

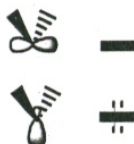
Master de Chimie - Spécialité "Chimie Moléculaire et Supramoléculaire"
UE "Aspects théoriques de la réactivité"
Examen de la session de Mars 2009
Durée 2h00 sans documents

*L'examen comporte quatre pages de texte et trois 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*

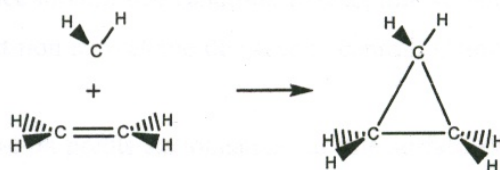
1)

1.1) (3 points) Construire, sur l'Annexe 1 le diagramme d'interaction orbitaire pour une addition suprafaciale de l'anion allyle $C_3H_5^-$ sur l'éthylène C_2H_4 . Cette réaction est permise dans l'état fondamental. Pourquoi?

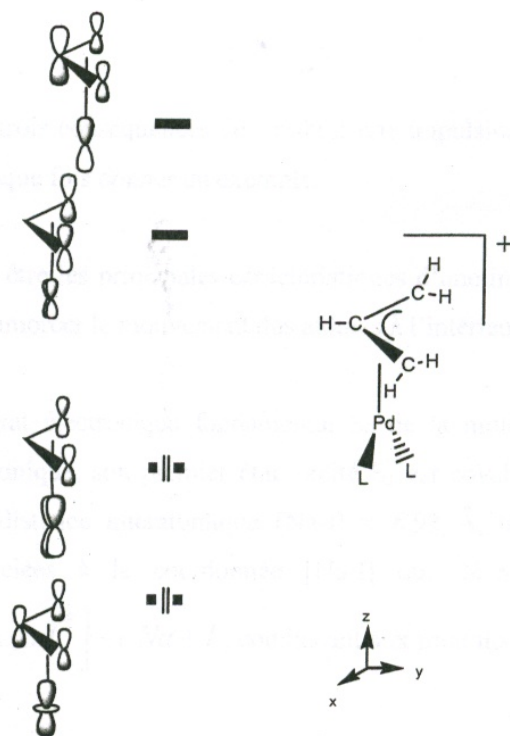
1.2) (2 points) Le dessin ci-dessous montre les orbitales frontières du carbène dans son état singulet.



L'addition concertée suprafaciale de ce carbène sur un alcène est-elle permise ou interdite?



2) On considère maintenant le complexe $[PdL_2(C_3H_5)]^+$ où L est un ligand phosphine ou un ligand amine. De tels complexes peuvent subir l'addition d'un nucléophile sur le ligand allyle. Le schéma orbitalaire ci-dessous donne les deux plus hautes orbitales occupées et les deux plus basses orbitales vides de ce complexe.



2.1) (1 point) L'expérience montre que l'addition nucléophile se fait souvent sur un des deux atomes de carbone terminaux, et non sur l'atome de carbone central. Comment peut-on expliquer ce résultat.

2.2) (1 point) Qu'appelle-t-on points stationnaires sur une surface de potentiel? Comment les caractérise-t-on?

2.3) (3 points) On a calculé (par une méthode de la fonctionnelle de la densité) une surface d'énergie potentielle pour l'attaque du nucléophile modèle $\text{Nu} = \text{NH}_3$ sur le complexe $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5)]^+$. Cette surface est fonction de deux coordonnées, la distance $\text{Nu} \dots \text{C}_{\text{attaqué}}$ et l'angle dièdre $\text{Nu}-\text{C}-\text{C}-\text{Pd}$. Elle est représentée sur l'annexe 2 ainsi que l'état de transition.

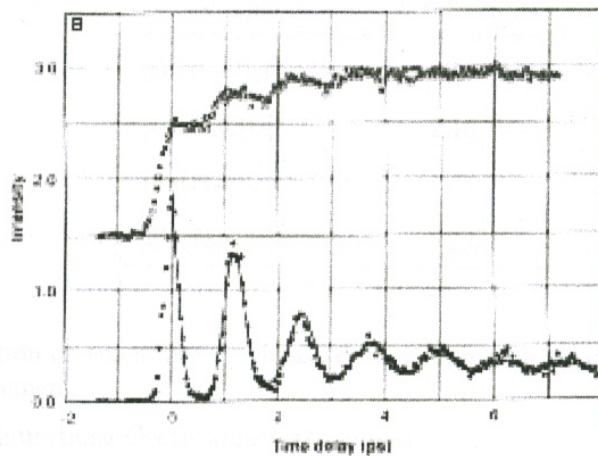
2.3.1) Localiser cet état de transition sur la surface de potentiel.

