

Nom :

Prénom :

Cette épreuve est constituée de **quatre** exercices totalement **indépendants**. Les téléphones doivent être **éteints et rangés**. **Aucun document** n'est autorisé.

Même si ce n'est pas explicitement écrit, toutes les réponses doivent être justifiées.

I) Orbitales moléculaires de CH [6 pts]

On souhaite ici dessiner les orbitales moléculaires de la molécule CH dont le groupe de symétrie est $C_{\infty v}$. Dans ce groupe, les orbitales atomiques (OA) s de C et H sont bases de la représentation irréductible Σ^+ , les OA (p_x, p_y) de C sont bases de Π et l'OA p_z de C base de Σ^+ .

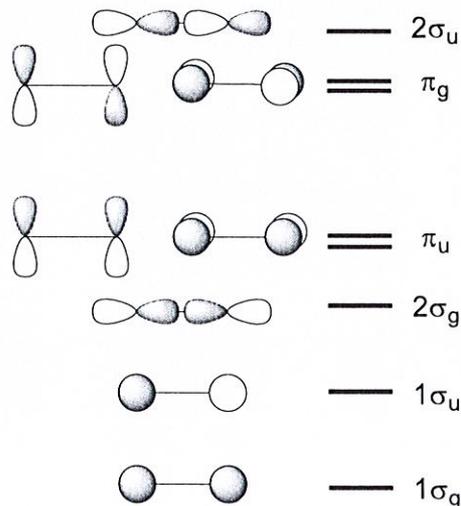
- 1) Justifier que le diagramme d'interaction consiste en 2 orbitales non liantes et une interaction à 3 orbitales.
- 2) Dessiner les orbitales moléculaires (OM) issues de l'interaction à 3 orbitales atomiques. Pour chaque OM, on indiquera clairement les signes des 3 orbitales de fragments impliquées.
- 3) Expérimentalement le cation CH^+ est diamagnétique.
 - a) Combien le cation CH^+ a-t-il d'électrons de valence ?
 - b) Dessiner le diagramme d'interaction complet de CH^+ . Y faire figurer toutes les orbitales moléculaires.

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\Phi}$...	∞C_2		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	...	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	...	-1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2 \cos \Phi$...	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2 \cos 2\Phi$...	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2 \cos 3\Phi$...	0		
...		

II) Orbitales moléculaires et Lewis [6 points]

Le diagramme d'orbitales moléculaires de O_2 est donné ci-contre.

1. Indiquer pour chaque orbitale si elle est liante, non-liante ou anti-liante (répondez directement sur l'énoncé)
2. Combien y a-t-il d'électrons de valence dans O_2 ?
3. Placer les électrons pour O_2 dans les niveaux (répondez directement sur l'énoncé)
4. Quelle est la structure de Lewis de O_2 ?
5. Quels sont les points de **désaccord** entre cette structure et le diagramme d'orbitales moléculaires ?



A rendre avec votre copie

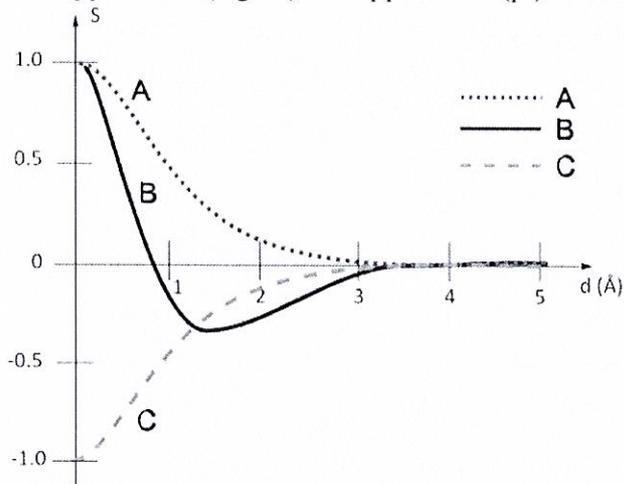
III) Autour du cours [2 points]

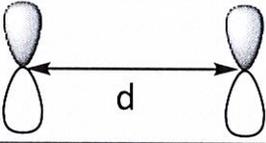
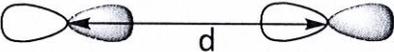
1) Une interaction à 2 électrons dans 2 orbitales moléculaires est déstabilisante si les orbitales ont des énergies proches

Vrai

Faux

2) Le diagramme ci-dessous représente le recouvrement en deux orbitales atomiques 2p en fonction de la distance entre les deux orbitales. Il y a deux géométries possibles pour les orbitales, l'approche σ (sigma) et l'approche π (pi). Associer chaque courbe à l'approche correspondante.



