

Mardi 25 Juin 2024**Durée 1h30**

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

Données

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

I. Molécules diatomiques homonucléaires [7 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).

- 1) Quelles sont les orbitales de valence de l'aluminium Al ? Combien y a-t-il d'électrons de valence ?
- 2) On cherche à savoir si les molécules Al₂ et P₂ ont des diagrammes corrélés ou non.
 - a) Rappeler les énergies des orbitales pour un diagramme moléculaire corrélé (comme celui de N₂ par exemple). On ne demande pas la forme des orbitales.
 - b) Rappeler les énergies des orbitales pour un diagramme moléculaire non corrélé (comme celui de O₂ par exemple). On ne demande pas la forme des orbitales.
- 3) Placer les électrons dans les diagrammes précédents pour Al₂.
- 4) On note les données expérimentales suivantes :

	Al ₂	P ₂
Spin	1	0
Magnétisme	Paramagnétique	Diamagnétique
Distance interatomique (pm)	246,6	189,3

Justifier que le diagramme d'orbitales moléculaires de Al₂ soit un diagramme corrélé.

- 5) Peut-on trancher pour P₂ ? Justifier brièvement.
- 6) On donne ci-dessous les énergies des orbitales atomiques de valence (en eV) de quelques atomes :

	C	N	O	F	Al	Si	P	S	Cl
$\epsilon(\text{ns})$	-19,2	-25,7	-33,8	-42,8	-10,7	-14,7	-18,9	-23,9	-29,2
$\epsilon(\text{np})$	-11,8	-15,4	-17,2	-19,8	-5,7	-8,1	-10,6	-11,9	-13,8

Expliquer pourquoi on peut raisonnablement penser que le diagramme d'orbitales moléculaires de P₂ est corrélé.

II. Protonation des alcènes [4 points]

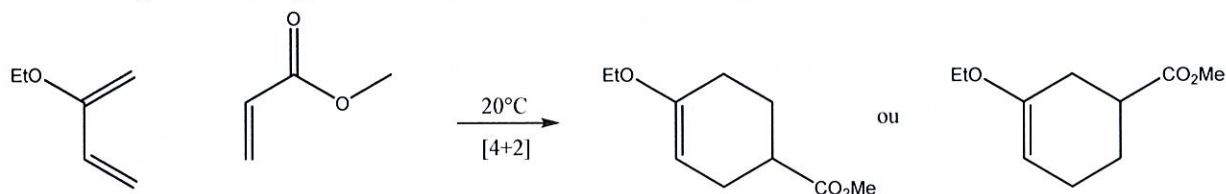
On considère ici l'attaque d'un proton sur différents alcènes représentés dans le tableau ci-dessous. Dans tous les cas, les HO et BV sont des orbitales moléculaires π .

	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ 1 \quad 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 3 \\ \text{OH} \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ 1 \quad 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 3 \\ \text{BH}_2 \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ 1 \quad 2 \end{array}$
HO	$\varphi_{HO} = 0,71p_1 + 0,71p_2$ $E_{HO} = -10,67 \text{ eV}$	$\varphi_{HO} = 0,72p_1 + 0,61p_2 - 0,32p_3$ $E_{HO} = -9,63 \text{ eV}$	$\varphi_{HO} = 0,61p_1 + 0,72p_2 + 0,32p_3$ $E_{HO} = -10,48 \text{ eV}$
BV	$\varphi_{BV} = 0,71p_1 - 0,71p_2$ $E_{BV} = 1,15 \text{ eV}$	$\varphi_{BV} = -0,67p_1 + 0,72p_2 - 0,15p_3$ $E_{BV} = 1,06 \text{ eV}$	$\varphi_{BV} = -0,61p_1 + 0,17p_2 + 0,77p_3$ $E_{BV} = -0,41 \text{ eV}$

- Justifiez qu'on puisse considérer séparément le système π et le système σ .
- Avec quel alcène la réaction est-elle la plus rapide ? Pourquoi.
- Sur quel atome le proton va-t-il réagir pour $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOH}$? Pourquoi ?
- Sur quel atome le proton va-t-il réagir pour $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBH}_2$? Pourquoi ?

III. Régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder [2 points]

On souhaite prévoir la régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder dans le cas suivant :



Les énergies et les orbitales frontières du diénophile sont reportées dans le tableau ci-dessous:

Molécule	HO	BV
	$E_{HO} = -11,07 \text{ eV}$ $\varphi_{HO} = 0,59p_1 + 0,58p_2 + 0,01p_3 + 0,56p_4 + 0,01p_5$	$E_{BV} = -0,01 \text{ eV}$ $\varphi_{BV} = 0,66p_1 - 0,29p_2 - 0,54p_3 + 0,41p_4 + 0,14p_5$

On donne ci-dessous les énergies et les coefficients des OF des diènes substitués précédents.

Molécule	HO	BV
	$E_{HO} = -9,13 \text{ eV}$ $\varphi_{HO} = 0,56p_1 + 0,32p_2 - 0,37p_3 - 0,65p_4 + 0,16p_5$	$E_{BV} = 0,31 \text{ eV}$ $\varphi_{HO} = 0,62p_1 - 0,39p_2 - 0,36p_3 + 0,57p_4 + 0,09p_5$

- Justifier que l'interaction prépondérante se fait entre la HO du diène et la BV de l'alcène.
- En déduire le produit majoritaire de cette réaction, en expliquant votre raisonnement.

IV. HCl [7 points]

On reproduit ci-dessous une partie du diagramme d'orbitales moléculaires (OM) de HCl.

A) Finissons le diagramme

1) Placer les orbitales 3p du Chlore sur ce schéma. Justifier votre choix pour leur énergie.

Répondre directement sur la copie (à rendre avec le sujet)

2) Il manque une orbitale moléculaire pour l'interaction entre l'orbitale 1s de H et les orbitales 3s et 3p_z du chlore. Dessiner cette orbitale en détaillant la construction sur le schéma ci-dessous :



B) Analyse du diagramme d'OM de HCl

- 1) Indiquer pour chaque orbitale moléculaire si elle est liante, non-liante ou antiliante.
- 2) Indiquer pour chaque orbitale moléculaire si elle est sigma (σ) ou pi (π).
- 3) Placer les électrons dans les orbitales.
- 4) Quelle(s) orbitale(s) représentent la liaison H-Cl ?
- 5) Ce diagramme est-il en accord avec le schéma de Lewis ?

