

Annales L3

Chimie-Physique

S6

Sommaire

Partie Liaison Chimique : page 3

- Sujet session 1, 2018-2019 : page 3
- Correction session 1, 2018-2019 : page 14

- Sujet session 2, 2018-2019 : page 25
- Correction session 2, 2018-2019 : page 33

- Sujet session 1, 2019-2020 : page 41
- Sujet session 1, 2020-2021 : page 51

- Sujet session 1, 2022-2023 : page 56

- Correction session 1, 2022-2023 : page 66

Partie cinétique : page 75

- Sujet session 1, 2018-2019 : page 76
- Sujet session 1, 2019-2020 : page 78
- Sujet session 1, 2020-2021 : page 83
- Sujet session 1, 2022-2023 : page 88



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2018-2019

Session 1 – S6
Sujet

Chimie-Physique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris



Université Paris Diderot - Paris VII

Vendredi 29 Mars 2019

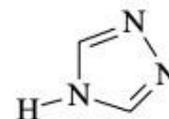
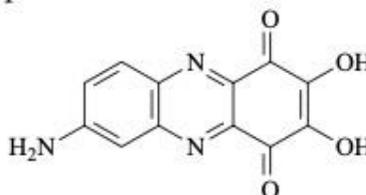
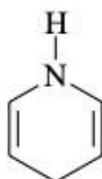
L3-S6 : Liaison chimique (LC36)

Examen : session 1, durée 3h00 (14h00-17h00, documents interdits)

*Le sujet comporte 4 pages et 4 exercices totalement indépendants.
Un tableau périodique des éléments est donné en fin de ce document.*

Exercice 1 : Questions de cours.

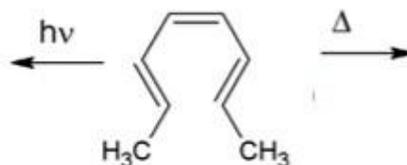
- 1) Dénombrer les électrons π des composés ci-dessous. Sont-ils aromatiques ou non ?



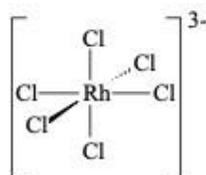
Nombre
d'électrons π

Aromatique
(oui/non)

- 2) On considère le composé représenté ci-dessous. Indiquer les produits obtenus après une activation photochimique ou thermique.



- 3) Déterminer le degré d'oxydation du métal et le nombre d'électrons autour du métal dans le complexe suivant.



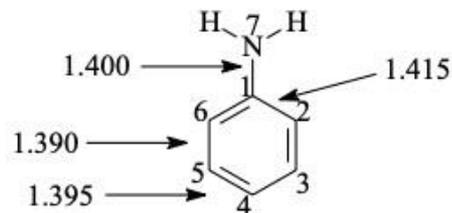
- 3) En utilisant les paramètres donnés ci-dessous pour les atomes d'oxygène et de soufre :
- Écrire les déterminants de Hückel pour le Formaldéhyde et le Thioformaldéhyde.
 - En posant $x = (\alpha - E) / \beta$ écrire les déterminants de Hückel et déterminer les valeurs possibles de x dans chaque cas.
 - En déduire les énergies des orbitales moléculaires en fonction de α et β pour le Formaldéhyde et le Thioformaldéhyde.
 - Les résultats trouvés sont-ils en accord avec les évolutions qualitatives de la question 2) ?

On donne les paramètres de Hückel pour l'atome d'oxygène et l'atome de soufre :

Atome d'Oxygène	$\alpha_O = \alpha + \beta$	$\beta_{CO} = \beta$
Atome de soufre	$\alpha_S = \alpha + 0,2\beta$	$\beta_{CS} = 0,6\beta$

Exercice 3 : Structure de l'aniline. Calculs de Hückel.

On souhaite étudier la structure électronique de l'aniline. La structure de la molécule est représentée sur le schéma ci-dessous. Les valeurs des longueurs de liaison sont données en Å.



On donne les résultats issus d'un calcul de Hückel.

ε_i		$\alpha + 2,24\beta$	$\alpha + 1,61\beta$	$\alpha + 1,00\beta$	$\alpha + 0,67\beta$	$\alpha - 1,00\beta$	$\alpha - 1,11\beta$	$\alpha - 2,04\beta$
1	C	0,53	0,16	0,00	0,41	0,00	-0,57	-0,45
2	C	0,35	-0,14	-0,50	0,37	-0,50	0,22	0,41
3	C	0,26	-0,39	-0,50	-0,16	0,50	0,32	-0,39
4	C	0,23	-0,49	0,00	-0,48	0,00	-0,58	0,38
5	C	0,38	-0,39	0,50	-0,16	-0,50	0,32	-0,39
6	C	0,35	-0,14	0,50	0,37	0,50	0,22	0,41
7	N	0,54	0,62	0,00	-0,52	0,00	0,20	0,12

- 1) Donner la signification physique des intégrales α et β utilisées dans la méthode de Hückel.
- 2) Donner le nombre d'électrons π de la molécule d'aniline. En déduire le nombre d'orbitales occupées.
- 3) Reporter sur un diagramme les différents niveaux d'énergie ainsi que leur occupation électronique.



- 4) Donner une représentation schématique des orbitales moléculaires (OM) en indiquant sur chaque liaison le caractère liant, antiliant ou non liant des couplages entre les orbitales atomiques (on négligera les coefficients CLOA inférieurs à 0,1).

- 5) A partir des coefficients CLOA, calculer les charges nettes π sur chacun des atomes et reporter les valeurs sur un schéma.

- 6) Dédurre du calcul précédent le site d'attaque préférentiel d'un électrophile si la réaction est sous contrôle de charge.

- 7) Indiquer dans le cadre du modèle des orbitales frontières, l'orbitale de l'aniline à prendre en compte si l'on considère l'attaque d'un électrophile. En déduire, le site d'attaque préférentiel si la réaction est sous contrôle des orbitales frontières.

- 8) On considère le premier état excité de l'aniline obtenu par une excitation électromagnétique.
 - a) Indiquer, sur le diagramme des niveaux d'énergie, la répartition des électrons et l'occupation des orbitales.



b) L'énergie d'excitation étant définie comme la différence entre l'énergie du premier état excité et celle de l'état fondamental, exprimer l'énergie d'excitation en fonction de α et β . La valeur expérimentale est de 2,906 eV, en déduire une valeur de β .

c) Calculer la répartition des charges nettes π dans le premier état excité. L'excitation électronique s'accompagne t'elle d'un transfert de charge ?

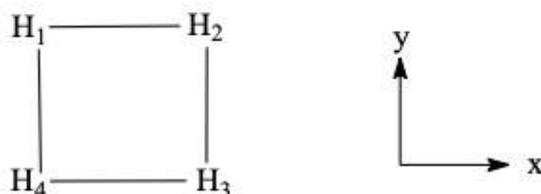
- d) Peut-on prévoir une évolution (augmentation ou diminution) du moment dipolaire lors de l'excitation ?

Données : expression des charges q_i sur les atomes et les charges nettes Q_i

$$q_i = \sum_{k=1}^n n_k c_{ik}^2 \qquad Q_i = p_i - q_i$$

Exercice 4 : Méthode des fragments, molécule H4 plan carré

On souhaite établir, par la méthode des fragments, les orbitales moléculaires du système constitué de 4 hydrogènes positionnés au sommet d'un carré comme indiqué sur la figure suivante.



- 1) Choisir deux fragments, chacun étant constitué de deux atomes, qui vous permettront de construire les OM de H4 plan carré. Justifier votre choix.

- 2) Rappeler la forme et l'expression des OM de chacun de ces fragments.

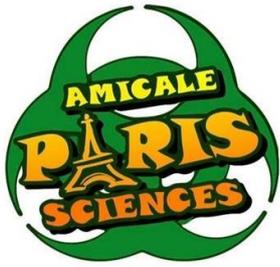
- 3) Par interaction des orbitales de fragments, en déduire le diagramme d'OM de H4 plan carré. A titre indicatif on donne les énergies des OM obtenues de H4 : -16,6 eV ; -13,6 eV (deux OM dégénérées) et -9,6 eV.

- 4) Préciser le caractère liant, non liant ou antiliant de chacune des OM de H4 plan carré. Préciser également le nombre et la localisation des surfaces nodales.

Tableau périodique des éléments

H 1																	He 4,003
Li 6,941	Be 9,012											B 10,81	C 12,01	N 14,01	O 16,00	F 19,00	Ne 20,18
Na 22,99	Mg 24,31											Al 26,98	Si 28,09	P 30,97	S 32,07	Cl 35,45	Ar 39,95
K 39,10	Ca 40,08	Sc 44,96	Ti 47,88	V 50,94	Cr 52,00	Mn 54,94	Fe 55,85	Co 58,93	Ni 58,69	Cu 63,55	Zn 65,39	Ga 69,72	Ge 72,59	As 74,92	Se 78,96	Br 79,90	Kr 83,80

Rb 85,47	Sr 87,62	Y 88,91	Zr 91,22	Nb 92,21	Mo 95,94	Tc 98,91	Ru 101,1	Rh 102,9	Pd 106,4	Ag 107,9	Cd 112,4	In 114,8	Sn 118,7	Sb 121,8	Te 127,6	I 126,9	Xe 131,3
Cs 132,9	Ba 137,3	*La 138,9	Hf 178,5	Ta 180,9	W 183,9	Re 186,2	Os 190,2	Ir 192,2	Pt 195,1	Au 197,0	Hg 200,6	Tl 204,4	Pb 207,2	Bi 209,0	Po 210,0	At 210,0	Rn 222,0



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2018-2019

Session 1 – S6
Correction

Chimie-Physique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris
<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris



Université Paris Diderot - Paris VII

Vendredi 29 Mars 2019

L3-S6 : Liaison chimique (LC36)

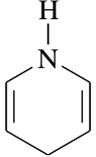
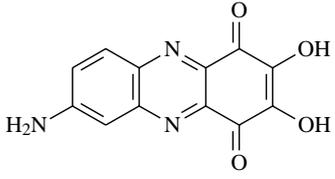
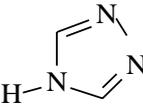
Examen : session 1, durée 3h00 (14h00-17h00, documents interdits)

CORRECTION

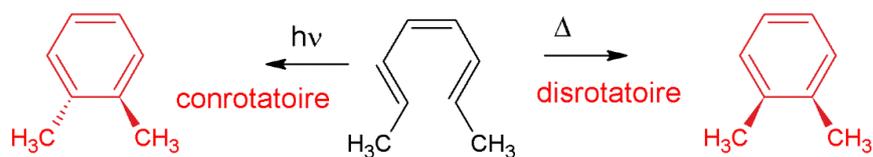
Le sujet comporte 4 pages et 4 exercices totalement indépendants.
Un tableau périodique des éléments est donné en fin de ce document.

Exercice 1 : Questions de cours.

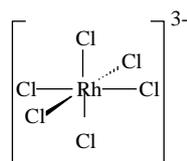
- 1) Dénombrer les électrons π des composés ci-dessous. Sont-ils aromatiques ou non ?

			
Nombre d'électrons π	6	22	6
Aromatique (oui/non)	NON	OUI	OUI

- 2) On considère le composé représenté ci-dessous. Indiquer les produits obtenus après une activation photochimique ou thermique.



- 3) Déterminer le degré d'oxydation du métal et le nombre d'électrons autour du métal dans le complexe suivant.



Degré d'oxydation du Rh = +III (6 ligand X)

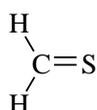
Configuration électronique de Rh : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^7$

Donc la configuration de Rh^{+3} est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^10 4p^6 5s^0 4d^6$ soit 6 électrons de valence

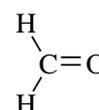
Le nombre d'électrons autour du métal est donc de $6 \times 2 + 6 = 18$ électrons

Exercice 2 : Structure du Thioformaldéhyde.

On souhaite comparer la structure électronique et la réactivité du Thioformaldéhyde (CH_2S) par rapport au Formaldéhyde.



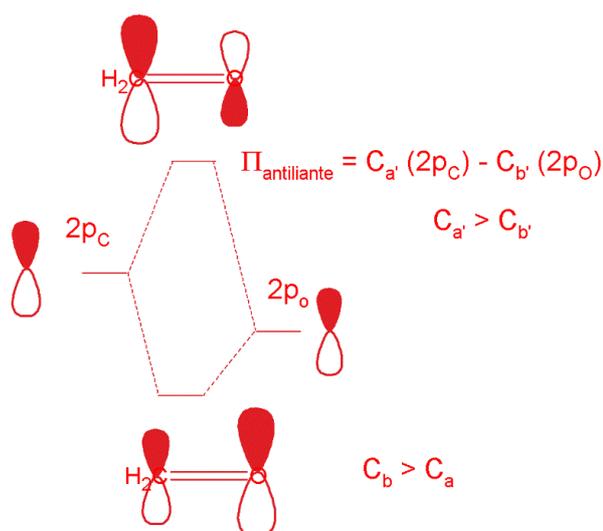
Thioformaldéhyde



Formaldéhyde

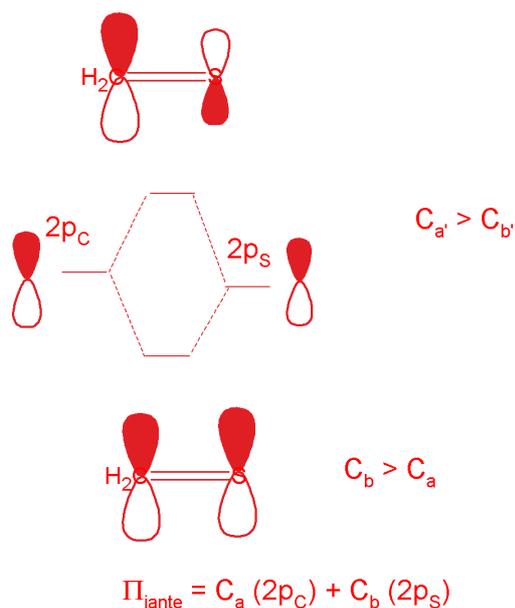
Dans l'approximation CLOA les 2 orbitales moléculaires de type π de chaque système peuvent s'exprimer comme combinaison linéaire des orbitales $2p_C$ et $2p_O$ ou $3p_S$ ($X = O$ ou S).

- Rappeler le diagramme d'interaction des orbitales atomiques $2p_C$ et $2p_O$ pour former les orbitales π dans le formaldéhyde. On indiquera sur ce diagramme :
 - la nature liante ou antiliante des orbitales moléculaires,
 - l'expression générale de celles-ci dans l'approximation CLOA
 - les poids relatifs et signes des coefficients



- Indiquer comment le diagramme précédent va être modifié si l'on substitue l'atome d'oxygène par un atome de soufre. Justifier votre réponse. Expliquer comment doivent évoluer les coefficients sur les orbitales atomiques dans les deux orbitales liante et antiliante ?

Le soufre est moins électro-négatif que l'oxygène donc : $E(2p_S) > E(2p_C)$



- 3) En utilisant les paramètres donnés ci-dessous pour les atomes d'oxygène et de soufre :
- a) Ecrire les déterminants de Hückel pour le Formaldéhyde et le Thioformaldéhyde.

	Formaldéhyde		Thioformaldéhyde
$\alpha-E$	β		$\alpha-E$
β	$\alpha+\beta-E$		$0,6\beta$
			$\alpha+0,2\beta-E$

- b) En posant $x = (\alpha - \epsilon) / \beta$ écrire les déterminants de Hückel et déterminer les valeurs possibles de x dans chaque cas.

	Formaldéhyde		Thioformaldéhyde
x	1		x
1	x		$0,6$
			$x + 0,2$

- c) En déduire les énergies des orbitales moléculaires en fonction de α et β pour le Formaldéhyde et le Thioformaldéhyde.

Formaldéhyde

$$E_1 = \alpha + 1,618\beta$$

$$E_2 = \alpha - 0,618\beta$$

Thioformaldéhyde

$$E_1 = \alpha + 0,708\beta$$

$$E_2 = \alpha - 0,508\beta$$

- d) Les résultats trouvés sont-ils en accord avec les évolutions qualitatives de la question 2) ?

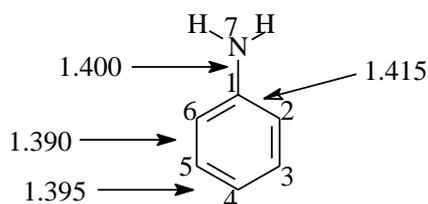
L'énergie de l'orbitale liante se relève tandis que celle de l'orbitale antiliante diminue ce qui est cohérent avec l'évolution qualitative attendue du fait de la diminution de l'électronégativité de l'hétéroatome quand on passe de l'oxygène au soufre.

On donne les paramètres de Hückel pour l'atome d'oxygène et l'atome de soufre :

Atome d'Oxygène	$\alpha_o = \alpha + \beta$	$\beta_{CO} = \beta$
Atome de soufre	$\alpha_s = \alpha + 0,2\beta$	$\beta_{CS} = 0,6\beta$

Exercice 3 : Structure de l'aniline. Calculs de Hückel.

On souhaite étudier la structure électronique de l'aniline. La structure de la molécule est représentée sur le schéma ci-dessous. Les valeurs des longueurs de liaison sont données en Å.



On donne les résultats issus d'un calcul de Hückel.

ϵ_i		$a+2,24\beta$	$a+1,61\beta$	$a+1,00\beta$	$a+0,67\beta$	$a-1,00\beta$	$a-1,11\beta$	$a-2,04\beta$
1	C	0,53	0,16	0,00	0,41	0,00	-0,57	-0,45
2	C	0,35	-0,14	-0,50	0,37	-0,50	0,22	0,41
3	C	0,26	-0,39	-0,50	-0,16	0,50	0,32	-0,39
4	C	0,23	-0,49	0,00	-0,48	0,00	-0,58	0,38
5	C	0,38	-0,39	0,50	-0,16	-0,50	0,32	-0,39
6	C	0,35	-0,14	0,50	0,37	0,50	0,22	0,41
7	N	0,54	0,62	0,00	-0,52	0,00	0,20	0,12

- 1) Donner la signification physique des intégrales α et β utilisées dans la méthode de Hückel.

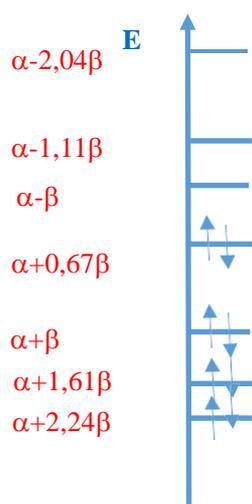
α est l'énergie de l'orbitale 2p du carbone.

β est l'intégrale de résonance et représente l'interaction entre deux orbitales 2p de carbones.

