

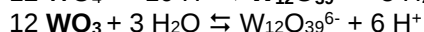
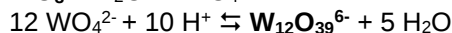
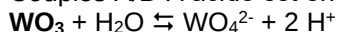
Révisions 2 correction : atomistique

Ex 0

- 1- W : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^4$: [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^4$
 Nv = 6 : les 6s (ceux de n le plus grand) et 5d (les sous-couches de n inférieur partiellement remplies)
- 2- Il est dans la **6^{ème} ligne** (n le plus grand) ; 4^{ème} colonne du bloc d soit **6^{ème} colonne** de la classification périodique.
- 3- W^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1 4f^{14} 5d^4$: [Xe] $6s^1 4f^{14} 5d^4$
 W^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^0 4f^{14} 5d^4$: [Xe] $6s^0 4f^{14} 5d^4$
- 4- No(max) = +VI (on enlève tous les e- de valence) : config du gaz rare qui le précède : [Xe]
 No(min) = -XII : config du gaz rare qui le précède : [Rn]
 No stables : couche pleine : +VI, -XII ; sous-couche pleine : -VI [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10}$, sous-couche $\frac{1}{2}$ pleine -I [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^5$, -IX [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$
- 5-

Espèce	W	WO ₂	WO ₃	WO ₄ ²⁻	W ₁₂ O ₃₉ ⁶⁻	W ₂ O ₅
No(W)	0	+IV	+VI	+VI	+VI	+V
Domaine	F	E	A	C	B	D

Couples A/B : l'acide est en gras



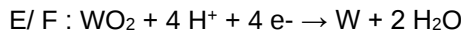
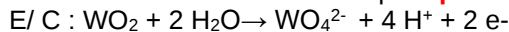
⇒ W₁₂O₃₉⁶⁻ est l'amphotère ; WO₃ l'acide et WO₄²⁻ la base

Diagramme primitif :

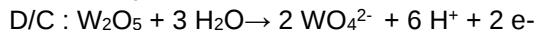
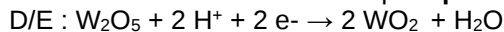
No(W)	
+VI	WO ₃ A W ₁₂ O ₃₉ ⁶⁻ B WO ₄ ²⁻ C
+V	W ₂ O ₅ D
+IV	WO ₂ E
0	W F

6- Dismutation : intersection entre 3 frontières rédox : Il y en a 2

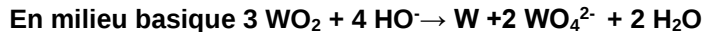
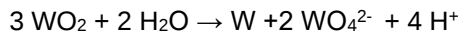
- E → F + C pour **pH > 7**



- D → E + C pour **pH > 5**



x2



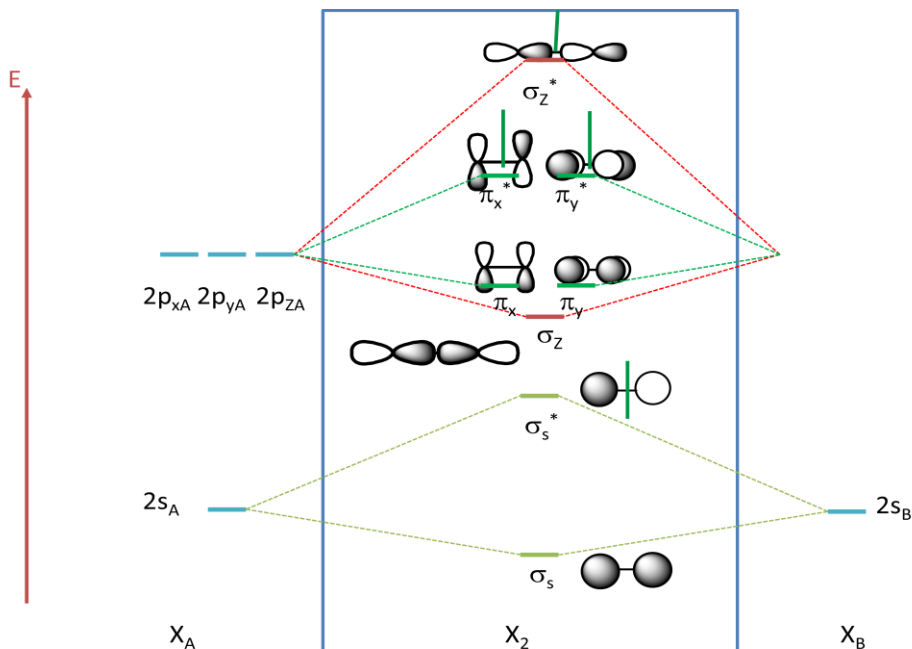
Ex 1 : ENS LYON 2019

1. Cl : Z = 17; Configuration électronique à l'état fondamental : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
2. Réaction nucléaire de désintégration β^- : $^{36}Cl = e^- + ^{36}Ar + \bar{\nu}_e$ (antineutrino)

Réaction nucléaire de désintégration ε : $^{36}Cl + e^- = ^{36}S + \nu_e$ (ineutrino)

3. Le diagramme est supposé décorrélié : pas d'interaction entre les OA 3s et 3p, on a donc la superposition de 4 diagrammes d'interaction à 2OM :

- $3s_A/3s_B \Rightarrow \sigma_s$ et σ_s^*
- $3p_{xA}/3p_{xB} \Rightarrow \pi_x$ et π_x^*
- $3p_{yA}/3p_{yB} \Rightarrow \pi_y$ et π_y^*
- $3p_{xA}/3p_{yB} \Rightarrow \sigma_z$ et σ_z^*

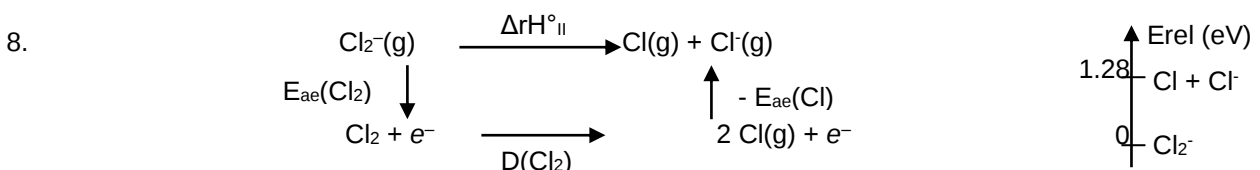


Révisions 2 correction : atomistique

4. On calcule l'indice de liaison I par la formule : $I = (\text{nombre d'« électrons liants »} - \text{nombre d'« électrons antiliants »})/2$.

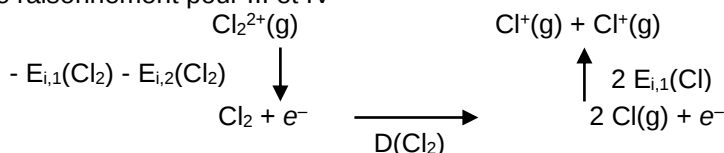
	Nv	Configuration électronique	Indice de liaison
Cl_2^{2+}	12	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2pz}^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$	2
Cl_2^+	13	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2pz}^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*1}$	3/2
Cl_2	14	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2pz}^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2}$	1
Cl_2^-	15	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2pz}^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2} \sigma_z^{*1}$	1/2
Cl_2^{2-}	16	$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2pz}^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2} \sigma_z^{*2}$	0

5. L'indice de liaison est nul et, comme les orbitales antiliantes sont davantage déstabilisées que les orbitales liantes ne sont stabilisées ($|\Delta E^+| < \Delta E^-$), l'édifice Cl_2^{2-} est instable et se décompose : $\text{Cl}_2^{2-} = 2 \text{Cl}^-$
6. La liaison est plus courte dans Cl_2^+ que dans Cl_2 , ce qui est bien traduit par l'indice de liaison : $I = 3/2$ pour Cl_2^+ , **liaison plus forte que pour Cl_2 avec $I = 1$** . Ou encore : lors de l'ionisation de Cl_2 en Cl_2^+ , c'est un électron antilient qui est arraché, la liaison est donc renforcée et plus courte.
7. La HO de Cl_2 est une π^* , d'énergie plus élevée que celle de Cl , qui est une $3p$. Or d'après le diagramme $E(\pi^*) > E(3p)$: les $e^- \pi^*$ sont moins stables et donc plus facile à arracher : il y a donc besoin de **fournir moins d'énergie pour ioniser Cl_2** .



