M1S1 Transfert de Charge Formulaire & Schémas . ENS

Transfert e^- = tranfert e^-

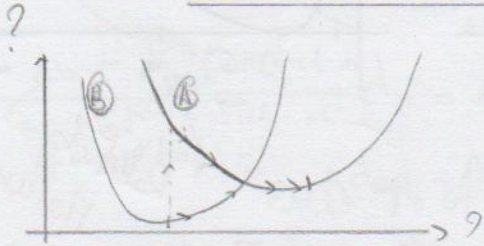
longue distance

$$F = \frac{qq'}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^2}$$

ε solvant

courte distance ε peu/pas imp ?

⊂▷ sphère in (solvant)
⊂▷ sphère out (ligand/partenaire)



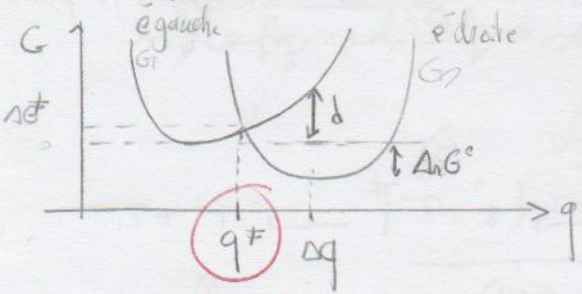
Chemin optiq VS Chemin th

passe par intersect° = point où les 2 syst (A et B) = iso-énerg.

Transit° FC ≡ à géom fixe

Théorie de Marcus

Si ∃ q, cr. alors $\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out}$



$$G_1(q) = \frac{1}{2}kq^2$$

dl autour q en G

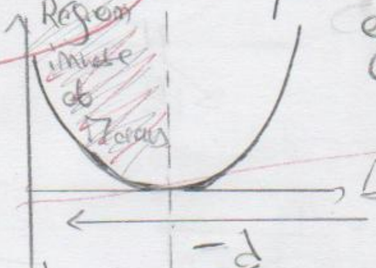
$$G_2(q) = \frac{1}{2}k(q-\Delta q)^2 + \Delta_r G°$$

Q? valeur de $q^{\neq}$ pour / $G_1(q^{\neq}) = G_2(q^{\neq})$

On trouve $q^{\neq} = \dfrac{\Delta_r G^\circ + \frac{1}{2} k \Delta q^2}{k \Delta q}$.

$\hookrightarrow \Delta G(q^{\neq}) = \Delta G^{\neq} = \frac{1}{4} \lambda \left(1 + \dfrac{\Delta_r G^\circ}{\lambda}\right)^2$.

GA et cin Ok.



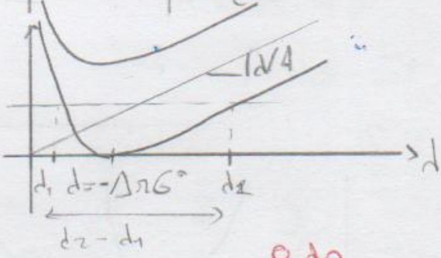
influence $\Delta_r G^\circ$

⊕ favorisé ⊕ c'est lent

influence de λ

$\Delta_r G^\circ \ll \lambda$; $\Delta G^{\neq} \sim \lambda/4$

$\Delta_r G^\circ \gg \lambda$; $\Delta G^{\neq} \sim \frac{1}{4} \dfrac{\Delta_r G^{\circ 2}}{\lambda}$



Région inverse — lien entre k et $\Delta_r G^\circ$

Relation de Marcus

$$k_{ET} = A_{ET} \exp\left[\frac{-\Delta G^{\neq}}{RT}\right]$$

~ Arrhenius ou Théorie État trans.

Rmq $A_{ET} = KZ$ → facteur de freq (→ barrière)

↳ P de transfert en $K_0 \exp(-\Delta U R)$

effet tunnel.

⊕ $\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E^\circ$: $k_{ET} = f(\Delta E^\circ)$.