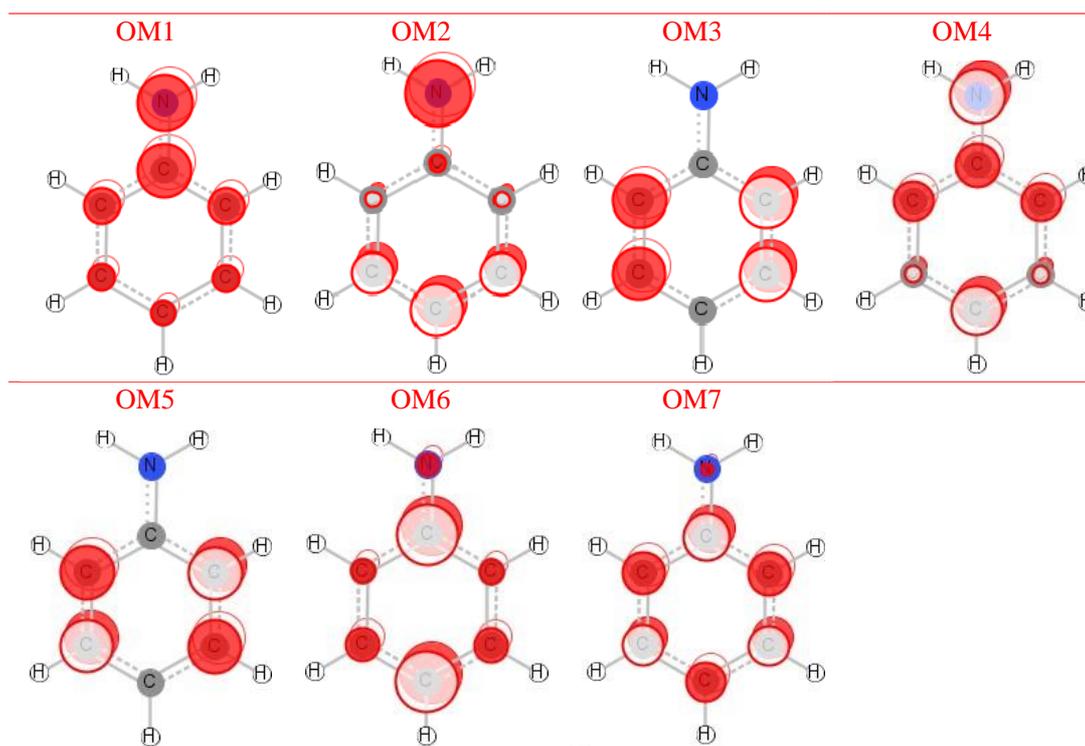
- 2) Donner le nombre d'électrons π de la molécule d'aniline. En déduire le nombre d'orbitales occupées.

8 électrons π

- 3) Reporter sur un diagramme les différents niveaux d'énergie ainsi que leur occupation électronique.



- 4) Donner une représentation schématique des orbitales moléculaires (OM) en indiquant sur chaque liaison le caractère liant, antiliant ou non liant des couplages entre les orbitales atomiques (on négligera les coefficients CLOA inférieurs à 0,1).



- 5) A partir des coefficients CLOA, calculer les charges nettes π sur chacun des atomes et reporter les valeurs sur un schéma.

A l'état fondamental la charge q_i sur un atome i est calculée à partir des 4 premières orbitales occupées et est donnée par la formule :

$$q_i = 2C_{i1}^2 + 2C_{i2}^2 + 2C_{i3}^2 + 2C_{i4}^2$$

On obtient donc :

$$\begin{aligned} q_1 &= 2(0,53)^2 + 2(0,16)^2 + 2(0)^2 + 2(0,41)^2 \\ q_2 &= 2(0,35)^2 + 2(0,14)^2 + 2(0,5)^2 + 2(0,37)^2 \\ q_3 &= 2(0,26)^2 + 2(0,39)^2 + 2(0,5)^2 + 2(0,16)^2 \\ q_4 &= 2(0,23)^2 + 2(0,49)^2 + 2(0,5)^2 + 2(0,48)^2 \\ q_N &= 2(0,54)^2 + 2(0,62)^2 + 2(0)^2 + 2(0,52)^2 \end{aligned}$$

On trouve donc :

$$\begin{aligned} q_1 &= 0,9492 \\ q_2 &= 1,0580 \\ q_3 &= 0,9906 \\ q_4 &= 1,0468 \\ q_N &= 1,8928 \end{aligned}$$

Les charges nettes sont donc :

$$\begin{aligned} Q_1 &= 1 - 0,9492 = 0,0508 \\ Q_2 &= 1 - 1,0580 = -0,0580 \\ Q_3 &= 1 - 0,9906 = 0,0094 \\ Q_4 &= 1 - 1,0468 = -0,0468 \\ Q_N &= 2 - 1,8928 = 0,1072 \end{aligned}$$

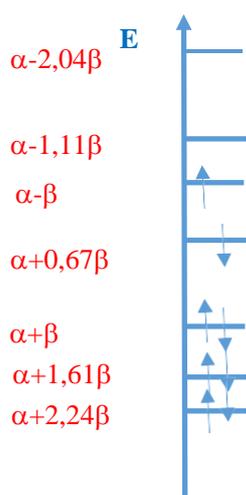
- 6) Dédurre du calcul précédent le site d'attaque préférentiel d'un électrophile si la réaction est sous contrôle de charge.

L'électrophile va attaquer le site le plus riche en électrons c'est-à-dire le carbone 2

- 7) Indiquer dans le cadre du modèle des orbitales frontières, l'orbitale de l'aniline à prendre en compte si l'on considère l'attaque d'un électrophile. En déduire, le site d'attaque préférentiel si la réaction est sous contrôle des orbitales frontières.

La HOMO du composé attaqué par l'électrophile va contrôler la réaction. L'électrophile va donc attaquer le site qui présente le coefficient le plus important dans la HOMO, c'est-à-dire le carbone 4

- 8) On considère le premier état excité de l'aniline obtenu par une excitation électromagnétique.
a) Indiquer, sur le diagramme des niveaux d'énergie, la répartition des électrons et l'occupation des orbitales.



- b) L'énergie d'excitation étant définie comme la différence entre l'énergie du premier état excité et celle de l'état fondamental, exprimer l'énergie d'excitation en fonction de α et β . La valeur expérimentale est de 2,906 eV, en déduire une valeur de β .

L'énergie d'excitation est définie comme :

$$\Delta E_{\text{excitation}} = E(\text{premier état excité}) - E(\text{état fondamental})$$

$$\Delta E_{\text{excitation}} = 2E_1 + 2E_2 + 2E_3 + E_4 + E_5 - (2E_1 + 2E_2 + 2E_3 + 2E_4)$$

$$\Delta E_{\text{excitation}} = -1,67\beta$$

Si $\Delta E_{\text{excitation}} = 2,902 \text{ eV}$ on en déduit $\beta = -1,740 \text{ eV}$

- c) Calculer la répartition des charges nettes π dans le premier état excité. L'excitation électronique s'accompagne t'elle d'un transfert de charge ?

Pour le premier état excité l'expression de la charge q_i^* se calcule sur les 5 orbitales occupées (3 doublement occupées et deux occupées avec un seul électron) et est donnée par la formule :

$$q_i^* = 2C_{i1}^2 + 2C_{i2}^2 + 2C_{i3}^2 + C_{i4}^2 + C_{i5}^2$$

On obtient donc :

$$\begin{aligned} q_1^* &= 2(0,53)^2 + 2(0,16)^2 + 2(0)^2 + (0,41)^2 + (0)^2 \\ q_2^* &= 2(0,35)^2 + 2(0,14)^2 + 2(0,5)^2 + (0,37)^2 + (0,5)^2 \\ q_3^* &= 2(0,26)^2 + 2(0,39)^2 + 2(0,5)^2 + (0,16)^2 + (0,5)^2 \\ q_4^* &= 2(0,23)^2 + 2(0,49)^2 + 2(0,5)^2 + (0,48)^2 + (0,0)^2 \\ q_N^* &= 2(0,54)^2 + 2(0,62)^2 + 2(0)^2 + (0,52)^2 + (0,0)^2 \end{aligned}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned}
 Q_1^* &= 1 - 0,7811 = 0,2189 \\
 Q_2^* &= 1 - 1,1711 = -0,1711 \\
 Q_3^* &= 1 - 1,2150 = -0,2150 \\
 Q_4^* &= 1 - 0,8164 = 0,1836 \\
 Q_N^* &= 2 - 1,6224 = 0,3779
 \end{aligned}$$

Oui, il y a un transfert d'électrons de NH₂ vers le cycle aromatique.

- d) Peut-on prévoir une évolution (augmentation ou diminution) du moment dipolaire lors de l'excitation ?

Le transfert de charge doit s'accompagner d'une augmentation du moment dipolaire

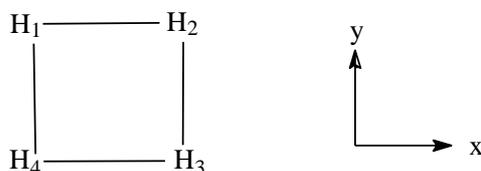
Données : expression des charges q_i sur les atomes et les charges nettes Q_i

$$q = \sum_{k=1}^n c_{ik}^2$$

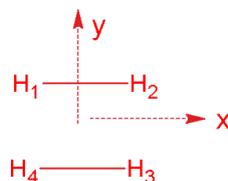
$$Q_i = p_i - q_i$$

Exercice 4 : Méthode des fragments, molécule H₄ plan carré

On souhaite établir, par la méthode des fragments, les orbitales moléculaires du système constitué de 4 hydrogènes positionnés au sommet d'un carré comme indiqué sur la figure suivante.



- 1) Choisir deux fragments, chacun étant constitué de deux atomes, qui vous permettront de construire les OM de H₄ plan carré. Justifier votre choix.



- 2) Rappeler la forme et l'expression des OM de chacun de ces fragments.

Fragment H₁H₂ :

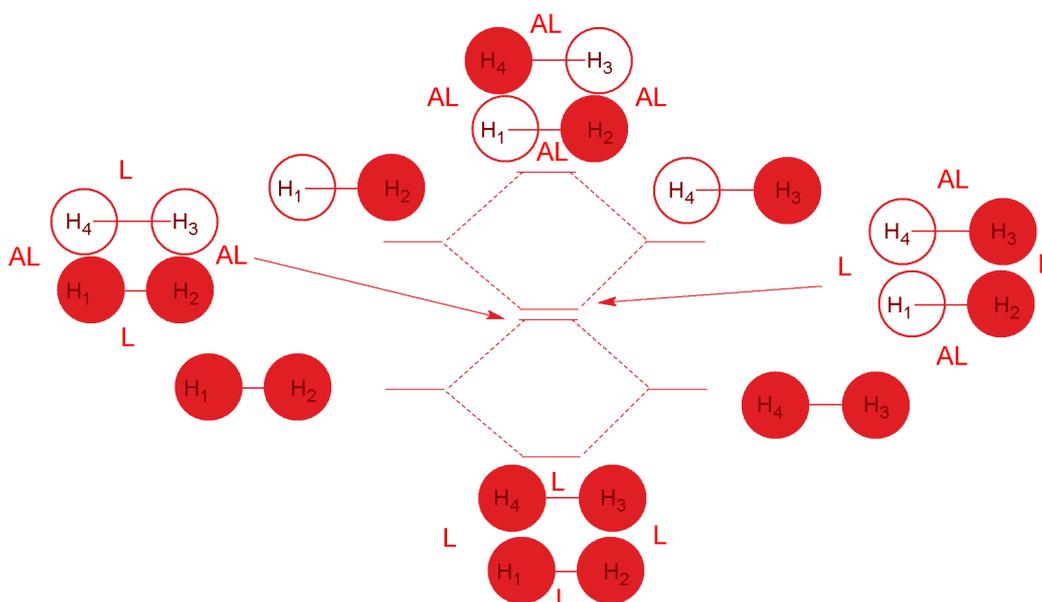
$$\begin{aligned}
 \sigma_1 &= \frac{1}{\sqrt{1+S}}(1s_1 + 1s_2) \\
 \sigma_1^* &= \frac{1}{\sqrt{1-S}}(1s_1 - 1s_2)
 \end{aligned}$$

Fragment H_4H_3 :

$$\sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{1+S}}(1s_4 + 1s_3)$$

$$\sigma_2^* = \frac{1}{\sqrt{1+S}}(1s_4 - 1s_3)$$

- 3) Par interaction des orbitales de fragments, en déduire le diagramme d'OM de H_4 plan carré. A titre indicatif on donne les énergies des OM obtenues de H_4 : -16,6 eV ; -13,6 eV (deux OM dégénérées) et -9,6 eV.



- 4) Préciser le caractère liant, non liant ou antiliant de chacune des OM de H_4 plan carré. Préciser également le nombre et la localisation des surfaces nodales.

Voir figure au-dessus

Tableau périodique des éléments

H 1																	He 4,003
Li 6,941	Be 9,012											B 10,81	C 12,01	N 14,01	O 16,00	F 19,00	Ne 20,18
Na 22,99	Mg 24,31											Al 26,98	Si 28,09	P 30,97	S 32,07	Cl 35,45	Ar 39,95
K 39,10	Ca 40,08	Sc 44,96	Ti 47,88	V 50,94	Cr 52,00	Mn 54,94	Fe 55,85	Co 58,93	Ni 58,69	Cu 63,55	Zn 65,39	Ga 69,72	Ge 72,59	As 74,92	Se 78,96	Br 79,90	Kr 83,80

Rb 85,47	Sr 87,62	Y 88,91	Zr 91,22	Nb 92,21	Mo 95,94	Tc 98,91	Ru 101,1	Rh 102,9	Pd 106,4	Ag 107,9	Cd 112,4	In 114,8	Sn 118,7	Sb 121,8	Te 127,6	I 126,9	Xe 131,3
Cs 132,9	Ba 137,3	*La 138,9	Hf 178,5	Ta 180,9	W 183,9	Re 186,2	Os 190,2	Ir 192,2	Pt 195,1	Au 197,0	Hg 200,6	Tl 204,4	Pb 207,2	Bi 209,0	Po 210,0	At 210,0	Rn 222,0



Amicale Paris Sciences

**Licence Sciences Biomédicales
2018-2019**

**Session 2 – S6
Sujet**

Chimie-Physique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris
<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

Université de Paris

Mardi 25 Juin 2019

L3-S6 : Liaison chimique (LC36)

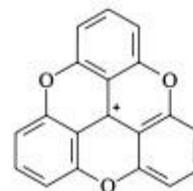
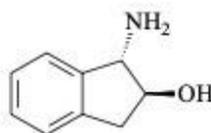
Examen : session 2, durée 3h00 (08h30-11h30, documents interdits)

*Le sujet comporte 4 pages et 4 exercices totalement indépendants.
Un tableau périodique des éléments est donné en fin de ce document.*

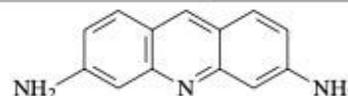
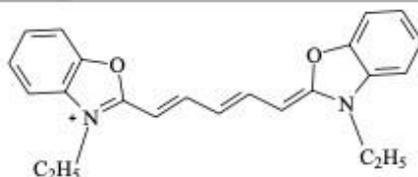
Exercice 1 : Questions de cours.

Nombre d'électrons π des composés suivants :

- 1) Indiquer les nombre n d'électrons π dans les composés ci-dessous.

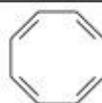


n



n

- 2) Indiquer si les réactions de cyclisation photochimiques des polyènes notés **A** à **D** sont conrotatoires ou disrotatoires.



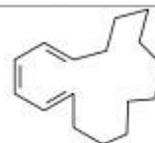
A



B

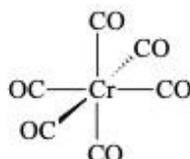


C

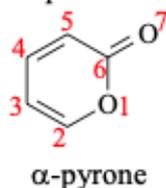


D

- 3) Déterminer le degré d'oxydation du métal et le nombre d'électrons autour du métal dans le complexe suivant.



Exercice 2 : Méthode de Hückel sur le composé ci-dessous.



1) Ecrire le déterminant de Hückel permettant de trouver les OM π de l' α -pyrone (On ne demande la résolution de ce déterminant).

Données : paramètres de Hückel de l'oxygène :

Engageant 1 électron dans le système π

$$\alpha_{\text{O}} = \alpha + \beta$$

$$\beta_{\text{CO}} = \beta$$

Engageant 2 électrons dans le système π

$$\alpha_{\text{O}} = \alpha + 2\beta$$

$$\beta_{\text{CO}} = 0,8\beta$$

2) Indiquer le nombre d'électrons π . En déduire le nombre d'orbitales occupées.

3) On donne ci-dessous les orbitales et les énergies du système π calculées par la méthode de Hückel du composé étudié. Calculer l'énergie du système π en fonction de α et β .

	$\alpha + 2,61\beta$	$\alpha + 1,72\beta$	$\alpha + 1,49\beta$	$\alpha + 0,66\beta$	$\alpha - 0,43\beta$	$\alpha - 1,16\beta$	$\alpha - 1,83\beta$
O ₁	0,81	-0,48	-0,14	0,15	-0,25	-0,02	-0,12
C ₂	0,26	-0,13	0,33	-0,47	0,56	-0,44	0,28
C ₃	0,15	0,09	0,58	-0,40	-0,08	0,53	-0,44
C ₄	0,13	0,29	0,53	0,20	-0,53	-0,17	0,52
C ₅	0,20	0,40	0,22	0,53	0,31	-0,33	-0,51
C ₆	0,38	0,41	-0,20	0,15	0,39	0,55	0,41
O ₇	0,24	0,58	-0,41	-0,50	-0,30	-0,28	-0,16

4) Dessiner les deux orbitales frontières du composé.

5) Dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières dont on rappellera le principe, indiquer l'interaction principale à considérer lors de l'attaque d'un électrophile sur l' α -pyrone.

En déduire le ou les site(s) d'attaque principale (principaux) lors d'une attaque électrophile.

6) On souhaite déterminer les charges nettes sur les deux atomes d'oxygène de l' α -pyrone à partir des calculs de Hückel.

a) On rappelle que la charge nette, Q_i , sur un atome i est donnée par la formule :

$$Q_i = p_i - q_i \quad \text{avec :} \quad q_i = \sum_{k=1}^n n_k c_{ik}^2$$

Rappeler la signification des termes : p_i , q_i et c_{ik}

b) Calculer les charges nettes sur les atomes d'oxygène, O₁ et O₇.

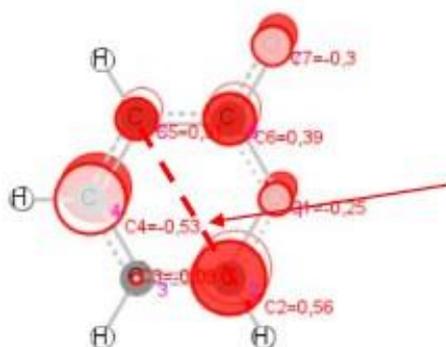
c) Peut-on expliquer simplement le résultat obtenu ?



7) La réaction de cyclisation de l' α -pyrone est permise photochimiquement comme indiqué ci-dessous :



En raisonnant sur l'orbitale moléculaire appropriée, expliquer pourquoi cette réaction est permise.



Exercice 3 : Système π conjugué du cyclopentadiénone. Méthode des fragments.

On considère la cyclopentadiénone dont on veut construire les orbitales moléculaires à partir des fragments formaldéhyde et butadiène. On nommera les OM du butadiène π_1 , π_2 , π_3 et π_4 par ordre d'énergies croissantes et π_{CO} et π_{CO}^* les deux OM du formaldéhyde. Les OM de la cyclopentadiénone seront notées ψ_i ($i=1, \dots, 6$).



1) Donner les symétries des orbitales des fragments par rapport au plan de symétrie P de la cyclopentadiénone.

2) En déduire que deux OM de la cyclopentadiénone sont localisées exclusivement sur le butadiène (orbitales non-liantes).

3) En supposant que l'interaction entre les orbitales de fragments a lieu entre les orbitales les plus proches en énergie, montrer que le diagramme d'interaction se réduit à traiter deux interactions à deux orbitales. Détailler ces interactions et dessiner les orbitales obtenues.

4) En déduire le diagramme d'OM complet de la cyclopentadiénone et indiquer la répartition des électrons. On admettra que les énergies des orbitales issues des interactions liantes entre orbitales de fragments sont toujours plus basses que celles des orbitales non-liantes.

Données : Energies des orbitales moléculaires du butadiène et du formaldéhyde

$$E_{\pi 1} = \alpha + 1,62\beta ; \quad E_{\pi 2} = \alpha + 0,62\beta ; \quad E_{\pi 3} = \alpha - 0,62\beta ; \quad E_{\pi 4} = \alpha - 1,62\beta$$

$$E_{\pi_{CO}} = \alpha + 1,65\beta ; \quad E_{\pi_{CO}^*} = \alpha - 0,68\beta$$

Exercice 4 : Système π conjugués et méthode de Hückel

On traite un système π dont le déterminant de Hückel est le suivant :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & 0 & 0 \\ \beta & 0 & \alpha - E & 0 \\ \beta & 0 & 0 & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

1) Sachant que la molécule contient uniquement des carbones, dessiner la structure développée de la molécule. On prendra soin d'indiquer la numérotation des carbones sur la structure.

2) Dans le tableau ci-dessous, on donne les orbitales π de ce système :

OM	πa	πb	πc	πd
C1	0.71	0	-0.71	0
C2	-0.41	0.41	-0.41	-0.71
C3	-0.41	0.41	-0.41	0.71
C4	-0.41	-0.82	-0.41	0

Dessiner les orbitales πa , πb , πc et πd

3) Les énergies trouvées sont : $\alpha - 1,73\beta$; α ; $\alpha + 1,73\beta$. En examinant les caractères liants et antiliants qui se développent au sein de chaque orbitale dessinée précédemment, attribuer ces énergies à chacune des orbitales précédentes en justifiant votre choix.

4) Représenter le diagramme d'orbitales moléculaires sur un schéma et remplir les orbitales avec le nombre d'électrons adéquat.

5) En déduire l'énergie du système π .

Tableau périodique des éléments

H 1																	He 4,003
Li 6,941	Be 9,012											B 10,81	C 12,01	N 14,01	O 16,00	F 19,00	Ne 20,18
Na 22,99	Mg 24,31											Al 26,98	Si 28,09	P 30,97	S 32,07	Cl 35,45	Ar 39,95
K 39,10	Ca 40,08	Sc 44,96	Ti 47,88	V 50,94	Cr 52,00	Mn 54,94	Fe 55,85	Co 58,93	Ni 58,69	Cu 63,55	Zn 65,39	Ga 69,72	Ge 72,59	As 74,92	Se 78,96	Br 79,90	Kr 83,80
Rb 85,47	Sr 87,62	Y 88,91	Zr 91,22	Nb 92,21	Mo 95,94	Tc 98,91	Ru 101,1	Rh 102,9	Pd 106,4	Ag 107,9	Cd 112,4	In 114,8	Sn 118,7	Sb 121,8	Te 127,6	I 126,9	Xe 131,3
Cs 132,9	Ba 137,3	*La 138,9	Hf 178,5	Ta 180,9	W 183,9	Re 186,2	Os 190,2	Ir 192,2	Pt 195,1	Au 197,0	Hg 200,6	Tl 204,4	Pb 207,2	Bi 209,0	Po 210,0	At 210,0	Rn 222,0



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2018-2019

Session 2 – S6
Correction

Chimie-Physique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris
<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

Université de Paris

Mardi 25 Juin 2019

L3-S6 : Liaison chimique (LC36)

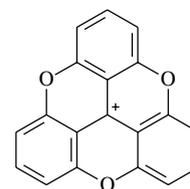
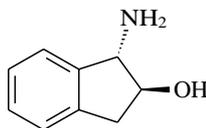
Examen : session 2, durée 3h00 (08h30-11h30, documents interdits)

*Le sujet comporte 4 pages et 4 exercices totalement indépendants.
Un tableau périodique des éléments est donné en fin de ce document.*

Exercice 1 : Questions de cours.

Nombre d'électrons π des composés suivants :

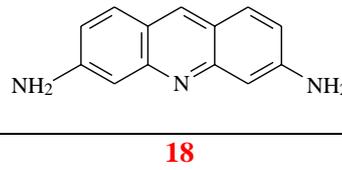
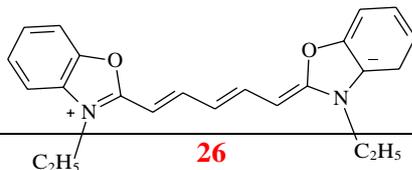
1) Indiquer les nombre n d'électrons π dans les composés ci-dessous.



n

6

24

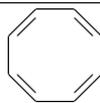


n

26

18

2) Indiquer si les réactions de cyclisation photochimiques des polyènes notés **A** à **D** sont conrotatoires ou disrotatoires.



A

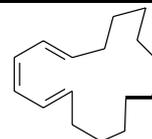


B

$8 e \pi \rightarrow$ LUMO impaire \rightarrow hv disrotatoire $4 e \pi \rightarrow$ LUMO impaire \rightarrow hv disrotatoire



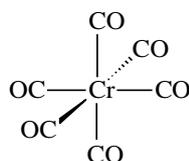
C



D

$4 e \pi \rightarrow$ LUMO impaire \rightarrow hv disrotatoire $6 e \pi \rightarrow$ LUMO paire \rightarrow hv conrotatoire

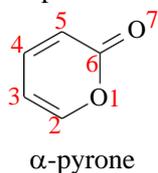
3) Déterminer le degré d'oxydation du métal et le nombre d'électrons autour du métal dans le complexe suivant.



6 ligands L \rightarrow d'après le décompte des électrons, le Cr a donc 6 électrons et est de configuration $4s^23d^4$ soit sa configuration à l'état d'oxydation 0.

Le nombre d'électrons autour du métal est de : 2×6 (pour les ligands) + 6 électrons du métal = 18.

Exercice 2 : Méthode de Hückel sur le composé ci-dessous.



1) Ecrire le déterminant de Hückel permettant de trouver les OM π de l' α -pyrone (On ne demande la résolution de ce déterminant).

$$\begin{vmatrix} \alpha+2\beta-\varepsilon & 0,8\beta & 0 & 0 & 0 & 0,8\beta & 0 \\ 0,8\beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 \\ 0,8\beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha+\beta-\varepsilon \end{vmatrix}$$

Données : paramètres de Hückel de l'oxygène :

Engageant 1 électron dans le système π

$$\alpha_o = \alpha + \beta$$

$$\beta_{co} = \beta$$

Engageant 2 électrons dans le système π

$$\alpha_o = \alpha + 2\beta$$

$$\beta_{co} = 0,8\beta$$

2) Indiquer le nombre d'électrons π . En déduire le nombre d'orbitales occupées.

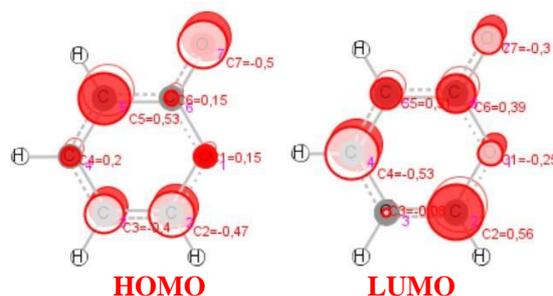
8 électrons $\pi \rightarrow$ 4 OM π occupées

3) On donne ci-dessous les orbitales et les énergies du système π calculées par la méthode de Hückel du composé étudié. Calculer l'énergie du système π en fonction de α et β .

	$a + 2,61\beta$	$a + 1,72\beta$	$a + 1,49\beta$	$a + 0,66\beta$	$a - 0,43\beta$	$a - 1,16\beta$	$a - 1,83\beta$
O_1	0,81	-0,48	-0,14	0,15	-0,25	-0,02	-0,12
C_2	0,26	-0,13	0,33	-0,47	0,56	-0,44	0,28
C_3	0,15	0,09	0,58	-0,40	-0,08	0,53	-0,44
C_4	0,13	0,29	0,53	0,20	-0,53	-0,17	0,52
C_5	0,20	0,40	0,22	0,53	0,31	-0,33	-0,51
C_6	0,38	0,41	-0,20	0,15	0,39	0,55	0,41
O_7	0,24	0,58	-0,41	-0,50	-0,30	-0,28	-0,16

$$E = 2(a + 2,61\beta) + 2(a + 1,72\beta) + 2(a + 1,49\beta) + 2(a + 0,66\beta) = 8a + 12,96\beta$$

4) Dessiner les deux orbitales frontières du composé.



5) Dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières dont on rappellera le principe, indiquer l'interaction principale à considérer lors de l'attaque d'un électrophile sur l' α -pyrone.

Dans le modèle des orbitales frontières, la réaction entre deux systèmes moléculaires A et B est principalement déterminée par l'interaction entre leurs orbitales frontières HOMO et LUMO. Il y a donc deux interactions possible HOMO(A)/LUMO(B) et HOMO(B)/LUMO(A). Dans le cas d'une réaction impliquant un nucléophile et un électrophile, seule une interaction HOMO/LUMO domine l'interaction. La réaction va donc être contrôlée par l'interaction entre la HOMO du nucléophile et la LUMO de l'électrophile.

En déduire le ou les site(s) d'attaque principale (principaux) lors d'une attaque électrophile.

C'est donc la HOMO de l' α -pyrone qui contrôle la réaction et l'électrophile va attaquer l'atome qui porte le plus gros coefficient dans la HOMO à savoir : $C5 > C7 > C2 > C3$.

6) On souhaite déterminer les charges nettes sur les deux atomes d'oxygène de l' α -pyrone à partir des calculs de Hückel.

a) On rappelle que la charge nette, Q_i , sur un atome i est donnée par la formule :

$$Q_i = p_i - q_i \quad \text{avec :} \quad q_i = \sum_{k=1}^n n_k c_{ik}^2$$

Rappeler la signification des termes : p_i , q_i et c_{ik}

p_i : nombre d'électrons engagés par l'atome i dans la conjugaison

q_i : nombre d'électrons sur l'atome i dans la molécule

c_{ik} : coefficient sur orbitale $2p_i$ dans l'orbitale moléculaire de numéro k

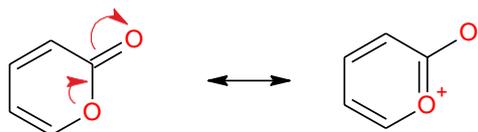
b) Calculer les charges nettes sur les atomes d'oxygène, O_1 et O_7 .

$$q_1 = 2 \times [(0,81)^2 + (0,48)^2 + (0,14)^2 + (0,15)^2] = 1,8572 \quad Q_1 = 0,1428$$

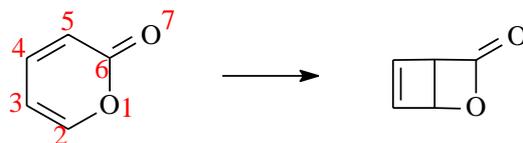
$$q_7 = 2 \times [(0,24)^2 + (0,58)^2 + (0,41)^2 + (0,50)^2] = 1,6242 \quad Q_7 = -0,6242$$

c) Peut-on expliquer simplement le résultat obtenu ?

On peut écrire une forme mésomère qui délocalise un doublet d'électron de l'oxygène 1 vers l'oxygène 7 :



7) La réaction de cyclisation de l' α -pyrone est permise photochimiquement comme indiqué ci-dessous :



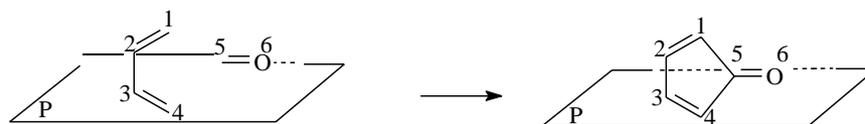
En raisonnant sur l'orbitale moléculaire appropriée, expliquer pourquoi cette réaction est permise.

On peut envisager une cyclisation disrotatoire entre les carbones 5 et 2 : le recouvrement entre les deux orbitales $2p_z$ portées par les atomes 2 et 5 est favorable pour établir une nouvelle liaison sigma.



Exercice 3 : Système π conjugué du cyclopentadiénone. Méthode des fragments.

On considère la cyclopentadiénone dont on veut construire les orbitales moléculaires à partir des fragments formaldéhyde et butadiène. On nommera les OM du butadiène π_1 , π_2 , π_3 et π_4 par ordre d'énergies croissantes et π_{CO} et π_{CO}^* les deux OM du formaldéhyde. Les OM de la cyclopentadiénone seront notées ψ_i ($i=1, \dots, 6$).

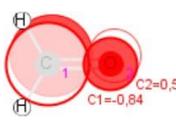
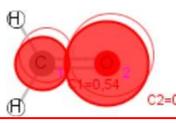


1) Donner les symétries des orbitales des fragments par rapport au plan de symétrie P de la cyclopentadiénone.

Le butadiène :

OM	Energie	Symétrie (S ou AS)
π_4	$\alpha - 1,618\beta$	AS
π_3	$\alpha - 0,618\beta$	S
π_2	$\alpha + 0,618\beta$	AS
π_1	$\alpha + 1,618\beta$	S

Formaldéhyde :

OM	Energie	Symétrie (S ou AS)
$\pi_{2(\text{CO})}$	$\alpha - 0,68\beta$	S
		
$\pi_{1(\text{CO})}$	$\alpha + 1,65\beta$	S
		

2) En déduire que deux OM de la cyclopentadiénone sont localisées exclusivement sur le butadiène (orbitales non-liantes).

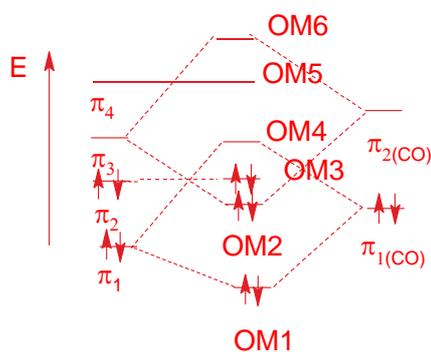
Les orbitales π_2 et π_4 du butadiène sont AS et ne peuvent pas interagir avec celles du formaldéhyde. Elles se retrouvent donc inchangées dans le cyclopentadiénone.

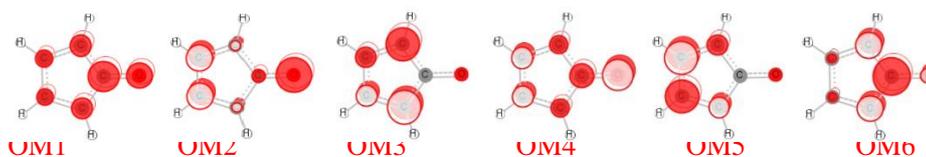
3) En supposant que l'interaction entre les orbitales de fragments a lieu entre les orbitales les plus proches en énergie, montrer que le diagramme d'interaction se réduit à traiter deux interactions à deux orbitales. Détailler ces interactions et dessiner les orbitales obtenues.

L'orbitale π_1 du butadiène va interagir avec l'orbitale $\pi_{1(\text{CO})}$ pour donner deux nouvelles orbitales liantes et antiliantes

L'orbitale π_3 du butadiène va interagir avec l'orbitale $\pi_{2(\text{CO})}$ pour donner deux nouvelles orbitales liantes et antiliantes

4) En déduire le diagramme d'OM complet de la cyclopentadiénone et indiquer la répartition des électrons. On admettra que les énergies des orbitales issues des interactions liantes entre orbitales de fragments sont toujours plus basses que celles des orbitales non-liantes.





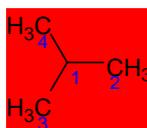
Données : Energies des orbitales moléculaires du butadiène et du formaldéhyde
 $E_{\pi 1} = a + 1,62\beta$; $E_{\pi 2} = a + 0,62\beta$; $E_{\pi 3} = a - 0,62\beta$; $E_{\pi 4} = a - 1,62\beta$
 $E_{\pi_{CO}} = a + 1,65\beta$; $E_{\pi_{CO}^*} = a - 0,68\beta$

Exercice 4 : Système π conjugués et méthode de Hückel

On traite un système π dont le déterminant de Hückel est le suivant :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & 0 & 0 \\ \beta & 0 & \alpha - E & 0 \\ \beta & 0 & 0 & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

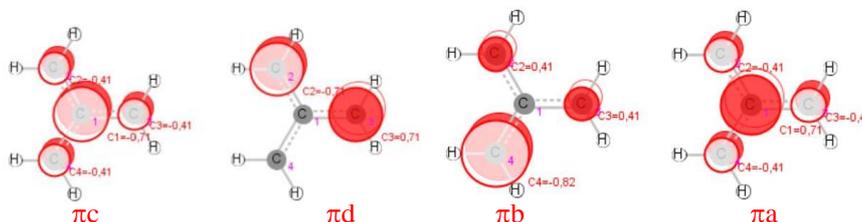
1) Sachant que la molécule contient uniquement des carbones, dessiner la structure développée de la molécule. On prendra soin d'indiquer la numérotation des carbones sur la structure.



2) Dans le tableau ci-dessous, on donne les orbitales π de ce système :

OM	πa	πb	πc	πd
C1	0.71	0	-0.71	0
C2	-0.41	0.41	-0.41	-0.71
C3	-0.41	0.41	-0.41	0.71
C4	-0.41	-0.82	-0.41	0

Dessiner les orbitales πa , πb , πc et πd



3) Les énergies trouvées sont : $a - 1,73\beta$; $a + 1,73\beta$. En examinant les caractères liants et antiliants qui se développent au sein de chaque orbitale dessinée précédemment, attribuer ces énergies à chacune des orbitales précédentes en justifiant votre choix.

L'orbitale π_c est liante (contributions de mêmes sur tous les carbones).

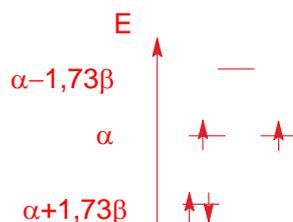
L'orbitale π_d et π_b sont non liantes car il n'y a pas de contributions liantes ou antiliantes sur chaque liaison 1-2, 1-3 ou 1-4.

L'orbitale π_a est antiliante sur chaque liaison 1-2, 1-3 et 1-4.

En conséquence l'ordre énergétique est :

$$\varepsilon(\pi_c) = \alpha + 1,73\beta < E(\pi_d) = E(\pi_b) = \alpha < E(\pi_a) = \alpha - 1,73\beta$$

4) Représenter le diagramme d'orbitales moléculaires sur un schéma et remplir les orbitales avec le nombre d'électrons adéquat.



5) En déduire l'énergie du système π .

$$\varepsilon_{\text{totale}}(\pi) = 2 \varepsilon(\pi_c) + \varepsilon(\pi_d) + \varepsilon(\pi_b) = 4\alpha + 3,46\beta$$

Tableau périodique des éléments

H 1																	He 4,003
Li 6,941	Be 9,012											B 10,81	C 12,01	N 14,01	O 16,00	F 19,00	Ne 20,18
Na 22,99	Mg 24,31											Al 26,98	Si 28,09	P 30,97	S 32,07	Cl 35,45	Ar 39,95
K 39,10	Ca 40,08	Sc 44,96	Ti 47,88	V 50,94	Cr 52,00	Mn 54,94	Fe 55,85	Co 58,93	Ni 58,69	Cu 63,55	Zn 65,39	Ga 69,72	Ge 72,59	As 74,92	Se 78,96	Br 79,90	Kr 83,80
Rb 85,47	Sr 87,62	Y 88,91	Zr 91,22	Nb 92,21	Mo 95,94	Tc 98,91	Ru 101,1	Rh 102,9	Pd 106,4	Ag 107,9	Cd 112,4	In 114,8	Sn 118,7	Sb 121,8	Te 127,6	I 126,9	Xe 131,3
Cs 132,9	Ba 137,3	*La 138,9	Hf 178,5	Ta 180,9	W 183,9	Re 186,2	Os 190,2	Ir 192,2	Pt 195,1	Au 197,0	Hg 200,6	Tl 204,4	Pb 207,2	Bi 209,0	Po 210,0	At 210,0	Rn 222,0



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2019-2020

Session 1 – S6
Sujet

Chimie-Physique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris
<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris



Liaison chimique & réactivité

Mercredi 27 Mai 2020

(Durée 2h00 , documents interdits)

Toutes les réponses devront être justifiées

Ce sujet comporte 4 exercices totalement indépendants accessibles directement en cliquant sur les liens ci-dessous

NOM

PRENOM

NUMERO CARTE ETUDIANT

[Exercice 1 : nombre d'électrons \$\pi\$ et aromaticité](#)

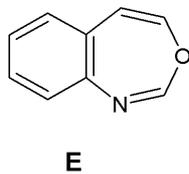
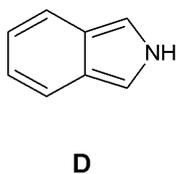
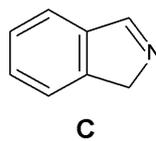
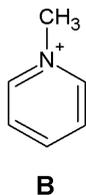
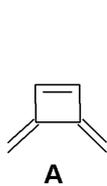
[Exercice 2 : Réactions électrocycliques](#)

[Exercice 3 : anion pentazole par la méthode de Hückel](#)

[Exercice 4 : système des électrons \$\pi\$ des trétrazines](#)

Exercice 1 : nombre d'électrons π et aromaticité

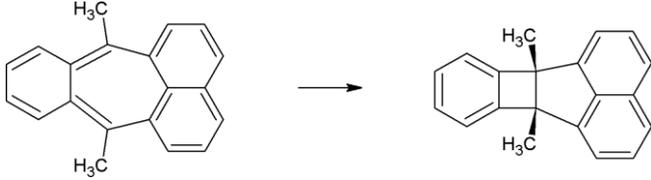
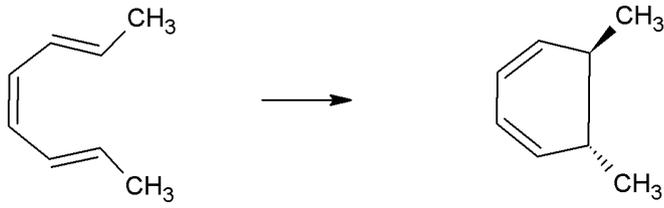
Pour chacune des molécules (A à F) ci-dessous, donner le nombre d'électrons π et dire si la molécule est aromatique :



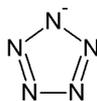
Molécule	Nombre d'électrons	Aromatique (Oui / Non)
A	<input type="text"/>	<input type="text"/>
B	<input type="text"/>	<input type="text"/>
C	<input type="text"/>	<input type="text"/>
D	<input type="text"/>	<input type="text"/>
E	<input type="text"/>	<input type="text"/>
F	<input type="text"/>	<input type="text"/>

Exercice 2 : Réactions électrocycliques

Pour la série de réactions suivantes, cocher les propriétés qui se rapportent à chacune d'entre elles.

			
<input type="checkbox"/> Conrotatoire	<input type="checkbox"/> Disrotatoire	<input type="checkbox"/> permise thermiquement	<input type="checkbox"/> permise photochimiquement
			
<input type="checkbox"/> Conrotatoire	<input type="checkbox"/> Disrotatoire	<input type="checkbox"/> permise thermiquement	<input type="checkbox"/> permise photochimiquement

Exercice 3 : anion pentazole par la méthode de Hückel



anion pentazole

Les paramètres de l'azote utilisés pour les calculs de Hückel sont : $\alpha_N = \alpha + 0,5\beta$ et $\beta_{NN} = \beta$

Le calcul de Hückel du système π de l'anion pentazole conduit aux énergies suivantes :

E_1	E_2	E_3	E_4	E_5
$\alpha + 2,5\beta$	$\alpha + 1,12\beta$	$\alpha + 1,12\beta$	$\alpha - 1,12\beta$	$\alpha - 1,12\beta$

1) Quel est le nombre d'électrons π de l'anion pentazole.

2) En utilisant les énergies des orbitales calculées par la méthode de Hückel, calculer l'énergie totale E_{π}^{totale} de l'anion pentazole en fonction de α et β .

$$E_{\pi}^{\text{totale}} (\text{anion pentazole}) = \boxed{} \alpha + \boxed{} \beta$$

Détails des calculs :

3) Indiquer si ce système conjugué est plus ou moins stable que le benzène pour lequel $E_{\pi}^{\text{totale}} = 6\alpha + 8\beta$.

4) Quelle méthode graphique permettrait de retrouver rapidement ces résultats?

On ne demande pas de donner les formules permettant de déterminer les énergies, mais le principe de la méthode utilisée.

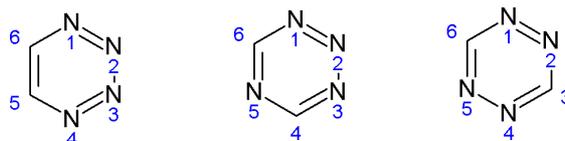
5) Quelle valeur de l'orbitale moléculaire de l'anion pentazole E_1 obtiendra t'on si on prend la valeur $\beta_{NN} = 0,8 \beta$. Justifier la réponse.

$$E_1 = \boxed{} \alpha + \boxed{} \beta$$

Justification :

Exercice 4 : système des électrons π des tétrazines

La tétrazine est constituée d'un cycle conjugué à six atomes contenant 4 atomes d'azotes. Selon la disposition des azotes, on peut définir trois isomères distincts appelés 1,2,3,4-tétrazine, 1,2,3,5-tétrazine et 1,2,4,5-tétrazine et représentés ci-dessous.



1,2,3,4-tétrazine 1,2,3,5-tétrazine 1,2,4,5-tétrazine

1) Quel est le nombre d'électrons π des tétrazines ?

- 4 6 8 10 12 14
 autre

2) On donne ci-dessous le résultat d'un calcul de Hückel mené avec le logiciel HuLiS d'un des trois isomères de la tétrazine. Le tableau donne les énergies et les expressions normalisées des orbitales moléculaires π .

N° de l'atome	$\alpha+2,45\beta$	$\alpha+1,60\beta$	$\alpha+1,18\beta$	$\alpha-0,58\beta$	$\alpha-1,76\beta$
1	0.43	0.50	0.32	<input style="width: 80px; height: 20px;" type="text"/>	-0.39
2	0.43	<input style="width: 80px; height: 20px;" type="text"/>	-0.32	0.50	<input style="width: 80px; height: 20px;" type="text"/>
3	0.36	0	-0.55	0	-0.45
4	0.43	0.50	-0.32	-0.50	<input style="width: 80px; height: 20px;" type="text"/>
5	0.43	0.50	0.32	<input style="width: 80px; height: 20px;" type="text"/>	<input style="width: 80px; height: 20px;" type="text"/>
6	0.36	0	0.55	0	<input style="width: 80px; height: 20px;" type="text"/>

a) En exploitant les propriétés de symétrie pour deux des trois isomères et en examinant les coefficients du tableau, indiquer à quel isomère correspondent ces résultats.

Justifier votre réponse.

b) Compléter ce tableau en déterminant les coefficients.

3) Calculer les charges π totale q_i sur les atomes d'indices 1 et 3 (q_1 et q_3). En déduire les charges nettes Q_1 et Q_3 (Détaillez les calculs).

$q_1 =$ <input style="width: 80%; height: 20px;" type="text"/>	$Q_1 =$ <input style="width: 80%; height: 20px;" type="text"/>
$q_3 =$ <input style="width: 80%; height: 20px;" type="text"/>	$Q_3 =$ <input style="width: 80%; height: 20px;" type="text"/>

Données : La charge π totale q_i sur un atome i est donnée par la formule suivante :

$$q_i = \sum_{k=1}^n n_k C_{ik}^2$$

Avec n_k représente l'occupation de l'orbitale de numéro k (0, 1 ou 2) et C_{ik}^2 est le carré du coefficient de l'orbitale atomique centrée sur l'atome i dans l'orbitale moléculaire k .

La charge π nette Q_i , correspondant à ce qu'a gagné ou perdu l'atome par rapport à son état neutre dépend du nombre d'électrons p_i (en général 1 ou 2, plus rarement 0) qu'il a engagé dans la conjugaison. La charge nette est donnée par la formule suivante :

$$Q_i = p_i - q_i$$

4) En utilisant la formule ci-dessous, calculer les indices des liaisons P_{12} et P_{23} .

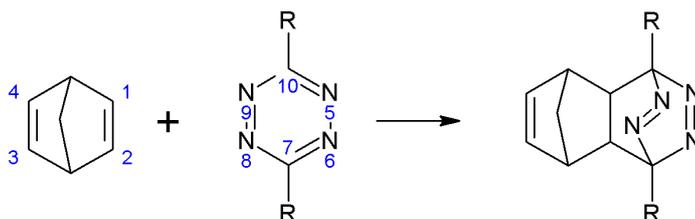
$P_{12} =$ <input style="width: 80%; height: 20px;" type="text"/>	$P_{23} =$ <input style="width: 80%; height: 20px;" type="text"/>
---	---

Donnée : L'indice de liaison π entre deux atomes i et j peut se calculer à partir des calculs de Huckel en utilisant la formule (3) suivante :

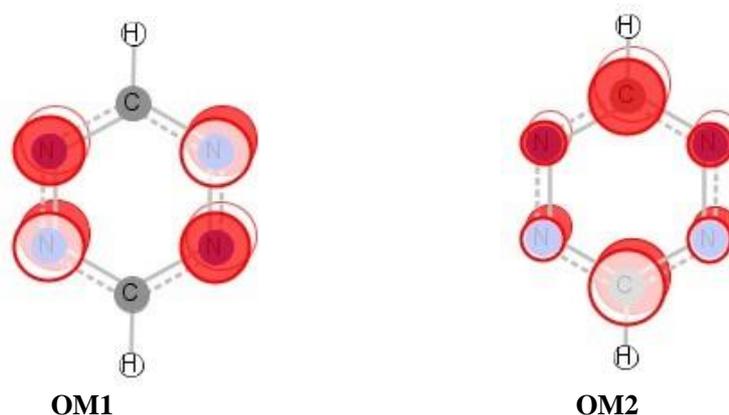
$$P_{ij} = \sum_{k=1}^n n_k C_{ik} C_{jk}$$

Que peut-on dire des forces relatives des deux liaisons 1-2 et 2-3 ?

5) On s'intéresse à la 1,2,4,5-tétrazine que l'on veut faire réagir avec le norbornadiène selon la réaction de cyclo-addition :



a) On a représenté ci-dessous deux orbitales frontières de la 1,2,4,5-tétrazine. Parmi ces deux orbitales, identifier la HOMO et la LUMO. Justifier votre réponse.



	OM1	OM2
HOMO ou LUMO	<input type="text"/>	<input type="text"/>
Justification	<input type="text"/>	<input type="text"/>

b) On suppose que l'on peut simplifier les orbitales frontières du norbornadiène aux orbitales de la double liaison $C_1=C_2$. En analysant les interactions entre les orbitales frontières des deux composés, montrer que la réaction de cycloaddition est permise thermiquement.

6) On suppose que la 1,2,4,5-tétrazine est attaquée par un réactif électrophile. Indiquer le (ou les) site(s) d'attaque les plus favorables que l'on peut prévoir en utilisant la théorie des orbitales frontières (cocher les cases adéquates).

atome 5 atome 6 atome 7 atome 8 atome 9 atome 10

Justification



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2020-2021

Session 1 – S6
Sujet

Chimie-Physique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris
<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

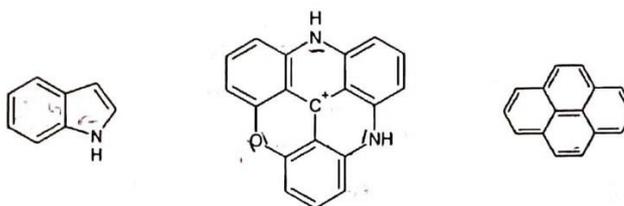
L3-S6 : Liaison chimique (LC36)

Examen : session 1, durée 2h30 (16h30 à 19h00, documents interdits)

*Le sujet comporte 6 pages et 5 exercices totalement indépendants.
 Un tableau périodique des éléments est donné en fin de ce document.*

Exercice 1 : Questions de cours.

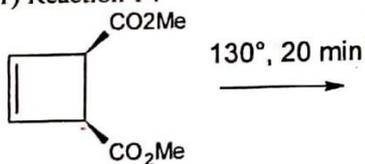
Aromaticité : dénombrer les électrons π des composés ci-dessous. Sont-ils aromatiques ou non ?



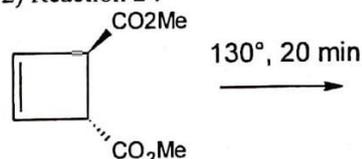
Nombre d'électrons π
 Aromatique (oui/non)

Exercice 2 : Indiquer la structure du produit obtenu pour chacune des réactions suivantes. Pour chaque réaction, préciser son caractère disrotatoire ou conrotatoire.

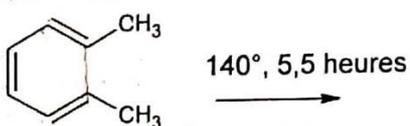
1) Réaction 1 :



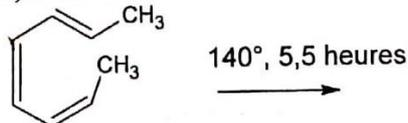
2) Réaction 2 :



3) Réaction 3 :

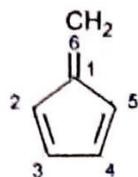


4) réaction 4 :

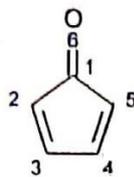


Exercice 3 : Calculs de Hückel.

On souhaite comparer les propriétés électroniques du Fulvène et de la Cyclopentadiénone. Les calculs de Hückel de ces deux composés sont donnés dans les Tableaux 2 et 3 suivants.



Fulvène



Cyclopentadiénone

Tableau 3 : Energies et OM du Fulvène

Energies	C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\alpha+2.11\beta$	0.52	0.43	0.39	0.39	0.43	0.25
$\alpha+\beta$	0.50	0.00	-0.50	-0.50	0.00	0.50
$\alpha+0.62\beta$	0.00	-0.60	-0.37	0.37	0.60	0.00
$\alpha-0.25\beta$	0.19	0.35	-0.28	-0.28	0.35	-0.75
$\alpha-1.62\beta$	0	-0.37	0.60	-0.60	0.37	0.00
$\alpha-1.86\beta$	-0.66	0.44	-0.15	-0.15	0.44	0.36

Tableau 4 : Energies et OM du Cyclopentadiénone

Energies	C1	C2	C3	C4	C5	O6
$\alpha+2.25\beta$	0.56	0.38	0.31	0.31	0.38	0.46
$\alpha+1.37\beta$	-0.24	0.18	0.48	0.48	0.18	-0.64
$\alpha+0.62\beta$	0.00	--	--	--	--	0.00
$\alpha+0.15\beta$	0.43	0.33	-0.38	-0.38	0.33	-0.56
$\alpha-1.62\beta$	0.00	--	--	--	--	0.00
$\alpha-1.80\beta$	-0.67	0.46	-0.17	-0.17	0.46	0.26

Données

Les paramètres de l'oxygène dans la méthode de Hückel sont les suivants :

$$\alpha_O = \alpha + 2\beta \text{ et } \beta_{CO} = 0,8\beta$$

L'énergie d'une liaison C=O est de $2\alpha + 3,30\beta$

La charge π totale q_i sur un atome i est donnée par la formule suivante :

$$q_i = \sum_{k=1}^n n_k C_{ik}^2$$

La charge π nette Q_i est donnée par la formule :

$$Q_i = p_i - q_i$$

p_i est le nombre d'électrons π engagé par l'atome i .

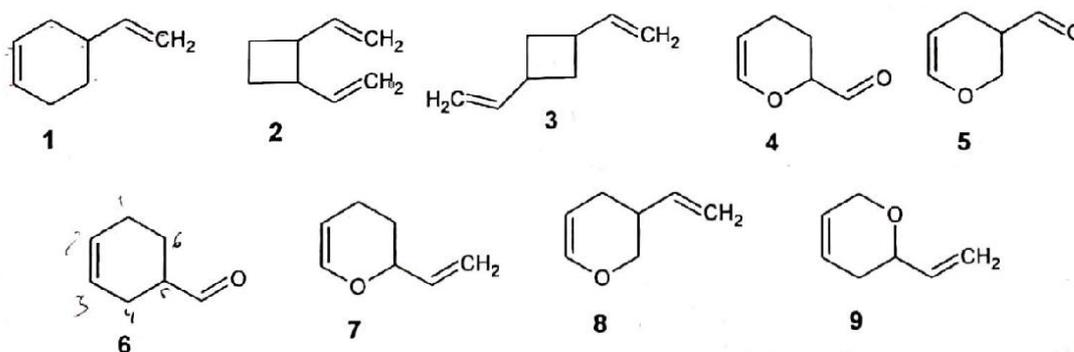
L'indice de liaison π entre deux atomes i et j peut se calculer à partir des calculs de Huckel en utilisant la formule suivante :

$$p_{ij} = \sum_{k=1}^n n_k C_{ik} C_{jk}$$

- 1) Indiquer le nombre d'électrons π pour chacun de ces deux systèmes, **Fulvène** et **Cyclopentadiène**.
- 2) Calculer les charges atomiques q_i et charges nettes Q_i sur les atomes C1, C2 et C6 du **Fulvène**.
- 3) Dédire de la question précédente les charges q_i et charges nettes Q_i sur les atomes C5, C3 et C4.
- 4) Calculer les énergies de conjugaison du **Fulvène** et du **Cyclopentadiène**.
- 5) Quel est le composé qui présente la plus grande stabilisation par résonance ?
- 6) Compléter, en justifiant votre réponse, le tableau 4 en indiquant les valeurs des coefficients manquantes pour deux orbitales moléculaires du **Cyclopentadiène**
- 7) Calculer les indices de liaison p_{16} dans le **Fulvène** et **Cyclopentadiène**. Que peut-on conclure sur la force comparée de ces liaisons ?
- 8) En utilisant l'approximation des orbitales frontières et en représentant celles-ci sur votre copie, déterminer les sites d'attaques d'un réactif nucléophile et électrophile sur chacun de ces composés. Justifier votre réponse.

Exercice 4 : Réaction du Butadiène avec l'Acroléine ($H_2C=CH-CH=O$).

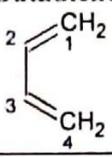
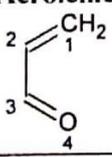
Lorsque l'on chauffe un mélange de ces deux molécules les produits notés 1 à 9 ci-dessous peuvent se former.



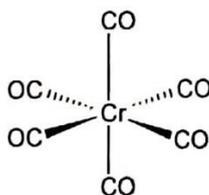
- 1) Indiquer quels sont les produits qui sont issus de la dimérisation du Butadiène.
- 2) Donner les produits obtenus par dimérisation de l'Acroléine.
- 3) A partir des énergies des orbitales frontières des deux réactifs Butadiène et Acroléine, montrer que les réactions de cycloaddition entre l'acroléine et le Butadiène sont plus favorables que les dimérisations du Butadiène ou de l'Acroléine.
- 4) On envisage les produits de réaction entre le Butadiène et l'Acroléine.
 - a) Quel est le nucléophile et l'électrophile. Justifiez votre réponse.

- b) Les produits obtenus résultent d'une cycloaddition [4+2]. Parmi les 4 produits possibles, identifier ceux qui sont obtenus lorsque le Butadiène apporte 4 électrons dans la réaction.
- c) Même question que 4) b) lorsque c'est l'Acroléine qui apporte 4 électrons dans la réaction.
- d) En examinant les orbitales frontières impliquées dans l'interaction, montrer que parmi les 4 produits possibles, seuls deux d'entre eux seront majoritaires. Identifier ces produits.
- e) De ces deux produits, est-il possible de prévoir celui qui sera le plus abondant ?

Tableau 1 : Energies et expressions des orbitales HOMO et LUMO du Butadiène et de l'Acroléine.

		HOMO	LUMO	
Butadiène		$\alpha + 0,62\beta$	$\alpha - 0,62\beta$	
	C ₁	0,60	C ₁	0,60
	C ₂	0,37	C ₂	-0,37
	C ₃	0,37	C ₃	-0,37
	C ₄	0,60	C ₄	0,60
Acroléine		$\alpha + \beta$	$\alpha - 0,38\beta$	
	C ₁	-0,59	C ₁	-0,66
	C ₂	-0,58	C ₂	0,25
	C ₃	0,01	C ₃	0,56
	O ₄	0,56	O ₄	-0,44

Exercice 5 : Complexe organométallique. On considère le complexe. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en géométrie octaédrique, représenté ci-dessous.



1) Déterminer :

- le nombre d'oxydation du métal.
- la configuration électronique du métal dans le complexe.
- le nombre total d'électrons autour du métal dans le complexe.

2) Sur la figure suivante on a représenté le diagramme d'orbitales moléculaires du complexe par interaction entre les orbitales du métal et celles des ligands.

- Pourquoi les orbitales des ligands sont énergétiquement en dessous des orbitales du métal ?
- Pour les orbitales du métal, indiquer à côté de chaque bloc la nature des orbitales.
- Pour le complexe, identifier les niveaux orbitaux issues des interactions avec les orbitales l du métal et la nature des orbitales d impliquées dans chaque orbitale.



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2022-2023

Session 1 – S6
Sujet

Chimie-Physique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

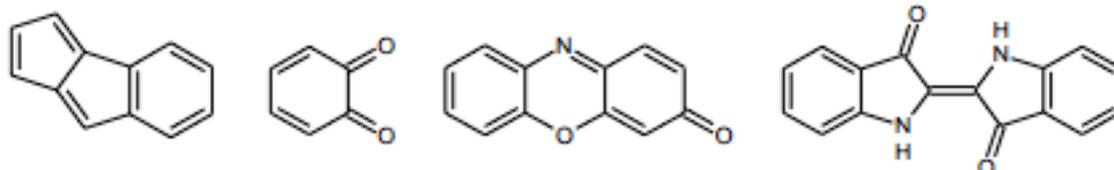
L3-S6 : Liaison chimique (LC36)

Examen : session 1, durée 2h30 (15h45 à 18h15, documents interdits)

*Le sujet comporte 5 pages et 5 exercices totalement indépendants.
Un tableau périodique des éléments est donné en fin de ce document.*

Exercice 1 : Questions de cours.

1) Indiquer le nombre d'orbitales π ($N(OM_\pi)$) et le nombre d'électrons π ($N(e_\pi)$) des 4 molécules suivantes.



$N(OM_\pi)$

$N(e_\pi)$

2) Indiquer le produit obtenu à partir du composé ci-dessous en supposant une ouverture électrocyclique disrotatoire.

La réaction est-elle permise thermiquement ou photochimiquement ?

3) Quel est le produit obtenu par ouverture électrocyclique du composé suivant ?

Le mécanisme est-il disrotatoire ou conrotatoire ?

Exercice 2 : Méthode de fragmentation et structure électronique du cyclopentadiénone

Dans cet exercice on souhaite étudier la structure électronique de la cyclopentadiénone et on se propose de construire ses orbitales moléculaires à partir de celles des fragments butadiène et CO comme indiqué sur le schéma ci-dessous.

Les OM π du fragment CO sont assimilées aux OM π et π^* de la fonction carbonyle du formaldéhyde.

1) Représenter les orbitales du Butadiène.

2) En tirant profit de considérations simples de symétrie, indiquer les interactions possibles entre les OM du fragment 1 (Butadiène) et celles du fragment CO.

3) En déduire la représentation des orbitales issues de deux de ces interactions entre orbitales les plus proches en énergies.

4) représenter le diagramme complet d'orbitales moléculaires du cyclopentadiénone. On s'aidera des données pour positionner les orbitales π obtenues sur un axe d'énergie.

5) Le cyclopentadiénone peut difficilement être observé car il dimère dès sa formation. En comparant les niveaux d'énergies de la HOMO et la LUMO du cyclopentadiénone et du cyclopentadiène, expliquer la différence de réactivité.



Cyclopentadiène

Données :

Energies des OM :

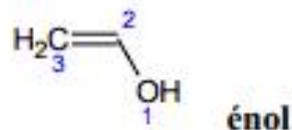
Fragment Butadiène : $\alpha + 1,62\beta$; $\alpha + 0,62\beta$; $\alpha - 0,62\beta$; $\alpha - 1,62\beta$

Fragment CO : $\alpha + 1,65\beta$; $\alpha - 0,68\beta$

Cyclopentadiénone : $\alpha + 2,55\beta$; $\alpha + 1,37\beta$; $\alpha + 0,62\beta$; $\alpha + 0,15\beta$; $\alpha - 0,62\beta$; $\alpha - 1,62\beta$; $\alpha - 1,80\beta$

Exercice 3 : Calculs de Hückel et structure électronique de l'énol

Dans cet exercice on se propose de déterminer les orbitales moléculaires π de l'énol représenté ci-dessous par un calcul de Hückel.



1) On utilise les paramètres suivants pour l'oxygène :

$$\alpha_O = \alpha + 2\beta$$

$$\beta_{CO} = 0,8 \beta$$

Indiquer pourquoi les paramètres utilisés pour l'oxygène sont différents de ceux du carbone.

2) Ecrire le déterminant séculaire de Hückel associé à l'énol.

3) En faisant le changement de variable $x = (\alpha - E)/\beta$, l'équation qui résulte de ce déterminant admet les trois solutions suivantes :

$$x = -2,34 ; x = -0,77 \text{ et } x = 1,11$$

En déduire les énergies associées aux orbitales moléculaires π de ce composé.

4) Représenter le diagramme orbitalaire de l'énol en indiquant dans quelle(s) orbitale(s) se trouvent les électrons à l'état fondamental.

5) A partir du déterminant de Hückel et de l'énergie trouvée pour la HOMO de l'énol, déterminer les 3 coefficients de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques qui décrivent cette orbitale. On pourra dans un premier temps, exprimer les relations entre les coefficients C1 et C2 ainsi que C2 et C3. Puis dans un second temps déterminer le coefficient C1 en normant l'orbitale moléculaire.

6) On suppose qu'un électrophile attaque l'énol. En tenant compte des coefficients calculés dans l'orbitale HOMO sur les atomes de carbone, indiquer en justifiant votre réponse sur quel atome 2 ou 3 attaquera cet électrophile.

Exercice 4 : Calculs de Hückel et structure électronique du Tropone.

On considère la molécule de cyclohepta-2,4,6-trien-1-one représentée ci-dessous et nommé par la suite Tropone :



Les résultats d'un calcul de Hückel sont donnés dans le tableau ci-dessous :

	$\alpha + 2,22\beta$	$\alpha + 1,63\beta$	$\alpha + 1,25\beta$	$\alpha + 0,69\beta$	$\alpha - 0,45\beta$	$\alpha - 0,64\beta$	$\alpha - 1,80\beta$	$\alpha - 1,93\beta$
O1	-0,46	0,47	0,00	-0,64	-0,00	-0,32	0,00	-0,22
C2	-0,55	0,29	-0,00	0,17	0,00	0,48	-0,00	0,59
C3	-0,36	-0,01	-0,42	0,40	0,52	0,01	-0,23	-0,46
C4	-0,26	-0,31	-0,52	0,10	-0,23	-0,49	0,42	0,29
C5	-0,21	-0,50	-0,23	-0,33	-0,42	0,30	-0,52	-0,10
C6	-0,21	-0,50	0,23	-0,33	0,42	0,30	0,52	-0,10
C7	-0,26	-0,31	0,52	0,10	0,23	-0,49	-0,42	0,29
C8	-0,36	-0,01	0,42	0,40	-0,52	0,01	0,23	-0,46

1) Indiquer le nombre d'électrons π , d'orbitales moléculaires π occupées et inoccupées de la Tropone.

2) En déduire l'énergie totale électronique de ce composé.

3) En utilisant la formule donnée en Annexe, calculer les charges q_i et Q_i sur les atomes O1 et C2

4) Les charges sur les atomes 3, 4 et 5 sont respectivement calculées et égales à :

$$q_3 = 0,07$$

$$q_4 = 0,11$$

$$q_5 = 0,09$$

En utilisant les résultats et en considérant que la molécule possède un élément de symétrie, montrer qu'elle est polaire et indiquer la direction du moment dipolaire.

5) En utilisant une formule donnée en Données, calculer l'indice de liaison p_{12} de la liaison exocyclique π entre les atomes 1 et 2 de la Tropone .

La liaison C=O dans le cyclohepta-2,4,6-trien-1-one est-elle plus forte ou plus faible que celle dans le formaldéhyde ?

On indique que l'indice de liaison π de la liaison C=O dans le formaldéhyde est de 0,907.

Données :

Les charges π totale q_i et nette Q_i sur un atome i sont données par les formules suivantes :

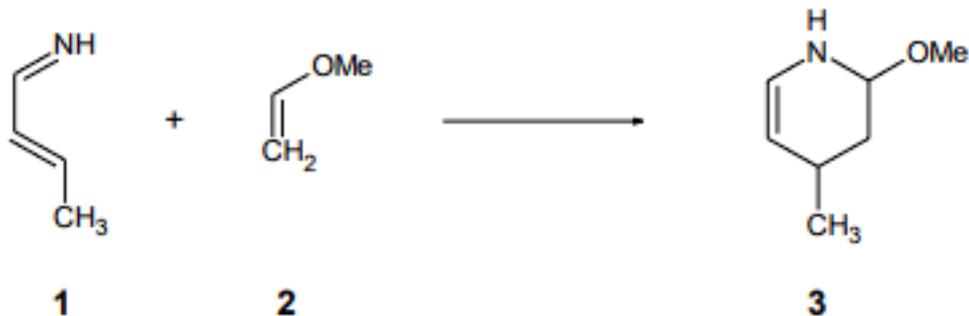
$$q_i = \sum_{k=1}^n n_k C_{ik}^2 \quad \text{et} \quad Q_i = p_i - q_i$$

p_i est le nombre d'électrons π engagé par l'atome i .

L'indice de liaison π entre deux atomes i et j peut se calculer à partir des calculs de Hückel en utilisant la formule suivante :
$$p_{ij} = \sum_{k=1}^n n_k C_{ik} C_{jk}$$

Exercice 5 :

On s'intéresse dans cet exercice à la réaction de Diels Alder entre le composé 1 et le composé 2 représenté ci-dessous.



1) Dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières, quelle est l'interaction principale (HOMO - LUMO) qui se développe au cours de cette réaction de Diels-Alder ?

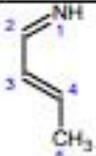
2) Quels sont les produits qui peuvent se former au cours de cette réaction ?

3) Justifiez que seul le régioisomère **3**, dans lesquels le groupe OMe se trouve à côté de l'azote, soit obtenu.

4) Préciser la position relative des substituants Me et OMe par rapport au plan moyen du cycle.

5) Justifier votre proposition.

Données : Résultats des calculs de Hückel sur les molécules **1** et **2**

	$\epsilon_i :$	$\alpha + 2,29\beta$	$\alpha + 1,66\beta$	$\alpha + 0,70\beta$	$\alpha - 0,55\beta$	$\alpha - 1,60\beta$
 1	N1	-0,07	-0,55	0,61	0,50	0,28
	C2	-0,13	-0,61	0,12	-0,51	-0,57
	C3	-0,22	-0,46	-0,54	-0,22	0,63
	C4	-0,37	-0,15	-0,50	0,64	-0,43
	(CH3)5	-0,89	0,30	0,27	-0,18	0,09

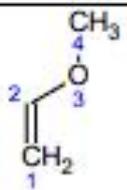
	$\epsilon_i :$	$\alpha + 3,13\beta$	$\alpha + 1,33\beta$	$\alpha + 0,71\beta$	$\alpha - 1,08\beta$
 2	1 C	0,06	-0,37	-0,64	-0,67
	2 C	0,17	-0,49	-0,45	0,72
	3 O2	0,74	-0,44	0,49	-0,17
	4 CH3	0,65	0,66	-0,38	0,05

Tableau périodique des éléments

H 1																	He 4,003
Li 6,941	Be 9,012											B 10,81	C 12,01	N 14,01	O 16,00	F 19,00	Ne 20,18
Na 22,99	Mg 24,31											Al 26,98	Si 28,09	P 30,97	S 32,07	Cl 35,45	Ar 39,95
K 39,10	Ca 40,08	Sc 44,96	Ti 47,88	V 50,94	Cr 52,00	Mn 54,94	Fe 55,85	Co 58,93	Ni 58,69	Cu 63,55	Zn 65,39	Ga 69,72	Ge 72,59	As 74,92	Se 78,96	Br 79,90	Kr 83,80
Rb 85,47	Sr 87,62	Y 88,91	Zr 91,22	Nb 92,21	Mo 95,94	Tc 98,91	Ru 101,1	Rh 102,9	Pd 106,4	Ag 107,9	Cd 112,4	In 114,8	Sn 118,7	Sb 121,8	Te 127,6	I 126,9	Xe 131,3
Cs 132,9	Ba 137,3	*La 138,9	Hf 178,5	Ta 180,9	W 183,9	Re 186,2	Os 190,2	Ir 192,2	Pt 195,1	Au 197,0	Hg 200,6	Tl 204,4	Pb 207,2	Bi 209,0	Po 210,0	At 210,0	Rn 222,0



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2022-2023

Session 1 – S6
Correction

Chimie-Physique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

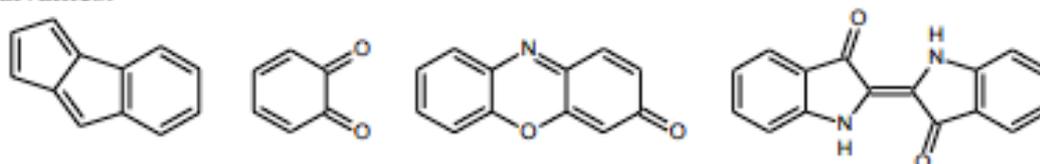
L3-S6 : Liaison chimique (LC36)

Examen : session 1, durée 2h30 (15h45 à 18h15, documents interdits)

Le sujet comporte 5 pages et 5 exercices totalement indépendants.
 Un tableau périodique des éléments est donné en fin de ce document.

Exercice 1 : Questions de cours.

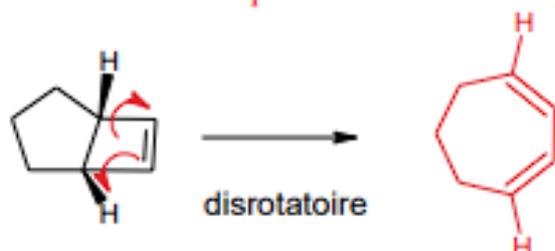
1) Indiquer le nombre d'orbitales π ($N(\text{OM}_\pi)$) et le nombre d'électrons π ($N(e_\pi)$) des 4 molécules suivantes.



$N(\text{OM}_\pi)$	12	8	15	20
$N(e_\pi)$	12	8	16	22

2) Indiquer le produit obtenu à partir du composé ci-dessous en supposant une ouverture électrocyclique disrotatoire.

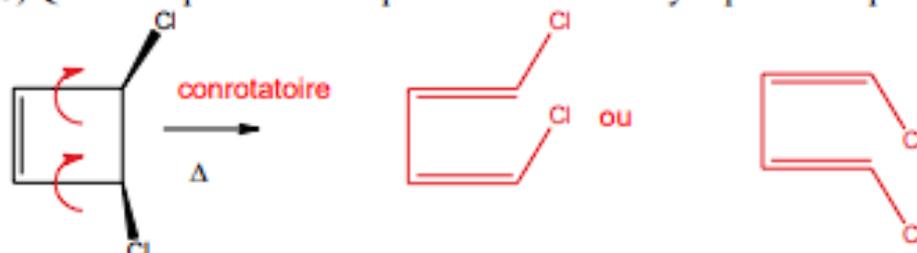
Il s'agit d'une ouverture disrotatoire du cycle à 4 carbones de la molécule conduisant au butadiène. Le composé obtenu est donc représenté ci-dessous.



La réaction est-elle permise thermiquement ou photochimiquement ?

L'ouverture disrotatoire d'un système à $4k$ électrons π (ici 4 électrons sont impliqués dans l'ouverture) est permise photochimiquement.

3) Quel est le produit obtenu par ouverture électrocyclique du composé suivant ?

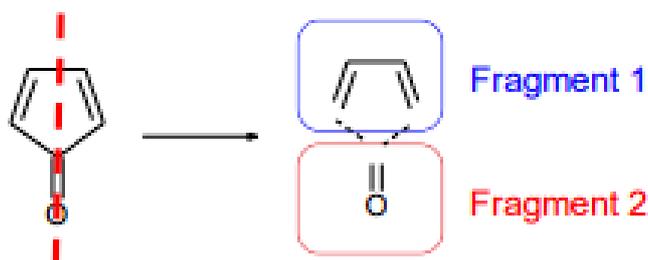


Le mécanisme est-il disrotatoire ou conrotatoire ?

Le mécanisme est conrotatoire

Exercice 2 : Méthode de fragmentation et structure électronique du cyclopentadiénone

Dans cet exercice on souhaite étudier la structure électronique de la cyclopentadiénone et on se propose de construire ses orbitales moléculaires à partir de celles des fragments butadiène et CO comme indiqué sur le schéma ci-dessous.



Les OM π du fragment CO sont assimilées aux OM π et π^* de la fonction carbonyle du formaldéhyde.

1) Représenter les orbitales du Butadiène.

Voir cours et ED : 4 orbitales π pour le butadiène notée π_1 , π_2 , π_3 et π_4 .

2 orbitales p pour la fonction carbonyle : π_{CO} et π^*_{CO}

2) En tirant profit de considérations simples de symétrie, indiquer les interactions possibles entre les OM du fragment 1 (Butadiène) et celles du fragment CO.

On peut choisir le plan de symétrie vertical et perpendiculaire au plan comme élément de symétrie (voir plan indiqué plus haut)

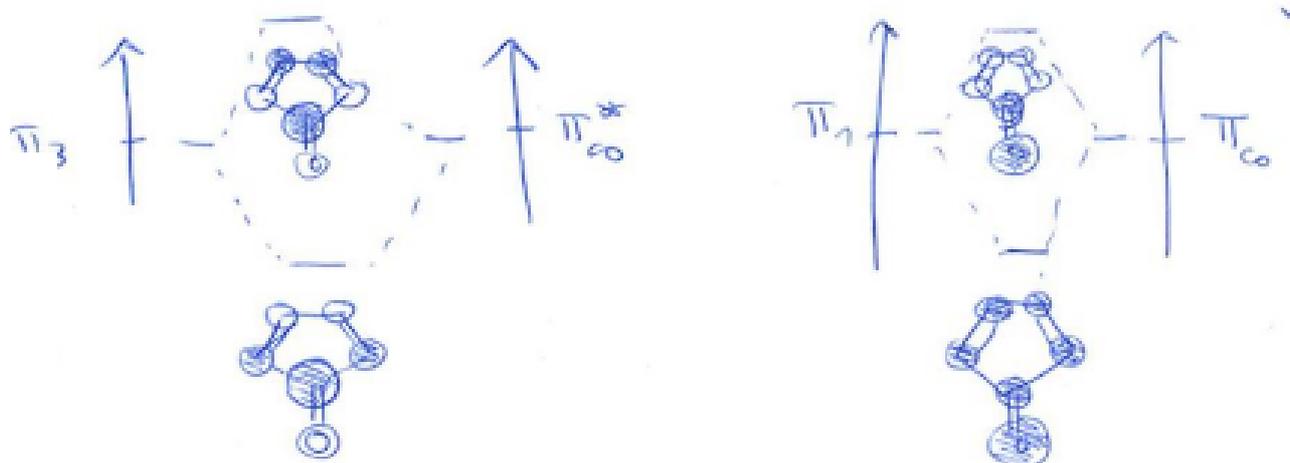
La symétrie des orbitales est : π_1 (S), π_2 (AS), π_3 (S) et π_4 (AS)

La symétrie des orbitales du carbonyle est : π_{CO} (S) et π^*_{CO} (S)

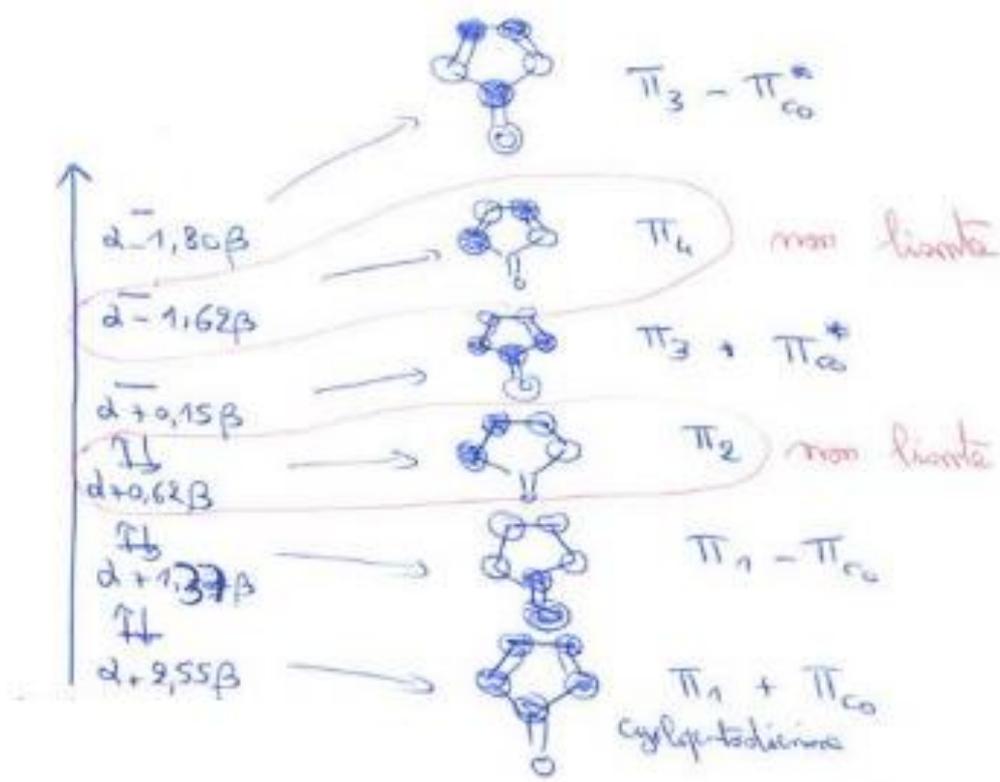
3) En déduire la représentation des orbitales issues de deux de ces interactions entre orbitales les plus proches en énergies.

Les interactions possibles entre orbitales de mêmes symétries sont donc les interactions entre orbitales π_1 (S), π_3 (S), π_{CO} (S) et π^*_{CO} (S). Les orbitales les plus proches en énergie sont :

- orbitales π_1 ($\alpha + 1,62\beta$), π_{CO} ($\alpha + 1,65\beta$)
- π_3 ($\alpha - 0,62\beta$) et π^*_{CO} ($\alpha - 0,68\beta$).



4) représenter le diagramme complet d'orbitales moléculaires du cyclopentadiénone. On s'aidera des données pour positionner les orbitales π obtenues sur un axe d'énergie.



5) Le cyclopentadiénone peut difficilement être observé car il dimère dès sa formation. En comparant les niveaux d'énergies de la HOMO et la LUMO du cyclopentadiénone et du cyclopentadiène, expliquer la différence de réactivité.



Cyclopentadiène

La LUMO du cyclopentadiène est plus haute ($\alpha - 0,62\beta$) que celle de celle de la cyclopentadiénone ($\alpha + 0,15\beta$). En conséquence on peut en déduire que le cyclopentadiénone est plus réactif.

Données :

Energies des OM :

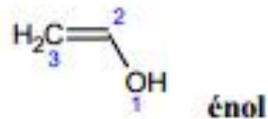
Fragment Butadiène : $\alpha + 1,62\beta$; $\alpha + 0,62\beta$; $\alpha - 0,62\beta$; $\alpha - 1,62\beta$

Fragment CO : $\alpha + 1,65\beta$; $\alpha - 0,68\beta$

Cyclopentadiénone : $\alpha + 2,55\beta$; $\alpha + 1,37\beta$; $\alpha + 0,62\beta$; $\alpha + 0,15\beta$; $\alpha - 0,62\beta$; $\alpha - 1,62\beta$; $\alpha - 1,80\beta$

Exercice 3 : Calculs de Hückel et structure électronique de l'énol

Dans cet exercice on se propose de déterminer de déterminer les orbitales moléculaires π de l'énol représenté ci-dessous par un calcul de Hückel.



1) On utilise les paramètres suivants pour l'oxygène :

$$\alpha_O = \alpha + 2\beta$$

$$\beta_{CO} = 0,8 \beta$$

Indiquer pourquoi les paramètres utilisés pour l'oxygène sont différents de ceux du carbone.

Voir cours : l'oxygène est plus électronégatif que le carbone et il faut donc utiliser des paramètres qui traduisent cette propriété à savoir : une énergie de l'orbitale plus basse ($\alpha+2\beta$) et une légère diminution de l'interaction C=O en raison de la différence d'électronégativité qui a pour conséquence de diminuer l'interaction car les énergies des deux orbitales atomiques p sont différentes.

2) Ecrire le déterminant séculaire de Hückel associé à l'énol.

$$\begin{array}{ccc|ccc}
 & & & 1 & 2 & 3 \\
 1 & & & \alpha + 2\beta - E & 0,8\beta & 0 \\
 2 & & & 0,8\beta & \alpha - E & \beta \\
 3 & & & 0 & \beta & \alpha - E
 \end{array}$$

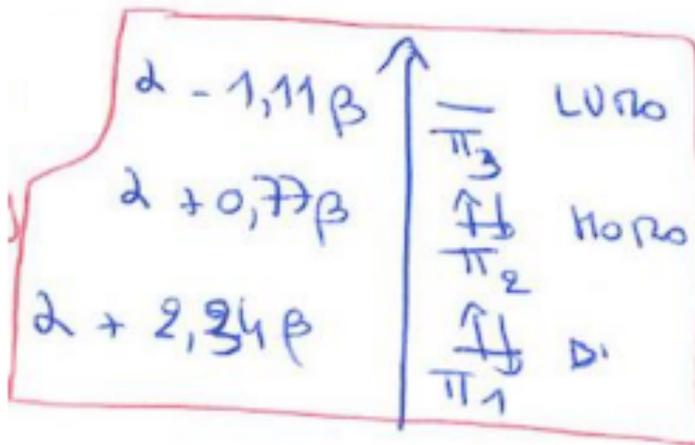
3) En faisant le changement de variable $x = (\alpha - E)/\beta$, l'équation qui résulte de ce déterminant admet les trois solutions suivantes :

$$x = -2,34 ; x = -0,77 \text{ et } x = 1,11$$

En déduire les énergies associées aux orbitales moléculaires π de ce composé.

$$E_1 = \alpha + 2,34\beta ; E_2 = \alpha + 0,77\beta ; E_3 = \alpha - 1,11\beta$$

4) Représenter le diagramme orbitalaire de l'énol en indiquant dans quelle(s) orbitale(s) se trouvent les électrons à l'état fondamental.



5) A partir du déterminant de Hückel et de l'énergie trouvée pour la HOMO de l'énol, déterminer les 3 coefficients de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques qui décrivent cette orbitale. On pourra dans un premier temps, exprimer les relations entre les coefficients C1 et C2 ainsi que C2 et C3. Puis dans un second temps déterminer le coefficient C1 en normant l'orbitale moléculaire.

On trouve l'expression de la HOMO en injectant la valeur de l'énergie $E_2 = \alpha + 0,77\beta$ dans le système d'équations séculaires. La résolution conduit à :

$$C_2 = -1,54 C_1$$

$$C_3 = 1,30 C_2 = -2 C_1$$

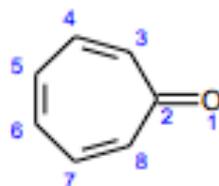
On obtient : $\psi_{HOMO} = C_1(\varphi_1 - 1,54\varphi_2 - 2\varphi_3)$
 Après normation on obtient : $\psi_{HOMO} = 0,37(\varphi_1 - 1,54\varphi_2 - 2\varphi_3)$
 Soit : $\psi_{HOMO} = 0,37\varphi_1 - 0,57\varphi_2 - 0,74\varphi_3$

6) On suppose qu'un électrophile attaque l'énol. En tenant compte des coefficients calculés dans l'orbitale HOMO sur les atomes de carbone, indiquer en justifiant votre réponse sur quel atome 2 ou 3 attaquera cet électrophile.

L'interaction orbitalaire à prendre en compte lors de la réaction entre un électrophile et un nucléophile est celle entre la HOMO du nucléophile et le LUMO de l'électrophile. Il faut donc regarder la HOMO de l'énol. Celle-ci est plus développée sur le carbone terminal (carbone 1) et on peut donc prévoir que c'est sur cet atome que l'électrophile va préférentiellement attaquer.

Exercice 4 : Calculs de Hückel et structure électronique du Tropone.

On considère la molécule de cyclohepta-2,4,6-trien-1-one représentée ci-dessous et nommé par la suite Tropone :



Les résultats d'un calcul de Hückel sont donnés dans le tableau ci-dessous :

	$\alpha + 2,22\beta$	$\alpha + 1,63\beta$	$\alpha + 1,25\beta$	$\alpha + 0,69\beta$	$\alpha - 0,45\beta$	$\alpha - 0,64\beta$	$\alpha - 1,80\beta$	$\alpha - 1,93\beta$
O1	-0,46	0,47	0,00	-0,64	-0,00	-0,32	0,00	-0,22
C2	-0,55	0,29	-0,00	0,17	0,00	0,48	-0,00	0,59
C3	-0,36	-0,01	-0,42	0,40	0,52	0,01	-0,23	-0,46
C4	-0,26	-0,31	-0,52	0,10	-0,23	-0,49	0,42	0,29
C5	-0,21	-0,50	-0,23	-0,33	-0,42	0,30	-0,52	-0,10
C6	-0,21	-0,50	0,23	-0,33	0,42	0,30	0,52	-0,10
C7	-0,26	-0,31	0,52	0,10	0,23	-0,49	-0,42	0,29
C8	-0,36	-0,01	0,42	0,40	-0,52	0,01	0,23	-0,46

1) Indiquer le nombre d'électrons π , d'orbitales moléculaires π occupées et inoccupées de la Tropone.

Il y a 8 OM π et 8 électron π . On en déduit donc 4 OM π occupées et 4 OM π^* inoccupées.

2) En déduire l'énergie totale électronique de ce composé.

$$E_{\text{totale}} = 8\alpha + 11,58\beta$$

3) En utilisant la formule donnée en Annexe, calculer les charges q_i et Q_i sur les atomes O1 et C2

$$q_{O1} = 2(-0,46)^2 + 2(0,47)^2 + 2(-0,64)^2 = 1,6842$$

$$q_{C2} = 2(-0,55)^2 + 2(0,29)^2 + 2(0,17)^2 = 0,831$$

$$Q_{O1} = 1 - q_{O1} = -0,6842$$

$$Q_{C2} = 1 - q_{C2} = 0,169$$

4) Les charges sur les atomes 3, 4 et 5 sont respectivement calculées et égales à :

$$q_3 = 0,07$$

$$q_4 = 0,11$$

$$q_5 = 0,09$$

En utilisant les résultats et en considérant que la molécule possède un élément de symétrie, montrer qu'elle est polaire et indiquer la direction du moment dipolaire.

5) En utilisant une formule donnée en Données, calculer l'indice de liaison p_{12} de la liaison exocyclique π entre les atomes 1 et 2 de la Tropone .

$$P_{12} = 2(-0,46 \times -0,55) + 2(0,47 \times 0,29) + 2(-0,64 \times 0,17) = 0,561$$

La liaison C=O dans le cyclohepta-2,4,6-trien-1-one est-elle plus forte ou plus faible que celle dans le formaldéhyde ?

Liaison plus faible que dans le formaldéhyde en raison de la mésomérie qui délocalise les électrons π de la liaison C=O et abaissent l'indice de liaison π .

On indique que l'indice de liaison π de la liaison C=O dans le formaldéhyde est de 0,907.

Données :

Les charges π totale q_i et nette Q_i sur un atome i sont données par les formules suivantes :

$$q_i = \sum_{k=1}^n n_k C_{ik}^2 \quad \text{et} \quad Q_i = p_i - q_i$$

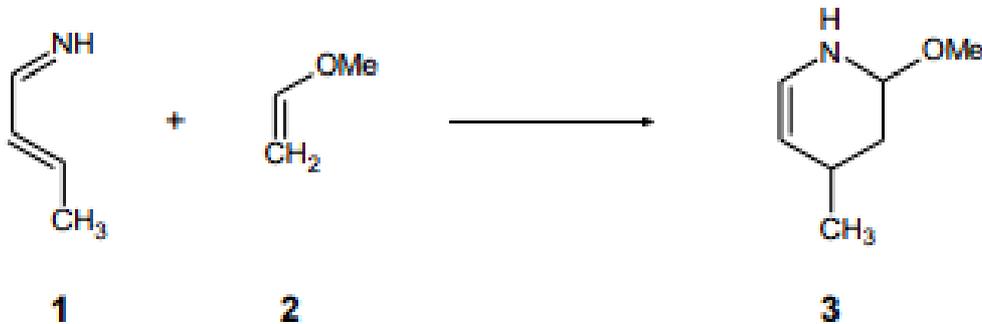
p_i est le nombre d'électrons π engagé par l'atome i .

L'indice de liaison π entre deux atomes i et j peut se calculer à partir des calculs de Hückel en utilisant la formule suivante :

$$p_{ij} = \sum_{k=1}^n n_k C_{ik} C_{jk}$$

Exercice 5 :

On s'intéresse dans cet exercice à la réaction de Diels Alder entre le composé 1 et le composé 2 représenté ci-dessous.



1) Dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières, quelle est l'interaction principale (HOMO - LUMO) qui se développe au cours de cette réaction de Diels-Alder ?

Le composé 1 a 6 électrons π (dans le calcul de Hückel on modélise le caractère donneur du méthyl par un atome qui apporte 2 électrons dans le système π : voir TP n°2)

Le composé 2 a également 6 électrons π (même raison que pour 1)

Les HOMO et LUMO de 1 ont donc des énergies de : $E(\text{HOMO}) = \alpha + 0,70\beta$ et $E(\text{LUMO}) = \alpha - 0,55\beta$.

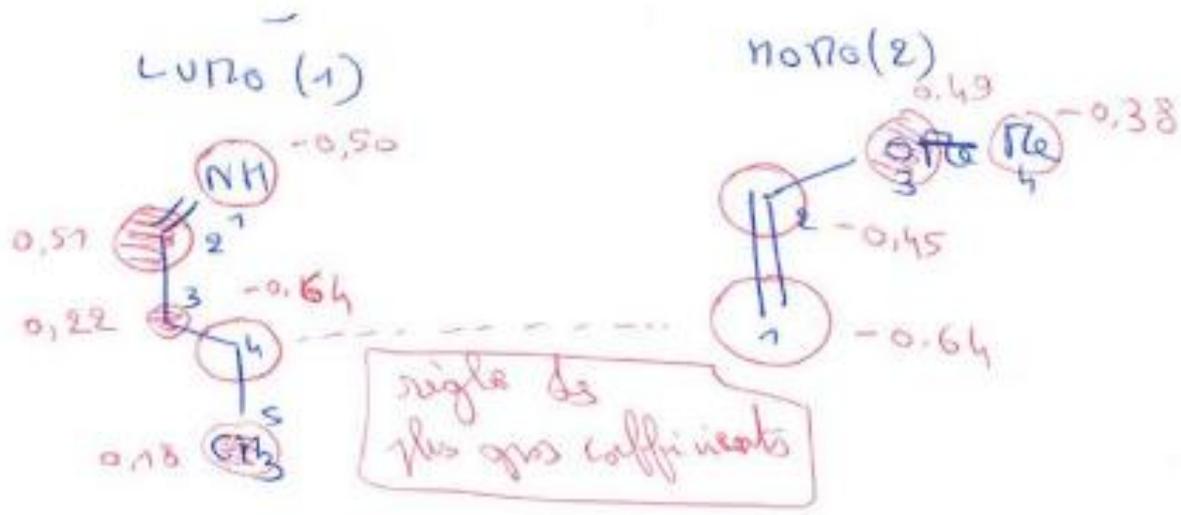
Pour 2 les énergies des orbitales frontières sont :

$E(\text{HOMO}) = \alpha + 0,71\beta$ et $E(\text{LUMO}) = \alpha - 1,08\beta$.

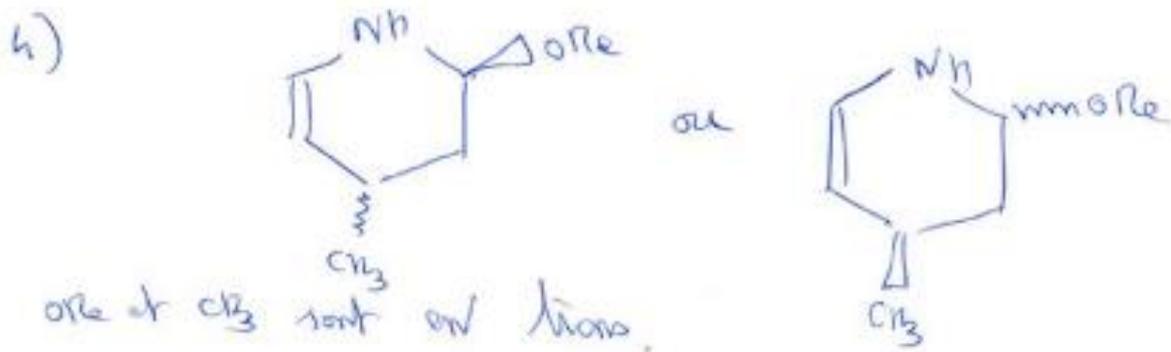
On en déduit que la meilleure interaction frontalière a entre la HOMO de (2) et la LUMO de (1)

2) Quels sont les produits qui peuvent se former au cours de cette réaction ?

3) Justifiez que seul le régioisomère 3, dans lesquels le groupe OMe se trouve à côté de l'azote, soit obtenu.



4) Préciser la position relative des substituants Me et OMe par rapport au plan moyen du cycle.

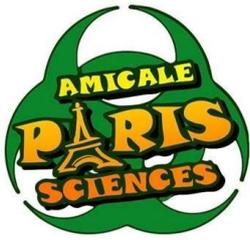


5) Justifier votre proposition.

Données : Résultats des calculs de Hückel sur les molécules 1 et 2

	ϵ_i :	$\alpha + 2,29\beta$	$\alpha + 1,66\beta$	$\alpha + 0,70\beta$	$\alpha - 0,55\beta$	$\alpha - 1,60\beta$
 1	N1	-0,07	-0,55	0,61	0,50	0,28
	C2	-0,13	-0,61	0,12	-0,51	-0,57
	C3	-0,22	-0,46	-0,54	-0,22	0,63
	C4	-0,37	-0,15	-0,50	0,64	-0,43
	(CH ₃)5	-0,89	0,30	0,27	-0,18	0,09

	ϵ_i :	$\alpha + 3,13\beta$	$\alpha + 1,33\beta$	$\alpha + 0,71\beta$	$\alpha - 1,08\beta$
 2	1 C	0,06	-0,37	-0,64	-0,67
	2 C	0,17	-0,49	-0,45	0,72
	3 O2	0,74	-0,44	0,49	-0,17
	4 CH3	0,65	0,66	-0,38	0,05



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales

Chimie-Physique

Partie Cinétique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris



Amicale Paris Sciences

**Licence Sciences Biomédicales
2018-2019**

**Session 1 – S6
Sujet**

Cinétique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris
<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

Examen 2018-2019 session initiale

Partie II (copie 2) CINÉTIQUE

(Durée conseillée : 30 minutes)

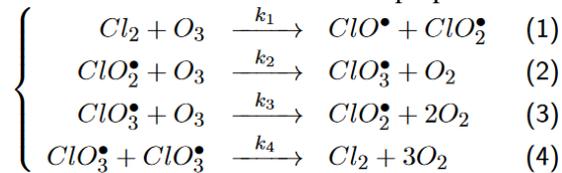
I/ Questions de cours

I.1) La représentation de LANGMUIR, utilisée en catalyse hétérogène pour décrire l'isotherme d'adsorption chimique, repose sur un certain nombre d'hypothèses. Rappeler les hypothèses de base du modèle de Langmuir.

I.2) La pharmacocinétique a pour but d'étudier le devenir d'un médicament dans l'organisme. Décrire 3 stratégies différentes exposées en cours pour prolonger la durée de libération d'un principe actif. **Pas au programme du cours de Cinétique de 2019 - 2020**

II/ Exercice : Mécanismes réactionnels

L'ozone est naturellement présent dans l'atmosphère terrestre, formant dans la stratosphère une couche d'ozone entre 13 et 40 km d'altitude qui intercepte plus de 97% des rayons ultraviolets du soleil. Cet ozone forme donc une fine couche protectrice au niveau de la stratosphère permettant de filtrer des rayonnements nocifs arrivant sur Terre. Il y a une vingtaine d'années, on a commencé à soupçonner les chlorofluorocarbures (CFC) d'accroître la destruction de l'ozone atmosphérique. En effet, la vitesse de décomposition de l'ozone est fortement accrue en présence de dichlore. Le mécanisme proposé est le suivant:



Le radical ClO^\bullet formé dans (1) se détruit sans participer à la suite de la réaction.

II.1) Rappeler les différentes étapes (ainsi que leur signification) d'un mécanisme de réaction en chaîne. Identifiez-les dans le mécanisme ici proposé.

II.2) En appliquant l'AEQS sur les intermédiaires ClO_2^\bullet et ClO_3^\bullet montrer que :

$$v_2 = v_1 + v_3 \quad \text{et} \quad v_1 = 2v_4$$

II.3) Exprimer alors la vitesse de décomposition de O_3 en fonction de v_1 et v_3 .

II.4) Montrer que si on considère la vitesse v_3 grande devant v_1 , la vitesse de décomposition de l'ozone peut s'écrire :

$$v_d(O_3) = k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [Cl_2]^{\frac{1}{2}} [O_3]^{\frac{3}{2}}$$

II.5) Justifier alors le rôle catalytique du dichlore dans la décomposition de l'ozone.



Amicale Paris Sciences

**Licence Sciences Biomédicales
2019-2020**

**Session 1 – S6
Sujet**

Cinétique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris
<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

UE SA06M130

**EVALUATION 2 DE
CINETIQUE CHIMIQUE**

Durée de l'épreuve : 0h45

- Ecrire vos prénom et nom sur la première page de votre copie.

- Pendant l'épreuve :
 - Aucun document papier ou numérique (cours, TD, autre) n'est autorisé,
 - Les consultations internet et les échanges entre vous (sous toute forme) sont interdits,
 - L'usage des calculatrices non programmables uniquement est autorisé.

- Le sujet comporte 4 pages numérotées de 1 à 4 dont cette page de garde.

- Le sujet comporte deux parties indépendantes:
 - Partie A: Questions de cours (7-10 minutes),
 - Partie B: Exercices (3 exercices : 35-38 minutes).

Cinétique Chimique – Evaluation 2 (durée 45 minutes)

Consignes: Tous les calculs et toutes les réponses devront être justifiés. **Pour chaque calcul numérique, vous devez d'abord donner l'expression littérale puis procéder à l'application numérique.**

Partie A - Questions de cours (durée conseillée : 7-10 minutes)

- 1) Citer **sans les définir** les différents modes d'activation d'une réaction chimique.
- 2) Citer deux différences entre le quenching statique et le quenching dynamique.
- 3) Indiquer tout ce que vous connaissez sur la théorie du complexe activé **en phase gaz** (vous pouvez, entre autre, faire un schéma). **Se limiter aux réactions en phase gaz. Ne pas définir les termes énergie d'activation, coordonnée de réaction ou chemin réactionnel (= vous pouvez utiliser ces termes sans expliquer leur signification).**

Partie B - Exercices (durée conseillée 35-38 minutes)

Cette partie contient trois exercices indépendants.

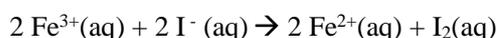
Exercice I : Fluorescence de l'érythrosine B (durée conseillée 2-3 minutes)

L'érythrosine B est un colorant dont la durée de vie naturelle et le rendement quantique de fluorescence valent respectivement 5,1 ns et 0,12.

Déterminer la valeur de la constante de vitesse non radiative (k_{nr}) de l'érythrosine B.

Exercice II : Réaction entre Fe³⁺ et I⁻ (durée conseillée 14-15 minutes)

On veut étudier la cinétique, en solution, de la réaction totale entre les ions ferrique et iodure I⁻ :



La constante de vitesse sera notée k.

- 1) Est-ce que cette réaction est une réaction élémentaire ou une réaction complexe ? Justifier.
- 2) Donner l'expression de la vitesse de réaction en fonction de $d[\text{Fe}^{3+}]/dt$.
- 3) Des résultats expérimentaux ont permis de proposer le mécanisme suivant pour décrire cette réaction :

- (1) $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightarrow \text{FeI}^{2+}$
- (2) $\text{FeI}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{I}^-$
- (3) $\text{FeI}^{2+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2^-$
- (4) $\text{Fe}^{3+} + \text{I}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

Les constantes de vitesse des quatre étapes seront respectivement notées k_1 , k_2 , k_3 et k_4 .

FeI^{2+} et I_2^- sont des intermédiaires instables et très réactifs pour lesquels on pourra appliquer l'approximation de l'état stationnaire (AEQS).

3a) En appliquant l'AEQS, montrer que $v_1 = v_2 + v_3$ et $v_3 = v_4$.

3b) A partir des réponses aux questions **2)** et **3a)** montrer que la vitesse de la réaction étudiée peut s'écrire sous la forme : $v = \frac{\alpha [\text{Fe}^{3+}][\text{I}^-]^2}{\beta + \gamma [\text{I}^-]}$ où α , β et γ sont des constantes.

3c) En supposant que l'on peut négliger β devant $\gamma [\text{I}^-]$, simplifier l'expression de la question **3b)**. En déduire l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme proposé.

Exercice III: Etude cinétique de l'hydrolyse de BH_4^- (durée conseillée 19-20 minutes)

En solution aqueuse, l'hydrolyse de l'ion tétrahydruroborate BH_4^- se fait en deux étapes consécutives monomoléculaires de constantes de vitesse respectives k_1 et k_2 . On notera respectivement (1) et (2) ces deux étapes. X est un produit intermédiaire. La concentration initiale de BH_4^- est notée C_0 .



1) Exprimer $[\text{BH}_4^-] = f(t)$. Justifier succinctement. **Aucune démonstration n'est demandée.**

2) Lors d'une expérience, la concentration $[\text{BH}_4^-]$ en ions tétrahydruroborate a été mesurée au cours du temps. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

temps (min)	0	5	10	15	20	30
$[\text{BH}_4^-]$ (mol.L ⁻¹)	1,52	1,31	1,25	1,06	1,01	0,82

A partir des données de ce tableau, une courbe, permettant de confirmer l'ordre de la réaction (1), a été tracée. Cette courbe est représentée sur la figure 1 (page 4).

A l'aide de la figure 1 (page 4) et après avoir explicité votre méthode, déterminer (expression littérale puis calcul) la valeur de la constante de vitesse k_1 .

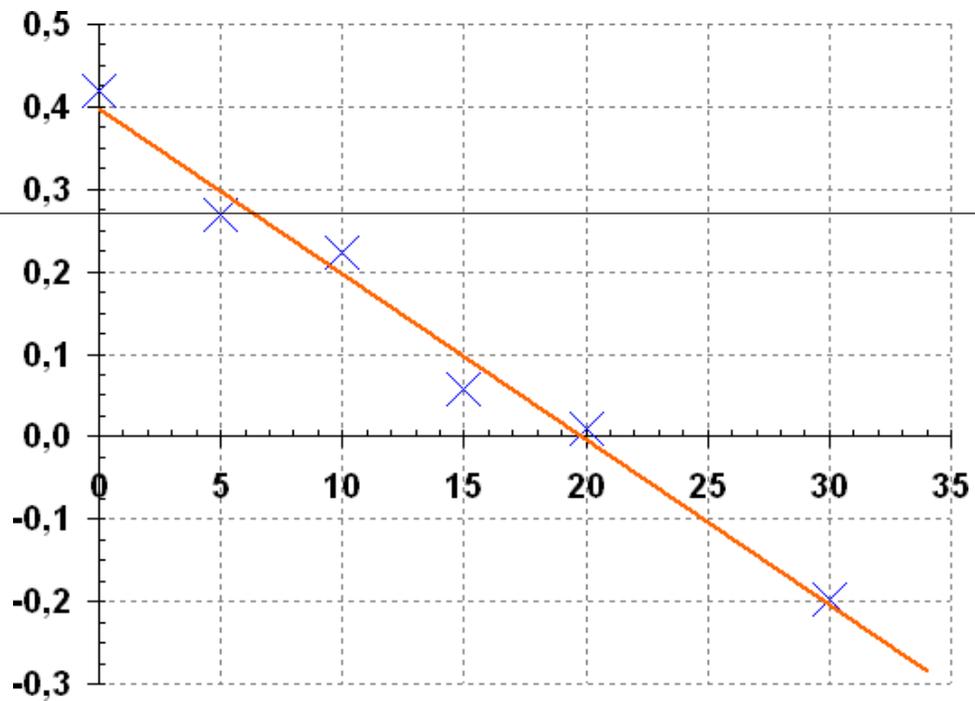


Figure 1 : Courbe permettant de confirmer l'ordre de la réaction (1). Les croix bleues représentent les points expérimentaux. La courbe moyenne est représentée en orange.

3) Donner l'expression de $d[X]/dt$ en fonction des constantes de vitesse.

4) La concentration en espèce X est maximale (= passe par un maximum) au bout de 2,5 minutes et vaut $16,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$. On notera $[X]_{\text{max}}$ la concentration maximale en X et t_{max} le temps associé à $[X]_{\text{max}}$.

A l'aide de la figure 1, de vos réponses aux questions 2 et 3) et des informations de cette question

4), déterminer la valeur de la constante de vitesse k_2 .

5) A l'aide de votre réponse à la question 1), et sachant que $[X] = \frac{k_1 C_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$, donner

l'expression de $[BO_2^-] = f(t)$.

6) A l'aide de vos réponses aux questions 1) et 3), **démontrer** que $[X] = \frac{k_1 C_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$.



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2020-2021

Session 1 – S6
Sujet

Cinétique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris
<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

UE SA06U200

**CHIMIE 8 :
CINETIQUE CHIMIQUE**

NB : Tout signe distinctif porté sur la copie pouvant indiquer sa provenance constitue une fraude.

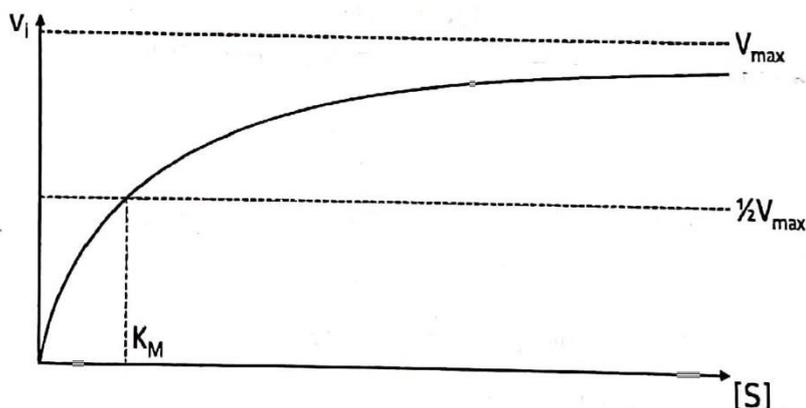
Durée totale de l'épreuve : 1h

- Le sujet comporte 4 pages imprimées recto-verso, numérotées de 1 à 4 dont cette page de garde.
- Le sujet comporte deux parties indépendantes :
 - Questions de cours (10 minutes),
 - Exercices (3 exercices : 50 minutes).
- L'usage des calculatrices non programmables uniquement est autorisé durant l'épreuve.

Consignes: Tous les calculs et toutes les réponses devront être justifiés. Pour chaque calcul numérique, donner l'expression littérale puis procéder à l'application numérique.

Partie Questions de cours (durée conseillée : 10 minutes)

- 1) Donner l'expression d'une vitesse de réaction instantanée. Puis donner l'expression d'une vitesse de réaction volumique. Quelle est la relation entre ces deux vitesses ?
- 2) Citer toutes les voies de désexcitation d'une molécule excitée (rappel : molécule excitée = molécule dans un état électronique excité). **Aucune définition n'est demandée.**
- 3) Citer les techniques rapides pour former et détecter les espèces transitoires.
- 4) **Catalyseur.**
 - 4a) Donner la définition d'un catalyseur : à quoi sert-il et comment ?
 - 4b) Lister les qualités d'un bon catalyseur solide.
- 5) **Modèle de Michaelis-Menten.**
 - 5a) A quel type de catalyse s'applique ce modèle ?
 - 5b) Quelles sont les conditions pour appliquer ce modèle ?
 - 5c) Comment obtient-on expérimentalement le graphe ci-dessous (= citer les différentes étapes à réaliser) ? Vous pouvez utiliser des schémas.



Partie Exercices (durée conseillée 50 minutes)

Dans cette partie, toutes les vitesses sont des vitesses volumiques.

Cette partie contient trois exercices indépendants.

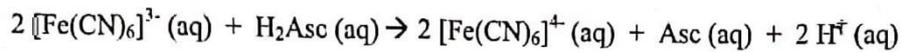
Exercice I : Fluorescence du Naphthalène (durée conseillée 5 minutes)

Le naphthalène est un composé fluorescent dont la durée de vie de fluorescence et la constante de vitesse non radiative, dans le cyclohexane, valent respectivement 96 ns et $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ ns}^{-1}$.

- 1) Déterminer la valeur du rendement quantique de fluorescence du naphthalène dans le cyclohexane (expliciter vos calculs).
- 2) Est-ce que le naphthalène dans le cyclohexane est un bon fluorophore ? Justifier.

Exercice II : Oxydation de la vitamine C (durée conseillée 20 minutes)

On veut étudier la cinétique, en solution, de l'oxydation de l'acide ascorbique (= vitamine C), noté H_2Asc en milieu acide par le complexe $[Fe(CN)_6]^{3-}$:



La constante de vitesse sera notée k .

1) Expliquer pourquoi cette réaction ne peut probablement pas décrire un acte élémentaire.

2) Vitesses.

2a) Donner l'expression générale de la vitesse de réaction v en fonction de k .

2b) Donner l'expression de la vitesse de disparition du complexe $[Fe(CN)_6]^{3-}$, notée $v_{d,Fe3}$. Puis exprimer la vitesse v de la réaction en fonction de cette vitesse de disparition.

Des résultats expérimentaux ont permis de proposer le mécanisme suivant :

- (1) $H_2Asc \rightleftharpoons H^+ + HAsc^{\cdot}$
- (2) $[Fe(CN)_6]^{3-} + HAsc^{\cdot} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + HAsc^{\cdot}$
- (3) $HAsc^{\cdot} \rightleftharpoons H^+ + Asc^{\cdot-}$
- (4) $[Fe(CN)_6]^{3-} + Asc^{\cdot-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + Asc$

L'équilibre (1) s'établit rapidement. Les constantes de vitesse des quatre étapes sont respectivement notées k_1 (sens direct), k_{-1} (sens indirect), k_2 , k_3 (sens direct), k_{-3} (sens indirect) et k_4 .

3) Intermédiaires réactionnels et AEQS.

3a) Identifier les intermédiaires réactionnels de la réaction d'oxydation de la vitamine C.

3b) Définir l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) : réponse concise mais précise.

3c) Indiquer pour quel(s) intermédiaire(s) réactionnel(s) de ce mécanisme, l'AEQS s'applique et pour le(s)quel(s) elle n'est pas valable. Justifier votre réponse.

3d) En appliquant l'AEQS, montrer que $v_4 = v_{-3} + v_3$ et $v_2 = v_4$.

4) Expression de la vitesse.

La vitesse de la réaction est définie comme étant la vitesse de formation du produit Asc . Montrer que la vitesse de la réaction peut s'écrire sous la forme $v = k [[Fe(CN)_6]^{3-}] [H_2Asc]$ où k est une constante dont vous préciserez l'expression. Quelle condition expérimentale faut-il appliquer pour que k soit une constante ?

5) Ordre de la réaction et temps de demi-réaction.

5a) En vous basant sur l'expression de la question 4), donner l'ordre de cette réaction.

5b) Après avoir donné la définition d'un temps de demi-réaction et à l'aide de votre réponse à la question 5a), donner l'expression du temps de demi-réaction de cette réaction. Pour donner l'expression du temps de demi-réaction vous devez faire un **choix arbitraire que vous préciserez**.

Exercice III : Décomposition du pentaoxyde de diazote (durée conseillée 25 minutes)

Données : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

On veut suivre, en phase gaz, la décomposition du pentaoxyde de diazote à 160°C :



Cette réaction est d'ordre 1 et sa constante de vitesse à 160°C est notée k . Tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits et la réaction est étudiée dans un récipient fermé de volume V constant. A l'instant initial $t = 0$, on introduit dans l'enceinte le gaz N_2O_5 pur de concentration $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$. La décomposition est suivie par mesure de la pression totale P .

On notera :

- P_0 la pression initiale et P_i la pression partielle à l'instant t du gaz i (avec $i = \text{N}_2\text{O}_5, \text{NO}_2$ ou O_2),
- $[\text{N}_2\text{O}_5]$ la concentration en N_2O_5 à l'instant t ,
- α la fraction de pentaoxyde de diazote transformé avec $\alpha = 1 - n_{\text{N}_2\text{O}_5,t}/n_0$.

Conseil : écrire au préalable le tableau d'avancement de la réaction en fonction des quantités de matière (ou des concentrations) puis en fonction des pressions partielles.

- 1) Exprimer $[\text{N}_2\text{O}_5] = f(t)$. Justifier succinctement. **Aucune démonstration n'est demandée.**
- 2) En déduire l'expression de $P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ en fonction de t , k et P_0 . Expliciter vos étapes de calcul.
- 3) Etablir la relation $\alpha = f(t)$. A l'aide de cette relation $\alpha = f(t)$ et de la loi de Dalton, montrer que la pression totale P peut s'écrire sous la forme : $P = P_0/2 \times (5 - 3 e^{-kt})$.
- 4) A 160°C , il faut 37 minutes et 30 secondes pour que $2/3$ du gaz N_2O_5 ait réagi.
 - 4a) Déterminer la valeur de la constante de vitesse k à 160°C . Expliciter vos étapes de calcul.
 - 4b) Calculer le temps de demi-réaction à 160°C .
- 5) Pour la réaction de décomposition de N_2O_5 , l'énergie d'activation est de 103 kJ.mol^{-1} . A quelle température T' , faudra-t-il réaliser la réaction pour que 95% du réactif soit transformé au bout de 30 minutes ? Expliciter votre méthode et vos étapes de calcul.



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2022-2023

Session 1 – S6
Sujet

Cinétique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris
<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de
Paris

Examen 2022-2023 session initiale (durée 60 minutes)

Consignes: Tous les calculs et toutes les réponses devront être justifiés. **Pour chaque calcul numérique, donner l'expression littérale puis procéder à l'application numérique.**

Partie Questions de cours (durée conseillée : 10 minutes)

1) Donner l'expression d'une vitesse instantanée de réaction. Puis donner l'expression d'une vitesse volumique de réaction. Quelle est la relation entre ces deux vitesses ?

2) Durée conseillée : 5-6 minutes

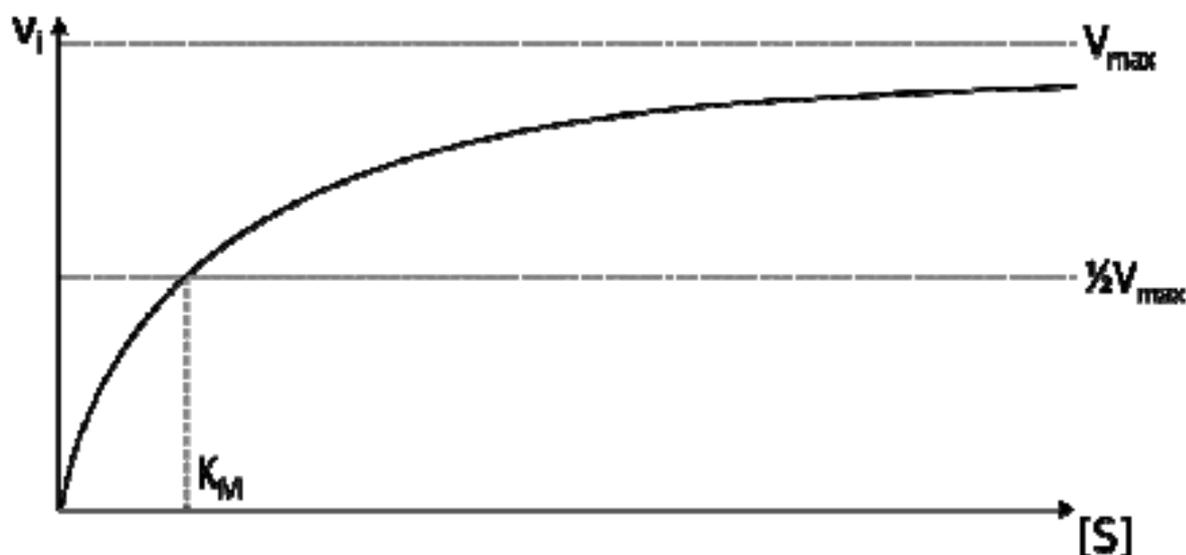
Indiquer tout ce que vous connaissez sur la théorie du complexe activé **en phase gaz** (vous pouvez, entre autre, faire un schéma). **Se limiter aux réactions en phase gaz. Ne pas définir les termes énergie d'activation, coordonnée de réaction ou chemin réactionnel (= vous pouvez utiliser ces termes sans expliquer leur signification).**

3) **Modèle de Michaelis-Menten.**

3a) A quel type de catalyse s'applique ce modèle ?

3b) Quelles sont les conditions pour appliquer ce modèle ?

3c) Comment obtient-on expérimentalement la courbe ci-dessous (= citer les différentes étapes à réaliser) ? Vous pouvez utiliser des schémas.



Partie Exercices (durée conseillée : 50 minutes)

Dans cette partie, toutes les vitesses sont des vitesses volumiques.

Cette partie contient trois exercices indépendants.

Exercice I : Fluorescence du Benzène (durée conseillée : 5 minutes)

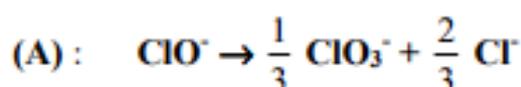
Le benzène est un composé fluorescent dont la durée de vie naturelle et le rendement quantique de fluorescence, valent respectivement 775 ns et 0,04.

On notera B le benzène à l'état fondamental et B* le benzène à l'état excité S₁.

- 1) Donner la définition de la durée de vie naturelle d'un composé fluorescent.
- 2) Déterminer la valeur de la constante de vitesse non radiative du benzène (expliciter vos calculs).
- 3) Ecrire la(les) réaction(s) chimique(s) qui correspond(ent) au(x) réaction(s) de désactivation (= disparition) de B*.
- 4) Donner l'expression de la vitesse de disparition de B* en fonction des constantes de vitesse et des concentrations adéquates.
- 5) Qu'arrivera-t-il au benzène si on lui ajoute du HCl ? Justifier. Répondre en max 5 lignes.

Exercice II : Dismutation des ions hypochlorite (durée conseillée 15 minutes)

En solution aqueuse, les ions hypochlorite ClO⁻ peuvent se dismuter selon la réaction totale notée



Cette réaction est d'ordre 2. Sa constante de vitesse est notée k.

Données : constante des gaz parfaits : R = 8,31 J K⁻¹ mol⁻¹.

- 1) Donner la loi de vitesse de la réaction (A).
- 2) Donner l'expression de la vitesse de formation du composé ClO₃⁻, notée v_{f,ClO₃⁻}.
Puis exprimer la vitesse v de la réaction (A) en fonction de v_{f,ClO₃⁻}.
- 3) A l'aide de votre réponse à la question 1), **démontrer** que la concentration en ions hypochlorite [ClO⁻] peut s'écrire sous la forme : $[\text{ClO}^-] = \frac{C_0}{1+ktC_0}$, où C₀ est la concentration initiale en ions hypochlorite.
- 4) La réaction de dismutation est effectuée à 70°C avec une concentration initiale en ions hypochlorite ClO⁻, notée C₀, d'une valeur de 0,2 M. Dans ces conditions la constante de vitesse k vaut 3,1.10⁻³ L mol⁻¹ s⁻¹.
Déterminer (**expression littérale puis calcul**) la valeur du temps, noté t₂₀, nécessaire à 70°C pour obtenir la disparition de 20% des ions hypochlorite.
- 5) L'énergie d'activation de cette réaction dans la gamme 50-150°C vaut 47 kJ mol⁻¹. Calculer la valeur du temps t₂₀' nécessaire à **90°C** pour obtenir la disparition de 20% des ions hypochlorite à partir de la même solution initiale (C₀ = 0,2 M) que celle de la question 4).

Exercice III : Dissociation du chlorure de sulfuryle (durée conseillée : 30 minutes)

Les parties B et C de cet exercice III sont indépendantes.

Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 est un composé peu stable qui se dissocie en dioxyde de soufre et en dichlore selon la réaction (Z) : $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$

On notera k sa constante de vitesse.

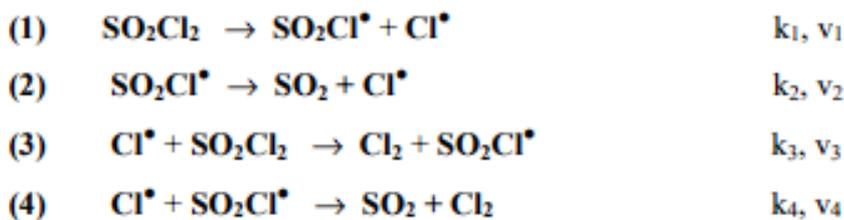
A- Vitesse

A1- Donner la loi de vitesse de la réaction (Z).

A2- Donner l'expression de la vitesse de disparition du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 , notée $v_{d,cs}$. Puis exprimer la vitesse v de la réaction (Z) en fonction de $v_{d,cs}$.

B- Mécanisme

Le schéma réactionnel proposé pour la réaction (Z) est décrit ci-dessous.



B1- Comment qualifier ce mécanisme ? Nommer ses différentes étapes. Définir chaque étape en une à deux phases.

B2- Citer les différents processus (ou techniques), vus en cours et/ou en TDs, pour produire l'espèce Cl^\bullet dans le cas de l'étape (1). **Aucune définition n'est demandée.**

B3- Écrire la loi de Van't Hoff pour chacune des étapes (1) à (4).

B4- A quel(s) intermédiaire(s) réactionnel(s) de la réaction (Z) peut-on appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)? Justifier succinctement.

B5- Appliquer l'AEQS et montrer que : $v_1 = v_4$ et $v_2 = v_3$.

B6- A l'aide des égalités démontrées à la question **B5**, donner deux expressions différentes de $[\text{Cl}^\bullet]$. En déduire une expression de $[\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet]$.

B7- La vitesse v de la réaction (Z) est définie comme étant la vitesse de disparition du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 . A l'aide de vos réponses aux questions **B5** et **B6** montrer que la vitesse de la réaction (Z) peut s'écrire sous la forme : $v = k_Z [\text{SO}_2\text{Cl}_2]^\alpha$ où k_Z est une constante d'expression complexe. Donner l'expression de k_Z et la valeur de α .

B8- En faisant l'hypothèse que $v_1 \ll v_2$, établir l'expression approchée de la vitesse v de la réaction (Z) telle que $v = k_\beta [\text{SO}_2\text{Cl}_2]^\beta$ où k_β est une constante. Donner l'expression de k_β et la valeur de β .

C- Réaction à l'état gazeux

En fait la réaction totale de dissociation du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 a lieu à haute température et à l'état gazeux selon la réaction (Z) : $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{SO}_{2(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})}$

Tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits et la réaction est étudiée dans un récipient fermé de volume V constant.

On notera :

- P_0 la pression initiale et $P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$ la pression partielle du chlorure de sulfuryle à l'instant t,
- $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$ la concentration en SO_2Cl_2 à l'instant t.

La figure 1 ci-dessous représente l'évolution temporelle de $P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$ pour cinq expériences différentes réalisées à une même température T (5 expériences = cinq valeurs différentes de la pression initiale P_0).

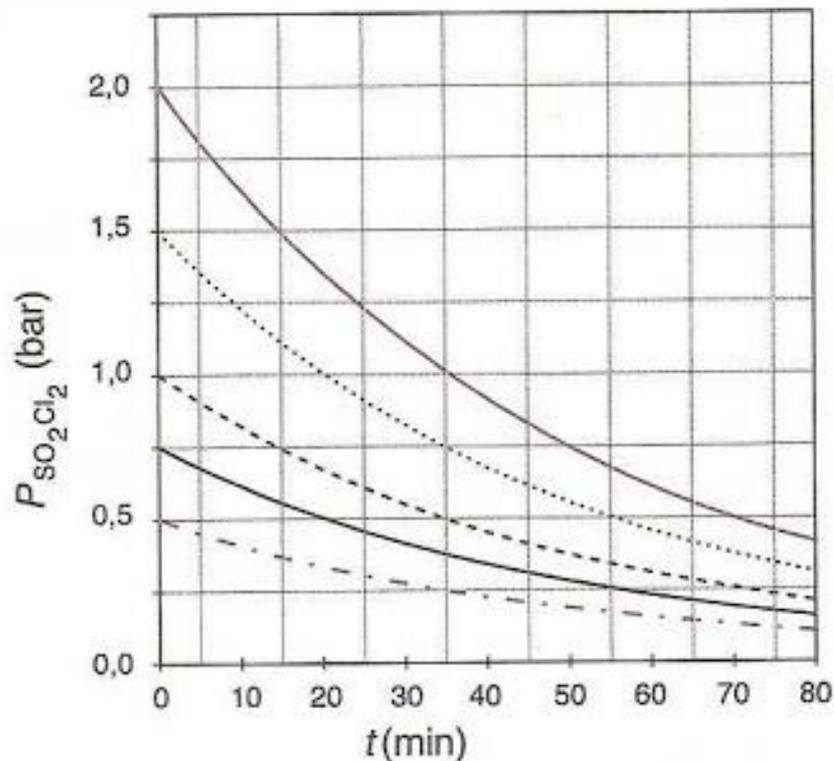


Figure 1 : Evolution temporelle de la pression partielle $P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$ pour différentes valeurs de la pression initiale P_0 et à une même température T fixée.

C1- Démontrer en max 5 lignes la relation entre $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$ et $P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$.

C2- Donner la définition d'un temps de demi-réaction.

C3- A l'aide de votre réponse à la question **C2** et des courbes de la figure 1, déterminer l'ordre de la réaction (Z). **Expliciter votre méthode** : vous pouvez utiliser un schéma.

C4- A l'aide de votre réponse à la question **C3**, calculer la valeur de la constante de vitesse k de la réaction (Z) à la température T.