

Mardi 24 Juin 2025**Durée 1h30**

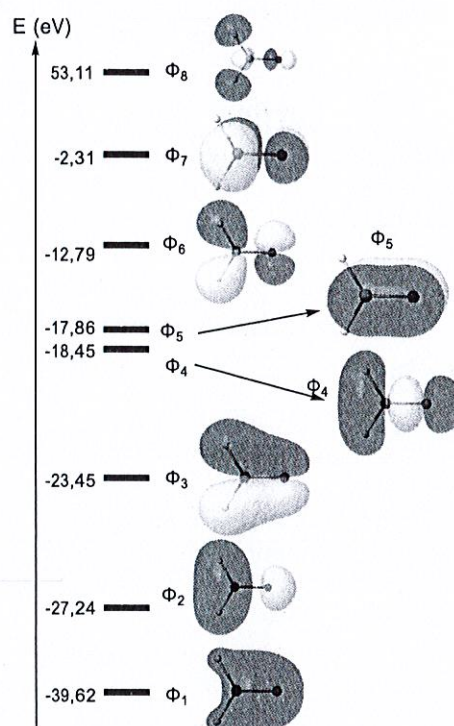
Cette épreuve est constituée de **quatre** parties totalement **indépendantes** les unes des autres.

I. Orbitales moléculaires du méthanal [4 pts]

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

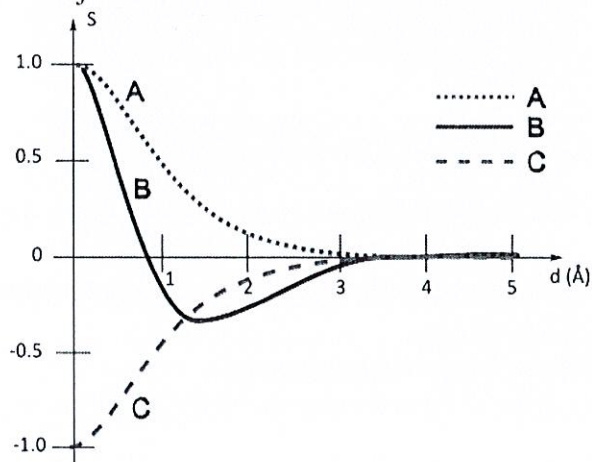
On considère le méthanal H_2CO dont le diagramme d'orbitales moléculaires (OM) est reproduit ci-contre.

- 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. Autour du cours [4 points]

- 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 en justifiant votre choix.



Approche	Courbe
Approche π 	
Approche σ 	

- Proposer deux orbitales et leur géométrie d'approche pour que leur recouvrement évolue comme sur la courbe (parmi A, B ou C) qui ne décrit ni l'approche π ni l'approche σ de la question précédente. Justifier.

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

☐ Vrai

☐ Faux

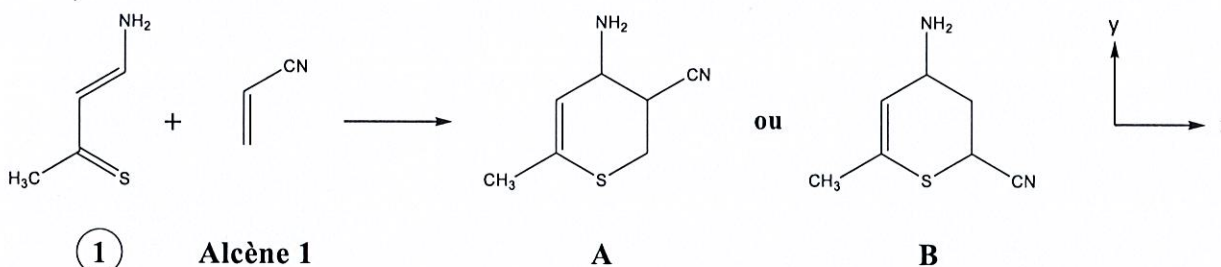
4) L'énergie de stabilisation d'une interaction à 2 électrons entre deux orbitales différentes est proportionnelle à $S^2/\Delta\epsilon$

☐ Vrai

☐ Faux

III. Réaction de Diels-Alder avec des hétéro-diènes [6 pts]

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

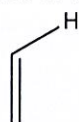


On utilisera l'approche des orbitales frontalières (OF) pour déterminer quel régio-isomère, **A** ou **B**, sera le produit cinétiquement favorisé dans la réaction. Le tableau ci-dessous indique les énergies des orbitales frontalières et les coefficients de chaque orbitale p_z (à côté de chaque atome)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

Orbitale HO	Orbitale BV
E = -8,62 eV	E = -0,59 eV
E = -10,86 eV	E = +0,05 eV

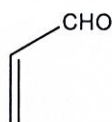
1. Expliquer pourquoi la réaction ne peut pas être rationalisée par l'interaction entre les deux orbitales HO de chaque molécule.
2. Montrer que l'interaction entre les orbitales HO du diène et BV de l'alcène est plus favorable que celle entre les orbitales BV du diène et HO de l'alcène.
3. Trouver et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

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



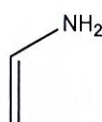
Alcène 2

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

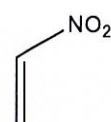


Alcène 3

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



Alcène 4



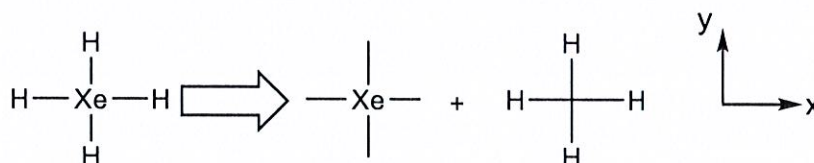
Alcène 5

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).

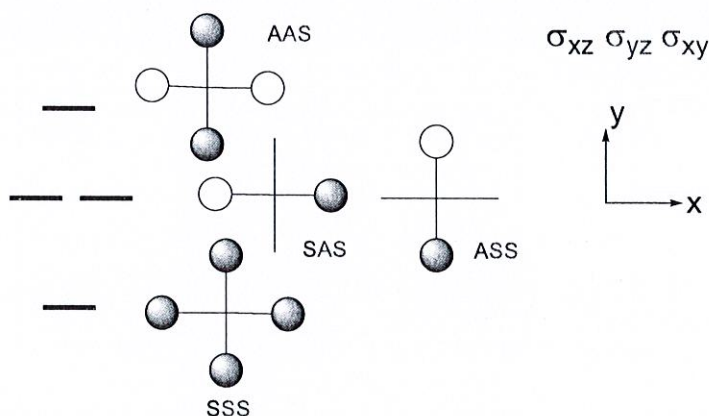
- Associer aux alcènes **4** et **5** l'énergie de l'orbitale BV qui correspond. Justifier.
- Si on considère que la réaction entre le diène et l'alcène est toujours décrite par l'interaction des orbitales HO du diène et BV de l'alcène, classer les alcènes **1** à **5** par vitesse de réaction décroissante (i.e. du plus réactif au moins réactif) ? Justifier vos choix.

IV. Orbitales moléculaires de XeF₄ [6 pts]

On se propose de construire les orbitales moléculaires de XeF₄ dans sa géométrie d'équilibre plan carrée. On modélise la molécule par XeH₄ et on utilise la fragmentation Xe + H₄ :



On indique ci-dessous les orbitales moléculaires du fragment H₄ et leur symétrie par rapport aux plans σ_{xz} , σ_{yz} et σ_{xy} :



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

- Indiquez la symétrie des OA de valence du xénon par rapport aux plans σ_{xz} , σ_{yz} et σ_{xy} .
- Construire le diagramme d'interaction entre le xénon et les orbitales du fragment H₄. On précise que les énergies des orbitales du fragment H₄ sont intermédiaires entre celles des orbitales 5s et 5p du xénon.
- Dessiner les OM de XeH₄.

Données

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