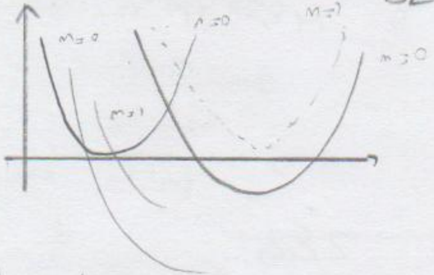
Pb de la limite diffusionnelle

$$\underbrace{1 + 2 \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} [1+2]^{\neq}}_{\Delta EOS} \underbrace{\xrightarrow{k_{ET}} [1^+ + 2^-]^{\neq}}_{ECD} \longrightarrow 1^+ + 2^-$$

$\Rightarrow r = k_{app}[1][2]$ où $k_{app} = \dfrac{k_{ET}\, k_a}{k_{-a} + k_{ET}}$

⚠ Mesures exp ⇝ asymétrie de la courbe entre région usuelle & région de Marcus.

impératons niv. vib



$d = d_{in} + d_{out}$
↳ vibrat° affectées p/ transfert e^-

$d_{in} = \Delta\left(\frac{1}{2}\sum k a_i^2\right)$

$d_{out} = \Delta e^2 \underbrace{\left(\frac{1}{2R_D} + \frac{1}{2R_A} - \frac{1}{R}\right)}_{\text{lié aux 2 centres}} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}\right)$

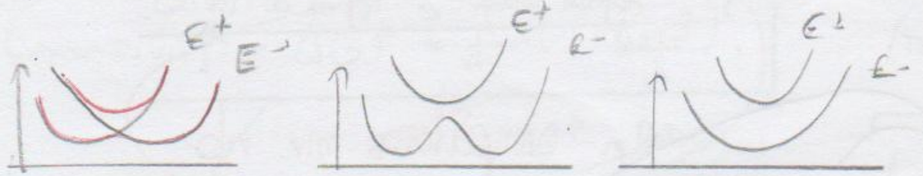
Donneur — accepteur — Distance

$\varepsilon_\infty \sim n^2$ indice opt

Pour deux sites différents $k_{12} = \sqrt{k_{11} k_{22} K_{12} f}$ ↳ ~ 1 ; K_{12} ↳ éq

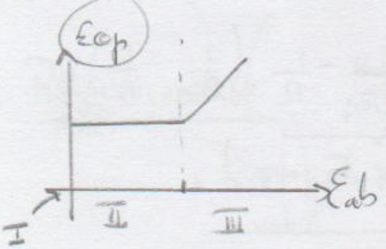
Rmq : (importance couplage e^- lec) ⇝ couplage important ⇝ OM déloc

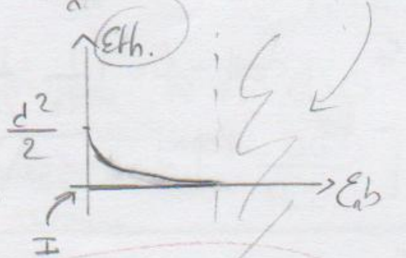
TD Classe de matériaux.



I	II	III
∅ croisement ∃ couplage pas trop fort $M^{2+} + M^{3+}$	Charge fractionnaire $M^{2/3+}$ $M^{2/3+}$	$M^{2,5+}$ $M^{2,5+}$

min	$\pm \lambda$	$\pm \sqrt{\frac{\lambda^4 - \mathcal{E}_{ab}^2}{\lambda^2}}$	0
E_{op}	$2\lambda^2$	$2\lambda^2$	$2\mathcal{E}_{ab}$
E_{th}	$\frac{1}{2}\lambda^2$	$\frac{1}{2}\lambda^2 + \frac{1}{2}\frac{\mathcal{E}^2}{\lambda^2} - \lvert \mathcal{E}_{ab} \rvert$	∅





Marcus Hush
$$V_{ab} = \frac{2{,}05 \cdot 10^{-5}}{R_{MM}} \sqrt{\bar{\nu}\, \Delta\bar{\nu}_{1/2}\, \varepsilon_{max}}$$
cm^{-1}

Transfert e^- = transfert de charge.

1 → action longue distance $F = \frac{qq'}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^2}$ → important pour le solvant !

2 → action courte distance

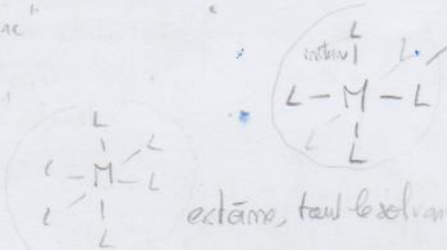
Co^{III}_{BS} Co^{II} BS

→ peuplement d'orbitales liantes et al → structure.

