

Structure électronique et transfert d'électrons.

Ce sujet consacré à l'étude des transferts électroniques dans les molécules comporte 4 parties largement indépendantes. La première est consacrée à l'étude de la structure électronique de systèmes π conjugués. La structure électronique d'un ferrocène est abordée dans la deuxième partie. Dans la troisième partie, la conduction électrique d'une chaîne $[M(C_5H_5)]_n$ est envisagée à travers l'établissement d'une structure de bande. Enfin, la dernière partie aborde le transfert électronique intramoléculaire à travers l'étude de composés à valence mixte.

A. Détermination de la structure électronique de systèmes π conjugués

A.I SYSTÈME σ , SYSTÈME π , INTERACTIONS σ , π ET δ

A.I.1. Définitions

- A.I.1.1. Comment le chimiste définit-il généralement le système π d'une entité moléculaire ?
- A.I.1.2. Même question pour le système σ ?
- A.I.1.3. Dans quel cas ces définitions sont-elles fondées en terme de symétrie ?

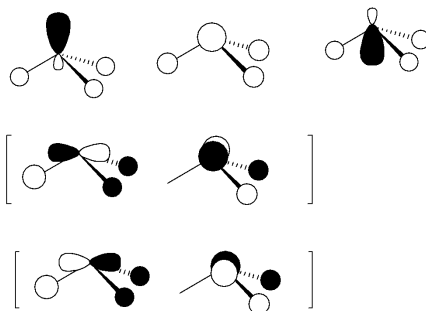
A.I.2. Conformations du butadiène

- A.I.2.1. Représenter les conformations s-cis et s-trans du butadiène. Quelle est la conformation la plus stable ?
- A.I.2.2. Parmi les facteurs pouvant expliquer cette différence, nous allons examiner le rôle joué par les électrons π . A cette fin, nous allons considérer que le butadiène résulte de l'interaction de deux fragments éthylène. Justifier ce choix de fragmentation pour rendre compte de la stabilité relative de ces deux conformations.
- A.I.2.3. Définir ce qu'est une orbitale frontière. Quel est l'intérêt de ce concept ? Quelles sont les O.M. frontières de l'éthylène ? En donner une représentation schématique.
- A.I.2.4. Analyser les interactions existant entre les orbitales frontières des deux fragments éthylène. En déduire la conformation favorisée par les interactions entre les deux systèmes π .

A.I.3 Conformations du propène

Dans le propène, la conformation la plus stable est celle dans laquelle une liaison C-H du groupe méthyle éclipse la double liaison C=C et non celle où les deux liaisons sont décalées. Nous allons fragmenter la molécule de propène en un groupe éthylénique $CH_2=CH$ et un fragment méthyle.

- A.I.3.1. Représenter les deux conformations envisagées. Quelle conformation minimise la gêne stérique ?
- A.I.3.2. La figure ci-après représente les orbitales du fragment CH_3 . Placer sur un diagramme énergétique ces orbitales moléculaires (O.M.). Justifier les dégénérescences mentionnées de certains niveaux énergétiques. Identifier le caractère liant, non liant ou anti-liant de ces O.M. Identifier les O.M. occupées de CH_3 . Calculer l'indice de liaison de CH_3 .



Représentation schématique des O.M. de CH_3
Les orbitales regroupées par des crochets sont
dégénérées

- A.I.3.3. Nous allons considérer comme orbitales frontières de CH_3 la dernière orbitale occupée (HO), l'avant dernière occupée (HO-1) et la première vacante (BV). Quelles sont celles pouvant interagir avec les orbitales frontières de l'éthylène dans le propène ? Justifier ce choix d'orbitales frontières. Pourquoi invoquer la (HO-1) ?
- A.I.3.4. En déduire la conformation la plus favorisée par ces interactions entre orbitales frontières de ces deux fragments. En quoi ce résultat est-il semblable ou opposé à celui obtenu pour le butadiène ?
- A.I.3.5. Existe-t-il dans cette molécule une interaction entre système π et système σ ? Justifier votre réponse.
- A.I.3.6. On parle du concept d'hyperconjugaison. Définir ce terme et illustrer.

A.I.4 Interactions de type σ , π et δ : Exemples

- A.I.4.1 Lorsque l'on s'intéresse à la description d'une interaction entre un métal et une autre entité moléculaire (un ligand, par exemple), on parle d'interaction de type σ , π et δ . Comment définir ces termes ? Illustrer votre réponse à l'aide de composés, non nécessairement métalliques, présentant ce type d'interaction.
- A.I.4.2. Citer deux exemples de ligands polyatomiques (possédant au moins 4 atomes) σ -donneur π -accepteur.
- A.I.4.3. On parle de ligands mou ou dur. Quelle est la caractéristique orbitale (positionnement des orbitales frontières) des ligands durs ? des ligands mous ? Donner trois exemples de ligands polyatomiques durs, de ligands mous.

A.II MÉTHODE DE CALCUL DE TYPE HÜCKEL

A.II.1 Généralités

- A.II.1.1. Ecrire l'équation de Schrödinger d'une particule régie par un potentiel indépendant du temps $V(x,y,z)$. Donner une signification aux différents termes. Quelles sont les inconnues de cette équation? Définir ces inconnues et donner leur sens physique. Pour quel(s) système(s) sait-on résoudre cette équation analytiquement ?
- A.II.1.2. En partant de cette équation exacte, énumérer **toutes** les hypothèses effectuées lorsque l'on utilise la méthode Hückel Simple.
- A.II.1.3. Qu'est-ce qu'une distorsion de type Jahn-Teller ? Donner deux exemples de composés subissant une telle distorsion.
- A.II.1.4. Quelle hypothèse fondamentale, une distorsion de type Jahn-Teller remet-elle en cause ?
- A.II.1.5. Qu'est-ce qu'un composé à transition de spin ? Donner des conditions pour qu'un tel phénomène ait lieu. Quelle hypothèse un tel phénomène remet-il en question ?
- A.II.1.6. En quoi la méthode Hückel Simple se distingue-t-elle de la méthode Hückel Étendue ?
- A.II.1.7. La méthode Hückel Simple est-elle une méthode empirique ? Même question pour la méthode Hückel Étendue.

A.II.2 Composés cycliques

Considérons un composé cyclique conjugué plan possédant n atomes de carbone décrits par une orbitale de type $2p_z$ perpendiculaire au plan de la molécule. Les différents atomes de

carbone sont repérés par un indice m prenant les valeurs $(m = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{n-1}{2})$ si n est impair
et $(m = 0, \pm 1, \dots, \pm(\frac{n}{2}-1), \frac{n}{2})$ si n est pair.

- A.II.2.1. Citer deux différents systèmes dont le système π peut être modélisé de la sorte. Les représenter et affecter aux différents atomes un indice m variant dans les intervalles cités ci-dessus.

