

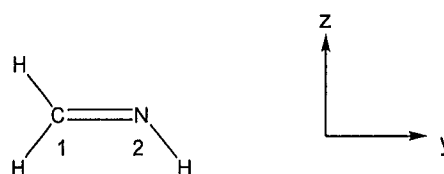
Cette épreuve est constituée de **quatre** exercices totalement **indépendants**. Les téléphones doivent être **éteints et rangés**. **Aucun document** n'est autorisé.

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

I) OM π de la méthanimine $H_2C=NH$ [Barème approximatif 5 pts]

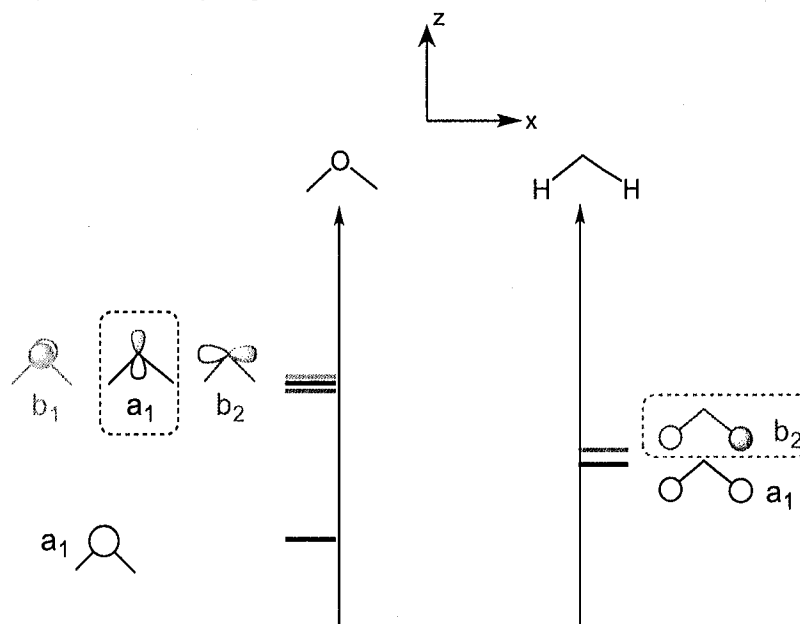
On considère le système π de l'imine $H_2C=NH$.

- 1) Justifier qu'on puisse considérer séparément le système π du système σ . Quelles orbitales atomiques participent au système π de cette molécule ?
- 2) Établir le diagramme d'interaction et dessiner les OM.
- 3) Indiquer la nature (liante ou antiliante) de chaque OM.
- 4) Indiquer les électrons présents dans le système π de la méthanimine.
- 5) On considère l'attaque d'un nucléophile sur la méthanimine ou sur le méthanal. Indiquer quelle est la molécule la plus réactive et justifier.



II) Orbitales moléculaires de H_2O coudée [Barème approximatif 5 pts]

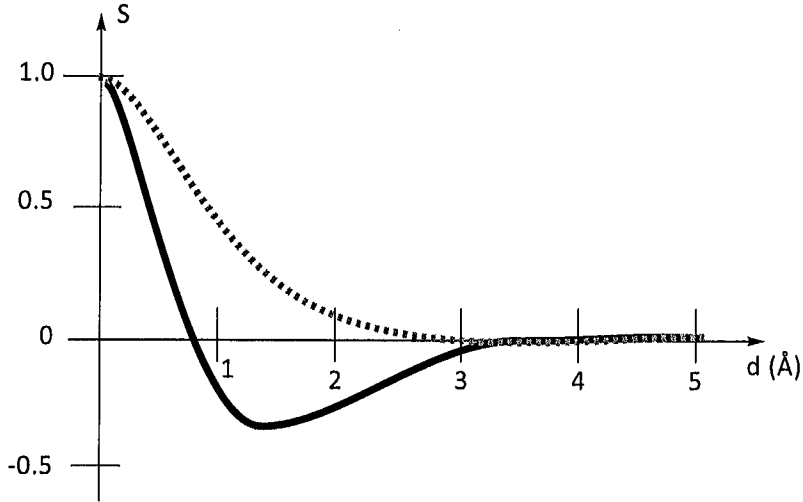
On souhaite construire les orbitales moléculaires de H_2O dans sa géométrie coudée. Pour cela, on va décomposer H_2O en deux fragments O et H_2 , dont les orbitales moléculaires sont représentées ci-dessous avec leurs symétries. Le groupe de symétrie est C_{2v} .



