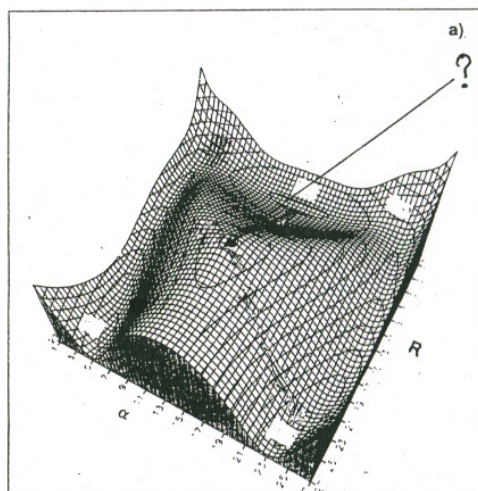


Master de Chimie - Spécialité "Chimie Moléculaire et Supramoléculaire"
UE "Aspects théoriques de la réactivité"
Examen de la session de Mars 2008
Durée 2h00 sans documents

*L'examen comporte cinq pages de texte et ^{trois} quatre annexes.
Les annexes (en y indiquant le N° d'anonymat) sont à rendre avec la copie
Ne seront considérées comme correctes que les réponses justifiées*

I) La figure ci-dessous montre une surface de potentiel $V(\alpha, R)$ obtenue par un calcul. Cette surface est fonction des deux variables indépendantes, α et R . Comment le point stationnaire indiqué par une flèche est-il caractérisé mathématiquement?



II) On veut étudier l'attaque électrophile sur le phénol.

1) Les orbitales π du phénol peuvent être obtenues par un diagramme d'interaction orbitaire entre des orbitales π d'un fragment C_6H_5 avec l'orbitale π de OH. Ces orbitales sont représentées à droite et à gauche de l'Annexe 1.

Construire le diagramme d'interaction orbitaire sur l'Annexe 1. On fera l'hypothèse simplificatrice que l'orbitale occupée π_1 de C_6H_5 est trop basse en énergie pour interagir avec π_{OH} .

2) Dessiner la plus haute orbitale occupée (HO) et la plus basse orbitale vacante (BV) de C_6H_5OH , en indiquant, s'il y a lieu, les mélanges d'orbitales intervenant.

3) On peut modéliser l'attaque électrophile par l'attaque d'un proton H^+ . Sur la base du dessin précédent, indiquer en justifiant votre réponse, quels seront les atomes de carbone subissant préférentiellement une attaque électrophile.

III) On considère l'attaque d'un carbène sur l'éthylène. On fera l'hypothèse que le carbène est dans un état singulet. L'Annexe 2 donne les orbitales frontières du carbène et deux schémas (A et B) d'attaque possible, dont l'un est permis et l'autre interdit par les règles de Woodward-Hoffmann

- 1) Rappeler quelles sont les orbitales frontières de l'éthylène
- 2) Dessiner sur l'Annexe 2, pour les deux attaques A et B, les interactions possibles entre les orbitales du carbène et celles de l'éthylène.
- 3) Quel est le schéma d'attaque permis, quel est le schéma d'attaque interdit?

IV- On considère les deux fonctions

$$f_A(x) = (x - a)^2$$

$$f_B(x) = (x + a)^2$$

1- Tracer ces deux fonctions sur un même schéma.

Quel cas du modèle de Marcus peuvent schématiser ces deux courbes? Quelle quantité physique représentent alors l'abscisse et l'ordonnée? Que représentent alors les deux courbes.

2- On introduit un couplage V positif entre ces deux courbes ce qui revient à diagonaliser la matrice suivante

$$\begin{bmatrix} f_A(x) & V \\ V & f_B(x) \end{bmatrix}$$

On trouve les deux fonctions

$$f_-(x) = x^2 + a^2 - \sqrt{(2xa)^2 + V^2}$$

$$f_+(x) = x^2 + a^2 + \sqrt{(2xa)^2 + V^2}$$

Les courbes de $f_-(x)$ et de $f_+(x)$ sont tracées en Annexe 3 pour $a = 1$ dans les trois cas où $V = 0.1$, $V = 0.5$ et $V = 2$.

Quelle est la nature physique du couplage V ? Qu'implique t-il pour le transfert d'électron?

