

**Mercredi 22 Mai 2024**

**Durée 1h30**

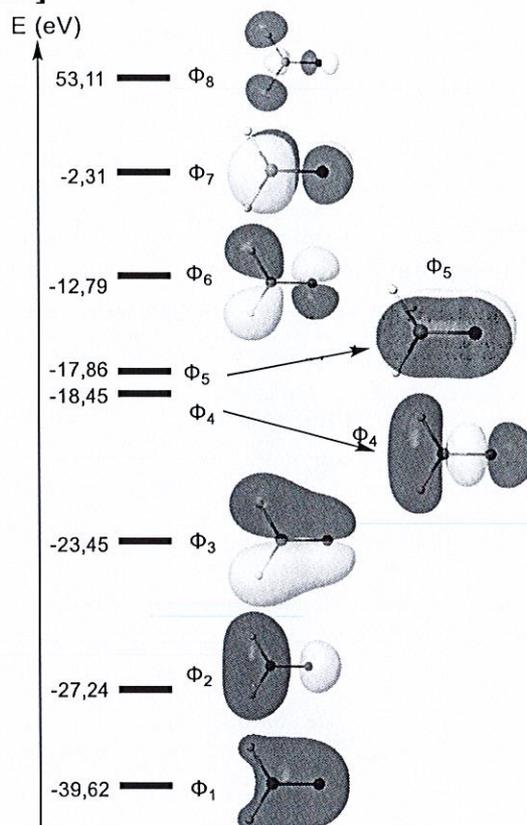
Cette épreuve est constituée de **quatre** parties totalement **indépendantes** les unes des autres.

### I. Orbitales moléculaires du méthanal [4 pts]

Dans tout cet exercice, on ne considère que les orbitales et les électrons de valence.

On considère le méthanal  $\text{H}_2\text{CO}$  dont le diagramme d'orbitales moléculaires (OM) est reproduit ci-contre.

- Combien y a-t-il d'électrons de valence dans cette molécule ?
- Mettre les électrons dans le diagramme d'OM du méthanal.
- Définir les termes HO et BV.
- Quelle orbitale moléculaire correspond à la HO du méthanal ?
- Quelle orbitale moléculaire correspond à la BV du méthanal ?
- Sur quel atome du méthanal aura lieu l'attaque d'un nucléophile ? Justifier.



### II. Molécules diatomiques homonucléaires [6 points]

En cours, nous nous sommes intéressés aux molécules diatomiques homonucléaires pour les atomes de la seconde période (Li, ..., Ne). Dans cet exercice, on s'intéresse aux molécules diatomiques homonucléaires pour les atomes de la troisième période (Na, ..., Ar).

- Quelles sont les orbitales de valence de l'aluminium Al ? Combien y a-t-il d'électrons de valence ?
- On cherche à savoir si les molécules  $\text{Al}_2$  et  $\text{P}_2$  ont des diagrammes corrélés ou non.
  - Rappeler les énergies des orbitales pour un diagramme moléculaire corrélé (comme celui de  $\text{N}_2$  par exemple). On ne demande pas la forme des orbitales.
  - Rappeler les énergies des orbitales pour un diagramme moléculaire non corrélé (comme celui de  $\text{O}_2$  par exemple). On ne demande pas la forme des orbitales.
- Placer les électrons dans les diagrammes précédents pour  $\text{Al}_2$ .
- On note les données expérimentales suivantes :

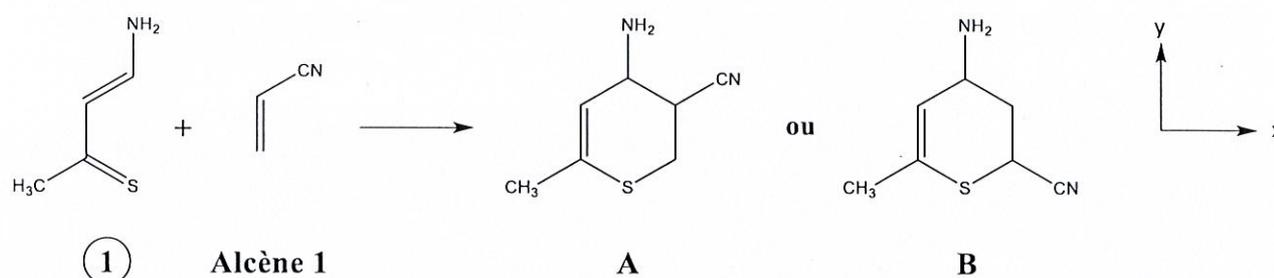
	$\text{Al}_2$	$\text{P}_2$
Spin	1	0
Magnétisme	Paramagnétique	Diamagnétique
Distance interatomique (pm)	246,6	189,3

Justifier que le diagramme d'orbitales moléculaires de  $\text{Al}_2$  soit un diagramme corrélé.

- Peut-on trancher pour  $\text{P}_2$  ? Justifier brièvement.

### III. Réaction de Diels-Alder avec des hétéro-diènes [5 pts]

On souhaite étudier la régiosélectivité de la réaction de cycloaddition suivante (appelée hétéro-Diels Alder) :

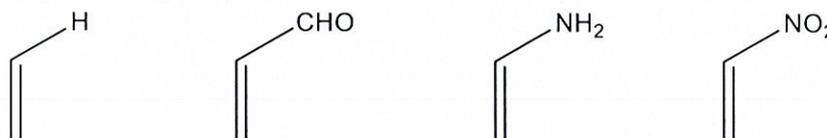


On utilisera l'approche des orbitales frontalières (OF) pour déterminer quel régio-isomère, **A** ou **B**, sera le produit cinétiquement favorisé dans la réaction. Le tableau ci-dessous indique les énergies des orbitales frontalières et les coefficients de chaque orbitale  $p_z$  (à côté de chaque atome) pour chaque molécule.

Orbitale HO	Orbitale BV

1. Expliquer pourquoi la réaction ne peut pas être rationalisée par l'interaction entre les deux orbitales HO de chaque molécule.
2. Montrer que l'interaction entre les orbitales HO du diène et BV de l'alcène est plus favorable que celle entre les orbitales BV du diène et HO de l'alcène.
3. Trouver et justifier quel régio-isomère, **A** ou **B**, est formé majoritairement.

On se propose maintenant de comparer la réactivité du diène avec différents alcènes. Les alcènes considérés sont représentés ci-dessous :

**Alcène 2****Alcène 3****Alcène 4****Alcène 5**

$$E_{BV} = 1,44 \text{ eV}$$

$$E_{BV} = -0,14 \text{ eV}$$

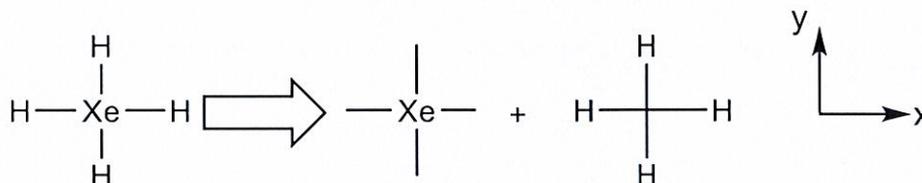
Les orbitales BV de ces alcènes peuvent avoir une énergie de -0,90 eV, -0,14 eV, +1,44 eV ou +1,55 eV (Elles ne sont pas dans l'ordre des alcènes représentés).

4. Associer aux alcènes **4** et **5** l'énergie de l'orbitale BV qui correspond. Justifier.

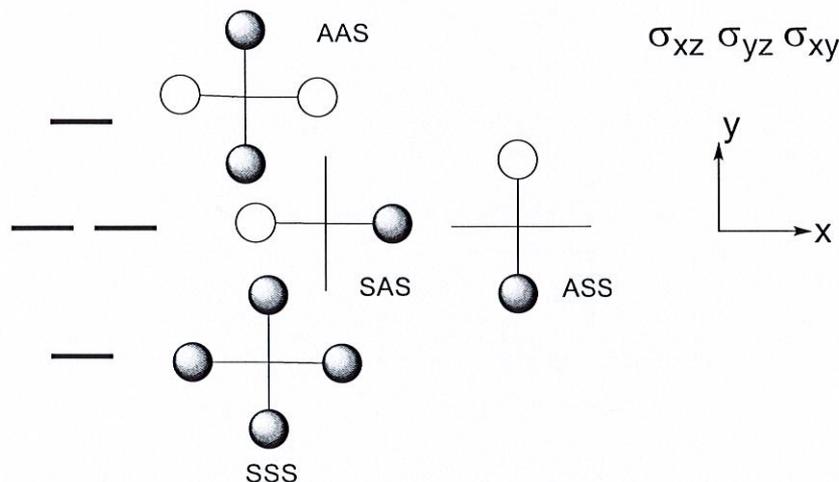
5. Si on considère que la réaction entre le diène et l'alcène est toujours décrite par l'interaction des orbitales HO du diène et BV de l'alcène, classer les alcènes **1** à **5** par vitesse de réaction décroissante (i.e. du plus réactif au moins réactif) ? Justifier vos choix.

#### IV. Orbitales moléculaires de XeF<sub>4</sub> [5 pts]

On se propose de construire les orbitales moléculaires de XeF<sub>4</sub> dans sa géométrie d'équilibre plan carrée. On modélise la molécule par XeH<sub>4</sub> et on utilise la fragmentation Xe + H<sub>4</sub> :



On indique ci-dessous les orbitales moléculaires du fragment H<sub>4</sub> et leur symétrie par rapport aux plans  $\sigma_{xz}$ ,  $\sigma_{yz}$  et  $\sigma_{xy}$  :



On admet que les orbitales de valence du xénon sont uniquement les orbitales atomiques (OA) 5s et 5p.

- 1) Indiquez la symétrie des OA de valence du xénon par rapport aux plans  $\sigma_{xz}$ ,  $\sigma_{yz}$  et  $\sigma_{xy}$ .
- 2) Construire le diagramme d'interaction entre le xénon et les orbitales du fragment H<sub>4</sub>. On précise que les énergies des orbitales du fragment H<sub>4</sub> sont intermédiaires entre celles des orbitales 5s et 5p du xénon.
- 3) Dessiner les OM de XeH<sub>4</sub>.

#### Données

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