

Nom :

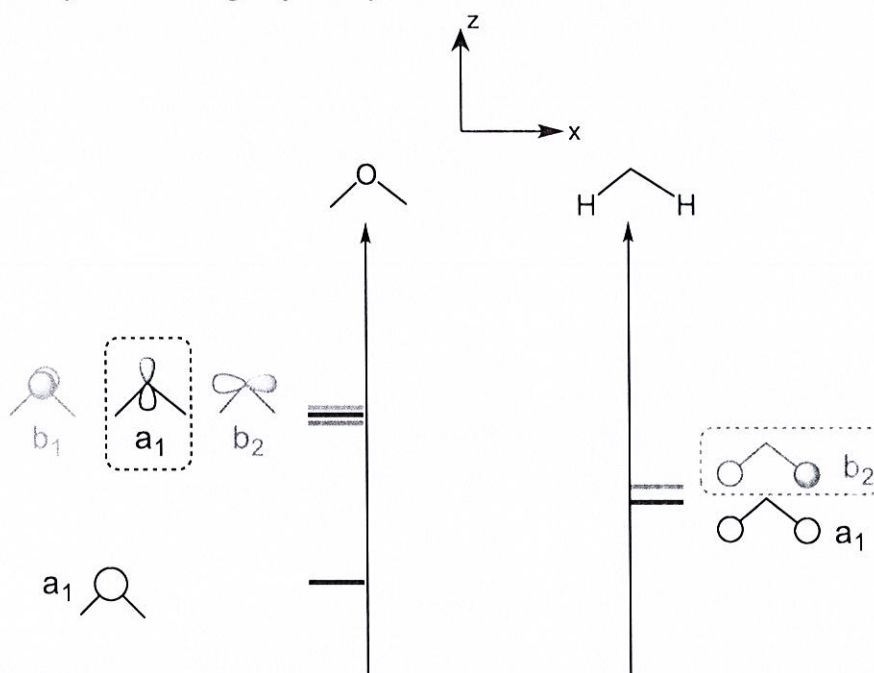
Prénom :

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 H₂O coudée [Barème approximatif 5 pts]

On souhaite construire les orbitales moléculaires de H₂O dans sa géométrie coudée. Pour cela, on va décomposer H₂O en deux fragments O et H₂, 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 a₁. 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 H₂O ?
- 4) Placer les électrons dans les orbitales moléculaires et comparer à la formule de Lewis de l'eau.

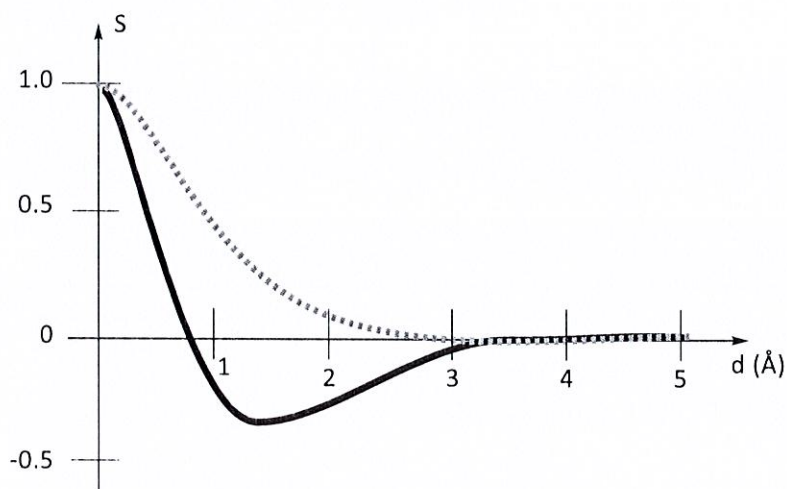
II) Autour du cours [3 points]