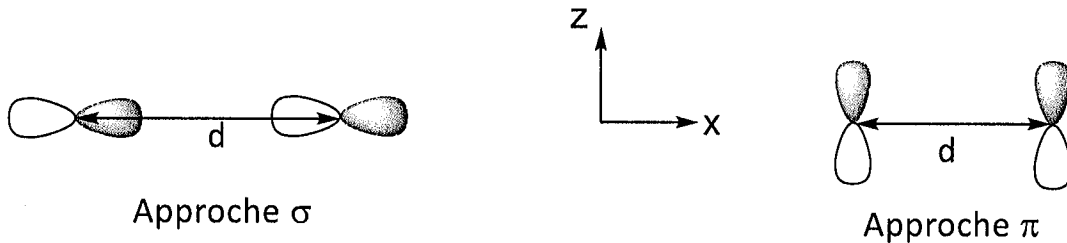
- 1) Tracer les orbitales résultant de l'interaction entre les trois orbitales de symétrie a_1 . On détaillera leur construction.
- 2) Donner la forme et l'énergie des orbitales moléculaires résultant des autres interactions. On ne demande pas de justifier l'ordre des orbitales liantes entre elles, ni l'ordre des orbitales antiliantes entre elles.
- 3) Combien y a-t-il d'électrons de valence dans H_2O ?
- 4) Placer les électrons dans les orbitales molécules et comparer à la formule de Lewis de l'eau.

III) Autour du cours [5 points]

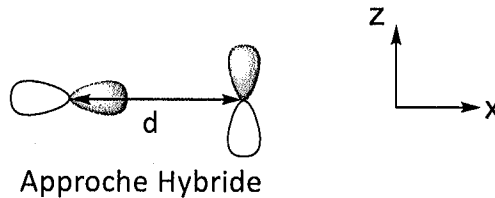
Le diagramme ci-dessous représente le recouvrement en deux orbitales atomiques 2p en fonction de la distance entre les deux orbitales.



Il y a deux géométries possibles pour les orbitales, l'approche σ (sigma) et l'approche π (pi) :



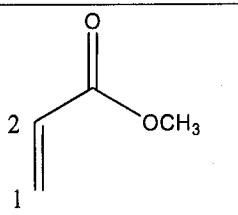
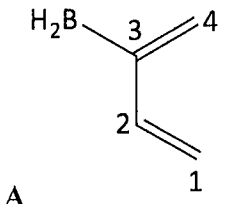
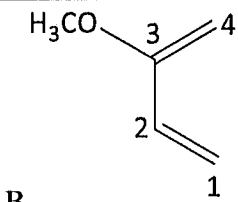
- 1) À quelle approche correspond la courbe en trait pointillés ? Justifier brièvement.
- 2) À quelle approche correspond la courbe en trait plein ? Justifier brièvement.
- 3) Que vaut le recouvrement pour l'approche hybride ci-dessous ? Justifier brièvement :



- 4) L'énergie d'une interaction à 2 électrons dans 2 orbitales est proportionnelle à :
 - a) $\Delta\epsilon \times S^2$
 - b) $S^2/\Delta\epsilon$
 - c) S^2
- 5) Une interaction à 2 électrons dans 2 orbitales moléculaires est déstabilisante si les orbitales ont des énergies proches
 - a) Vrai
 - b) Faux

IV) Réaction de Diels-Alder [5 points]

On étudie ici la réaction de Diels-Alder entre différents butadiènes et différents alcènes. On considère les 3 molécules suivantes :

| | HO | BV |
|---|--|--|
|  | $\varphi_{HO} = 0,59p_1 + 0,58p_2$ $E_{HO} = -11,07 \text{ eV}$ | $\varphi_{BV} = 0,66p_1 - 0,29p_2$ $E_{BV} = 0,01 \text{ eV}$ |
| A  | $E_{HO} = -9,97 \text{ eV}$ $\varphi_{HO} = 0,63p_1 + 0,43p_2 - 0,34p_3 - 0,50p_4$ | $E_{BV} = -0,43 \text{ eV}$ $\varphi_{BV} = 0,19p_1 - 0,05p_2 - 0,17p_3 + 0,63p_4$ |
| B  | $E_{HO} = -9,06 \text{ eV}$ $\varphi_{HO} = 0,56p_1 + 0,32p_2 - 0,37p_3 - 0,65p_4$ | $E_{BV} = 0,33 \text{ eV}$ $\varphi_{BV} = 0,62p_1 - 0,39p_2 - 0,36p_3 + 0,57p_4$ |

- 1) Quel est le diène (A ou B) le plus nucléophile ? Justifier.
- 2) Quel est le produit majoritaire ? Justifier votre réponse.
- 3) Quel est le produit majoritaire obtenu avec l'autre diène ? Justifier.
- 4) On ajoute un acide de Lewis dans le milieu. On admet que celui-ci interagit avec l'alcène ce qui amène l'énergie de la BV de l'alcène à $E_{BV} = -1,09 \text{ eV}$.
 - a) Comment évolue l'interaction entre l'alcène et un diène dans ses conditions ?
 - b) Comment cela se traduit-il expérimentalement ?

Données

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