Approche	Courbe
Approche π 	
Approche σ 	

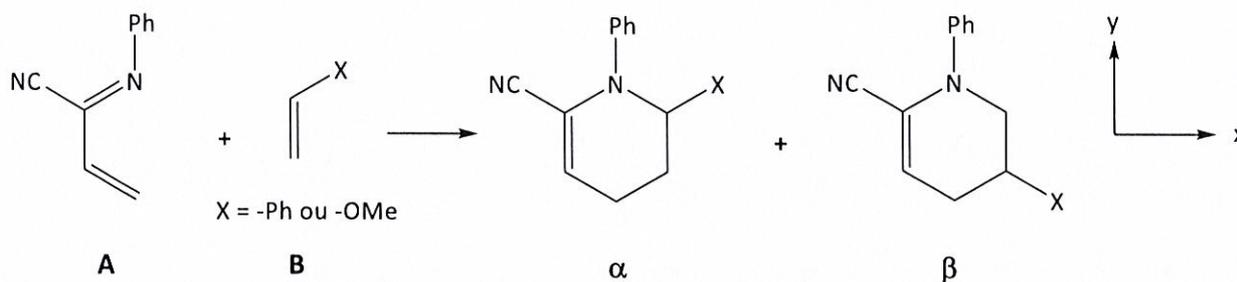
3) L'énergie de stabilisation d'une interaction à 2 électrons entre deux orbitales différentes est proportionnelle à $S^2/\Delta\epsilon$

Vrai

Faux

IV) Réactivité en chimie organique : Réaction de Diels-Alder [6 points]

On souhaite étudier la régiosélectivité de la réaction Diels-Alder suivante :



Afin de trouver le régio-isomère dominant, α ou β , dans chaque cas, X = -Ph et -OMe, on utilisera l'approche des orbitales frontières (OF). La table ci-dessous indique les énergies et coefficients $2p_z$ des orbitales frontières de chaque réactif.

	$\varphi_{HO} = 0,23p_1 + 0,28p_2 - 0,17p_3 - 0,24p_4$ $E_{HO} = -9,28 \text{ eV}$	$E_{BV} = -0,86 \text{ eV}$ $\varphi_{BV} = 0,45p_1 - 0,48p_2 - 0,17p_3 + 0,36p_4$
	$\varphi_{HO} = 0,47p_1 + 0,33p_2$ $E_{HO} = -9,00 \text{ eV}$	$\varphi_{BV} = 0,45p_1 - 0,30p_2$ $E_{BV} = 0,02 \text{ eV}$
	$\varphi_{HO} = 0,37p_1 + 0,58p_2$ $E_{HO} = -9,41 \text{ eV}$	$\varphi_{BV} = 0,72p_1 - 0,68p_2$ $E_{BV} = 1,46 \text{ eV}$

1. Montrer que dans les deux cas, la réaction peut se rationaliser par une interaction entre la BV de **A** et la HO de l'alcène **B**.
2. Représenter schématiquement la forme de l'orbitale BV de **A**.
3. Expliquer pourquoi une interaction entre les deux HO de **A** et **B** serait défavorable pour la réaction.
4. Trouver et justifier quel régio-isomère, α ou β , sera favorisé pour X = -Ph.
5. Trouver et justifier quel régio-isomère, α ou β , sera favorisé pour X = -OMe.

Données

$\epsilon(1s \text{ H}) = -13,6 \text{ eV}$; $\epsilon(2s \text{ C}) = -19,4 \text{ eV}$; $\epsilon(2p \text{ C}) = -10,7 \text{ eV}$.

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar