

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

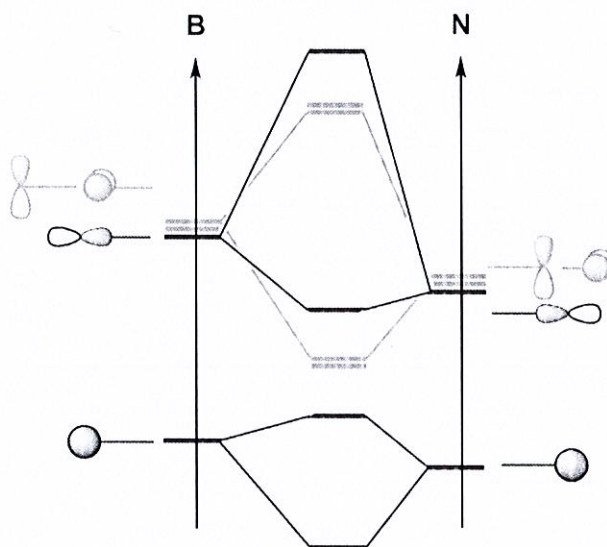
Chaque résultat doit être impérativement encadré ou souligné.

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

I) Le nitrure de bore [4 points]

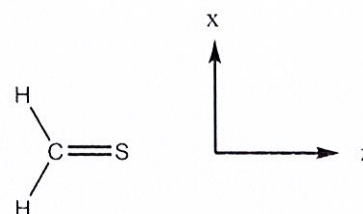
Le diagramme d'orbitales moléculaires du nitrure de bore est donné ci-contre.

1. Combien y a-t-il d'électrons de valence dans BN ? Les placer sur le diagramme et calculer l'ordre de liaison.
2. Proposer une structure de Lewis en accord avec votre réponse à la question précédente.
3. Comparer les longueurs de liaison de BN^{2-} et de BN en justifiant la réponse.
4. L'ion BN^{2+} est-il diamagnétique ou paramagnétique ? Justifier.



II) Orbitales moléculaires du thioformaldéhyde [5 points]

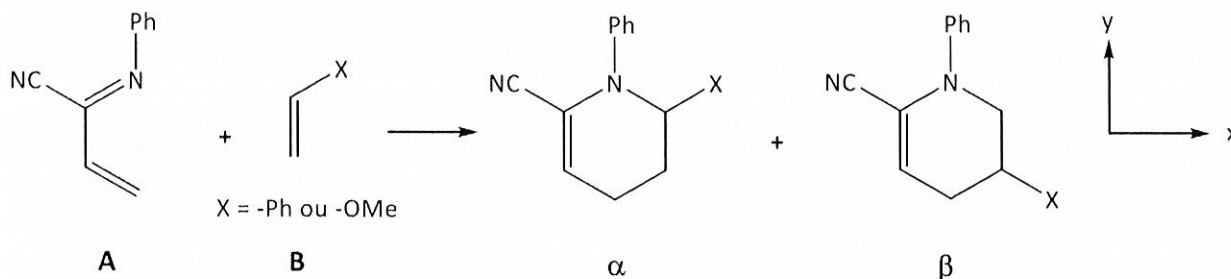
On considère le système π du thioformaldéhyde $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ modélisé représentée ci-contre. L'orbitale atomique de symétrie π du carbone est notée p_C et celle du soufre p_S .



- a) Justifier que l'on peut étudier le système π indépendamment du système σ .
- b) L'énergie de l'orbitale du soufre est-elle plus haute ou plus basse que celle du carbone ? On précise que l'électronégativité du carbone vaut 2,4 et celle du soufre 2,6.
- c) En déduire le diagramme d'interaction entre les deux orbitales p_C et p_S .
- d) Dessiner les deux orbitales moléculaires qui en résultent.
- e) On admet que ce système π contient 2 électrons. Quel est l'atome le plus nucléophile de cette molécule ?
- f) On indique que l'électronégativité de l'oxygène vaut 3,5. Le formaldéhyde $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ est-il plus réactif que le thioformaldéhyde $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ vis-à-vis d'une attaque nucléophile ?

III) Réactivité en chimie organique : Réaction de Diels-Alder [5 points]

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



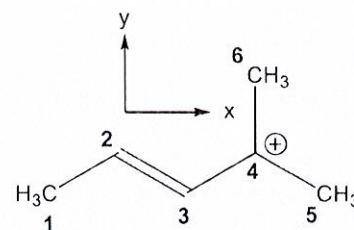
Afin de trouver le régioisomère dominant, α ou β , dans chaque cas, X = -Ph et -OMe, on utilisera l'approche des orbitales frontalières (OF). La table ci-dessous indique les énergies et coefficients $2p_z$ des orbitales frontières de chaque réactif.

Molécule	Orbitales Frontières			
	HO		BV	
	Energie / eV	-9,28	Energie / eV	-0,86
	1	+0,23	1	+0,45
	2	+0,28	2	-0,48
	3	-0,17	3	-0,17
	4	-0,24	4	+0,36
	HO		BV	
	Energie / eV	-9,00	Energie / eV	+0,02
	1	+0,47	1	+0,45
	2	+0,33	2	-0,30
	HO		BV	
	Energie / eV	-9,41	Energie / eV	+1,46
	1	+0,37	1	+0,72
	2	+0,58	2	-0,68

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. Expliquer pourquoi une interaction entre les deux HO de **A** et **B** serait défavorable pour la réaction.
3. Trouver et justifier quel régio-isomère, α ou β , sera favorisé pour X = -Ph.
4. Trouver et justifier quel régio-isomère, α ou β , sera favorisé pour X = -OMe.

IV) Réactivité en chimie organique : Substitution nucléophile unimoléculaire [6 points]

Soit la molécule A de 2-chloro-2-méthylpent-3-ène. Dans des conditions adéquates, A fournit par départ d'un ion chlorure un carbocation A^+ (représenté à droite, avec la numérotation des atomes de carbone).



- Pourquoi la formation de ce carbocation est favorable ?
- Sachant que chaque groupe méthyle $-CH_3$ contribue pour 2 électrons au système π du cation, décompter le nombre d'électrons π de A^+ . Identifier la HO et la BV après avoir défini ces termes.

On étudie le système π de ce carbocation (les OM σ n'interviennent pas dans la réactivité de A^+). Les contributions des différentes OA de type $2p_z$ intervenant dans la construction des OM π de ce carbocation sont données dans le tableau ci-dessous, pour les 6 atomes de carbone de A^+ .

OM π	Énergie (eV)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
Ψ_1	-20,1	0,21	0,15	0,23	0,42	0,59	0,59
Ψ_2	-18,9	0,89	0,33	0,11	-0,07	-0,20	-0,20
Ψ_3	-18,2	0	0	0	0	-0,71	0,71
Ψ_4	-15,6	-0,33	0,43	0,69	0,32	-0,25	-0,25
Ψ_5	-6,4	0,18	-0,72	0,07	0,63	-0,18	-0,18
Ψ_6	-3,8	-0,1	0,48	-0,67	0,54	-0,11	-0,11

- Sachant que les OM π du carbocation sont construites à partir des OA $2p_z$, dessiner la représentation conventionnelle de la BV en précisant clairement le repère utilisé.
- L'action du nucléophile hydroxyde HO^- sur ce carbocation donne essentiellement deux types de produits **B** et **C**. Donner les structures topologiques de **B** et **C**.
- Quel est le produit majoritaire entre **B** et **C**. Détailler le raisonnement.

Données

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