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

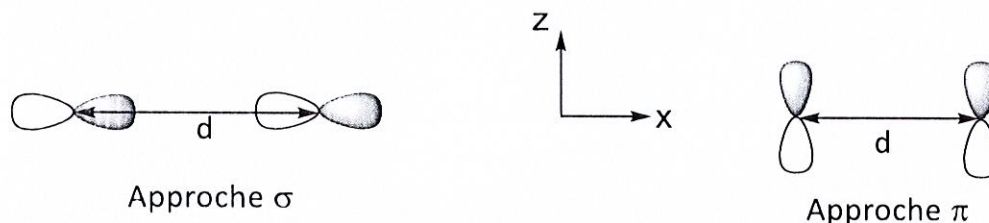
a) Vrai

b) Faux

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) :

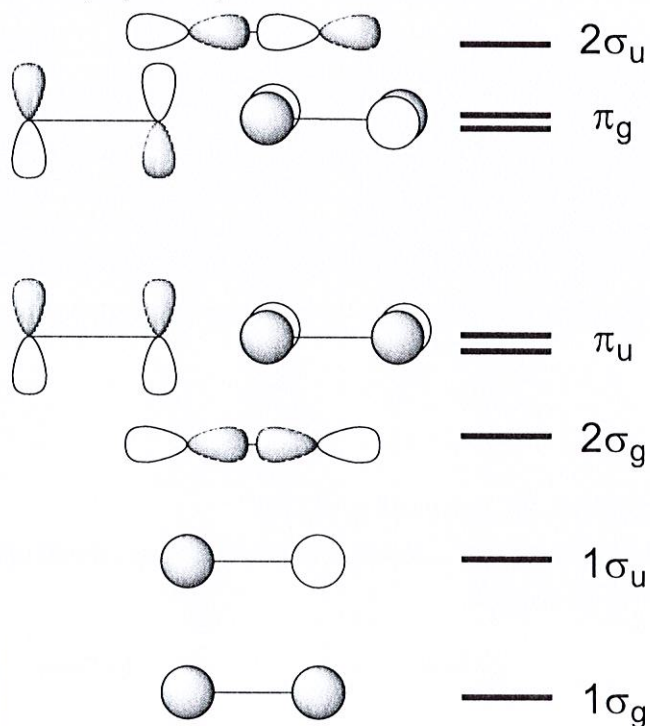


- 2) À quelle approche correspond la courbe en trait pointillés ? Justifier brièvement.
- 3) À quelle approche correspond la courbe en trait plein ? Justifier brièvement.

III) Orbitales moléculaires et Lewis [6 points]

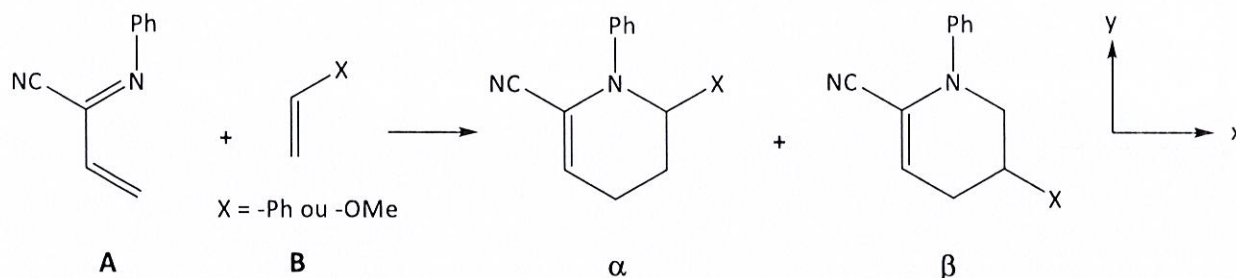
Le diagramme d'orbitales moléculaires de O_2 est donné ci-contre.

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 ?



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 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 frontalières de chaque réactif.

	OM π	Énergie (eV)	p_1	p_2	p_3	p_4
	HO	-9,28	0,23	0,28	-0,17	-0,24
	BV	-0,86	0,45	-0,48	-0,17	0,36

	OM π	Énergie (eV)	p_1	p_2
	HO	-9,00	0,47	0,33
	BV	+0,02	0,45	-0,30
	HO	-9,41	0,37	0,58
	BV	+1,46	0,72	-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. 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

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