3- Donner les trois classes de composés à valence mixte selon la classification de Robin et Day. A quelles classes correspondent les trois courbes en annexe?

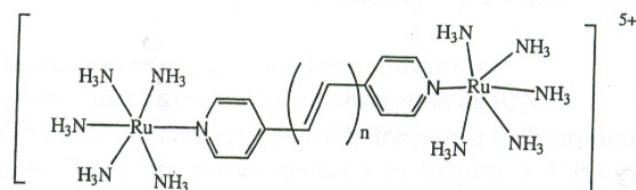
Indiquer sur chaque graphe à quelle courbe correspondent $f_-(x)$ et $f_+(x)$. Quel est l'écart entre les deux courbes à $x = 0$.

Sur chacune des courbes, positionner l'énergie thermique E_{th} nécessaire au transfert d'électron.

Sur chacune des courbes, positionner l'énergie d'absorption optique, E_{op} .

Que valent E_{th} et E_{op} pour $V = 0$ et $V = 2$? (on prendra $a = 1$).

V. On considère la série de complexes du ruthénium:



- 1- Quelle est la symétrie locale des centres métalliques? Dans quel état d'oxydation sont-ils? Quelles sont les orbitales impliquées dans le transfert d'électron? A quelle classe de la classification de Robin et Day appartiennent-ils? Justifier.
- 2- Le couplage électronique V_{AB} entre les deux sites métalliques peut être évalué par la relation

$$V_{AB} = \frac{2.05 \cdot 10^{-2} \sqrt{\bar{\nu} \Delta \bar{\nu}_{1/2} \epsilon_{max}}}{R_{MM}}$$

où V_{AB} est obtenu en cm^{-1} , ϵ_{max} est le coefficient d'extinction maximal de la transition d'intervallence, $\bar{\nu}$ son énergie en cm^{-1} , $\Delta \bar{\nu}_{1/2}$ sa largeur à mi-hauteur en cm^{-1} et R_{MM} la distance métal-métal en Å. La bande d'intervallence est la transition optique qui permet le transfert d'électron.

n	R_{MM}	$\bar{\nu}$ cm^{-1}	$\Delta \bar{\nu}_{1/2}$ cm^{-1}	ϵ_{max} $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
0	11.1	9700	5200	920
1	13.4	10400	5300	760
2	15.8	10200	5340	740
3	18.1	10900	6000	640
4	20.6	11000	5700	630

Calculer V_{AB} et $\ln V_{AB}$ pour les différentes valeurs de n . Tracer $\ln V_{AB}$ en fonction de R_{AB} . Conclure.

V1 Une expérience de femtochimie en temps réel décrivant la réaction unimoléculaire suivante



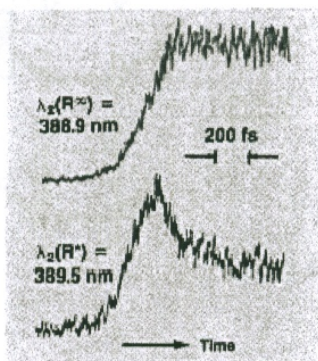
a été réalisée avec les fréquences d'impulsion laser ci-dessous :

Impulsion pompe $\lambda_1 = 307 \text{ nm}$ correspondant à l'absorption de ICN

Impulsion sonde $\lambda_2^\infty = 388.9 \text{ nm}$ correspondant à la fréquence d'absorption du fragment CN

Impulsion sonde $\lambda_2^* = 389.5 \text{ nm}$ correspondant à la fréquence d'absorption d'une espèce transitoire.

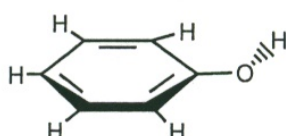
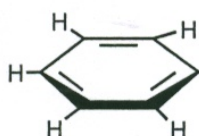
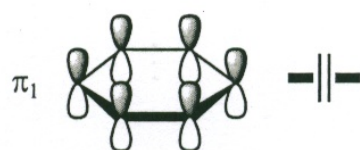
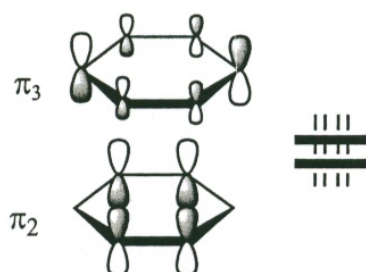
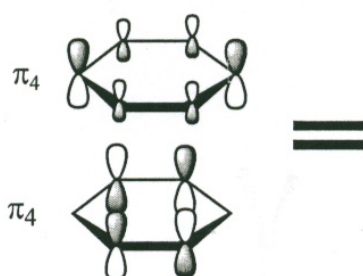
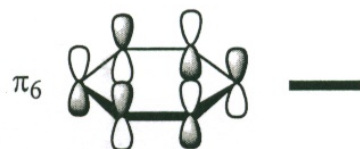
La figure ci-dessous représente les signaux d'absorption sonde obtenus pour les deux longueurs d'onde λ_2^∞ et λ_2^*



