

# Corrigé de l'épreuve A de l'année 2005, agrégation de sciences physiques option chimie.

Ce corrigé est proposé par Martin Vérot. Je tiens à remercier Raymond Grüber pour son aide précieuse (surtout pour la spectroscopie de photoélectrons). Si vous voyez une erreur, envoyez un mail à [agregationchimie#free.fr](mailto:agregationchimie#free.fr) avec un @ à la place du #. J'essaierai de les corriger le plus vite possible.

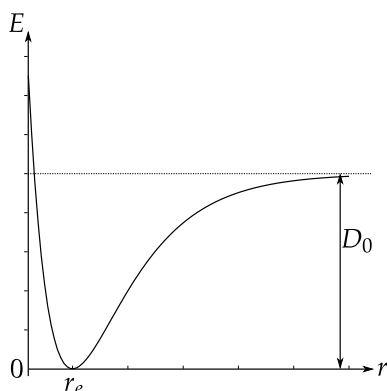
Cette correction est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'utilisation commerciale - Pas de modification 3.0 non transposé.

## Spectroscopie et Force des liaisons

### La vibration et la rotation dans les molécules diatomiques

#### I. Approximation harmonique

##### I.1.



- I.2.  $r_e$  correspond à la distance d'équilibre internucléaire.
- I.3.  $D_e$  est l'énergie de dissociation de la liaison car c'est l'énergie nécessaire pour rompre la liaison de manière homolitique.
- I.4. On suppose  $a(r - r_e) \ll 1$  et on fait un développement limité à l'ordre 1 en  $(r - r_e)$  :

$$V(r) \approx D_e (1 - 1 + a(r - r_e))^2 = D_e a^2 (r - r_e)^2$$

$V(r)$  est assimilable au potentiel harmonique  $1/2kx^2$  avec  $k = 2D_e a^2$ .

- I.5. On a alors :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + D_e a^2 (\hat{r} - r_e)^2 \right) \Psi = E \Psi$$

avec  $\Delta$  l'opérateur Laplacien.

I.6. Par analogie avec l'oscillateur harmonique pour lequel :  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$  :

$$\omega = a \sqrt{\frac{2D_e}{\mu}}$$

$v$  est un entier :  $v \in \mathbb{N}$ .

Remarque : On pouvait s'aider de la relation (4) donnée dans l'énoncé.

I.7. Règles de transition en IR :

- La transition s'accompagne d'un changement de moment dipolaire.
- $\Delta v = \pm 1$

I.8. Dans  $\text{H}_2$ , il n'y pas de moment dipolaire, il ne peut donc pas y avoir de transition observable en spectroscopie infra-rouge.

I.9. En spectroscopie Raman, on étudie une variation de la polarisabilité de la molécule. La molécule étant polarisable, on peut tout de même étudier des transitions pour des molécules diatomiques homonucléaires.

I.10. On peut observer une unique transition pour  $\bar{\nu}$ .

I.11.  $\rho = \exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{hc\bar{\nu}}{k_B T}\right)$

A.N. :

$$1000 \text{ cm}^{-1} \quad \rho = \exp\left(-\frac{1,9865 \cdot 10^{-23} \times 1000}{1,38 \cdot 10^{-23} \times 298}\right) = 0,8\%$$

$$2000 \text{ cm}^{-1} \quad \rho = \exp\left(-\frac{1,9865 \cdot 10^{-23} \times 2000}{1,38 \cdot 10^{-23} \times 298}\right) = 6,4 \cdot 10^{-3}\%$$

$$3000 \text{ cm}^{-1} \quad \rho = \exp\left(-\frac{1,9865 \cdot 10^{-23} \times 3000}{1,38 \cdot 10^{-23} \times 298}\right) = 5,1 \cdot 10^{-5}\%$$

Les niveaux vibrationnels excités sont très peu peuplés avec la température. On peut raisonnablement supposer qu'à 298 K, seul le niveau vibrationnel fondamental est peuplé.

I.12. On peut supposer que la constante de force de liaison est égale pour les deux isotopomères : la constante de force ne dépend que de la nature chimique du noyau.

Le rapport des valeurs de fréquence de vibration seront donc liés au rapport des masses réduites :

$$\frac{\bar{\nu}_H}{\bar{\nu}_D} = \sqrt{\frac{\mu_D}{\mu_H}} = \sqrt{\frac{\frac{35 \times 2}{35 + 2}}{\frac{35 \times 1}{35 + 1}}} = 1,4$$

## II. Influence de la rotation

II.1. Pour un rotateur rigide, on considère que la longueur de liaison est fixée. Cette hypothèse est valable si on est dans des états vibrationnels où le pit

de potentiel est suffisamment piqué pour que la distance internucléaire varie peu.

$$\text{II.2. } B = \frac{h^2}{8\pi^2 I hc} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2}$$

II.3.  $\Delta J = \pm 1$ ,  $\Delta J = 0$  n'est possible que si l'état électronique fondamental n'est pas de symétrie  $^1\Sigma_{(g)}$ .

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(J+1) - E(J) = hc [F(J+1) - F(J)] \\ &= hcB [(J+2)(J+1) - (J+1)J] \\ &= 2hcB(J+1) \end{aligned}$$

II.4. Les branches  $P$  sont associées à  $\Delta J = -1$  et les branches  $R$  sont associées à  $\Delta J = +1$ .

II.5. Une molécule diatomique n'a pas de branche  $Q$  si elle n'a pas de moment angulaire total dans son état fondamental. On peut observer une branche  $Q$  pour NO (état fondamental  $^2\Pi$ ).

II.6.  $-J < m_J < J$ , la dégénérescence associée est donc  $2J + 1$ .

II.7.

$$P_J = \frac{1}{\mathcal{N}} \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right) \times (2J+1) = \frac{1}{\mathcal{N}} \exp\left(-\frac{hcBJ(J+1)}{k_B T}\right) \times (2J+1)$$

II.8.

$$\frac{\partial P_J}{\partial J} = \frac{1}{\mathcal{N}} \exp\left(-\frac{hcBJ(J+1)}{k_B T}\right) \times \left(2 - (2J+1)^2 \frac{hcB}{k_B T}\right)$$

On cherche  $J$  tel que  $\frac{\partial P_J}{\partial J} = 0 \Leftrightarrow \left(2 - (2J+1)^2 \frac{hcB}{k_B T}\right) = 0$  :

$$J_{\max} = E\left(\frac{1}{2} \left(\sqrt{2 \frac{k_B T}{hcB}} - 1\right)\right)$$

où  $E(x)$  est la fonction partie entière.

II.9. On en déduit que  $P_J$  augmente jusqu'à  $J_{\max}$  assez rapidement puis on a une longue queue de décroissance qui a une allure exponentielle.

II.10. Un jet supersonique est un jet pour lequel on a une vitesse locale qui peut dépasser la vitesse du son. En général, le principe est de faire passer un gaz à haute pression à travers un orifice de petite dimension. La température du jet est fortement réduite ce qui permet de geler certains degrés de liberté vibrationnels et rotationnels. On peut ainsi améliorer la résolution en travaillant sur une population de molécules dans un état mieux contrôlé.

**ATTENTION**

II.11.

**II.11.a.** On trace  $\Delta E$  en fonction de  $J + 1$  pour la branche R en supposant que la première transition correspond à  $J = 0$ . La pente nous donne alors  $2B = 20,50 \text{ cm}^{-1}$  avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,99999$ . On en déduit :  $B = \frac{h}{8\pi^2 I_C} = 10,25 \text{ cm}^{-1}$ .

$$I = \frac{h}{8\pi^2 B_C} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{8\pi^2 \times 10,25 \cdot 10^2 \times 3 \cdot 10^8} = 2,73 \cdot 10^{-47} \text{ kg.m}^2$$

**II.11.b.**  $r_e = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{2,73 \cdot 10^{-47}}{\frac{35 \cdot 10^{-3}}{36} \times \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23}}}} = 130 \text{ pm}$

**II.11.c.** Le dédoublement des raies provient des molécules de  $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$  : le chlore est présent dans la nature comme un mélange des isotopes  $^{35}\text{Cl}$  et  $^{37}\text{Cl}$ .

**II.11.d.** Pour les valeurs élevées de  $J$ , on peut s'attendre à de la distorsion centrifuge (la distance à l'équilibre augmente), ce qui diminue la valeur apparente de  $B$ . On peut aussi avancer l'anharmonicité du potentiel.

**II.11.e.** Oui car la valeur de la distance d'équilibre dépend de  $v$  donc le moment d'inertie également.

### III. Approximation anharmonique

**III.1.** On peut voir directement sur l'expression de  $G(v)$  que  $x_e$  est sans dimension.

**III.2.**

$$\begin{aligned} \Delta G(v) &= \left(v + \frac{3}{2}\right) \bar{\nu} - x_e \bar{\nu} \left(v + \frac{3}{2}\right)^2 - \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu} + x_e \bar{\nu} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \\ &= \bar{\nu} - 2x_e \bar{\nu} (v + 1) \end{aligned}$$

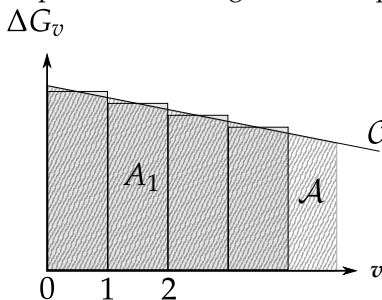
**III.3.** Plus  $v$  augmente, plus la transition apparaît à de faibles longueurs d'onde. Au lieu d'avoir une unique raie dans le modèle harmonique, on va avoir une succession de raies séparées de  $2x_e \bar{\nu}$ .

**III.4.**

$$D_0 = \sum_v \Delta G(v)$$

**III.5.**

**III.5.a.** L'aire hachurée correspond à  $\mathcal{A}$ , l'aire grisée correspond aux  $A_i$  :



III.5.b.

$$A_v = \Delta G(v)$$

III.5.c.

$$D_0 = \sum_v A_v$$

III.5.d. Pour le tracé, voir ci-dessus.

$$\mathcal{A} = \sum_v A_v$$

Graphiquement, on peut voir que les deux aires sont égales étant donné le choix astucieux de reporter  $\Delta G_v$  en fonction de  $v + 1/2$  et non simplement  $v$ .

III.5.e. On trace la valeur de  $\Delta G(v)$  en fonction de  $v + 1/2$  puis on extrapole la courbe  $\mathcal{C}$  jusqu'à ce qu'elle intersecte la droite des abscisses, son intégration donne la valeur de  $D_0$ .

III.5.f. En faisant la méthode proposée, on trouve que la courbe  $\mathcal{C}$  a pour équation (en  $\text{cm}^{-1}$ ) :

$$2238 - 116,0 \times v$$

avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9997$ .

L'aire  $\mathcal{A}$  vaut :

$$\frac{2237,7 \times 19,28}{2} = 21574 \text{ cm}^{-1} = 258,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

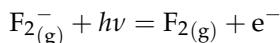
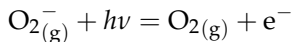
III.6. Il va maintenant y avoir un terme quadratique en  $v$  qui va apparaître dans  $\Delta G_v$ .

III.7. On voit que la valeur trouvée pour  $D_0$  est sous-estimée car le terme correctif va être strictement positif ( $y_e > 0$ ) ce qui devrait augmenter l'aire  $\mathcal{A}$ .

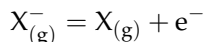
## Détermination d'énergies de liaison

### IV. Spectroscopie de photoélectron

IV.1.



L'affinité électronique est l'énergie nécessaire pour effectuer le processus suivant :



avec  $X$  un ion ou une molécule. (il existe les deux définitions possibles)

IV.2.  $\Delta_r U_{(10)}^\circ(0 \text{ K}) = AE(\text{R})$

Remarque : En phase gaz, la fonction d'état associée est  $U$ .

IV.3. L'électron supplémentaire va peupler une orbitale antiliante ce qui va allonger la liaison. Cette augmentation est encore plus importante pour  $X = F$  car on va peupler une orbitale  $\sigma^*$  alors que pour  $X = O$  on peuple une orbitale  $\pi^*$ .

IV.4. **ATTENTION**

Le pic noté 0-0 correspond à l'énergie cinétique maximale que peut avoir l'électron éjecté ( $\nu = 0, \nu' = 0$ ).

IV.5. C'est l'énergie nécessaire pour passer de l'état fondamental de  $O_2$  vers l'état transitoire moins l'énergie qu'il a fallu fournir pour passer de  $O_2^-$  à  $O_2 + e^-$  :

$$AE = h\nu - E_{k,0}$$

IV.6. Pour  $F_2$  on est beaucoup moins précis car  $E_{k,0}$  est dans la queue du spectre de photoélectrons, là où le rapport signal sur bruit est faible alors que pour  $O_2$ ,  $E_{k,0}$  est dans une zone où le rapport signal sur bruit est beaucoup plus élevé.

IV.7.

IV.7.a. On a :

$$E_{k,0} = 0,68 \text{ eV} = 1,09 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

et

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 6,62 \cdot 10^{-34} \frac{3 \cdot 10^8}{351,1 \cdot 10^{-9}} = 5,66 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

On en déduit :

$$AE = h\nu - E_{k,0} = 4,57 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 275 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**ATTENTION**

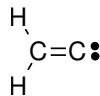
IV.7.b. Les différents pics correspondent à des transitions vibrationnelles.

IV.7.c.  $1 \text{ eV} = 8066 \text{ cm}^{-1}$ ,  $5 \text{ meV}$  correspondent à  $40 \text{ cm}^{-1}$ , on ne peut donc pas résoudre la structure rotationnelle car la résolution est trop faible.

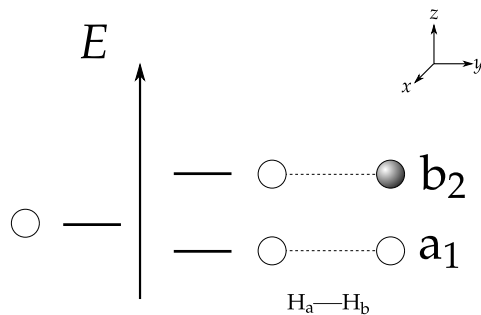
## V. Vibrations dans les molécules polyatomiques : modes normaux

### Structure électronique du vinylidène

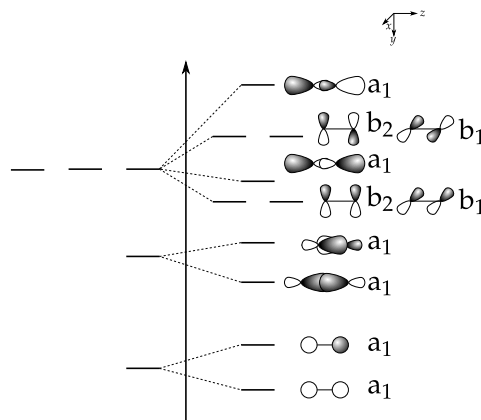
V.1. Chaque carbone apporte quatre électrons de valence et l'hydrogène un seul. Il y a donc 10 électrons de valence pour le vinylidène. Formule de Lewis du vinylidène :



V.2. Diagramme qualitatif des orbitales de  $H_2$  :



V.3. Diagramme qualitatif des orbitales de  $C_2$ , ce diagramme est corrélé :



V.4. On voit que pour  $H_2C=C^-$ , le fondamental a la symétrie  ${}^2B_2$ , ce qui indique que l'électron célibataire est dans une orbitale de symétrie  $b_2$ .

Ensuite l'état  ${}^3B_2$  correspond à arracher un électron dans la HO à partir de l'anion, (ou à une excitation HO-BV pour la molécule neutre) ce qui correspond au fait que cet état soit à environ 1,9 eV plus haut en énergie que l'état  ${}^1A_1$ . Cela correspond à une population  $(HO-1)^2(HO)^1(BV)^1$ , vu que la BV a la symétrie  $b_2$ , et que l'on doit avoir un état de symétrie  $B_2$ , cela indique que la HO est de symétrie  $a_1$ .

Pour finir, l'état  ${}^3A_2$ , correspond à arracher un électron de la HO-1 depuis l'anion (ou à une excitation HO-1/BV pour la molécule neutre), cet état est bien à environ 2,6 eV plus haut que l'état  ${}^1A_1$ . Ce qui correspond à une population  $(HO-1)^1(HO)^2(BV)^1$ . Vu que la BV est de symétrie  $b_2$  et que l'état final est de symétrie  $A_2$ , on en déduit que la HO-1 est de symétrie  $b_1$ .

Pour la HO+1, on peut supposer un état de symétrie  $b_1$  d'après le diagramme.

V.5. Il faut faire interagir les deux fragments considérés aux questions précédentes. Cela permet de voir que la HO correspond à une orbitale de type  $\sigma$  et que la BV est une orbitale de type  $\pi$ .

**ATTENTION**

V.6. On en déduit que le vinylidène est un ligand  $\sigma$  donneur,  $\pi$  accepteur.

## Modes normaux de vibration

V.7. Il y a  $3N - 6$  avec  $N = 4$  soit 6 modes normaux de vibrations car il y a trois degrés de liberté pour chaque atome auxquels on enlève les trois degrés de liberté correspondant à une translation globale de la molécule et les trois degrés de liberté correspondant à une rotation globale de la molécule.

V.8.

$$\begin{aligned}\Gamma_i &= (\Gamma_x + \Gamma_y + \Gamma_z) \otimes \Gamma_{\text{vinylidène}} \ominus (\Gamma_x + \Gamma_y + \Gamma_z) \ominus (R_x + R_y + R_z) \\ &= 4A_1 \oplus A_2 \oplus 3B_1 \oplus 4B_2 \ominus (A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 2B_2) \\ &= 3A_1 \oplus B_1 \oplus 2B_2\end{aligned}$$

où

—  $\Gamma_{\text{vinylidène}} = 4 \quad 2 \quad 2 \quad 4$ , ce qui correspond aux nombres d'atomes invariants par chaque opération de symétrie.

—  $\Gamma_x + \Gamma_y + \Gamma_z = (A_1 \oplus B_1 \oplus B_2) = 3 \quad -1 \quad 1 \quad 1$

—  $R_x + R_y + R_z = (A_2 \oplus B_1 \oplus B_2)$

V.9. A, B, E :  $A_1$  / C, D :  $B_2$  / F :  $B_1$ .

V.10. Les modes sont tous actifs en IR car ils s'accompagnent tous d'une variation du moment dipolaire. Ils sont également tous actifs en Raman car ils sont tous de type  $xz(B_1)$  ou  $yz(B_2)$  ou  $x^2, y^2, z^2(A_1)$ .

V.11.  $\nu_2$  correspond à l'élongation C=C (mode normal A) car c'est la longueur d'onde caractéristique pour cette élongation en infra-rouge.

V.12.  $\nu_1$  correspond à l'élongation C-H (mode normal B). En considérant qu'il s'agit de deux élongations C-H découplées, pour l'espèce deutérée, on augmente la masse réduite du système C-H, d'après la loi de Hooke (valable uniquement pour des diatomiques), si on augmente  $\mu$  on abaisse  $\nu_1$ .

V.13. Principe de Franck-Condon :

La position des noyaux n'évolue pas au cours d'une transition électronique, cependant, les noyaux peuvent se réorganiser après la transition.

V.14. On peut voir que toutes les transitions impliquent uniquement les modes normaux correspondant à  $\nu_1, \nu_2$  ou  $\nu_3$ . De plus la transition  $0_0^0$  correspond au fondamental pour lequel la vibration est également toute symétrique.

### ATTENTION

V.15. La transition correspond au mode de cisaillement E de l'anion avec un quanta 1 vers la molécule neutre avec un quanta de 0.

V.16. La structure de bande étant relativement simple, on peut supposer que la géométrie de l'anion et de la molécule neutre dans son état triplet sont assez peu différentes. S'il y avait plus de différences, il y aurait plus de transition observables et avec des variations de quanta plus importantes.

V.17. L'élargissement peut venir de la structure rotationnelle non résolue avec cette spectroscopie. Il peut également y avoir l'effet Doppler.

V.18. Le mode D correspond à l'isomérisation du vinylidène en acétylène.

V.19. Entre le mode  $O_0^0$  et le mode  $6_0^2$ , il y a 0,04 eV, qui correspond à une estimation de la barrière énergétique à franchir pour activer le mode responsable de l'isomérisation.



## VI. Détermination des énergies de la liaison

### Acidité en phase gaz

VI.1. À l'équilibre, les concentrations de chaque espèce ne varient plus, on a donc :

$$v_f = v_b \Leftrightarrow k_f[\text{R-H}]_{\text{eq}}[\text{A}^-]_{\text{eq}} = k_b[\text{R}^-]_{\text{eq}}[\text{A-H}]_{\text{eq}}$$

on a :

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = \frac{[\text{R}^-]_{\text{eq}}[\text{A-H}]_{\text{eq}}}{[\text{R-H}]_{\text{eq}}[\text{A}^-]_{\text{eq}}}$$

On déduit de ces deux relations :

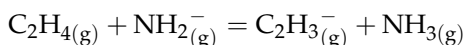
$$\Delta_r G_1^\circ = -RT \ln\left(\frac{k_f}{k_b}\right)$$

VI.2. La valeur du potentiel d'ionisation pour le dihydrogène est égale à :

$$IE(\text{H}) = 13,6 \text{ eV} = 1309,95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

VI.3.

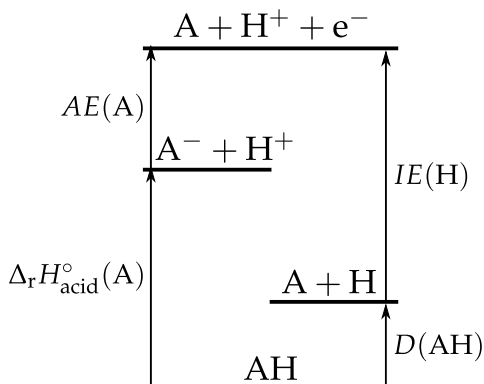
VI.3.a.



VI.3.b. La constante d'équilibre est petite devant 1, on en déduit que l'éthylène est moins acide que l'ammoniac.

Remarque : Ce qui est attendu, un alcène a un  $pK_a$  beaucoup plus élevé ( $\approx 45$ ) que l'amidure en solution ( $\approx 28$ ).

VI.3.c. On utilise le cycle 2 :



Remarque : Toutes les espèces étant toujours en phase gazeuse, on omet les indices (g) dans cette partie.

$H$  est une fonction d'état, donc d'après la loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{acid}}^\circ(\text{NH}_3, 0 \text{ K}) &= IE(\text{H}) + D(\text{NH}_2) - AE(\text{NH}_2) \\ &= 1,30995 \cdot 10^6 + 446,65 \cdot 10^3 - 0,77 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23} \\ &= 1682,44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Remarque : Ici, on devrait raisonner sur  $U$ , mais comme pour la réaction



il n'y a pas de changement du nombre de moles d'espèces en phase gaz, on a donc :

$$\Delta_r H_{\text{acid}}^\circ(\text{NH}_3, 0 \text{ K}) = \Delta_r U_{\text{acid}}^\circ(\text{NH}_3, 0 \text{ K})$$

VI.3.d.  $S$  est une fonction d'état, donc d'après la loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{\text{acid}}^\circ(\text{NH}_3) &= S^\circ(\text{NH}_2^-) + S^\circ(\text{H}^+) - S^\circ(\text{NH}_3) \\ &= 189,21 + 108,95 - 192,77 \\ &= 105,39 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

VI.3.e. La valeur calculée pour l'enthalpie est valable à 0 K. Il faut maintenant la déterminer à 298 K.

$$\begin{aligned} \Delta_r C_{p,\text{acid}}^\circ &= c_p^\circ(\text{NH}_2) + c_p^\circ(\text{H}^+) - c_p^\circ(\text{NH}_3) \\ &= 33,974 + 20,786 - 35,643 \\ &= 19,117 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \Delta_r H_{\text{acid}}^\circ(298 \text{ K}) &= \Delta_r H_{\text{acid}}^\circ(0 \text{ K}) + 298 \Delta_r C_{p,\text{acid}}^\circ \\ \Delta_r G_{\text{acid}}^\circ(\text{NH}_3) &= \underbrace{\Delta_r H_{\text{acid}}^\circ(0 \text{ K})}_{\Delta_r H_{\text{acid}}^\circ(298 \text{ K})} - T \Delta_r C_{p,\text{acid}}^\circ - T \Delta_r S_{\text{acid}}^\circ \\ &= 1682,44 \cdot 10^3 - 298 \times 105,39 + 298 \times 19,117 \\ &= 1656,73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Remarque : Compte-tenu du nombre de chiffres significatifs donnés, le résultat obtenu peut légèrement varier.

VI.3.f.

$$\begin{aligned} \Delta_r G_1^\circ &= -RT \ln \left( \frac{k_f}{k_b} \right) = -298 \times 8,314 \ln \left( \frac{2,7 \cdot 10^{-13}}{5,5 \cdot 10^{-10}} \right) \\ &= 18,88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \Delta_r G_1^\circ &= \Delta_r G_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta_r G_{\text{acid}}^\circ(\text{NH}_3) \end{aligned}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) &= \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_{\text{acid}}^\circ(\text{NH}_3) \\ &= 1656,73 + 18,88 = 1675,61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

VI.4.

VI.4.a. Les constantes d'équilibre sont respectivement :

$$K_{\text{HF}/\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{k_f}{k_b} = 7,69 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{i\text{PrOH}/\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{k_f}{k_b} = 1,63$$

$$K_{i\text{BuOH}/\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{k_f}{k_b} = 0,45$$

Comme les différentes constantes d'équilibre sont des combinaisons linéaires de l'enthalpie libre d'acidité de l'acétylène et des autres espèces, on en déduit que HF est plus acide que <sup>t</sup>BuOH, plus acide que l'acétylène, qui est plus acide que <sup>i</sup>PrOH.

**VI.4.b.** On refait les calculs effectués précédemment :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{\text{acid}}^\circ(\text{HF}) &= IE(\text{H}) + D(\text{F}^-) - AE(\text{F}^-) \\ &= 1,30995 \cdot 10^6 + 566,50 \cdot 10^3 - 3,40 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23} \\ &= 1548,96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{\text{acid}}^\circ(\text{HF}) &= S^\circ(\text{F}^-) + S^\circ(\text{H}^+) - S^\circ(\text{HF}) \\ &= 145,58 + 108,95 - 173,78 \\ &= 80,75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r C_{p,\text{acid}}^\circ &= c_p^\circ(\text{F}^-) + c_p^\circ(\text{H}^+) - c_p^\circ(\text{HF}) \\ &= 22,875 + 20,786 - 29,136 \\ &= 14,525 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{\text{acid}}^\circ(\text{HF}) &= \Delta_r H_{\text{acid}}^\circ - T \Delta_r S_{\text{acid}}^\circ + T \Delta_r C_{p,\text{acid}}^\circ \\ &= 1548,96 \cdot 10^3 - 298 \times 80,75 + 298 \times 14,525 \\ &= 1529,23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) &= \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_{\text{acid}}^\circ(\text{HF}) \\ &= 1529,23 + 17,77 = 1547,00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

**VI.4.c.** Un composé est d'autant plus acide que  $\Delta_r G_{\text{acid}}^\circ$  est faible, on en déduit que l'acétylène est plus acide que l'éthylène.

*Remarque :* On retrouve un ordre similaire à celui en solution. Un alcyne est plus acide ( $\text{p}K_a \approx 25$ ) qu'un alcène lui même plus acide que l'alcane correspondant.

## Détermination des énergies de liaison

**VI.5.**

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) &= S^\circ(\text{C}_2\text{H}_3^-) + S^\circ(\text{H}^+) - S^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) \\ &= 228,14 + 108,95 - 219,39 \\ &= 117,70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) &= S^\circ(\text{C}_2\text{H}^-) + S^\circ(\text{H}^+) - S^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) \\ &= 207,44 + 108,95 - 207,44 \\ &= 108,95 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, 298 \text{ K}) &= \Delta_r G_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) + T\Delta_r S_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) \\ &= 1675,61 \cdot 10^3 + 298 \times 117,70 \\ &= 1710,68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, 298 \text{ K}) &= \Delta_r G_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) + T\Delta_r S_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) \\ &= 1547,00 \cdot 10^3 + 298 \times 108,95 \\ &= 1579,47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

## VI.6.

$$\begin{aligned}\Delta_r C_{p,\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) &= c_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_3^-) + c_p^\circ(\text{H}^+) - c_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) \\ &= 35,118 + 20,786 - 42,839 \\ &= 13,065 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r C_{p,\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) &= c_p^\circ(\text{C}_2\text{H}^-) + c_p^\circ(\text{H}^+) - c_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) \\ &= 37,094 + 20,786 - 44,071 \\ &= 13,809 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, 0 \text{ K}) &= \Delta_r H_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, 298 \text{ K}) - 298\Delta_r C_{p,\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) \\ &= 1710,68 - 298 \times 13,065 \cdot 10^{-3} \\ &= 1706,79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, 0 \text{ K}) &= \Delta_r H_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, 298 \text{ K}) - 298\Delta_r C_{p,\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) \\ &= 1579,47 - 298 \times 13,809 \cdot 10^{-3} \\ &= 1575,35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

VI.7. On peut maintenant utiliser le même cycle pour en déduire les valeurs demandées.

$$\begin{aligned}D(\text{C}_2\text{H}_3) &= \Delta_r H_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, 0 \text{ K}) - IE(\text{H}) + AE(\text{C}_2\text{H}_3) \\ &= 1706,79 - 1,31 \cdot 10^3 + 0,667 \times 1,6 \cdot 10^{-22} \times 6,02 \cdot 10^{23} \\ &= 461,04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}D(\text{C}_2\text{H}) &= \Delta_r H_{\text{acid}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, 0 \text{ K}) - IE(\text{H}) + AE(\text{C}_2\text{H}) \\ &= 1575,38 - 1,31 \cdot 10^3 + 2,969 \times 1,6 \cdot 10^{-22} \times 6,02 \cdot 10^{23} \\ &= 551,37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

VI.8. On peut effectivement s'attendre à une liaison plus forte car on change l'hybridation du carbone, et comme  $E(\text{sp}) < E(\text{sp}^2)$  on a une liaison plus forte.

*Remarque* : on voit que bien que l'acétylène ait une liaison plus forte que l'éthylène, son acidité est plus élevée. Cela est dû au fait que l'affinité électronique de  $\text{C}_2\text{H}^-$  est beaucoup plus élevée que celle de  $\text{C}_2\text{H}_3^-$ .

## Une interaction faible : l'interaction agostique

### VII. Complexe tétraédrique : pas d'interaction agostique

**VII.1.** Le titane est entouré de 4 ligands  $X$  (3 chlorures, un alkyl), il y a donc  $N = 4 - 4 = 0$  électron d (configuration  $d^0$ ). Il est également au degré d'oxydation IV.

**VII.2.** Dans ce cas particulier, il n'y a pas d'électrons d. Les électrons qui participent aux liaisons sont dans des orbitales de type s et p. On peut appliquer le même raisonnement que pour les éléments de la 2<sup>e</sup> et de la 3<sup>e</sup> ligne. On a une structure de type  $AX_4$  qui correspond à la géométrie tétraédrique en théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

*Remarque :* Si les orbitales d sont peuplées, la théorie VSEPR ne peut pas s'appliquer directement.

#### VII.3.

**VII.3.a.** Il y a deux bandes pour chacun des deux groupements  $CH_3$  et  $CH_2$ , chacune de ces bandes correspond à un mode symétrique et un mode asymétrique. On a donc 4 pics attendus.

**VII.3.b.** La loi de Hooke nous indique que plus la masse réduite d'un système est élevée (avec une force de liaison supposée constante), plus le nombre d'onde associé sera faible.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

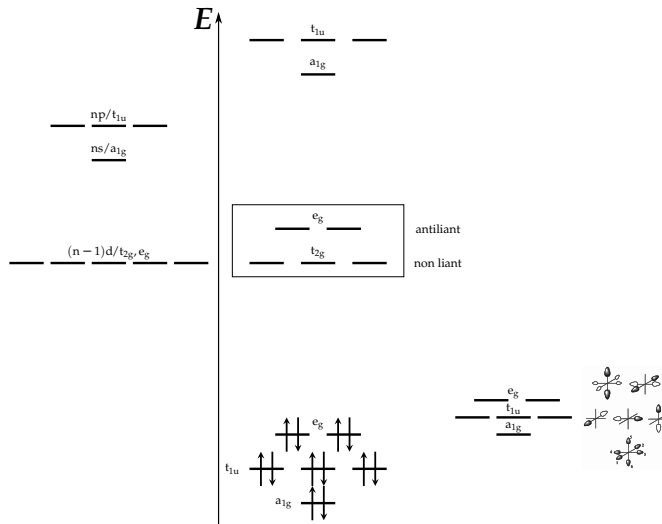
En passant de l'hydrogène au deutérium, la masse réduite du système C-H évolue quasiment d'un facteur 2. Il y a donc un décalage vers les faibles nombre d'onde.

**VII.3.c.** Vers  $2900 \text{ cm}^{-1}$ , il ne devrait y avoir qu'une seule vibration C-H or on observe deux fréquences distinctes pour cette vibration, ce dédoublement est probablement dû au fait que les trois liaisons C-H ne soient plus équivalentes. Il y a donc deux signaux distincts qui correspondent aux signaux de deux conformères différents, l'un où l'hydrogène est dans une conformation où la liaison C-H est « forte », l'autre où la liaison C-H est dans une conformation correspondant à une liaison « faible ».

### VIII. Complexe octaédrique : présence d'interaction agostique

**VIII.1.** Il y a deux ligands  $L$  (les phosphines) et 4 ligands  $X$  (chlorures et ethyl). Le titane est donc  $d^0$  et au degré d'oxydation IV.

**VIII.2.** Les 6 orbitales du fragment correspondant aux ligands sont de symétrie  $t_{1u}$ ,  $a_{1g}$  et  $e_g$ . Parmi les 5 orbitales d du titane, il y a donc une interaction antiliante entre les orbitales des ligands et les orbitales  $e_g$  du titane et une interaction non liante pour les orbitales de symétrie  $t_{2g}$ .

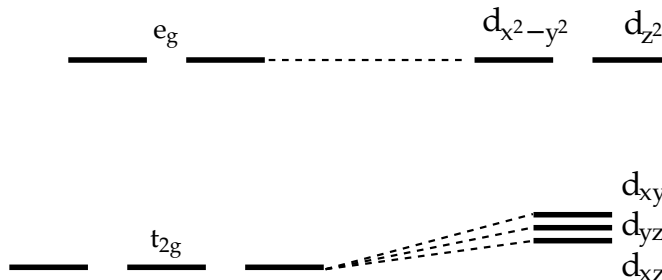


**VIII.3.** Pour prendre en compte l'effet  $\pi$ -donneur des ligands, il faut prendre en compte les différentes orbitales p des chlorures :

Les chlorures sur l'axe  $xx'$  : Les orbitales  $p_x$  et  $p_z$  interagissent de manière antiliante avec les orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{xz}$  du ligand.

Le chlorure sur l'axe  $yy'$  : les orbitales  $p_z$  et  $p_x$  interagissent de manière antiliante avec les orbitales  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$ .

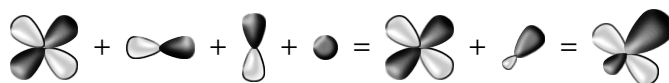
Il y a 3 interactions antiliantes avec la  $d_{xy}$ , deux interaction antiliantes avec la  $d_{yz}$  et une interaction antiliante avec la  $d_{xz}$ . On lève donc la dégénérescence au sein des orbitales  $t_{2g}$  de la manière suivante :



**VIII.4.** Pour classer le caractère  $\sigma$ -donneur, on se base sur l'ordre des acidité de Lewis pour les différents groupe : le groupement alkyl, est plus donneur que la phosphine elle-même plus donneuse que le chlorure. Plus le ligand est  $\sigma$ -donneur, plus la HOMO sera haute en énergie. C'est donc l'interaction avec la chaîne alkyle qui sera la plus forte vu son fort caractère  $\sigma$ -donneur.

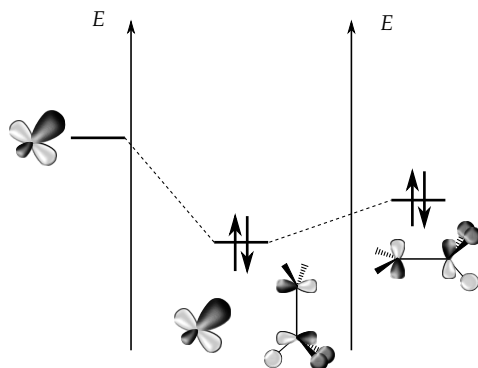
**VIII.5.** Il y a interaction entre la HOMO et la LUMO qui sont donc la  $\sigma(\text{TiC})$  et la  $d_{yz}$ . On va chercher à maximiser le recouvrement entre ces deux orbitales pour stabiliser la plus haute occupée. La déformation aura donc lieu dans le plan  $(Oyz)$ .

**VIII.6.** Il y a interaction de manière à avoir un recouvrement maximal entre la  $\sigma(\text{TiC})$  et la  $d_{yz}$  :



*Remarque* : Ici, on voit que l'orbitale  $d_{yz}$  est légèrement hybridée avec les orbitales 4s et 4p de manière à maximiser le recouvrement avec la  $\sigma(\text{TiC})$ .

**VIII.7.** Il faut prendre en compte les orbitales du fragment  $\text{CH}_3$ . Une étude rigoureuse du fragment éthyle montre que la HO du radical éthyl a l'allure suivante :



En construisant le diagramme d'interaction, on voit que la liaison CH au deuxième voisin peut avoir un recouvrement stabilisant avec l'orbitale d du titane. Cette interaction faisant intervenir l'ensemble du fragment éthyl, les électrons de la liaison Ti-C sont en fait délocalisés sur l'ensemble du fragment.

*Remarque* : Cette question demande de connaître au moins les orbitales de type  $\pi$  du groupement  $\text{CH}_3$  responsables du phénomène d'hyperconjugaison. On voit que pour le ligand éthyl, on se retrouve avec un mode de coordination proche du mode  $\eta^2$  de l'éthylène.

**VIII.8.** En délocalisant les électrons de la liaison sur le métal, on va affaiblir la force de la liaison CH ce qui va abaisser le nombre d'onde associé à la vibration sur un spectre Infra-Rouge. Dans les deux cas, la vibration aux alentours de  $2600\text{ cm}^{-1}$  est dans une zone de faible nombre d'onde par rapport aux autres elongations C-H.

**VIII.9.** Comme indiqué dans la question précédente, il y a un abaissement du nombre du nombre d'onde qui reflète bien l'interaction agostique avec le centre métallique pour la liaison CH. Le massif en dessous de  $2400\text{ cm}^{-1}$  correspond aux liaisons C-D dont le nombre d'onde est faible à cause d'une masse réduite élevée alors que pour l'interaction agostique, c'est la force de liaison qui est plus faible. Le massif au dessus de  $2700\text{ cm}^{-1}$  correspon lui à une elongation C-H libre.

*Remarque* : On retrouve un phénomène analogue à l'abaissement de la fréquence de vibration C=O avec la rétrodonation.

**VIII.10.** Pour la polymérisation, l'interaction agostique peut permettre de stabiliser l'intermédiaire réactionnel où le groupement éthyl est en interaction agostique, ce qui favorise la polymérisation. De plus, on peut éventuellement essayer de contrôler la stéréochimie de la réaction si l'alcène est disymétrique ou si on utilise des ligands chiraux.

**FIN DE L'ÉPREUVE**