

Marcus Theory

Química de Coordenação II

Matheus N.

23 de junho de 2020

Introdução

Geralmente, nas reações químicas, partimos do pressuposto que a termodinâmica da reação não influencia na cinética e vice-versa. Ao realizar gráficos de reações químicas, devido ao número de diferentes distâncias interatômicas e ângulos de colisões, gráficos multidimensionais devem ser plotados, o que torna o problema muito complexo, gerando diferentes estados de transição, não é possível discernir a relação entre as energias de ativação padrão e do estado de transição. Uma classe de reações que é uma exceção importante à regra são as Reações Redox de Esfera Externa, entre aceptores e doadores solvatados que trocam elétrons.

Teoria de Marcus

Esse tipo de reação ocorre da seguinte maneira: Primeiramente, forma-se o complexo de associação doador-aceptor, então, ocorre a transferência de elétrons entre as espécies e, por fim, separa-se o complexo. De acordo com a Equação de Eyring:

$$k = A_{ET}e^{-\Delta G/RT}$$

A constante k tende a A_{ET} conforme ΔG do estado de transição tende a zero. O mecanismo reacional de esfera interna, indica que há relação termodinâmica/cinética em que o elétron se transfere rapidamente (devido ao seu peso) que as distâncias entre os núcleos permanecem constantes. Da equação de Marcus, é introduzido o parâmetro λ :

$$\Delta G^{ET} = w + nF(\lambda - \Delta E)^2 (4\lambda)^{-1}$$

Onde w é o trabalho eletrostático realizado. O parâmetro λ indica a energia de reorganização de ΔG , ou seja, a energia necessária para modificar a estrutura dos reagentes que estão solvatados e fiquem de acordo com a dos produtos solvatados, antes que ocorra a transferência eletrônica. E para os parâmetros λ referentes à esfera externa, a termodinâmica realmente influencia na cinética. Na figura 2, a linha contínua indica que se $\Delta E < \lambda$, a ΔG^{ET} se torna maior, ocorrendo o mesmo se $\Delta E > \lambda$, no lado direito da parábola, conhecido como região invertida.

Referências

- [1] Todd P. Silverstein. **Marcus Theory: Thermodynamics CAN Control the Kinetics of Electron Transfer Reactions**. Willamette University. 2012.

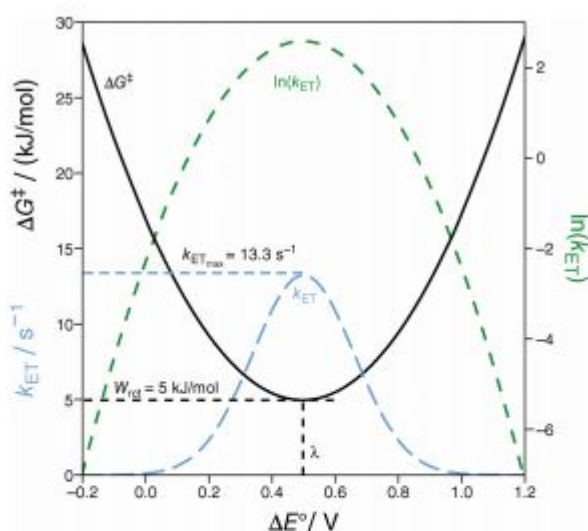


Figure 2. Marcus Theory predictions for the variation with cell potential (ΔE°) of activation free energy (ΔG^\ddagger , solid curve, left scale, from eq 3); k_{ET} , long dashed curve, left scale, from eq 1 and 3; and $\ln(k_{\text{ET}})$, short dashed curve, right scale. Parameter values used are: $\lambda = 0.5$ eV, $w_{\text{et}} = 5$ kJ/mol, $T = 25^\circ\text{C}$, and $A_{\text{ET}} = 100 \text{ s}^{-1}$. At $\Delta E^\circ = 0.5$ eV $= \lambda$, $\Delta G^\ddagger_{\text{min}} = w_{\text{et}}$ and $k_{\text{ET}}(\text{max}) = 13.3 = A_{\text{ET}} e^{-w(\text{et})/RT}$.

Figura 1: Retirado de [1]