L'orbitale $(2p_z)_m$ représente l'orbitale centrée sur l'atome caractérisé par l'indice m . L'intégrale de Coulomb sera notée α et l'intégrale de résonance relative à deux orbitales voisines de même nature β . En exploitant la symétrie de ces composés cycliques, on peut montrer que les O.M. de ces systèmes sont données par la formule générale :

$$OM_j = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_m \exp(i \frac{2\pi m j}{n}) (2p_z)_m$$

$$(j = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{n-1}{2}) \text{ si } n \text{ est impair et } (j = 0, \pm 1, \dots, \pm(\frac{n}{2}-1), \frac{n}{2}) \text{ si } n \text{ est pair.}$$

L'indice j caractérise l'orbitale moléculaire tandis que l'indice m caractérise l'atome sur lequel l'orbitale est centrée.

A.II.2.2. Montrer que l'énergie E_j associée à OM_j est donnée, dans le cadre de la méthode

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2j\pi}{n}\right)$$

Hückel Simple, par

A.II.2.3. Montrer que $E_j = E_{n-j}$. En déduire la dégénérescence des différents niveaux en fonction de la parité de n . D'un point de vue physique, à quoi est due cette dégénérescence ?

A.II.2.4. A quoi ressemblent les orbitales non dégénérées selon la parité de n ? Sont-elles liantes, antiliantes, non liantes ?

A.II.2.5. Montrer que l'énergie E_j d'un niveau dégénéré peut être engendrée par les O.M. réelles suivantes données par :

$$OM_{j+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(OM_j + OM_{-j}) \quad \text{et} \quad OM_{j-} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(OM_j - OM_{-j})$$

A.II.2.6. Appliquer ces formules à l'anion cyclopentadiényle (C_5H_5)⁻. Déterminer, en fonction de α et β , les énergies des O.M. du système π . Ecrire la configuration électronique fondamentale du système π .

A.II.2.7. Peut-on qualifier ce système d'aromatique ? anti-aromatique ? Définir ces termes.

B. Structure électronique des métallocènes. Cas particulier du ferrocène

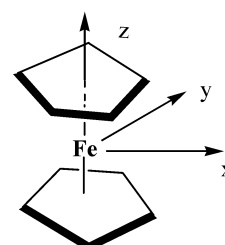
B.I FERROCÈNE

B.I.1 Caractéristiques

Les O.M. du système π de l'anion cyclopentadiényle (C_5H_5)⁻ sont données par les formules suivantes :

$$\begin{aligned}\pi_1 &= 0.447(p_{z1} + p_{z2} + p_{z3} + p_{z4} + p_{z5}) \\ \pi_2 &= 0.633p_{z1} + 0.195(p_{z2} + p_{z5}) - 0.512(p_{z3} + p_{z4}) \\ \pi_3 &= 0.602(p_{z2} - p_{z5}) + 0.372(p_{z3} - p_{z4}) \\ \pi_4 &= 0.633p_{z1} - 0.512(p_{z2} + p_{z5}) + 0.195(p_{z3} + p_{z4}) \\ \pi_5 &= 0.372(p_{z2} - p_{z5}) - 0.602(p_{z3} - p_{z4})\end{aligned}$$

B.I.1.1. Sachant que les orbitales (π_2, π_3) d'une part et (π_4, π_5) d'autre part sont dégénérées, représenter schématiquement les O.M. de l'anion cyclopentadiényle par énergie croissante. Préciser le caractère liant, anti-liant ou non liant de ces orbitales. Déterminer la nature des orbitales occupées dans (C_5H_5)⁻.

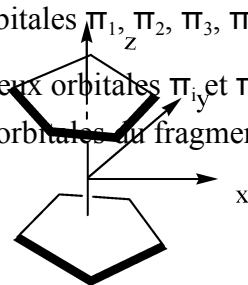


L'anion cyclopentadiényle forme de nombreux complexes avec les métaux de transition. L'un des plus courants est le ferrocène de formule $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ou FeCp_2 (Cp =cyclopentadiényle) représenté schématiquement ci-contre :

- B.I.1.2. Quelle est l'hapticité de l'ion cyclopentadiényle dans ce complexe ?
- B.I.1.3. Quel est le degré d'oxydation formel de Fe dans le ferrocène ?
- B.I.1.4. Quel est le nom du ferrocène en nomenclature systématique ?
- B.I.1.5. La formation de ce complexe peut s'effectuer suivant le protocole résumé ci-dessous : Distiller du dicyclopentadiène. Mélanger le cyclopentadiène obtenu à une solution concentrée d'hydroxyde de potassium dans le diméthoxy-1,2,éthane. Couler, sous atmosphère inerte, une solution de chlorure ferreux dans le DMSO.
- B.I.1.5.1. Pourquoi faut-il distiller le dicyclopentadiène pour obtenir du cyclopentadiène ? Quelle réaction est mise en jeu lors de cette préparation ? Combien de stéréoisomères de configuration étaient présents dans le dicyclopentadiène initial ?
- B.I.1.5.2. Quelle réaction se produit lors du mélange avec la solution d'hydroxyde de potassium ? Justifier.
- B.I.1.5.3. Quelle réaction se produit lors de l'addition de la solution de chlorure ferreux.

B.I.2 Diagramme Energétique des O.M. du ferrocène

- B.I.2.1. Etiqueter, à l'aide de la table de caractères de D_{5d} fournie en annexe, l'orbitale 4s du fer. Même question pour chacune des orbitales 4p et 3d du fer.
- B.I.2.2. Pour chacune des étiquettes de symétrie obtenues à la question précédente, représenter les orbitales du fragment $(\text{Cp})_2$ de même symétrie et pouvant par la même interagir avec les orbitales atomiques centrées sur le fer. Les orbitales du fragment $(\text{Cp})_2$ seront décrites comme des combinaisons des orbitales $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4, \pi_5$ des deux cycles cyclopentadiényles. On supposera que, si deux orbitales π_i et π'_j des cycles Cp et Cp' ont la même énergie, leurs combinaisons (orbitales du fragment $(\text{Cp})_2$) ont également la même énergie.
- B.I.2.3. Quantifier l'importance des interactions entre les différentes orbitales atomiques 3d du fer et les orbitales des ligands. Classer de façon décroissante les interactions métal-ligands. Justifier votre réponse.



La Figure donnée en annexe 1 représente le diagramme des O.M. du ferrocène et sera rendue avec la copie.

- B.I.2.4. Sur ce diagramme, placer les électrons. Pour chacune des orbitales occupées préciser si elles sont principalement centrées sur le métal ou sur les ligands. Lorsque la principale contribution est centrée sur le métal, préciser la nature de l'orbitale métallique impliquée. Identifier le bloc des 5 O.M. principalement centrées sur les orbitales d métalliques. On nommera par la suite ces orbitales frontières à l'aide de leur étiquette de symétrie dans le groupe D_{5d} dont la table de caractères est donnée en annexe.

B.I.2.5. Expliquer pourquoi l'orbitale frontière de symétrie a_{1g} n'est que très faiblement antiliante et peut être considérée comme non-liante. Une représentation graphique simple permettra de justifier votre raisonnement.

B.II METALLOCÈNES

B.II.1 Influence du métal

D'autres métaux que le fer forment avec l'anion cyclopentadiényle des composés métallocènes. Nous considérerons que le diagramme proposé en annexe 1 reste pertinent pour les autres composés $M(Cp)_2$.

B.II.1.1. D'autres métaux que le fer forment des composés comportant le groupe Cp. Prévoir l'hapticité du Cp, notée x , dans les composés suivants après avoir fait un décompte électronique : $Mn(CO)_3(\eta^x-C_5H_5)$, $Fe(CO)(\eta^5-C_5H_5)(\eta^x-C_5H_5)$.

B.II.1.2. $Cr(Cp)_2$ est paramagnétique. Comment peut-on le comprendre ? On trouve que la liaison M-C est plus courte dans le ferrocène que dans $Cr(Cp)_2$. Comment comprendre que le chrome puisse former $Cr(benzène)_2$? Proposer une géométrie pour ce dernier composé.

B.II.1.3. $Mn(C_5H_4Me)_2$ présente une transition de spin. Que cela signifie-t-il ? Préciser la valeur des deux spins envisageables. La distance Mn-C dépend-elle de l'état de spin du composé ?

Le tableau ci-dessous présente l'évolution de la longueur des liaisons métal-carbone dans la série suivante :

Complexe $M(Cp)_2$	M=V	M=C r	M=Mn	M=Fe	M=Co	M=N i
d(M-C) (pm)	228	217	238	206	212	220

B.II.1.4. Combien d'électrons de valence comportent ces complexes ?

B.II.1.5. Comparer leur réactivité avec celle du ferrocène.

B.II.1.6. Quelle est la configuration électronique de ces complexes permettant de rendre compte de l'évolution des longueurs de liaison M-C donnée dans le tableau ci-dessus ? Quel est le spin total de ces composés ?

B.II.2 Applications

B.II.2.1. Le ferrocène présente-t-il des propriétés rédox ? Si oui, lesquelles ? Tracer l'allure d'un voltammogramme cyclique pour une solution de ferrocène. Préciser les caractéristiques importantes de ce voltammogramme.

B.II.2.2. Un nombre important de dérivés chimiques du ferrocène peuvent être obtenu en substituant à un ou plusieurs atomes d'hydrogène des cycles des chaînes carbonées. Quel type de réaction chimique permet de réaliser cette opération ?

B.II.2.3. Des catalyseurs métallocènes sont utilisés pour réaliser des polymérisations. Citer l'un d'entre eux. Indiquer quel est l'intérêt majeur de l'utilisation de ces catalyseurs. Décrivez schématiquement le processus catalytique mis en jeu.

C. Diagramme de bandes (partiel) d'une chaîne infinie $[M(C_5H_5)]_n$

C.I. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET CONDUCTION

On considère un cristal unidimensionnel régulier constitué par un grand nombre N d'atomes identiques. La distance séparant deux atomes voisins sera notée a . On supposera dans un premier temps que chaque atome ne porte qu'une orbitale atomique notée φ_m où m est le numéro de l'atome considéré dans la chaîne. L'indice m prend les valeurs suivantes :

$$(m = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N-1}{2}) \quad \text{si } N \text{ est impair et} \quad (m = 0, \pm 1, \dots, \pm(\frac{N}{2}-1), \frac{N}{2}) \quad \text{si } N \text{ est pair.}$$

Dans toute la suite, les calculs utiliseront l'approximation de Hückel simple. L'intégrale de Coulomb sera notée α et l'intégrale de résonance relative à deux orbitales voisines de même nature β . On admettra que la situation des électrons dans ce cristal peut être caractérisée par

$$\psi(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ikr_m} \varphi_m$$

des fonctions d'onde de la forme :

$$\text{où : } r_m = m.a$$

$$\text{et } k = \frac{2\pi n}{Na} \quad \text{avec } n \text{ entier relatif variant de } -\frac{N-1}{2} \text{ à } \frac{N-1}{2} \text{ si } N \text{ est impair et}$$

$$\text{de } -\frac{N-2}{2} \text{ à } \frac{N}{2} \text{ si } N \text{ est pair.}$$

C.I.1 Existe-t-il un lien entre la formule donnée ci-dessus et la formule donnée dans le paragraphe précédent la question A.II.2.2. ?

C.I.2 Chaînes constituées de N atomes d'hydrogène

Dans un premier temps, nous considérerons une chaîne linéaire constituée de N atomes d'hydrogène.

C.I.2.1. Exprimer l'énergie $\varepsilon(k)$ de l'orbitale moléculaire $\psi(k)$ en fonction de k et de a .

C.I.2.2. Montrer que les énergies des orbitales moléculaires de ce cristal varient de $\alpha + 2\beta$ à $\alpha - 2\beta$ quand k varie de 0 à π/a . Tracer l'allure des variations de $\varepsilon(k)$ en fonction de k sur l'intervalle 0, π/a .

C.I.2.3. Représenter schématiquement l'orbitale moléculaire la plus liante et l'orbitale moléculaire la plus antiliante.

C.I.2.4. Si N est suffisamment grand, l'ensemble des orbitales définies ci-dessus constituent une bande. La densité d'états d'une telle bande est-elle plus grande au voisinage de $k = 0$ ou au voisinage de $k = \pi/a$?

C.I.2.5. Définir en quelques mots ce qu'est un solide métallique, un solide isolant et un solide semi-conducteur. Définir l'énergie de Fermi.

C.I.3 Chaînes constituées de N atomes identiques interagissant par leurs orbitales p

C.I.3.1. Considérons maintenant une chaîne linéaire d'atomes identiques, régulièrement espacés sur l'axe Oz, interagissant par leur orbitale p_z .

C.I.3.1.1. Représenter schématiquement l'orbitale moléculaire la plus liante et l'orbitale moléculaire la plus antiliante. Justifier.

C.I.3.1.2. Indiquer la valeur de k correspondant à chacune de ces deux orbitales en justifiant votre proposition.

C.I.3.2. En considérant la même chaîne que celle envisagée dans la question précédente, on examine maintenant les interactions entre orbitales atomiques p_x .

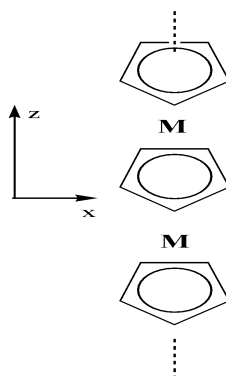
C.I.3.2.1. Représenter schématiquement l'orbitale moléculaire la plus liante et l'orbitale moléculaire la plus antiliante. Justifier.

C.I.3.2.2. Indiquer la valeur de k correspondant à chacune de ces deux orbitales en justifiant votre proposition.

C.I.3.2.3. Que peut-on dire de la largeur des bandes envisagées dans les questions C.I.3.1. et C.I.3.2. ?

C.II. CAS D'UNE CHAÎNE « INFINIE » $(M(C_5H_5))_n$

Nous considérons dans cette question une chaîne infinie schématisée par :



Pour permettre une étude simple, nous considérerons que cette chaîne résulte de l'interaction de fragments $M(C_5H_5)$ constitués par un cycle cyclopentadiényle et un cation métallique d'un métal de transition. L'éventuelle charge de ce fragment ne sera pas considérée pour simplifier la notation.

C.II.1 Orbitales de fragment de $M(C_5H_5)$

La figure 1 présente schématiquement les orbitales du fragment $M(C_5H_5)$ ayant une forte contribution avec les orbitales nd du métal. Dans cette représentation, l'importance relative des coefficients n'est pas prise en compte. L'orbitale atomique du métal intervenant dans l'orbitale de fragment est indiquée au-dessus de chaque orbitale moléculaire.

C.II.1.1. Dans le groupe de symétrie C_{5v} correspondant au groupe de la chaîne, justifier l'ordre proposé pour les énergies relatives des orbitales de symétrie e_1 et a_1 . Ces orbitales sont-elles liantes ou antiliantes ? Dans la suite, nous continuerons à appeler ces orbitales par les étiquettes de symétrie qui leurs sont affectées ici bien que la chaîne $(M(C_5H_5))_n$ étudiée n'appartienne pas au même groupe de symétrie.

C.II.2 Diagramme de bandes

Nous nous proposons de tracer l'allure du diagramme de bande des orbitales " e_1 " et " a_1 " de la chaîne $(M(C_5H_5))_n$.

C.II.2.1. Représenter schématiquement les orbitales de symétrie a_1 de deux fragments $M(C_5H_5)$ voisins dans la chaîne pour

- $k = 0$
- $k = \pi/a$

C.II.2.2. En déduire l'allure de la variation de l'énergie des orbitales correspondantes pour k variant de 0 à π/a pour cette bande de symétrie a_1 .

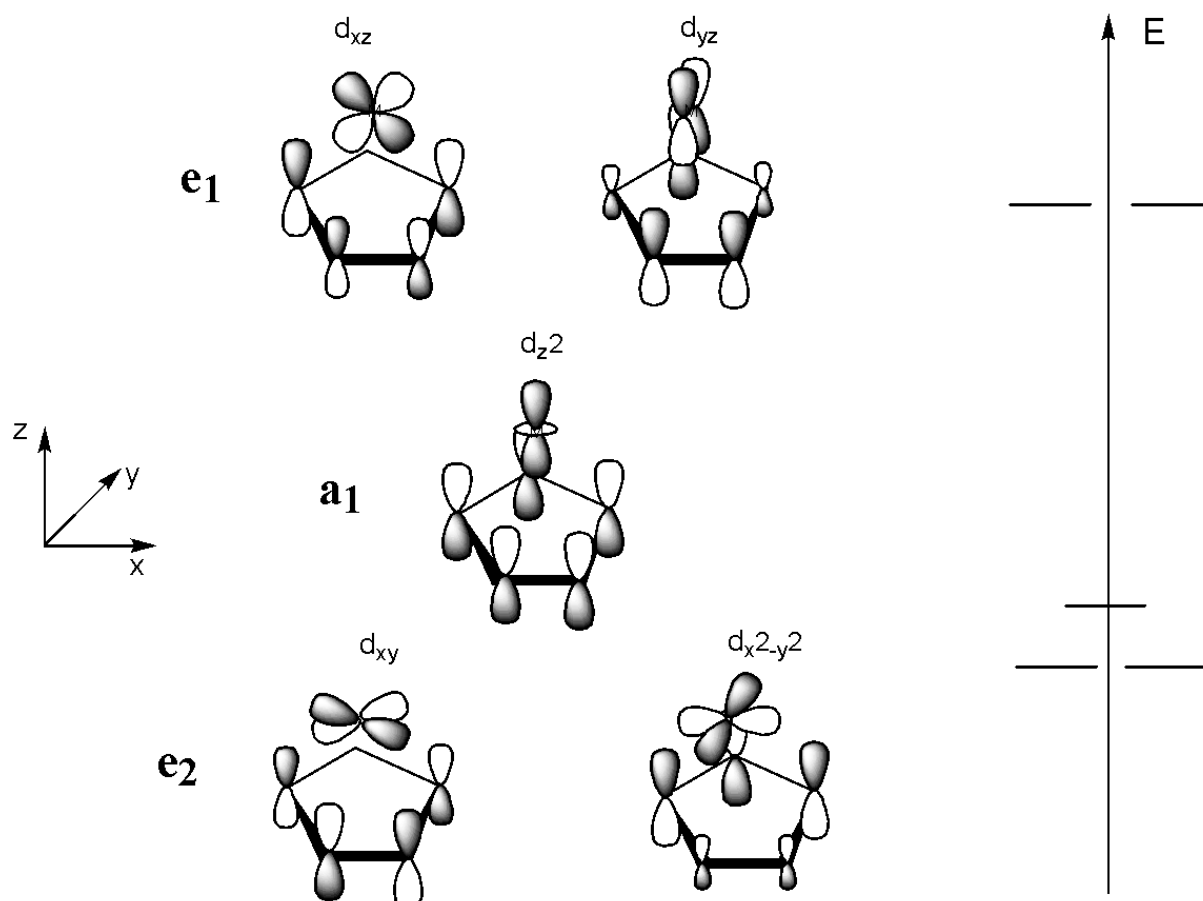


FIG. 1 - Représentation schématique des orbitales du fragment $M(C_5H_5)$ principalement centrées sur l'orbitale nd du métal.

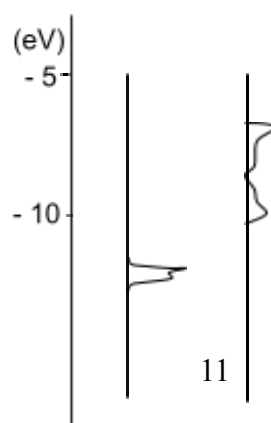
C.II.2.3. Représenter schématiquement les orbitales de symétrie e_1 de deux fragments $M(C_5H_5)$ voisins dans la chaîne pour

- $k = 0$
- $k = \pi/a$

C.II.2.4. En déduire l'allure de la variation de l'énergie des orbitales correspondantes pour k variant de 0 à π/a .

C.II.2.5. Que peut-on conclure quant à la largeur des bandes correspondantes ?

C.II.2.6. Le schéma reproduit ci-contre représente l'allure des variations des densités d'état en fonction de l'énergie pour ces deux bandes. Indiquer quelle bande correspond à chacun des schémas.



D. Transfert électronique intramoléculaire

bande 1 bande 2

Le transfert électronique intramoléculaire peut être étudié de manière très pure dans les composés à valence mixte, c'est à dire les composés qui renferment un même élément (ou plus généralement un groupement) dans des états d'oxydation différents.

D.I ETUDE DU COMPLEXE DINUCLÉAIRE MODÈLE $L_5M^{II} - \text{LIGAND PONTANT} - M^{II}L_5$

D.I.1 Transitions électroniques

L'énergie potentielle de la molécule complète est portée en fonction d'une coordonnée vibrationnelle pour les deux états électroniques possibles de la molécule Red-Ox ou Ox-Red, Red et Ox désignant deux états d'un même groupement ne différant que par la présence d'un électron. Dans la suite, nous considérerons des systèmes à valence mixte issus de la chimie de coordination, c'est à dire que les sites susceptibles d'être oxydés ou réduits seront métalliques. Les courbes d'énergie potentielle indiquées dans la Figure 2 décrivent une parabole (approximation harmonique). Nous restreindrons l'étude à des complexes de géométrie octaédrique et nous considérerons uniquement les cas où les deux minima en énergie sont à la même énergie.

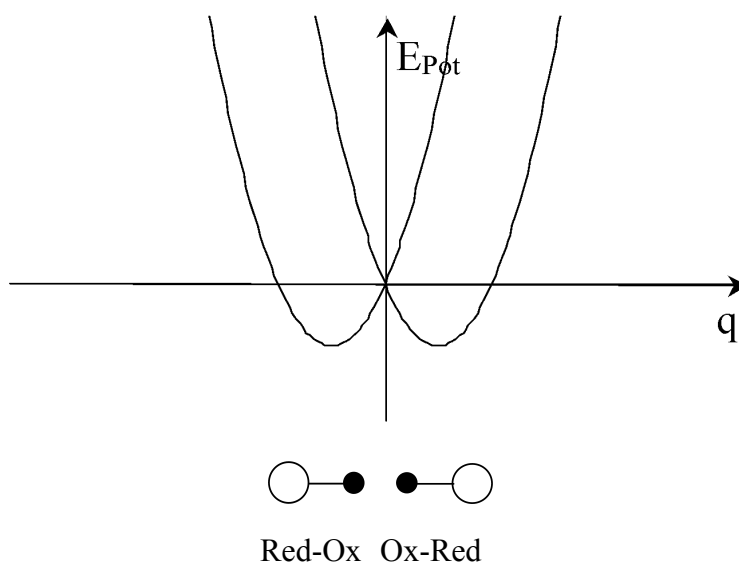


FIG. 2- Courbe d'énergie potentielle d'un composé à valence mixte

D.I.1.1. Rappeler ce qu'est le principe de Franck-Condon.

D.I.1.2. Il existe deux possibilités pour réaliser un transfert électronique intramoléculaire (voies optique et thermique). Indiquer sur la Figure 2 les transitions possibles par voie optique (E_{op}) et par voie thermique (E_{th}), expliquer comment ces transitions peuvent être expérimentalement atteintes?

D.I.1.3. En déduire simplement le rapport E_{op}/E_{th} .

D.I.2 Etude de l'énergie potentielle du complexe dinucléaire

Quand le dimère " $M^{2+} - M^{2+}$ " subit une oxydation à un électron, la question se pose de savoir si le système " $M^{2+} - M^{3+}$ " (ou " $M^{3+} - M^{2+}$ ") est plus ou moins stable que le dimère

" $M^{2,5+} - M^{2,5+}$ ". Nous allons procéder à l'étude du modèle qui permet de classer les différents cas en trois catégories.

On s'intéresse tout d'abord à deux systèmes isolés qui correspondent à deux sites (atomes) entre lesquels le transfert électronique sera étudié ultérieurement. On appellera les systèmes **S3** et **S2** respectivement les systèmes M^{3+} et M^{2+} . On supposera que les constantes de force k_{S3} et k_{S2} associées à chacun des deux systèmes sont égales, $k = k_{S3} = k_{S2}$ et on se placera dans l'approximation harmonique.

D.I.2.1. Ecrire l'expression de l'énergie potentielle pour le système **S3** (E_{S3}) en fonction de k et Q_{S3} , coordonnée nucléaire centrée sur **S3**.

D.I.2.2. On admettra que l'énergie potentielle pour le système **S2**, c'est-à-dire le système qui contient l'électron excédentaire, (E_{S2}) est décalée de la quantité $n \times Q_{S2}$ ($n < 0$, Q_{S2} coordonnée nucléaire centrée sur **S2**). Indiquer l'expression de cette énergie en fonction de k , Q_{S2} et n .

D.I.2.3. Nous allons étudier maintenant le transfert électronique entre 2 sites A (atome M_A) et B (atome M_B) et considérer donc les systèmes dimérisés : $M_A^{3+} - M_B^{2+}$ (électron excédentaire sur B) et $M_A^{2+} - M_B^{3+}$ (électron excédentaire sur A). Dans le premier cas ($M_A^{3+} - M_B^{2+}$), le site A est trivalent et le site B est divalent. Dans le deuxième cas ($M_A^{2+} - M_B^{3+}$), c'est le contraire. On définit les coordonnées nucléaires Q_A et Q_B qui correspondent respectivement aux sites A (constante de force k_A) et B (constante de force k_B).

D.I.2.3.a Dans le cas $M_A^{3+} - M_B^{2+}$, indiquer les correspondances entre Q_A , Q_B , k_A , k_B et Q_{S2} , Q_{S3} , k_{S2} , k_{S3} . Même question dans le cas $M_A^{2+} - M_B^{3+}$.

D.I.2.3.b Ecrire l'énergie totale (E_a) du système $M_A^{2+} - M_B^{3+}$ en fonction de Q_A , Q_B , k et n , même question pour l'énergie totale (E_b) du système $M_A^{3+} - M_B^{2+}$

D.I.2.3.c Il est judicieux de passer à un système de coordonnées vibrationnelles indépendantes Q_+ et Q_- définies ci-dessous :

$$Q_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_A + Q_B) \quad \text{et} \quad Q_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_A - Q_B)$$

Q_+ correspond à la dilatation (ou compression) simultanée des deux sites A et B alors que Q_- correspond à la dilatation d'un site lorsque que l'autre se comprime.

Quelle est intuitivement la coordonnée qui rend compte du transfert électronique ?

D.I.2.3.d Montrer que l'énergie potentielle des deux systèmes $M_A^{2+} - M_B^{3+}$ et $M_A^{3+} - M_B^{2+}$ peut s'écrire respectivement sous la forme :

$$E_a = \frac{1}{2}kQ_-^2 + \frac{n}{\sqrt{2}}Q_-; \quad E_b = \frac{1}{2}kQ_+^2 - \frac{n}{\sqrt{2}}Q_+ \quad (k = k_A = k_B)$$

si on admet un décalage d'origine $\frac{1}{2}kQ_+^2 + \frac{n}{\sqrt{2}}Q_+$, grandeur supposée constante. Cette hypothèse est-elle cohérente avec la réponse à la question D.I.2.3.c ?

D.I.2.4. Tracer E_a et E_b en fonction de Q_- . Déterminer la position des extrema.

D.I.2.5. Montrer que la transition optique correspond à n^2/k et que l'on retrouve le résultat obtenu question D.I.1.3.

Soient $|\psi_a\rangle$ et $|\psi_b\rangle$ les fonctions d'onde associées respectivement aux systèmes $M_A^{2+} - M_B^{3+}$ et $M_A^{3+} - M_B^{2+}$ d'énergie E_a et E_b ($E_i = H_{ii} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle$), on définit le paramètre de couplage électronique V_{ab} qui est l'élément de matrice d'interaction $H_{ab} = \langle \psi_a | \hat{H} | \psi_b \rangle$, $\hat{H}$ Hamiltonien du système.

D.I.2.6. On veut étudier la matrice hamiltonienne définie dans la base $\{\psi_a, \psi_b\}$ en se plaçant dans un système sans dimension ($1/h\nu$).

D.I.2.6.a Ecrire la matrice hamiltonienne en fonction de $\epsilon_{ab} = \frac{V_{ab}}{h\nu}$, $\lambda = \frac{n}{\sqrt{2k h\nu}}$ et $q = \sqrt{\frac{k}{h\nu}} \times Q$.

D.I.2.6.b Diagonaliser cette matrice, donner les expressions des nouvelles énergies potentielles (E^+ , E^-) en fonction de q , ϵ_{ab} et λ

D.I.2.7. Discuter des extrema des nouvelles énergies potentielles (E^+ , E^-) en fonction des valeurs relatives de ϵ_{ab} et λ .

D.I.2.8. Tracer ces énergies dans les trois cas suivants, $\epsilon_{ab} = 0$, $\epsilon_{ab} \neq 0, \lambda^2 > |\epsilon_{ab}|$, $\epsilon_{ab} \neq 0, \lambda^2 < |\epsilon_{ab}|$ en précisant la position des extrema.

D.I.2.9. A quoi correspondent physiquement ces trois cas ?

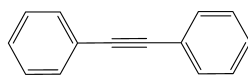
D.I.2.10. Robin et Day ont proposé trois classes I, II et III, à quels cas correspondent-ils ?

D.I.2.11. Indiquez pour ces trois classes I, II et III, les expressions de E_{op} , E_{th} , commenter l'évolution en particulier en fonction de ϵ_{ab} .

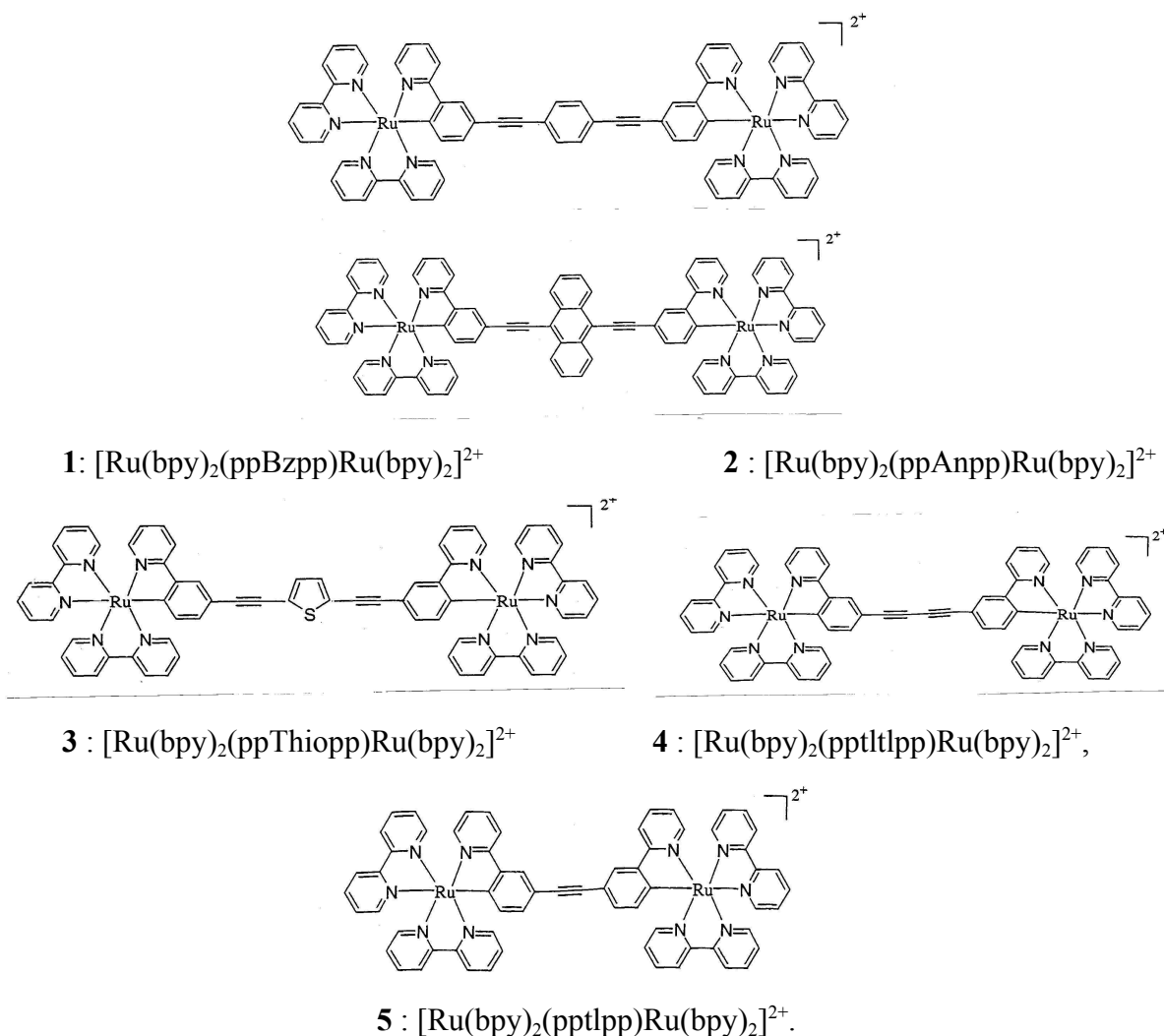
D.II ETUDE DE V_{ab} DANS LES COMPOSÉS DINUCLÉAIRES DE LA FAMILLE $Ru(bpy)_2$

D.II.1 Mesure expérimentale de V_{ab}

On se propose d'étudier le transfert électronique intramoléculaire dans des complexes dinucléaires de Ruthénium possédant des ligands bipyridine (bpy) et un ligand pontant de type polytolane. En effet l'alternance de triples liaisons et de motifs aromatiques permet d'obtenir une structure rigide et conjuguée favorable au transfert électronique entre les deux centres métalliques.



Tolane



Complex e	E°_1 (mV)	E°_2 (mV)	R_{MM} (Å)	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ (cm^{-1})
1	479	547	20.6	1200	2353	3626
2	487	544	20.7	?	6838	?
3	485	542	20.1	1300	2435	3923
4	450	529	16.4	1500	2484	5167
5	453	551	13.7	1800	5790	4685

TAB. 1 – Caractéristiques des bandes intervalence, E° / ECS

Le transfert électronique à travers chaque ligand pontant est mesuré par le couplage électronique V_{ab} entre les deux métaux. Ces composés à valence mixte présentent une transition électronique apparaissant dans le proche infra-rouge et correspondant à un transfert de charge métal-métal. Les paramètres de cette transition intervalence obtenus par des expériences couplant l'électrochimie et la spectroscopie d'absorption vont donner accès au couplage V_{ab} entre les deux atomes métalliques selon la relation de Marcus-Hush :

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

V_{ab} en cm^{-1}

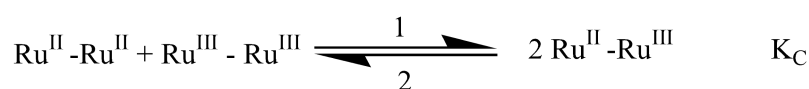
R_{MM} : distance entre les centres métalliques en Å

$\bar{\nu}$: nombre d'onde de la transition intervalence au maximum d'absorption en cm^{-1}

$\Delta \bar{\nu}_{1/2}$: largeur de la bande intervalence à mi-hauteur en cm^{-1}

$\epsilon_{\max}$: coefficient d'extinction molaire de la bande intervalence en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Dans la plupart des cas, l'espèce à valence mixte $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}$ est en équilibre avec les espèces homovalentes totalement réduites $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}}$ et totalement oxydées $\text{Ru}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{III}}$. Il est alors nécessaire de connaître la constante dite de comproportionation K_c correspondant à l'équilibre entre l'espèce à valence mixte et les espèces homovalentes écrit ci-dessous :



Une étude électrochimique permet d'atteindre la valeur de K_c .

D.II.1.1. Donner le domaine en longueur d'onde correspondant au proche infra-rouge.

D.II.1.2. Comment s'appellent les familles de réactions écrites dans le sens 1, dans le sens 2 ?

D.II.1.3. La mi-oxydation correspond au transfert d'un électron. Soit P, la proportion de la forme à valence mixte $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}$ à mi oxydation, écrire la concentration en espèce $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}$, $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}}$ et $\text{Ru}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{III}}$ en fonction de P et de la concentration totale C_{tot} . Montrer que P peut s'écrire sous la forme :

$$P = \frac{[\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}]}{[\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}] + 2\sqrt{[\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}}][\text{Ru}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{III}}]}}$$

D.II.1.4. En déduire une expression de P en fonction de K_c . Déterminer la valeur limite de K_c pour une présence de 50% d'espèce à valence mixte. Quelle conclusion peut-on tirer quant à la valeur de K_c par rapport à la proportion d'espèce à valence mixte ?

D.II.1.5. Soient E°_1 et E°_2 les potentiels des couples $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}} / \text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}}$ et $\text{Ru}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{III}} / \text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}$ respectivement, exprimer la constance K_c en fonction de E°_1 et E°_2 . Calculer K_c pour les complexes **1-5**.

D.II.1.6. Le potentiel d'oxydation des centres ruthénium se situe à environ 0.5V (/ECS). Tracer schématiquement l'évolution attendue pour les voltammogrammes obtenus par voltampérométrie cyclique en fonction de la longueur de pont. Dans quel cas deux vagues monoélectroniques séparées sont attendues?

D.II.1.7. En déduire à quel complexe **2** ou **5** correspondent les courbes présentées sur la Figure 3

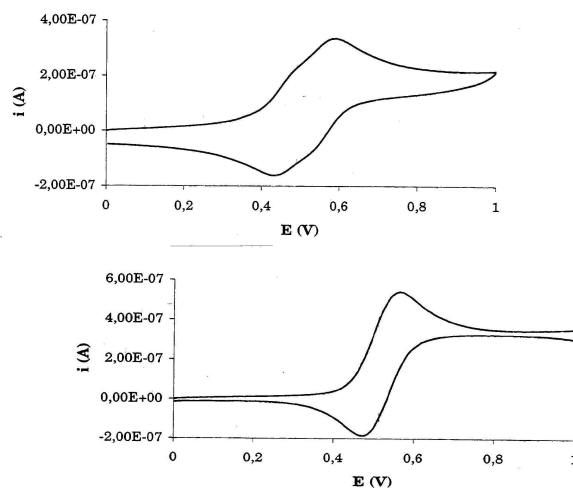


FIG. 3 – Voltammétrie cyclique en oxydation pour les complexes **2** et **5**

Des mesures en spectroscopie d'absorption électronique au cours de l'électrolyse donnent des informations sur le transfert électronique.

- D.II.1.8. Indiquer les différents types de transition attendus pour cette famille de complexe et préciser leur intensité et leur position relatives.
- D.II.1.9. Les spectres d'absorption électronique du complexe **2** montrés sur la Figure 4 présentent un point particulier. Quel est-il ? Quelle est sa signification ?

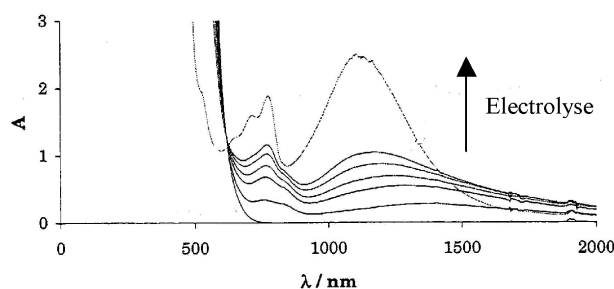


FIG. 4 – Spectre d'absorption électronique du complexe **2** au cours de l'électrolyse

- D.II.1.10. Discuter l'évolution de l'intensité des bandes de transfert de charge du métal vers le ligand, des bandes de transfert de charge du ligand vers le métal quand l'espèce $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{II}}$ est oxydée. A quelle espèce correspond probablement le maximum observé vers 1100 nm ?

Dans la plupart des cas, la bande intervalence est masquée par d'autres bandes. Il est alors nécessaire d'effectuer une déconvolution du spectre. Ceci est montré sur la Figure 5.

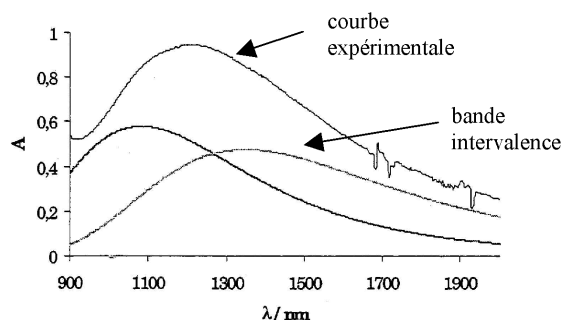


FIG. 5 – Déconvolution en gaussiennes du spectre du complexe 2.

- D.II.1.11. Déterminer le paramètre V_{ab} pour le complexe 2. Comparer aux valeurs obtenues pour les complexes 1, 3, 4, 5.
- D.II.1.12. Discuter l'évolution de V_{ab} avec la nature du pont pour les complexes 1, 2, 3, 4.

D.II.2 Etude théorique de V_{ab}

- D.II.2.1. Ecrire le déterminant Hückel défini sur la base des orbitales $\{\psi_a, \psi_b\}$ en fonction des termes H_{ij} .
- D.II.2.2. En déduire V_{ab} (à $q = 0$) en fonction de la différence d'énergie des orbitales moléculaires symétrique et antisymétrique, présentées sur la Figure 6, ayant des forts poids sur le ruthénium. On négligera pour cela le recouvrement. Ces valeurs sont-elles en accord avec les valeurs obtenues expérimentalement (question D.II.1.11.) pour les complexes 1 et 2 ?

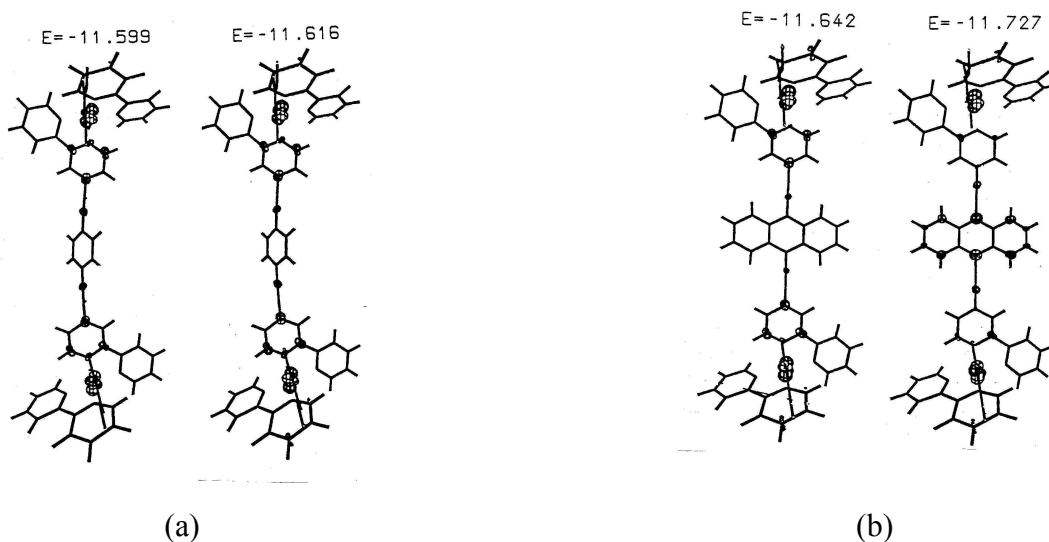


FIG. 6 – Orbitales moléculaires permettant le calcul de V_{ab} pour les complexes 1 (a) et 2 (b), énergie en eV

Tableau périodique :

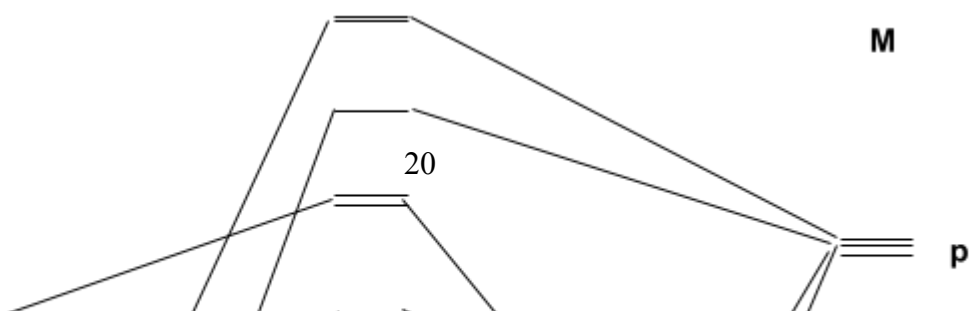
19

Tables des caractères C_{3v} , C_{5v} , D_{5d} :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$(x^2+y^2), z^2$
A_2	1	1	-1		
E	2	-1	0	(x,y)	$(xz,yz) (x^2-y^2, xy)$

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	$(x^2+y^2), z^2$
A_2	1	1	1	-1		
E_1	2	$2\cos(72^\circ)$	$2\cos(144^\circ)$	0	(x,y)	(xz,yz)
E_2	2	$2\cos(144^\circ)$	$2\cos(72^\circ)$	0		(x^2-y^2, xy)

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		$(x^2+y^2), z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	1	1	1	-1		
E_{1g}	2	$2\cos(72^\circ)$	$2\cos(144^\circ)$	0	2	$2\cos(72^\circ)$	$2\cos(144^\circ)$	0		(xz,yz)
E_{2g}	2	$2\cos(144^\circ)$	$2\cos(72^\circ)$	0	2	$2\cos(144^\circ)$	$2\cos(72^\circ)$	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z	
E_{1u}	2	$2\cos(72^\circ)$	$2\cos(144^\circ)$	0	-2	$-2\cos(72^\circ)$	$-2\cos(144^\circ)$	0	(x,y)	
E_{2u}	2	$2\cos(144^\circ)$	$2\cos(72^\circ)$	0	-2	$-2\cos(144^\circ)$	$-2\cos(72^\circ)$	0		



Annexe 1