

Agrégation interne de physique – chimie 2002 – corrigé

PARTIE A

AUTOUR DE L'ÉLÉMENT CHLORE

I. Le chlore dans la stratosphère.

I.1. Cl ($Z = 17$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; O ($Z = 8$) $1s^2 2s^2 2p^4$.

I.2. Structure de quelques espèces diatomiques.

I.2.1. On ne tient compte que des O.A. de la couche de valence.

1.2.2. Indice de liaison = $\frac{1}{2}(\text{nb d'électrons liants} - \text{nb d'électrons antiliants})$.

O_2 : $\frac{1}{2}(8 - 4) = 2$ liaisons ($\text{O}=\text{O}$)

Cl_2 : $\frac{1}{2}(8 - 6) = 1$ liaison ($\text{Cl}-\text{Cl}$)

ClO : $\frac{1}{2}(8 - 5) = 1,5$ liaison

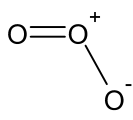
ces résultats sont en accord avec les structures de Lewis (avec une mésométrie pour ClO)

1.2.3. Diamagnétique : Cl_2 ; paramagnétiques : O_2 et ClO .

I.3. L'ozone stratosphérique.

I.3.1.

I.3.1.1.
trigonale



L'atome central étant de type AX_2E on a bien une structure (angle de l'ordre de 120°).

$$\lambda_0 = \frac{hcN_A}{2\Delta_f H^\circ(\text{O})}$$

I.3.1.2. On a : $\lambda_0 = \frac{hcN_A}{2\Delta_f H^\circ(\text{O})} = 240 \text{ nm}$ en accord avec les données.

I.3.1.3. Dans le cycle de Chapman l'ozone présent dans la stratosphère va absorber les λ entre 250 et 320 nm (réaction 3).

I.3.2.

I.3.2.1. La réaction (5) consomme l'ozone, d'autre part l'ensemble (5) et (6) constitue une réaction en chaîne linéaire puisque Cl(g) est régénéré.

I.3.2.2. M dans l'étape (7) est un inhibiteur dans la mesure où il supprime l'agent Cl qui détruit l'ozone sans être lui-même consommé. Il sert aussi à dissiper l'énergie excédentaire des radicaux chlore par rapport à la molécule du dichlore.

I.3.2.3.

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = J_4 - k_5 [\text{Cl}][\text{O}_3] + k_6 [\text{ClO}][\text{O}] - 2k_7 [\text{Cl}]^2 [\text{M}]$$

$$\frac{d[\text{ClO}]}{dt} = k_5 [\text{Cl}][\text{O}_3] - k_6 [\text{ClO}][\text{O}]$$

Ces deux dérivées sont nulles (EQS) donc, en additionnant membre à membre:

$$J_4 = 2k_7 [\text{Cl}]^2 [\text{M}] \Rightarrow [\text{Cl}] = \sqrt{\frac{J_4}{2k_7 [\text{M}]}}$$

La vitesse demandée vaut :

$$v_d = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_5 \cdot [\text{Cl}] \cdot [\text{O}_3] = k_5 \cdot [\text{O}_3] \cdot \sqrt{\frac{J_4}{2k_7 \cdot [\text{M}]}}$$

I.3.2.4. Tous les gaz sont supposés parfaits donc : $[\text{M}] = \frac{n}{V} = \frac{P_M}{RT} = x_M \frac{P}{RT}$, M n'est pas consommé donc sa fraction molaire reste constante car l'ensemble des quatre réactions se fait à nombre de moles gazeuses constantes. Donc à P et T constants le terme sous le radical est constant (si J_4 l'est ce qui n'est vrai que pour un intervalle de temps limité, mais sans cette hypothèse on ne peut continuer faute de savoir sa variation avec t). On intègre et il vient :

$$[\text{O}_3] = [\text{O}_3]_0 \exp\left(-k_5 \sqrt{\frac{J_4}{2k_7 [\text{M}]}} t\right)$$

II Un équilibre industriel : l'équilibre de Deacon

II.1. $\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - 4 \Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{g})) = -116 \text{ kJ/mol}$;

$\Delta_r S^\circ = 2 S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 2 S^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) - 4 S^\circ(\text{HCl}(\text{g})) - S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = -131 \text{ J/K.mol}$;

$\Delta_r G^\circ = -116 + 623 \times 0,131 = -34,4 \text{ kJ/mol}$

II.2.
$$K^0 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{HCl}}^4 P_{\text{O}_2}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 767 \text{ à } 350^\circ\text{C}.$$

II.3.

II.3.1. Le rendement est le nombre de moles de dichlore obtenues divisé par le nombre de moles qui aurait été obtenues par une réaction totale (1/2 fois le nombre initial de

$$\Leftrightarrow \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{HCl}}^0} = \frac{r}{2}.$$

II.3.2. La pression en dioxygène reste égale à 0,2 bar, les pressions en eau et en dichlore

$$K^0 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{HCl}}^4 P_{\text{O}_2}} = \frac{P_{\text{Cl}_2}^4}{P_{\text{HCl}}^4 P_{\text{O}_2}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}^4}{n_{\text{HCl}}^4 P_{\text{O}_2}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}^4}{(n_{\text{HCl}}^0 - 2n_{\text{Cl}_2})^4 P_{\text{O}_2}}$$

sont égales donc :

$$\sqrt[4]{K^0 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{r/2}{1-r} \quad \text{d'où} \quad r = \frac{\sqrt[4]{K^0 P_{\text{O}_2}}}{1 + 2\sqrt[4]{K^0 P_{\text{O}_2}}} \times 2 = 0,88.$$

appelant r le rendement :

II.3.3.

a - on augmente la température à pression constante : $\Delta_r H^\circ < 0$ la réaction est exothermique, elle est déplacée vers la gauche le rendement diminue.

b - on augmente la pression à température constante : la réaction se fait avec diminution du nombre de moles gazeuses elle est déplacée vers la droite le rendement augmente.

III Dosages de l'ion chlorure.

III.1. Étude de la réaction de dosage.

III.1.1.
$$K_{\text{RD}} = \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]} = \frac{1}{K_s} = 6,3 \cdot 10^9.$$

III.1.2. L'équivalence du dosage est obtenue quand le nombre de moles de nitrate d'argent ajouté est égal au nombre de moles de chlorure initialement présent ; à l'équivalence

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}.$$

III.1.3. On veut $1,3 \cdot 10^{-5} / c_0 = 0,02$ soit $c_0 = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

III.1.4. Il faut aussi connaître l'ordre de grandeur de la quantité que l'on dose :

$$p = \frac{1}{\sqrt{K_{\text{RD}} \cdot C_0}}.$$

III.2.

III.2.1. L'allonge sert à éviter un contact entre la solution dosée et la solution de l'ECS qui est une solution de chlorure (de potassium).

III.2.2. On peut prendre un volume équivalent de 9 mL, donc $c_0 = 1,8 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Précision théorique du dosage = $1,3 \cdot 10^{-5} / 1,8 \cdot 10^{-2} = 0,07 \%$.

III.2.3. Avant l'équivalence : tous les Ag^+ introduits réagissent la quantité restante de Cl^- vaut

$$: \quad [\text{Cl}^-] = \frac{c_0 v_0 - cv}{v_0 + v} \quad \text{et donc} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_s (v_0 + v)}{c_0 v_0 - cv} \quad \text{et on peut écrire le potentiel :}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ + 0,059 \log([\text{Ag}^+]) = \Delta E^\circ + 0,059 \log\left(\frac{K_s (v_0 + v)}{c_0 v_0 - cv}\right)$$

Après l'équivalence il n'y a plus de chlorure la quantité restante de Ag^+ vaut :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{cv - c_0 v_0}{v_0 + v} \quad \text{et} \quad \Delta E = \Delta E^\circ + 0,059 \log([\text{Ag}^+]) = \Delta E^\circ + 0,059 \log\left(\frac{cv - c_0 v_0}{v_0 + v}\right)$$

III.2.4. . On reprend la formule trouvée avant l'équivalence, en utilisant $c_0 v_0 = cv_{\text{eq}}$ on peut

$$\Delta E = \Delta E^\circ + 0,059 \log\left(\frac{K_s (v_0 + v)}{c_0 v_0 - cv}\right) = \Delta E^\circ + 0,059 \log\left(\frac{K_s (v_0 + v)}{c(v_{\text{eq}} - v)}\right)$$

écrire :

expression on connaît c , v_{eq} et on remplace v et ΔE pour deux points quelconques du tableau ce qui fournit deux équations à deux inconnues, finalement $\Delta E^\circ = 554 \text{ mV}$ $\text{p}K_s = 9,8$.

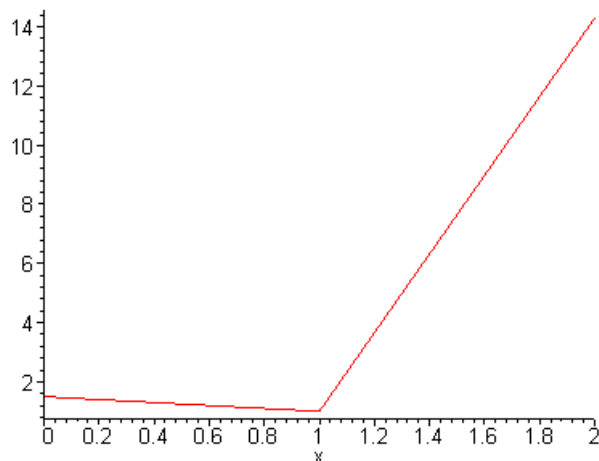
N.B. : on peut aussi linéariser la courbe avant et après l'équivalence par la méthode de GRAN ; cf. annexe.

III.3. Dosage conductimétrique.

III.3.1. Entre deux électrodes on mesure la conductance d'une solution, celle-ci est proportionnelle à la conductivité de la solution, le facteur de proportionnalité (appelé constante de la cellule) ne dépendant que des caractéristiques géométriques de la cellule. Cette conductivité dépend de la température, de la nature des ions présents et de leur concentrations. On utilise un courant alternatif afin d'éviter l'accumulation des charges sur les électrodes ce qui empêcherait toute mesure (polarisation des électrodes) et il faut éviter le risque d'électrolyse de certaines espèces aux électrodes.

III.3.2. Le fait d'ajouter de l'eau permet de considérer le volume comme constant lors du dosage et donc d'avoir des variations linéaires de la conductivité (et puis il faut bien que la cellule baigne dans la solution ...)

III.3.3. Avant l'équivalence : on a une solution de Na^+ , Cl^- , on ajoute Ag^+ , NO_3^- AgCl précipite, on a remplacé un ion Cl^- ($\lambda^\circ = 7,6$) par un ion NO_3^- ($\lambda^\circ = 7,1$) la conductivité diminue légèrement (pente proportionnelle à $-0,5$). Après l'équivalence on ajoute le nitrate d'argent il n'y a plus de réaction chimique (on néglige la dilution) la conductivité augmente (pente proportionnelle à $13,3$). (sur le dessin les axes sont gradués arbitrairement)



III.4. Méthode de Mohr.

III.4.1. La concentration de Ag^+ n'a pas le même exposant dans les produits de solubilité du chlorure d'argent et du chromate d'argent. Initialement on a $[\text{Cl}^-] = 0,02 \text{ mol/L}$ (environ),

donc la précipitation de AgCl se fait pour : $[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = 8.10^{-9} \text{ mol/L}$ (environ) ; pour le chromate : $[\text{CrO}_4^{2-}] = 2,5.10^{-5} \text{ mol/L}$ (attention à la dilution !), donc la précipitation de

Ag_2CrO_4 se fait pour : $[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = 2.10^{-4} \text{ mol/L}$. Le chlorure apparaît en premier.

III.4.2. C'est le même volume équivalent que précédemment donc $c_0 = 1,8.10^{-2} \text{ mol/L}$.

III.4.3. Lorsque le chromate d'argent commence juste à précipiter, on a comme ci-dessus :

$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = 2.10^{-4} \text{ mol/L}$, donc $[\text{Cl}^-] = 7,9.10^{-7} \text{ mol/L}$. Précision théorique du dosage $= 1,1.10^{-2} = 1,1 \%$.

III.4.4.

III.4.4.1. A l'équivalence $[\text{Ag}^+] = 2.10^{-4} \text{ mol/L}$, si l'oxyde d'argent Ag_2O apparaît alors

on a : $K = [\text{Ag}^+]^2 [\text{OH}^-]^2 \Rightarrow h = \frac{[\text{Ag}^+] K_e}{\sqrt{K}}$ soit $\text{pH} = 10$, si le pH est > 10 l'oxyde d'argent apparaît avant l'équivalence.

III.4.4.2. En milieu acide on : $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{HCrO}_4^-$ de constante $\text{pK} = 5,5$.

III.4.4.3. La précision théorique du dosage vaut 2% , donc $[\text{Ag}^+] = 3,6.10^{-4} \text{ mol/L}$, ce

qui correspond à $[\text{CrO}_4^{2-}] = 7,7.10^{-6} \text{ mol/L}$, donc $[\text{HCrO}_4^-] = 1,7.10^{-5} \text{ mol/L}$.
Finalement en reportant dans la constante de l'équilibre précédent : $\text{pH} = 2,8$ (valeur minimale acceptable).

IV. Les ions chlorure en tant que ligands : les chlorocomplexes du platine

IV.1. 1. $[\text{PtCl}_4]^{2-}$: ion tétrachloroplatinate (II) ; $[\text{PtCl}_6]^{2-}$: ion hexachloroplatinate (IV).

IV.1.2. Pt^{2+} : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^8$; Pt^{4+} : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^6$.

IV.1.3. Champ faible = spin fort, donc $t_{2g}^4 e_g^2$.

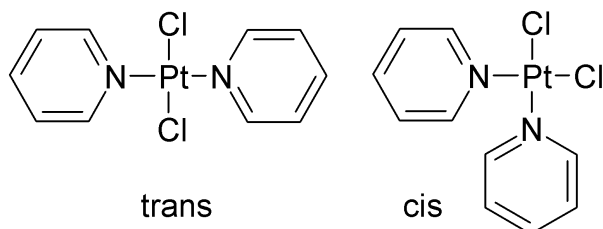
IV.1.4.

IV.1.4.1. Lorsque 2 ligands s'éloignent sur l'axe z, les 4 autres se rapprochent selon x et y, ce qui a pour effet de stabiliser d_{z^2} de déstabiliser $d_{x^2-y^2}$ d'une part, d'autre part d_{yz} et d_{xz} sont stabilisées par rapport à d_{xy} .

IV.1.4.2. $d_{yz}^2 d_{xz}^2 d_{z^2}^2 d_{xy}^2$.

IV.2. Réactions de substitution

IV.2.1. diastéréoisomères.



$$\text{IV.2.2. On a : } \frac{d[\text{PtYCl}_2\text{Py}_2]}{dt} = k_1 [\text{PtCl}_2\text{Py}_2][\text{Y}] - k_2 [\text{PtYCl}_2\text{Py}_2] = 0$$

soit $[\text{PtYCl}_2\text{Py}_2] = \frac{k_1}{k_2} [\text{PtCl}_2\text{Py}_2][\text{Y}]$. La vitesse de réaction peut s'exprimer soit comme vitesse de disparition des réactifs, soit comme vitesse d'apparition des produits de toutes façons on trouve la même chose (heureusement !) :

$$v = -\frac{d[\text{PtCl}_2\text{Py}_2]}{dt} = k_1 [\text{PtCl}_2\text{Py}_2][\text{Y}]$$

$$v = \frac{d[\text{PtYCl}_2\text{Py}_2]}{dt} = k_2 [\text{PtYCl}_2\text{Py}_2] = k_1 [\text{PtCl}_2\text{Py}_2][\text{Y}]$$

donc $k_Y = k_1$. C'est-à-dire la réaction lente (formation de l'intermédiaire) impose sa vitesse au processus global.

IV.2.3. Nucléophilicité

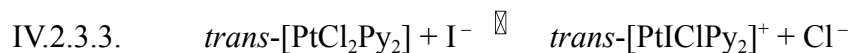
IV.2.3.1. NH_3 : $n_{\text{Pt}} = 3,06$; I^- : $n_{\text{Pt}} = 5,43$.

IV.2.3.2. On peut comparer les colonnes :

pour les halogènes la nucléophilicité croît avec la taille, les orbitales ayant une plus grande extension spatiale permettent un recouvrement plus facile.

pour MeOH et MeSH même remarque, de plus S possède des orbitales d vacantes que ne possède pas O.

pour NH_3 et PPh_3 la comparaison est plus difficile les molécules étant trop différentes, on peut parler de l'effet mésomère des phényles qui augmente la nucléophilie du phosphore.



A l'équilibre les vitesses des réactions dans chaque sens sont égales, la constantes d'équilibre est égale au rapport des k_Y :

$$k_Y(\text{I}) [\text{PtCl}_2\text{py}_2] [\text{I}^-] = k_Y(\text{Cl}) [\text{PtIClpy}_2] [\text{Cl}^-] \Rightarrow$$

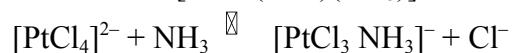
$$\frac{[\text{PtIClpy}_2] [\text{Cl}^-]}{[\text{PtCl}_2\text{py}_2] [\text{I}^-]} = \frac{k_Y(\text{I})}{k_Y(\text{Cl})}$$

Soit $K = 270$

IV.2.4. L'effet trans.

IV.2.4.1. On peut faire un premier équilibre : $[\text{PtCl}_4]^{2-} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{PtCl}_3\text{NH}_3]^- + \text{Cl}^-$; ensuite l'action d'une molécule de NH_3 conduira au produit désiré puisque Cl a un pouvoir trans plus important que NH_3 .

IV.2.4.2. $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]^-$:



$[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]^- + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]^- + \text{Cl}^-$ puisque Cl a un pouvoir trans plus important que NH_3

$\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]^-$:



$[\text{PtCl}_3\text{NO}_2]^- + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]^- + \text{Cl}^-$ puisque NO_2^- a un pouvoir trans plus important que Cl.

PARTIE B

VERS LES POLYMÈRES SEMI-CONDUCTEURS

I L'aluminium et le silicium: exemples de métal et de semi-conducteur

I.1

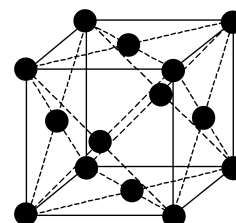
I.1.1

I.1.2 Coordination = 12.

I.1.3 Il y a 4 atomes par mailles ($8 \times 1/8 + 6 \times 1/2$), les atomes sont tangents selon la diagonale des faces donc : $a\sqrt{2} = 4r_{Al}$, donc :

$$C_{Al} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r_{Al}^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

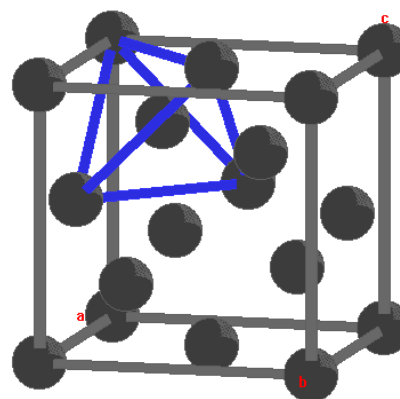
I.1.4
$$\rho_{Al} = \frac{4M_{Al}}{N_A a^3} = 2711 \text{ kg/m}^3$$



I.2 Structure du silicium

I.2.1. Le silicium a la même structure que le diamant : un cubique à faces centrées où un interstice tétraédrique sur deux est occupé par un atome. J'ai dessiné un interstice.

I.2.2. Coordination = 4.



I.2.3. Les atomes sont tangents dans le tétraèdre donc : $a\sqrt{3} = 8r_{Si}$; d'autre part il y a 8

atomes par maille (4 du C.F. et 4 interstitiels) donc :

$$C_{Si} = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi r_{Si}^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34$$

I.2.4.
$$\rho_{Si} = \frac{8M_{Si}}{N_A a^3} = 2307 \text{ kg/m}^3.$$

I.2.5. Liaison covalente il n'y a pas délocalisation des électrons contrairement à la liaison métallique.

I.2.6. Chaque atome de Si possède 4 liaisons Si-Si partagées entre les deux atomes, donc l'énergie E_{Si-Si} de la liaison Si-Si vaut 1/2 de l'énergie interne de sublimation du Si à 0 K :

$E_{Si-Si} = 228 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (= 2,4 eV) si on accepte de confondre énergie interne à 0 K et enthalpie de sublimation à 298 K ...

I.3 Théorie des bandes

I.3.1. Une bande d'énergie est un intervalle d'énergie (continuum de niveau d'énergie) où toutes les valeurs sont permises (ou interdites).

I.3.2. Bande de conduction : première bande vide permise ; bande interdite : bande d'énergies que l'électron ne peut prendre.

I.3.3.	I.3.4.
Al : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.	C : $1s^2 2s^2 2p^2$ Si : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.
Cas de l'aluminium	Cas du carbone et du silicium
niveau de Fermi dans Bande de Valence	niveau de Fermi entre Bande de Valence et Bande de Conduction

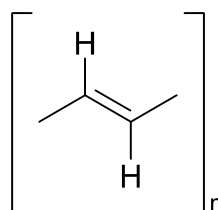
I.3.5. Le caractère isolant du diamant et le caractère semi-conducteur du silicium provient de la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction :

$$E_{\text{gap}}(\text{C}) = 5,21 \text{ eV} > E_{\text{gap}}(\text{Si}) = 1,11 \text{ eV}.$$

I.3.6 Lorsque la température augmente il y a plus d'électron de la bande de valence qui peuvent passer dans la bande de conduction.

II Le polyacétylène $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{H}$

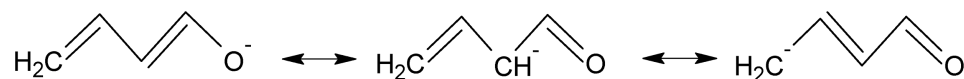
II.1.



II.2. Synthèses

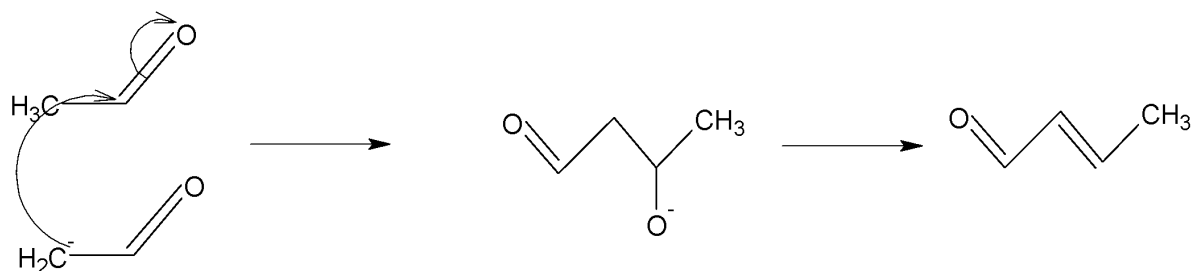
II..1. Synthèse de Christensen et al.

II.2.1.1. Étape 1



2 aldolisations et crotonisations

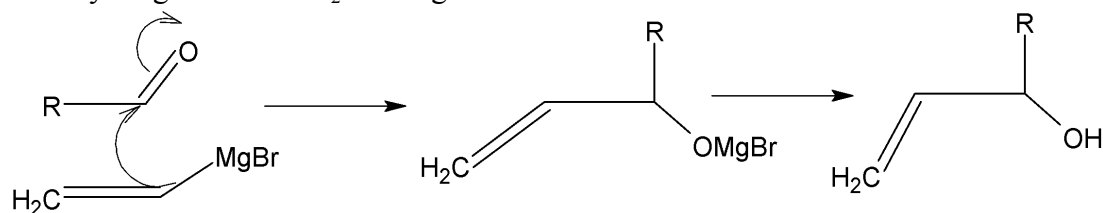
Je donne le mécanisme avec l'éthanal :



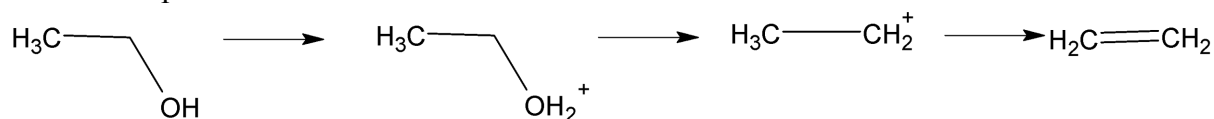
La crotonisation est favorisée par la conjugaison des doubles liaisons. Lors de l'étape 1 on s'arrête à une trimérisation cela doit dépendre des conditions expérimentales.

II.2.1.2. Étape 2

On réduit l'aldéhyde en alcool et on a ajouté 2 atomes C, on peut prendre pour X un bromure de vinylmagnésium : $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$.



II.2.1.3. Étape 3



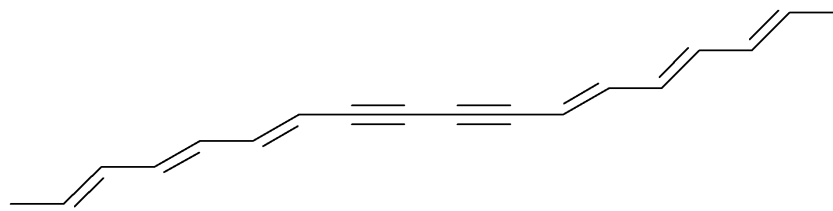
J'ai donné le mécanisme avec passage par un carbocation car celui-ci est fortement stabilisé par mésomérie due aux 6 liaisons doubles de (2).

II.2.2. Synthèse de Bohlmann et Mannhardt

II.2.2.1. Première étape

BuLi : organolithiens (organométalliques) = base forte ici.

On effectue une réaction de WITTIG (mécanisme)



II.2.2.2. Deuxième étape

a) La réduction d'un alcyne en alcène peut se faire soit par Na en solution dans NH_3 (réaction de BIRCH), soit par H_2 sur un catalyseur désactivé comme le palladium sur BaSO_4 + quinoléine, soit par BH_3 avec hydrolyse par l'éthanoïque. Pour obtenir un alcène E la première méthode est la bonne. Le nickel de Raney donnerait un hydrogénation totale.

b) ? (Il n'y a pas de catalyseur, cf. ci-dessus)

II.2.3. Synthèse du polyacétylène

II.2.3.1. Deuxième étape

C'est une rétro-Diels-Alder qui se produit en chauffant.

II.2.3.2. Troisième étape

L'isomérisation se produit en catalyse acide l'alcène E est plus stable que le Z.

II.3. Une approche de la conduction du polyacétylène

II.3. 1.

II.3.1.1. α : intégrale coulombienne ; β : intégrale de résonance.

II.3.1.2.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

II.3.1.3. On a les énergies :

$$E_1 = \alpha + 1,802 \beta ; E_2 = \alpha + 1,247 \beta ; E_3 = \alpha + 0,445 \beta ; E_4 = \alpha - 0,445 \beta ;$$

$$E_5 = \alpha - 1,247 \beta ; E_6 = \alpha - 1,802 \beta$$

On doit placer 6 électrons.

II.3.2.

II.3.2.1.

$$E_{20} - E_1 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{20\pi}{21}\right) - \left(\alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{21}\right)\right) = 2\beta \left(\cos\left(\frac{20\pi}{21}\right) - \cos\left(\frac{\pi}{21}\right)\right)$$

$$E_{20} - E_1 = -3,96 \beta$$

HO : $j = 10$, BV : $j = 11$ (2 électrons par niveau d'énergie)

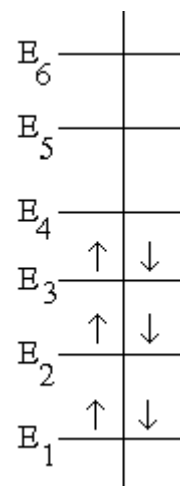
II.3.2.2.

$$E_n - E_1 = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{n\pi}{n+1}\right) - \left(\alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{n+1}\right)\right) = 2\beta \left(\cos\left(\frac{n\pi}{n+1}\right) - \cos\left(\frac{\pi}{n+1}\right)\right)$$

Cette expression tend vers -4β .

Donc dans un intervalle fini on aura un nombre très grand de niveaux d'énergie : c'est une bande d'énergie. La HO se situe au milieu : la bande est à moitié remplie.

II.3.3. On a un semi-conducteur car $\Delta < 3 \text{ eV}$.

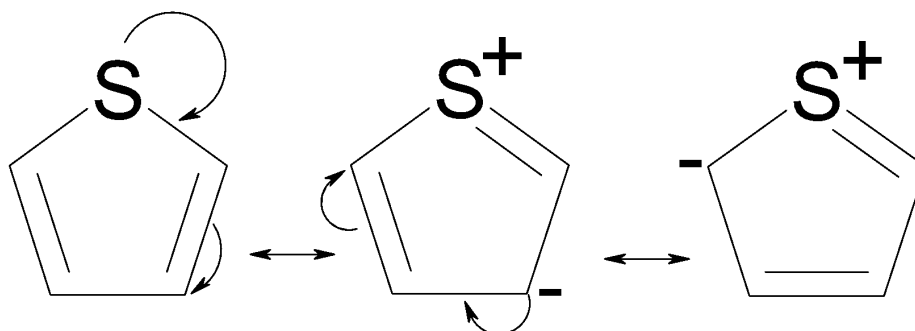


III Le polythiophène

III.1.