2.3.2) Des deux coordonnées, laquelle serait le meilleur choix comme coordonnée de réaction au niveau de l'état de transition ?

2.3.3) Comment se caractérisent, pour l'état de transition, les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux deux coordonnées? Qu'en résulte-t-il pour la fréquence de vibration le long de la coordonnée de réaction?

3) Femtochimie (5 points)

- 3.1) Citer au moins trois conséquences de l'effet d'une impulsion laser femtoseconde sur une molécule. A chaque fois donner un exemple.
- 3.2) Quelles doivent être les principales caractéristiques d'une impulsion laser en durée et en fréquence pour amorcer le mouvement des atomes à l'intérieur d'une molécule ?
- 3.3) Sachant que l'état électronique fondamental S_0 de la molécule NaI dans sa structure d'équilibre est ionique, son premier état excité S_1 est covalent et que ces deux états se croisent à une distance interatomique $[Na-I] = 6.93 \text{ \AA}$, tracer les surfaces d'énergie potentielle associées à la coordonnée $[Na-I]$ qui décrivent la réaction suivante $[NaI]^* \rightarrow [Na \cdots I^*] \rightarrow Na + I$, conduisant aux produits covalents $Na + I$ et ioniques $Na^+ + I^-$.
- 3.4) Décrivez le parcours d'un paquet d'onde initial transporté verticalement de l'état fondamental S_0 vers la surface d'énergie potentielle de l'état excité S_1 par une impulsion pompe $\lambda_1 = 310 \text{ nm}$ et qui conduit aux signaux pompe/sonde représentés ci-dessous.



Indications : Le signal inférieur est obtenu par une fréquence de sonde λ_2 en résonance avec l'espèce transitoire. Le signal supérieur est obtenu par une fréquence sonde $\lambda_2 = 589 \text{ nm}$ en résonance avec l'atome libre Na.

4. Complexes à valence mixte (3 points)

On considère le composé $[(\text{NH}_3)_5 \text{Ru NCCN Ru} (\text{NH}_3)_5]^{5+}$.

4.1 Dans quel(s) état(s) d'oxydation se trouvent les atomes de ruthénium ? (NCCN est un ligand neutre).

4.2 Dans quelle classe de la classification de Robin et Day ce composé se trouve-t-il ? Justifier. Comment peut-on le prouver expérimentalement ?

4.3 Sur le schéma de l'Annexe 3, on a représenté les courbes servant à analyser le transfert d'électron dans ce composé en négligeant dans un premier temps le couplage électronique (courbes diabatiques). Que représente Q ? Que représente $E_P(Q)$? Que représente $E_R(Q)$? Indiquer directement sur ce graphe l'énergie d'activation ΔG^\ddagger et l'énergie de réorganisation λ .

4.4 On considère maintenant le couplage électronique H_{PR} qui couple les deux états P et R . A quel mécanisme est-il dû ?

Dessiner sur le graphe de l'Annexe 3 la courbe $E_{PR}(Q)$ représentant l'énergie de l'état fondamental avec le couplage électronique (courbes adiabatiques). Indiquer l'énergie de la bande d'intervallence E_{op} . Que vaut-elle ?

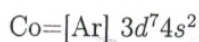
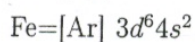
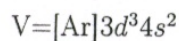
5. Réaction d'auto-échange (2 points)

On donne les constantes de vitesse de réaction d'auto-échange des composés suivants

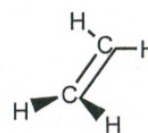
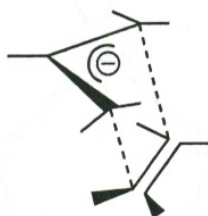
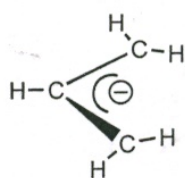
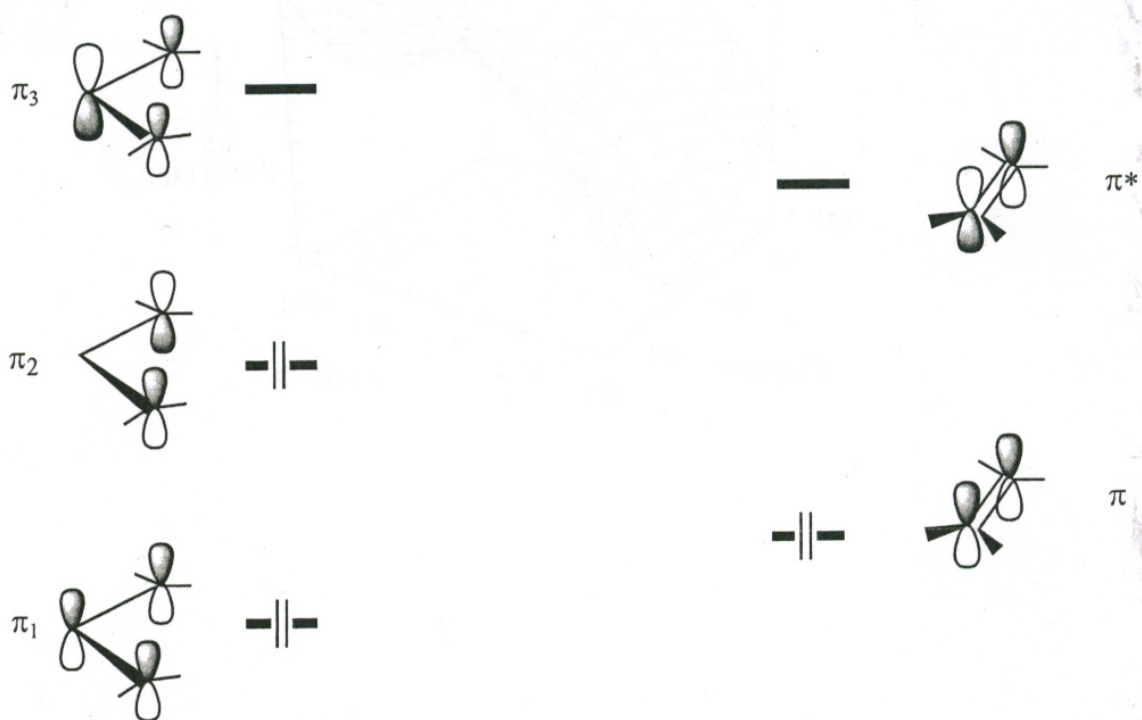
couple	$k \text{ (M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}$	10^{-2}
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}$	2.10^{-5}
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}$	3.3
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}$	2.5

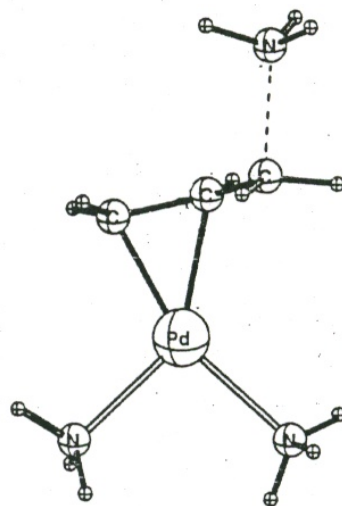
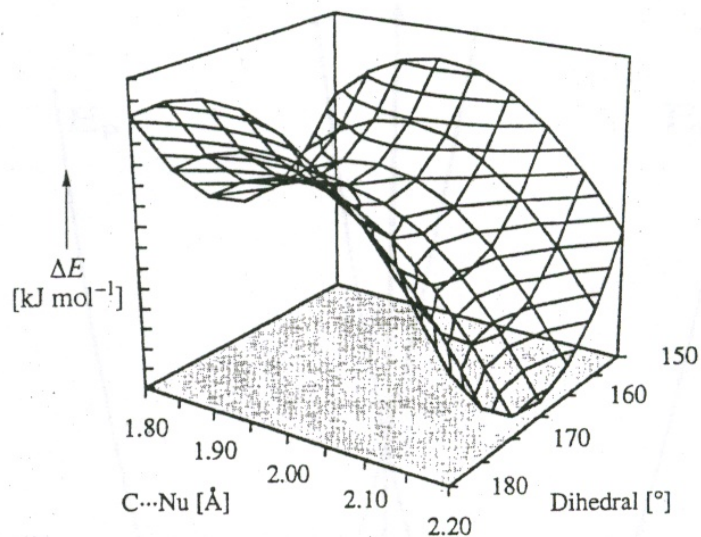
Justifier la variation de constante de vitesse d'un complexe à l'autre en détaillant chaque étape du raisonnement.

Données : configurations électroniques atomiques :



Annexe 1





Annexe 3

No de candidat:

