2.1. Matrix Polarity	9
6.2.2. Pressure Effects	11
6.2.3. Temperature Effects	11
6.2.4. Dipole Reorientation Effect	11
6.3. Comparisons of the CKJ and FFK Models	12
6.4. Numerical Evaluation of the Semicontinuum Model	13
6.5. Newton's "ab Initio" Semicontinuum Model	14
6.6. Semicontinuum Model for Nonpolar Media	15
7. Current Problems	17
7.1. Molecular Geometry of Solvated Electrons	17
7.2. Optical Absorption Line Shape	18
8. Conclusions	19
9. References	19



Larry Kevan is Professor of Chemistry at Wayne State University. He received his Ph.D. with Willard F. Libby at the University of California at Los Angeles in 1963, did postdoctoral work at the University of Newcastle with J.J. Weiss, and taught at the University of Chicago and the University of Kansas before moving to Wayne State in 1969. He has also held visiting appointments at the Danish Atomic Energy Research Establishment, University of Utah, Institute of Chemical Kinetics in Novosibirsk, USSR, University of Nagoya, Japan, University of Paris, and Hochschule der Bundeswehr in Munich. His research interests involve electron localization and solvation, the development of electron spin-echo spectrometry for structural studies in disordered systems, and the application of electron magnetic resonance relaxation and electron spin double resonance methods to chemical problems.

Hydrated Electrons and Electrochemistry

Geraldine A. Kenney

and

David C. Walker

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

UNIVERSITY OF BRITISH COLUMBIA

VANCOUVER 8, BRITISH COLUMBIA, CANADA

Hydrated Electrons and Electrochemistry

5

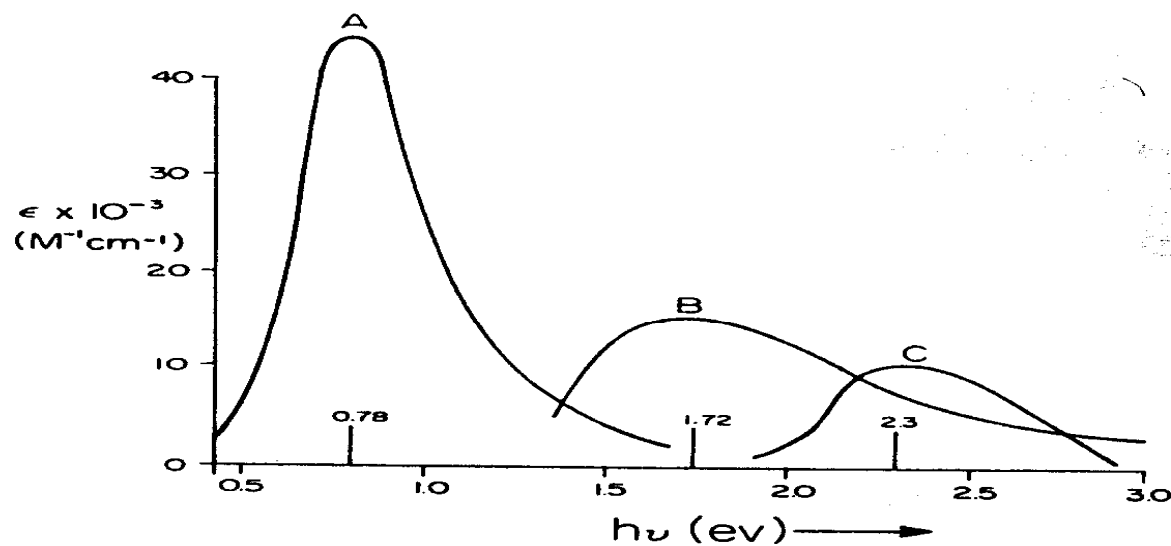
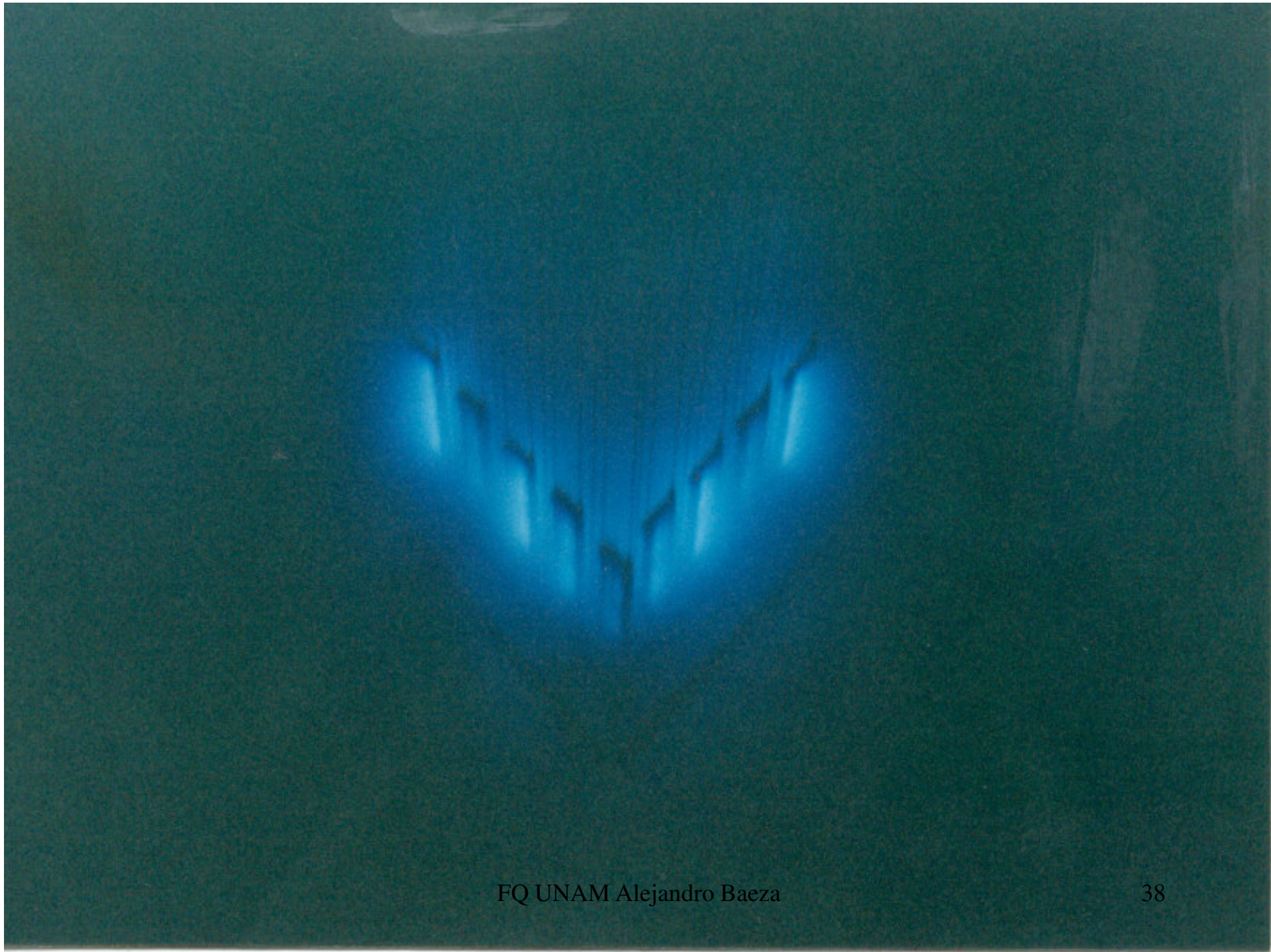


Fig. 1. Optical absorption spectra of hydrated electrons in various media. A = liquid NH_3 (alkali metal solution (19)), B = liquid water (transient in pulse radiolysis (22)) and C = F center (KCl crystals (23)).



(1) Sergio Trasatti

IUPAC

"The absolute electrode potential: an explanatory note"

Pure & Appl. Chem. 58(1986)955-966

(2) Jean-Lou Sculfort

"Un concept controversé: le potentiel d'électrode absolu"

L'actualité chimique- Juillet-Aout (1992)306-310.

(3) K. Rajeshwar, J.G. Ibañez

"Environmental Electrochemistry"

Academic Press. (1997)500.