III.1.1. Aromaticité

C'est un aromatique.



III.1.2. A : protons des C 2 et 5, le soufre plus électronégatif que le carbone provoque un déblindage plus important ; B : protons des C 3 et 4.

Comme dans le benzène on a un déplacement important dû aux électrons π .

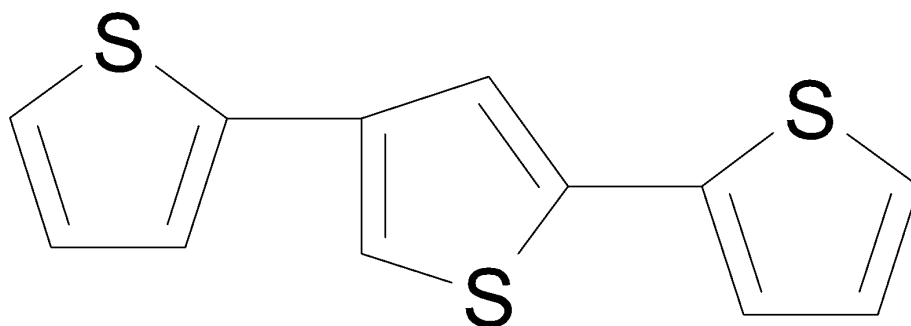
III.2. Le polythiophène électrochimique

III.2.1. oxydation : anode.

III.2.2. $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$.

III.2.3. On oxyde le dimère en $R-R\cdot$ puis on effectue sa dimérisation pour obtenir le tétramère $R-R\cdot + R-R\cdot \rightarrow R-R-R-R$.

III.2.4. En raison des formes mésomères plusieurs combinaisons sont possibles.



III.2.5. perchlorate de tétrabutylammonium : conduit le courant dans la solution.

III.3. Le terthiophène : synthèse chimique

III.3. 1. Étape préliminaire : synthèse de l' α -bromothiophène

III.3.1.1. Substitution électrophile aromatique.

III.3.1.2.

a) Complexe π puis intermédiaire de Wheland.

b) Lors de la formation du complexe π le dibrome est plus proche de S en raison du recouvrement avec les orbitales d vacantes de S. Les formes mésomères du composé de départ montrent une charge $-$ sur les positions α .

c) En raison de l'effet mésomère donneur de S le cycle est activé par rapport à celui du benzène.

III.3.2.

III.3.2.1. $Th-Br + Mg \rightarrow ThMgBr$.

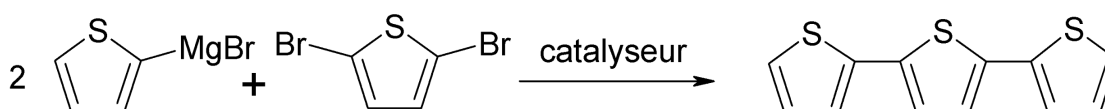
III.3.2.2.

III.3.2.3. La réaction est exothermique.

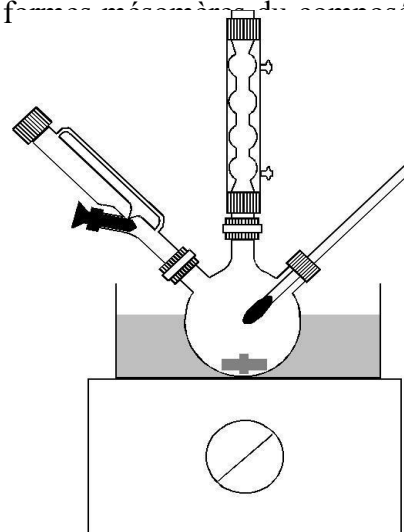
III.3.2.4. Comme pour tous les magnésiens il faut éviter la présence d'eau, de dioxygène de dioxyde de carbone.

III.3.3. Synthèse du terthiophène

:



Il s'agit d'une duplication de WURTZ par substitution nucléophile.



Corrigé proposé par Lionel Malara et Jean Michel Toledano.