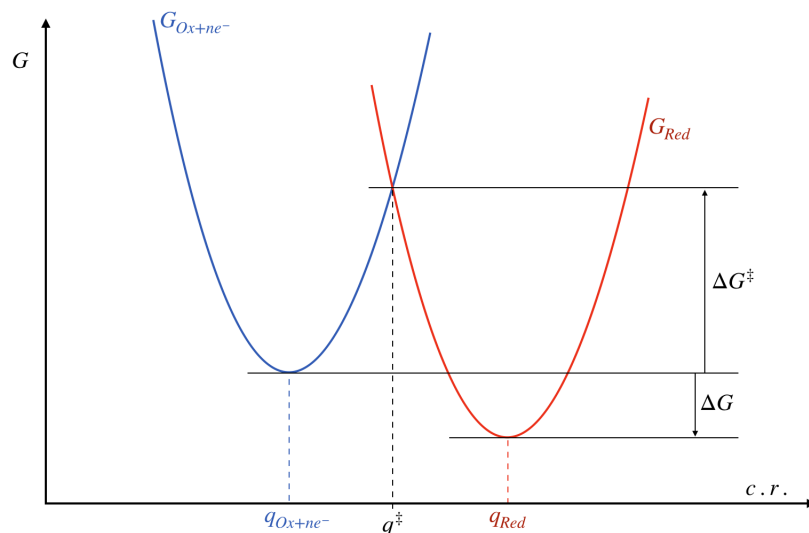


TD 2 - Théorie de Marcus

1 Vitesse du transfert d'électron à l'électrode - lien avec la théorie de Butler-Volmer



1. Montrer que l'intersection des deux paraboles se fait en :

$$\Delta G^\ddagger = \Lambda - \frac{1}{2}\Delta_r G + \frac{\Delta_r G^2}{16\Lambda}$$

On précisera les expressions et signification du paramètres Λ . Comment interprétez vous ΔG^\ddagger ?

2. Comment peut on relier α au modèle de Marcus par identification avec l'expression de Butler-Volmer pour ΔG^\ddagger ?

2 Application aux réactions Redox en solution

2.1 Théorie

On s'intéresse à présent au cas d'une réaction redox entre une espèce A et une espèce B en solution, on admettra que dans ce cas :

$$\Lambda_{AB} = \frac{1}{2}(\Lambda_A + \Lambda_B)$$

Avec $\Lambda_A/4$ l'énergie de réorganisation de la réaction $A^+ + A = A + A^+$ et $\Lambda_B/4$ l'énergie de réorganisation de la réaction $B^+ + B = B + B^+$.

1. Justifier qualitativement cette expression.
2. Montrer que dans ce cas la vitesse d'une réaction quelconque s'écrit alors :

$$k_{AB} = \sqrt{k_A k_B K_{AB} f}$$

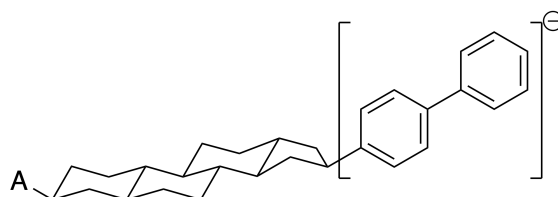
$$\ln(f) = \frac{\ln(K_{AB})^2}{4\ln\left(\frac{k_A k_B}{Z^2}\right)}$$

2.2 Etude d'une réaction redox inorganique

1. On donne $E(Ce^{III}/Ce^{IV}) = 1,44$ V, $E(MoCN_8^{3-}/MoCN_8^{4-}) = 0,80$ V, $k_{Mo} = 4,4$ mol⁻¹.L.s⁻¹ et $k_{Ce} = 3,0 \cdot 10^4$ mol⁻¹.L.s⁻¹. Calculer la constante de la réaction thermodynamiquement favorable (on prendra le facteur pré-exponentiel $A = 10^{11}$ u.S.I.).
2. Expérimentalement on trouve $k_{CeMo} = 1,4 \cdot 10^7$ mol⁻¹.L.s⁻¹, commenter.

2.3 Etude d'une réaction de transfert d'électron en chimie organique

Cet exercice repose sur l'étude d'un article qui étudie la cinétique de transfert intramoléculaire entre deux groupes donneur et accepteurs de la molécule présentée ci-dessous :



Le groupe A est un groupement accepteur d'électrons et le groupe biphenyl anion est le groupement donneur. L'équipe qui a publié cet article a synthétisé une série de molécules de ce type en utilisant des groupes A ayant des potentiels redox variables, et étudié pour chacun d'entre eux la vitesse du transfert électronique du groupe biphenyl anion vers le groupe accepteur.

Les résultats sont présentés dans la figure ci dessous :

TABLE I: Rate Constants^{a,e} for Intra- and Intermolecular Electron Transfer in Anions of Bifunctional Steroids A_x-Sp-Bi⁻ (Bi = 4-Biphenyl) at T = 296 K

acceptor group (A _x)	-ΔG°, eV	MTHF		isooctane	
		k _{intra} , s ⁻¹	k _{inter} ^a , 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	k _{intra} , s ⁻¹	k _{inter} ^a , 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹
4-biphenyl	0	(5.6 × 10 ⁵) ^b		1 × 10 ⁹ << mtb ^b	
2-naphthyl ^e	0.05 ^c	(1.5 ± 0.5) × 10 ⁶	5.7	(1.5 ± 0.5) × 10 ⁹	6.7
9-phenanthryl	0.16 ^c	(1.25 ± 0.2) × 10 ⁷	7.0	> 2 × 10 ⁹	13.9
1-pyrenyl	0.52 ^d	(1.5 ± 0.5) × 10 ⁹	12.0	> 2 × 10 ⁹	13.5
2-(5,8,9,10-tetrahydronaphthoquinonyl)	1.23 ^d	> 2 × 10 ⁹	11.1	(1.0 ± 0.5) × 10 ⁹	12.9
2-naphthoquinonyl	1.93 ^d	(3.8 ± 1) × 10 ⁸	9.9 ± 1	> 2 × 10 ⁹	17.1
2-benzoquinonyl	2.10 ^d	(2.5 ± 0.3) × 10 ⁸	6.2	(3.6 ± 0.8) × 10 ⁶	10.9
2-(5-chlorobenzoquinonyl)	2.29 ^d	(1.7 ± 0.2) × 10 ⁸	4.4	(3.5 ± 0.5) × 10 ⁶	9.5
2-(5,6-dichlorobenzoquinonyl)	2.40 ^d	(7 ± 3) × 10 ⁷	3.0 ± 1	(1.4 ± 0.25) × 10 ⁸	9.8

^aUncertainties ±15% (1 standard deviation) unless noted otherwise. ^bThe rates of the exchange reactions in Bi⁻-Sp-Bi were *not* measured but were estimated by extrapolating from measured data. ^cFrom equilibria measured by pulse radiolysis. ^dEstimated from redox potentials in DMF (ref 2). ^eThe forward rate constant is reported. The rate of approach to equilibrium is $k_f + k_r$.

Le tracé de la constante de vitesse de réaction en fonction de ΔG° est représenté ci dessous :

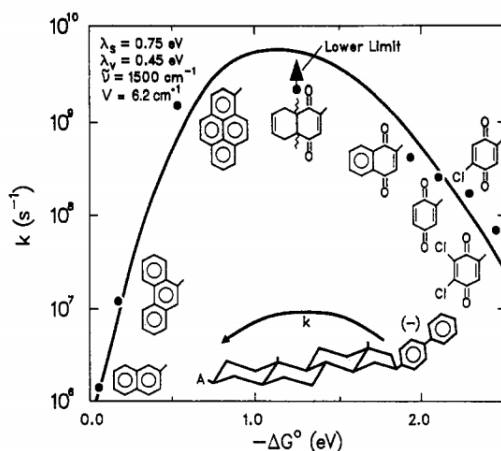


Figure 1. Intramolecular ET rate constants of the negative ions of the compounds listed in Table I as a function of free energy change in MTHF at 296 K. Electrons are transferred from the 4-biphenyl ion group to the acceptors (A_x) having the general structures shown.

1. Analyser l'évolution de la réactivité en fonction de ΔG° pour la partie $-\Delta G^\circ > 1,0$ eV puis pour $-\Delta G^\circ < 1,0$ eV. Commenter
2. Représenter schématiquement les paraboles de la théorie de Marcus pour $-\Delta G^\circ = 0, 1$ et $2,0$ eV
3. Qu'est ce qui limite la vitesse de réaction au maximum de la courbe représentée ci dessus (on pourra remarquer l'unité de la vitesse de réaction) ?
4. Qu'est ce qui limite la vitesse de réaction au maximum de la courbe typer Marcus pour une réaction bimoléculaire ?
5. Quels sont les intérêts de la théorie de Marcus par rapport à celle de Butler-Volmer ?

La grande force de la théorie de Marcus est sa grande adaptabilité, ainsi il est possible de modéliser ainsi la plupart des réactions simples d'échange (d'électron, de proton, réaction de substitution, etc). Ainsi si l'on considère la réaction $\text{HO}^- + \text{MeBr} = \text{HOMe} + \text{Br}^-$, on peut calculer la barrière énergétique de cette réaction sachant que : $\Delta_r G = -23,4$ kcal.mol⁻¹, $\Delta G^\ddagger_{\text{MeBrBr}^-} = 23,7$ kcal.mol⁻¹ et $\Delta G^\ddagger_{\text{MeOHHO}^-} = 41,8$ kcal.mol⁻¹.

réponse : 22,1 kcal.mol⁻¹, exp : 22,71 kcal.mol⁻¹.