i) Représenter les courbes d'énergie potentielle unidimensionnelles correspondant à l'état électronique fondamental S_0 et aux états excités S_1 et S_2 décrivant l'expérience ;

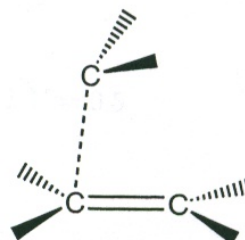
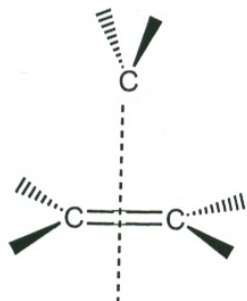
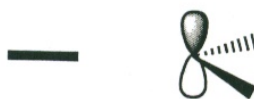
ii) Placer les longueurs d'onde pompe λ_1 et sonde λ_2^∞ et λ_2^* sur ce schéma ;

iii) Lorsque la longueur d'onde de la sonde de l'espèce transitoire se déplace vers le rouge ($\lambda_2^* = 389.7 \text{ nm}, 389.8 \text{ nm}, 390.4 \text{ nm}, 391.4 \text{ nm}$) comment évolue le maximum du signal d'absorption sonde de l'espèce transitoire dans l'espace temps ?

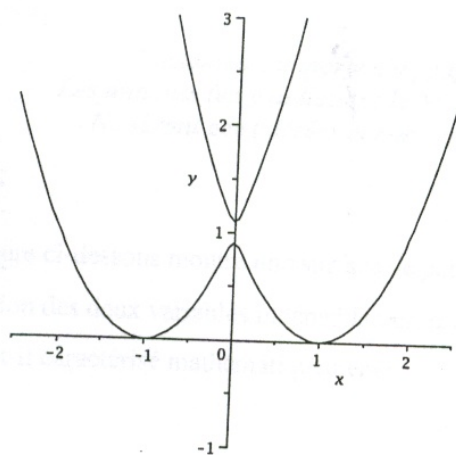


N° Anonymat

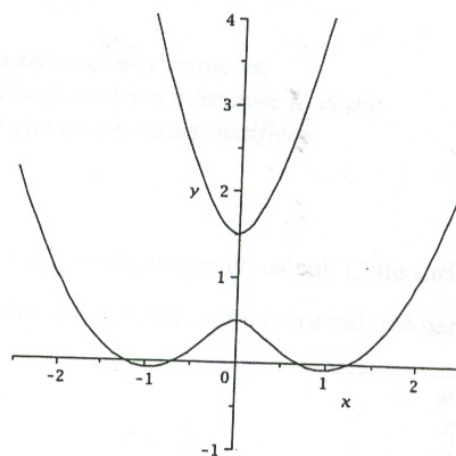
Annexe 2



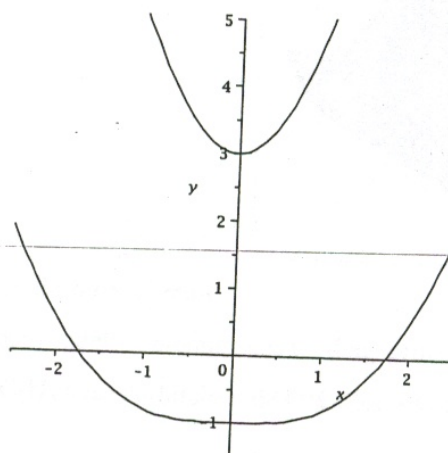
Annexe 3



$$a = 1 \quad V = 0.1$$



$$a = 1 \quad V = 0.5$$



$$a = 1 \quad V = 2.$$