⇒ séparation "orbitalaire"

L→ sphère interne

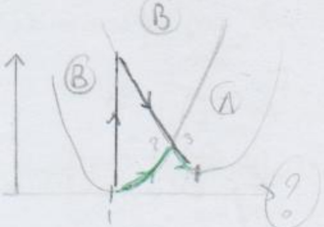
L→ sphère externe



→ atomes / ligands attachés au métal oxydé / réduit

externe, tout le solvant

$$\underbrace{Fe^{*2+}_{(aq)} + Fe^{3+}}_{B} = \underbrace{Fe^{*3+}_{(aq)} + Fe^{2+}}_{A}$$



Chemin optique et chemin thermique

Transition type « Franck Condon » à géométrie fixe

pour la voie thermique, on passe par l'intersection = pt où les deux syst. ont la m̂ énergie.

L→ résultat exp : chemin thermique qui a lieu. Le transfert a lieu à géométrie fixe.

Sphères de solvatation plus ou moins adaptées.

$$Fe^{2+}_{(Fe^{2+})} + Fe^{3+}_{(Fe^{3+})} \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} \left[Fe^{2+}_{(Fe^{2,3+})} + Fe^{3+}_{(Fe^{2,3+})} \right]^{\neq}$$ (on reste sur courbe B)

$$\downarrow k_{ET}$$ (on passe de B à A)

$$Fe^{3+}_{(Fe^{3+})} + Fe^{2+}_{(Fe^{2+})} \longleftarrow \left[Fe^{3+}_{(Fe^{2,3+})} + Fe^{2+}_{(Fe^{2,3+})} \right]^{\neq}$$

(découpage artificiel)

Théorie de Marcus.

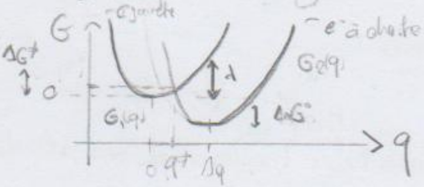
modèle minimal :

on admet qu'il y a un coord. de réaction "q"

$\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out}$ — λ énergie de réorg.

sphère interne, externe

2 sites "identiques" ($\frac{1}{2}kx^2$ avec même k, même courbure)



Dvp lim. de G à prox de l'éq.

$$G_1(q) = \frac{1}{2}kq^2$$

et

$$G_2(q) = \frac{1}{2}k(q-\Delta q)^2 + \Delta_r G°$$

: quelle est la valeur de $q^{\neq}$ pour lequel $G_1(q^{\neq}) = G_2(q^{\neq})$

(transfert à géom fixe).

$$\frac{1}{2}kq^{\neq 2} = \frac{1}{2}(q^{\neq} - \Delta q)^2 + \Delta_r G°$$

$$\frac{1}{2}kq^{\neq 2} = \frac{1}{2}(q^{\neq 2} - 2\Delta q q^{\neq} + \Delta q^2) + \Delta_r G°$$

$$q^{\neq} = \frac{\Delta_r G° + \frac{1}{2}k\Delta q^2}{k\Delta q}$$

avec $\lambda = G_1(q = \Delta q) = \frac{1}{2}k\Delta q^2$

$$G_1(q^{\neq}) = \Delta G^{\neq} = \frac{1}{4}\lambda\left(1 + \frac{\Delta_r G°}{\lambda}\right)^2.$$

↳ contient toutes les infos sur la cinétiq de l'ET.

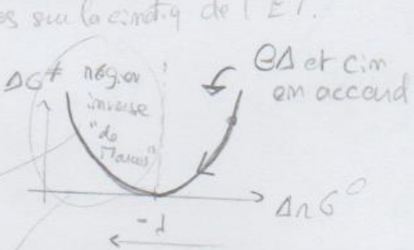
Influence de $\Delta_r G°$ sur $\Delta G^{\neq}$

$\Delta G^{\neq}$ en fonction de $\Delta_r G°$

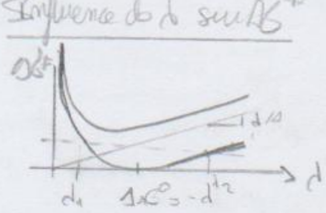
$\Delta G^{\neq} \geq 0$

Dans la région de Marcus :

Plus c'est favorable, ⊕ c'est lent



Influence de λ sur $\Delta G^{\neq}$



$\Delta_r G° \ll \lambda$, $\Delta G^{\neq} \sim \lambda/4$

$\Delta_r G° \gg \lambda$, $\Delta G^{\neq} \sim \frac{1}{4}\frac{\Delta_r G°^2}{\lambda}$

difficile de trouver des points dans la région inverse.

Régime inverse : lin entre k et $\Delta_r G^\circ$

$$k_{ET} = A_{ET} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\neq}}{RT}\right)$$

⇝ Arrhenius $A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ (phénoménologq)

Th. de l'État de Transit° $\frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right)$ (mais pas réact° X donc pas valable)

$A_{ET} = K Z$ — facteur de fréquence (nbre de fois où syst va à la barrière)

K : proba de transfert en $K_0 \exp(-\Delta U R)$ (largeur de la barrière)

Z : Retal de transf

∼ effet tunnel

Maintenant avec $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}\Delta E^\circ$ diff de pot. standard

$k_{ET} = f(\Delta E^\circ)$ Largeur à mi-hauteur $\propto \sqrt{d}$.

Problème de la limite diffusionnelle.

On ne mesure pas directement k_{ET}.

$$1 + 2 \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} [1+2]^{\neq} \xrightarrow{k_{ET}} [1^+ + 2^-]^{\neq} \longrightarrow 1^+ + 2^-$$

2 Hypothèses : . Transfert e⁻ iq est l'ECD
. on peut appliquer l'AEQS à $[1+2]^{\neq}$

$$v = k_{ET}[1+2]^{\neq}$$

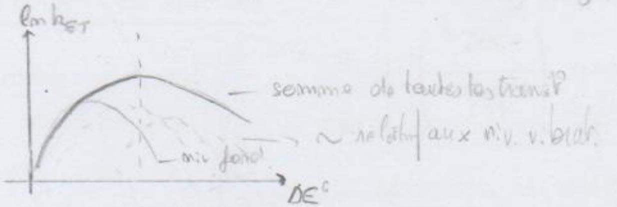
$$k_a[1][2] - (k_{-a} + k_{ET})[1+2]^{\neq} = 0$$

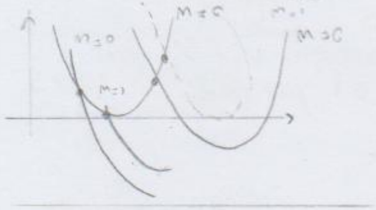
$$\Longrightarrow v = \underbrace{\frac{k_{ET} k_a}{k_{-a} + k_{ET}}}_{k_{app}} [1][2]$$

Preuve exp : 1984 (balayage en ΔE° avec ≠ accepteurs sur un transfert intra-moléculaire).

1992 pour observation bimoléculaire

Mesures exp ⇝ asymétrie de la courbe entre région normale et région de Marcus.





$\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out}$

lié aux vibrations affectées par le transfert e^-.

$$\lambda_{in} = \sum_i \left(\frac{1}{2} \sum k n_i^2\right)$$

$\varepsilon_{\infty} \sim n$ indice opt. du solvant

$$\lambda_{out} = \underbrace{\Delta e^2}_{\text{charge}} \left(\frac{1}{2R_D} + \frac{1}{2R_A} - \frac{1}{R} \right) \underbrace{\left(\frac{1}{D_\infty} - \frac{1}{D} \right)}_{\text{solvant}}$$

$\varepsilon_0 \varepsilon_r$

R_D : rayon du gpe donneur ; R_A : " accepteur ; R : distance lors du transfert

lié aux deux centres

faire varier pour faire varier λ_{out}.

Pour deux sites différents

$$k_{12} = \sqrt{\underbrace{k_{11} k_{22} K_{12}}_{\text{mesurables}} \underbrace{f}_{\sim 1}}$$

<u>Importance du couplage électronique.</u> "vision classique" : é localisé

Si on a une molécule → couplage important → OM délocalisées.

Taube : Cl : k_{ET} dans deux cas, avec et sans Cl.

↳ mise en évidence mécanisme de transfert par sphère interne.

Pour la sphère interne, on observe des transferts e^- par spectroscopie : <u>bande d'intervalence.</u>

⇝ $M^{2+}-X-M^{3+}$ ou $M^{3+}-X-M^{2+}$ localisé.

$M^{2,5+}-X\,M^{2,5+}$ partiellement déloc.

$M^{2,5+}-X-M^{2,5+}$ totalement déloc.

pontant

$M-X-M$ chimie

couplage ≠

$(M \longrightarrow M)$ transfert par sphère externe

↳ biologie

(voir TD).