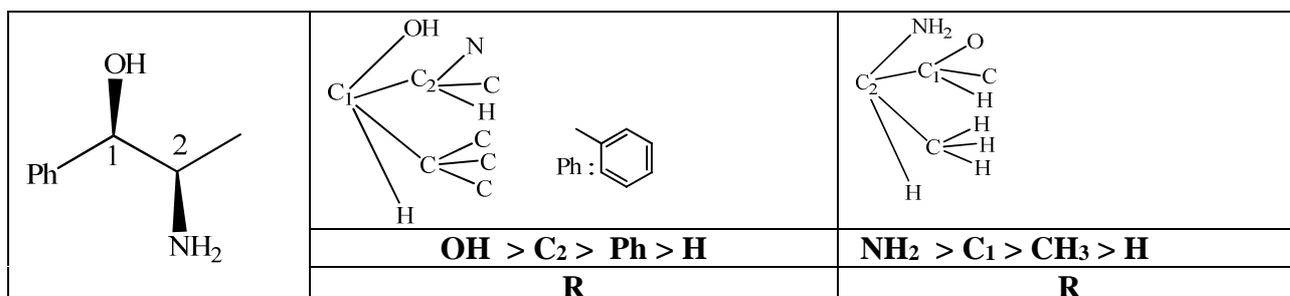


Exercice 1 (Centrale PC , 2012)

Q1a. Détermination des descripteurs stéréochimiques

① Classement des substituants en utilisant les règles de Cahn Ingold Prelog

② Détermination du sens de rotation en observant la molécule dans la direction C – substituant le moins prioritaire .



Q1b) **K : [Ar] 4s¹** ; le potassium est situé dans la première colonne de la classification , **c'est un alcalin** comme Na , Li

Q1c) Par analogie à la réaction entre sodium et un alcool qui permet de former un alcoolate (voir synthèse de Williamson) , on obtient **ROH + K = RO⁻ + K⁺ + 0,5 H₂**

Il s'agit d'une **réaction redox**

La formule du produit B s'écrit



Remarque : répondre en donnant simplement la formule de l'ion alcoolate n'est pas correct , un ion n'est pas un produit que l'on peut isoler .

Q2.

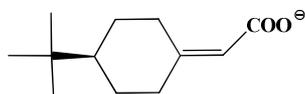
a) Il s'agit d'une réaction d' **élimination** (perte de « HBr » et formation d'une liaison double)

L'alcène 3 obtenu est stabilisé par mésomérie (double liaison C=C formée conjuguée à la liaison C=O du groupe acide) , d'où son obtention préférentielle .

b) **B** (de type alcoolate) intervient en tant que **base** .

On ne peut pas éviter la réaction acide base entre la base B et la fonction acide carboxylique , d'où la nécessité d'un excès pour que la réaction d'élimination se produise effectivement .

Après la réaction d'élimination on isole :



Pour obtenir le composé 13 , il faudra donc régénérer la fonction acide par **hydrolyse acide** .

Q2c) L'éthanolate de potassium est moins encombré que le composé B : il aurait pu intervenir en tant que nucléophile ; On aurait pu observer un produit de SN .

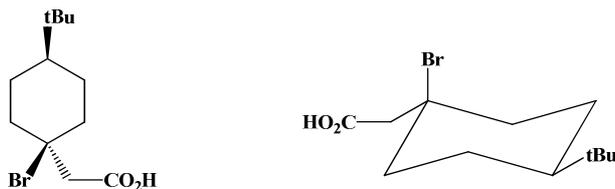
Q3.

Pour savoir si une molécule est chirale, la démarche la plus sûre est de revenir à la définition : une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir .

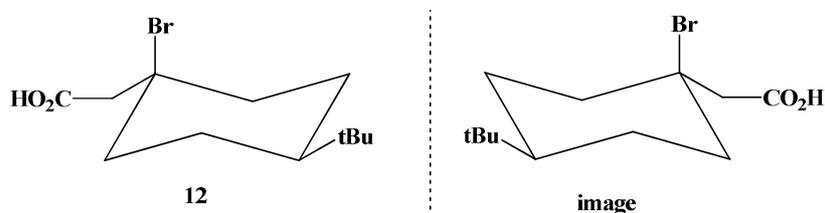
Cette définition suppose bien sûr que l'on s'intéresse à la stéréochimie de la molécule, c'est-à-dire à sa géométrie dans l'espace .

⊙ Le composé 12 étant cyclique, La stéréochimie indiquée sur la représentation de l'énoncé permet seulement de déterminer la position relative des substituants .

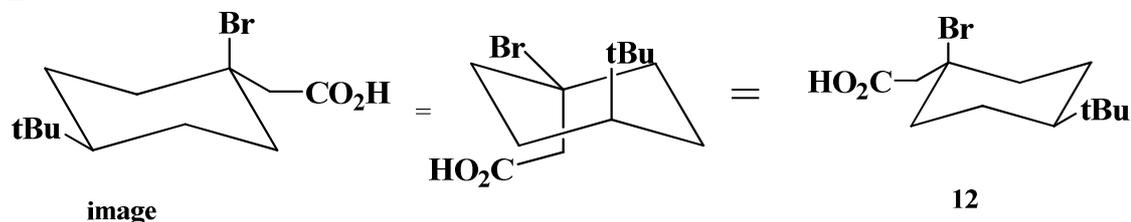
Pour la molécule 12, en tenant compte de la géométrie tétraédrique des carbone tétragonaux, on obtient finalement



Alors :



Et



Ainsi l'image est superposable à la molécule de départ :

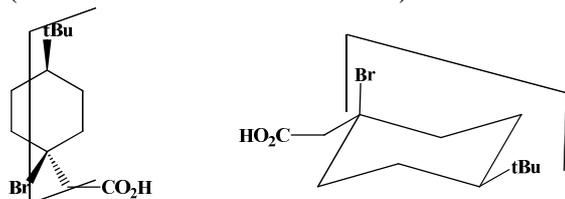
La molécule 12 n'est pas chirale

Remarques :

⊙ Aucun des carbone de la molécule 12 n'est asymétrique, aucun des carbone n'a 4 substituants différents

⊙ La molécule 12 présente un plan de symétrie

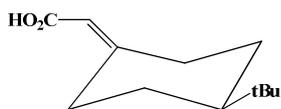
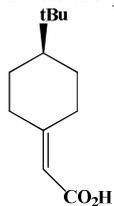
(contenant tous les substituants) donc forcément elle n'est pas chirale



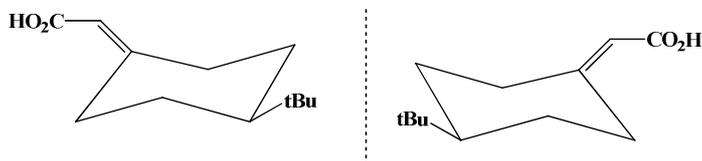
Pour la molécule 13

Il n'y a pas non plus d'atomes de carbone asymétrique .

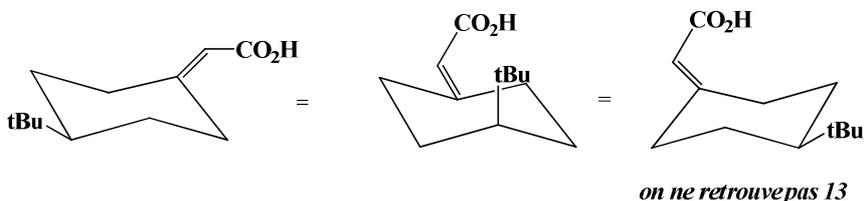
D'autre part , autour d'une double liaison **la rotation est bloquée** et on a une géométrie plane .



Pour l'image dans un miroir



Et



La molécule 13 est chirale

Exercice 2 : (extrait ENS , Cachan , 2005)

Orbitales moléculaires du dioxygène

Q4. Deux orbitales ne peuvent interagir que si leur recouvrement n'est pas nul et l'écart d'énergie entre elles est faible .

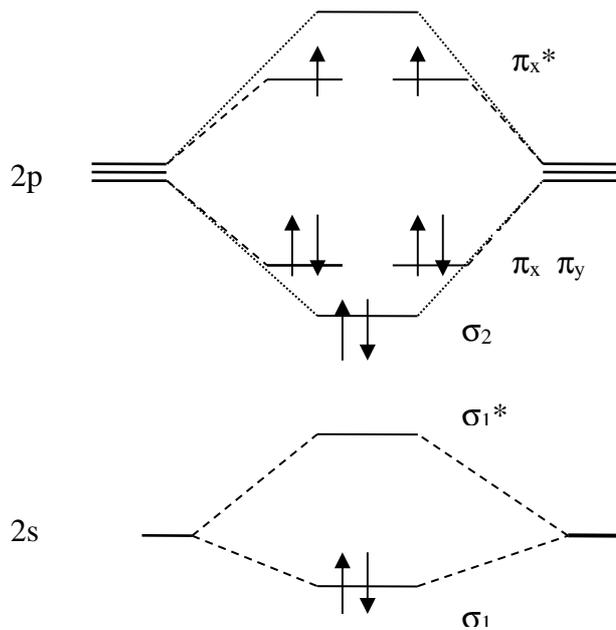
Si deux orbitales présentent des propriétés de symétrie différentes , leur recouvrement est nul .

Orbitales de même symétrie .

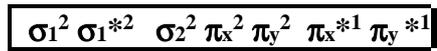
Ecart d'énergie faible entre les orbitales atomiques

Orbitales	interaction	raison
2s-2s	Possible Recouvrement axial	
2s-2pz	Non possible	Ecart d'énergie trop grand
2pz- 2pz	Possible Recouvrement axial	
2pz- 2px	Non possible	Les 2 OA n'ont pas la même symétrie
2px - 2px	Possible Recouvrement latéral	

D'où le diagramme :



Configuration électronique de O₂ :

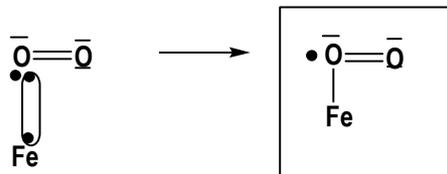


Bases moléculaires du transport de dioxygène

Q5. Lors de la coordination, il s'établit une liaison entre le fer et le dioxygène, ce qui suppose la mise en commun de deux électrons.

Deux possibilités peuvent être envisagées :

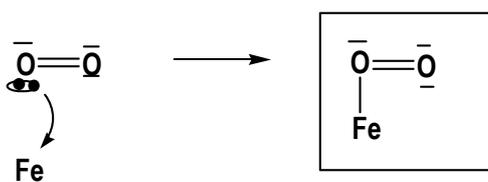
◆ Les deux électrons nécessaires à la liaison sont apportés un par chaque espèce ; ce que l'on peut représenter selon :



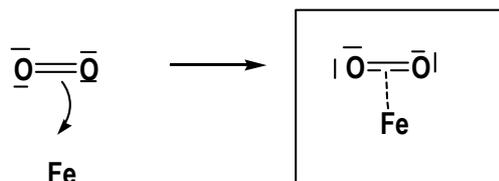
◆ Les deux électrons nécessaires à la liaison sont apportés par une seule espèce, en l'occurrence le dioxygène puisque le fer présente déjà une déficience électronique. (On aura alors une liaison dative).

Selon la nature des électrons du dioxygène impliqués, on peut à nouveau envisager deux sous cas :

1^{er} cas
Electrons d'un doublet non liant



2^{ème} cas
Electrons d'un doublet liant



Q6. Sur un spectre IR , on peut lire la fréquence de vibration associée à une liaison . Cette fréquence est liée à la raideur du ressort qui modélise la liaison dans le cadre du modèle de l'oscillateur harmonique (loi de

$$\text{Hookes : } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Une liaison est d'autant plus forte que la valeur de la fréquence de vibration associée est plus élevée .

Q7a. Degrés d'oxydation de l'oxygène : on utilise la règle de Pauling

Le degré d'oxydation d'un élément dans une espèce donnée est égale à la charge qui reste sur cet élément après avoir attribué les électrons de liaisons aux éléments les plus électronégatifs.

Espèce	O ₂	H ₂ O ₂ H-O-O-H	K ₂ O : K ⁺ O ₂ ⁻
do (O)	0 pour les deux atomes	-I pour les deux atomes	$\begin{array}{c} \bar{\text{O}}=\bar{\text{O}}\cdot \\ \text{1} \quad \text{2} \\ \text{do}(\text{O}_1) = 0 ; \text{do}(\text{O}_2) = -1 \end{array}$

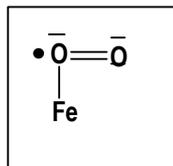
Q7b. La longueur d'une liaison est d'autant plus courte que cette liaison est plus forte . Donc la longueur varie en sens inverse de la fréquence de vibration

$$\text{do-o} (\text{O}_2) < \text{do-o} (\text{O}_2^-) < \text{do-o} (\text{H}_2\text{O}_2)$$

Q7c. Raisonnablement on peut penser que la liaison la plus forte est la liaison oxygène –oxygène et par comparaison aux valeurs de fréquence précédentes

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 571 \text{ cm}^{-1} \text{ associé à Fe-O} \\ \nu_2 &= 1107 \text{ cm}^{-1} \text{ associée à O - O} \end{aligned}$$

Q7d. La fréquence de vibration observée pour le complexe est proche de celle observée pour KO₂ ; on en déduit que le ligand correspond à O₂⁻



Le complexe formé est donc

Détermination des degrés d'oxydation : on utilise encore la règle de Pauling

L'oxygène est plus électronégatif que le fer ; donc selon cette règle , le fer perd un électron tandis que l'oxygène gagne un électron ; d'où

$$\text{do} (\text{Fe}) = + \text{III} \quad \text{do} (\text{O}) = - \text{I}$$

Géométrie du complexe :

Pour l'oxygène central , on a une structure VSEPR du type AX₂E (+ un électron célibataire) ; on en déduit une géométrie coudée (avec un angle < 120°)

On peut aussi envisager que l'approche de O₂ se fait « à la verticale » du fer , ce qui conduirait à trois atomes alignés , c'est à dire une géométrie linéaire .

Structure électronique de l'oxyhémoglobine

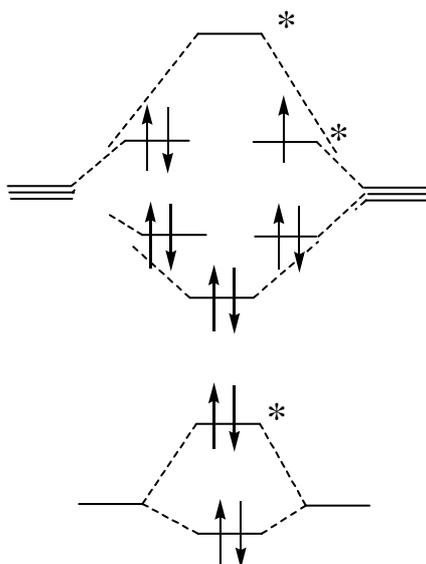
Q8. pour l'ion O_2^- , le diagramme des OM est analogue à celui de O_2

Pour chaque atome d'oxygène, on a 6 électrons de valence, pour l'anion O_2^- , on a donc au total $2 \times 6 + 1 = 13$ électrons à répartir sur l'ensemble des orbitales.

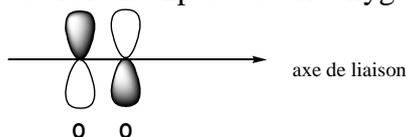
L'ordre de liaison ou indice de liaison se calcule selon : $i = \frac{1}{2}(n - n^*)$

Pour O_2^- , $i = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8 - 5) = \frac{3}{2}$

L'ion O_2^- présente 1 électron célibataire : il est **paramagnétique**.



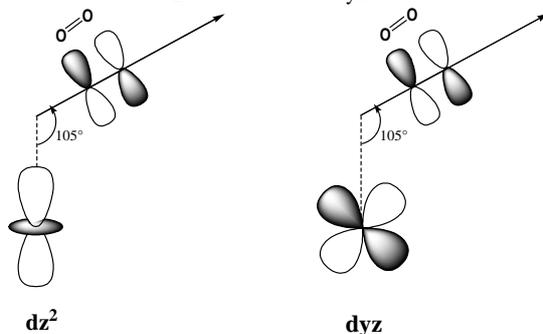
Q9. Les orbitales les plus hautes occupées sont des orbitales anti-liantes de type π . Elles résultent donc d'un recouvrement en opposition de phase des orbitales 2p des deux oxygène.



Pour l'atome de fer, métal de transition les orbitales de valence à considérer sont des orbitales de type d.

Pour interpréter la formation du complexe, il faut donc envisager une interaction $\pi^* (O_2) - d (Fe)$

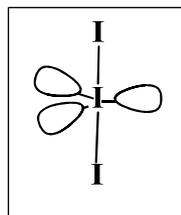
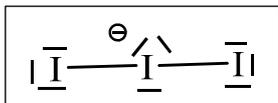
L'angle observé (105°) correspond à l'angle existant entre le fer et l'axe de liaison de la molécule O_2 ; on peut donc envisager une interaction avec la dz^2 ou avec la dyz :



Exercice 3 (Centrale PC, 2021)

Q10. Cf TD 5 ...

Pour l'ion iodure on compte $3 \times 7 = 21 = 22$ électrons de valence, soit 11 doublets à répartir en respectant les règles de stabilité :



A l'atome d'iode central est associée une structure VSEPR AX_2E_3 , d'où une **géométrie linéaire** (les trois atomes sont alignés).

Q11. Pour le fragment I—I étiré, le caractère σ des orbitales se justifie par le fait ces orbitales présentent la symétrie de révolution par rapport à l'axe de liaison.

L'orbitale σ est liante : elle résulte du recouvrement en phases de deux orbitales p de chacun des atomes I du fragment.

L'orbitale σ^* est anti-liante : elle résulte du recouvrement en opposition de phase des 2 orbitales p de chacun des atomes I.

Le diagramme des OM de la figure 4 fait apparaître une interaction à 3 orbitales σ , σ^* et p.

Cette interaction doit conduire à 3 OM.

Ce sont les 3 OM représentées. Cependant, le diagramme ne fait pas apparaître de pointillés entre l'OM la plus basse en énergie et la σ^* , signifiant ainsi que la contribution de σ^* à cette OM est négligeable.

De même on peut constater que l'orbitale de fragment σ a une contribution négligeable à l'OM la plus haute en énergie.

Ainsi la BV (OM la plus haute en énergie) résulte d'un recouvrement en opposition de phase entre σ^* et p avec une contribution plus importante de σ^* (dissymétrie) que l'on peut représenter conventionnellement selon :



Cette représentation est conforme à l'OM obtenue par ORBIMOL sauf que la dissymétrie n'est pas respectée.

Pour la HO, on observe une différence notable : les calculs selon ORBIMOL conduisent à une orbitale non liante : on retrouve l'orbitale σ du fragment I—I étiré.

Pour le diagramme de la figure 4, les 3 orbitales σ , σ^* et p contribuent à sa formation : les deux sources ne sont pas cohérentes.

Remarque : le diagramme des OM déterminé en utilisant comme fragments I2 étiré et l'ion iodure est celui présenté dans le TD 5. Le diagramme indiqué dans cet énoncé a été établi plutôt en considérant comme l'ion iodure et le fragment I2 constitué de deux atomes d'iode consécutifs

Q12. Pour le diode les électrons responsables de la liaison sont décrits par l'orbitale σ liante.

Pour l'ion triiodure, la HO résulte du recouvrement en opposition de phase de l'orbitale p et de cette orbitale σ , ainsi des électrons occupent une orbitale à caractère partiellement anti liant, ce qui contribue à affaiblir la liaison, d'où l'allongement observé.

II.B. Etude de la synthèse du 3-sulfolène , composé 2

Q13. En se basant sur le protocole décrit :

C est le produit cinétique B est le produit thermodynamique

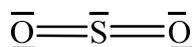
Q14. La courbe décroissante (1) est associée au réactif : A

La courbe (2) correspond au produit qui se retrouve majoritaire aux temps longs : c'est le produit thermodynamique **B**

La courbe (3) correspond au produit majoritaire aux temps courts et évoluant vers le composé B ; il s'agit du produit **C** .

Etude orbitalaire.

Q15. Pour SO_2 , on compte $3 * 6 = 18$ électrons de valence soit 9 doublets . La répartition de ces doublets de façon à satisfaire les règles de stabilité (règle de l'octet pour O et minimisation des charges sachant que S peut être hypervalent) conduit à :



Pour l'atome de soufre central , on a une structure VSEPR : AX_2E , d'où une géométrie coudée autour de S avec des angles valenciels $< 120^\circ$.

Q16. Dans la construction des OM de SO_2 sont impliquées les orbitales de valence des atomes de S et de O , c'est-à-dire les orbitales 2s et 2p pour O (4 OA) et les orbitales 3s et 3p pour S (4 OA) , soit un total de $3 * 4 = 12$ OA .

Or dans le cadre de la méthode CLOA , **l'interaction de n OA conduit à n OM** , d'où effectivement 12 OM pour SO_2 .

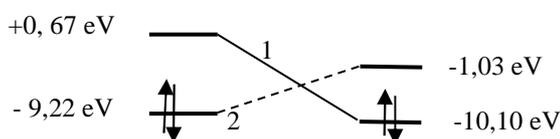
Q17. Pour interpréter la réactivité entre le butadiène et SO_2 dans le cadre du modèle orbitalaire , il faut dans un premier temps déterminer l'interaction HO-BV privilégiée , c'est-à-dire celle associée aux orbitales frontalières les plus proches en énergie .

1) Identification des OF de SO_2 : on répartit 18 électrons sur les orbitales moléculaires de SO_2 .

La HO est l' OM9 d'énergie $- 10,10$ eV

La BV est l'OM 10 d'énergie $- 1,03$ eV

2) Recherche de l'interaction privilégiée



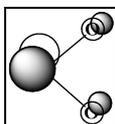
Butadiène SO_2

$$\Delta E_1 = 0,67 + 10,10 = 10,78 \text{ eV}$$

$$\Delta E_2 = -1,03 + 9,22 = 8,19 \text{ eV}$$

$\Delta E_2 < \Delta E_1$: Ainsi l'interaction privilégiée est HO (butadiène) – BV (SO_2)

En conclusion l'orbitale de SO_2 à considérer est l'OM 10 dont la représentation est la suivante : (SO_2 est placé dans le plan de la feuille)

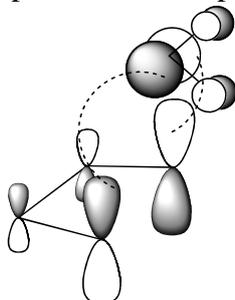


Q18. L'OM 10 résulte du recouvrement anti-liant de l'orbitale atomique $2p_y$ du soufre et de l'OM π du dioxygène .

Il s'agit d'une orbitale p (recouvrement latéral selon les 2 liaisons S-O) et à caractère anti-liant (recouvrement en opposition de phase) .

Q19. Si la réaction est sous contrôle orbitalaire , les réactifs se placent de façon à obtenir le recouvrement maximal .

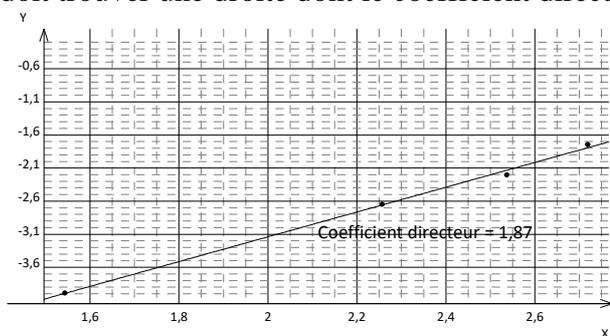
Compte tenu du caractère p de la HO du butadiène et de la BV de SO_2 , il faut alors une approche « plan sur plan » , c'est-à-dire une approche de SO_2 perpendiculaire au plan contenant le butadiène



Q20. Sur la figure 12 , on observe que la position relative des 2 méthyle est conservée ; par analogie à la sélectivité de la réaction de Diels Alder vis-à-vis du diène , cette observation est bien compatible avec l'approche plan sur plan et donc l'état de transition proposé .

Q21. La constante de vitesse apparente s'exprime selon $k_{\text{obs}} = k_{\text{chel}} [\text{SO}_2]_0^\beta$

Pour déterminer l'ordre partiel β , il suffit de tracer les variations de $\text{Ln}k_{\text{obs}}$ en fonction de $\text{Ln} [\text{SO}_2]_0$: on doit trouver une droite dont le coefficient directeur s'identifie à β .



C	k	LnC	Lnk _{obs}
4,680	0,01853	1,543	-3,988
9,550	0,0709	2,257	-2,646
12,64	0,1107	2,537	-2,201
15,16	0,1749	2,719	-1,744

On en déduit $\beta = 2$

Q22. D'après l'étude cinétique , la loi de vitesse se met sous la forme $v = k_{\text{chel}} [\text{A}] [\text{SO}_2]^2$, ce qui n'est pas compatible avec une seule étape de molécularité égale à 2 (1+1) pour laquelle on aurait $v = k_{\text{chel}} [\text{A}] [\text{SO}_2]$.

Q23 Pour la réaction $\text{A} \rightarrow \text{B}$, on a $\Delta_r G^\circ = -58,6 + 0,184T$ (kJmol^{-1}) soit à 261 K : $\Delta_r G^\circ = - 10,58\text{kJmol}^{-1}$

Pour la réaction $\text{A} \rightarrow \text{C}$, on a $\Delta_r G^\circ = -33,5 + 0,151T$ (kJmol^{-1}) soit à 261 K : $\Delta_r G^\circ = + 5,9\text{kJmol}^{-1}$

D'un point de vue thermodynamique la réaction de formation de B est favorisée par rapport à celle de formation de C , ce qui est compatible avec B produit thermodynamique .

D'après l'étude cinétique , $k_{\text{chel}} < k_{\text{cyclo}}$, en accord avec C produit cinétique .

Le 3-sulfolène, donneur du butadiène

Q24. A 105 °C, l'enthalpie libre standard de réaction pour $A \rightarrow B$ est évaluée à $-58,6 + 0,184 \cdot 378 = +10,95 \text{ kJmol}^{-1}$.

Ainsi à cette température la réaction est déplacée en sens inverse (rétro Diels Alder) . Par analogie le sulfolène va évoluer vers le butadiène et SO_2 .

Q25. On observe une réaction de Diels Alder « classique » :