$\Delta H^\circ_{\text{II}} = E_{\text{ae}}(\text{Cl}_2) + D(\text{Cl}_2) - E_{\text{ae}}(\text{Cl}) = 1,28 \text{ eV} > 0$. La réaction est endothermique, si on néglige les effets entropiques (ce que laisse suggérer l'énoncé), on peut considérer que cette réaction est endergonique $\Delta G^\circ > 0$, donc la réaction est défavorisée thermodynamiquement : l'anion simple chargé est plus stable thermodynamiquement que le système dissocié.

9. Même raisonnement pour III et IV



$$\Delta H^\circ_{\text{III}} = -E_{i,1}(\text{Cl}_2) - E_{i,2}(\text{Cl}_2) + D(\text{Cl}_2) + 2 \times E_{i,1}(\text{Cl}) = -2,85 \text{ eV} < 0.$$

De même on trouve : $\Delta H^\circ_{\text{IV}} = -E_{i,1}(\text{Cl}_2) - E_{i,2}(\text{Cl}_2) + D(\text{Cl}_2) + E_{i,1}(\text{Cl}) + E_{i,2}(\text{Cl}) = 7,99 \text{ eV} > 0$

$\Rightarrow$ le cation Cl_2^{2+} est donc moins stable que 2Cl^+ et le cation Cl_2^{2+} est donc plus stable que $\text{Cl} + \text{Cl}^{2+}$.

10. On a pourtant $I = 2$ pour Cl_2^{2+} donc on s'attendrait à ce que ce dication ne se décompose pas. Mais l'indice de liaison ne prend pas en compte la répulsion électrostatique des noyaux, qui favorise la dissociation du dication en 2Cl^+ . En fait, dans le calcul de l'énergie totale d'une entité, il ne suffit pas de considérer les énergies électroniques, il faut aussi prendre en compte le terme électrostatique de répulsion entre noyaux.

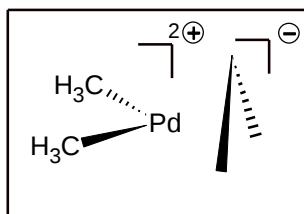
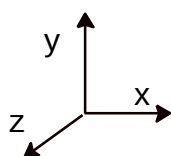
Ex 2 : MP 2020

13- L'étape 1 est une étape de **complexation de ligand**. Le palladium ne change pas de degré d'oxydation. Et reste au degré 0. Un ligand est ajouté dans la sphère de coordination.

L'étape 2 est une **addition oxydante** du palladium dans la liaison C–O du ligand ainsi qu'une **décomplexation du ligand CH_3COO^-** . Le palladium est oxydé et passe au degré d'oxydation +II.

L'étape 4 est une étape de **dissociation d'un ligand du complexe**. Le palladium ne change pas de degré d'oxydation.

14- seul le plan xOy est plan de symétrie



OM	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	π_1	π_2	π_3
Sym xOy	S	S	A	S	A	S

On a potentiellement interaction entre :

- d_{xz} et π_2
- $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , π_1 et π_3

15- Du point de vue du recouvrement, la $d_{x^2-y^2}$ n'interagit qu'avec la π_1 selon un recouvrement axial (interaction σ), la d_{xy} avec π_3 selon un recouvrement latéral de même pour la d_{xz} et la π_2 .

Il existe une **interaction de type σ entre** la l'orbitale π_1 du fragment $C_3H_5^-$ et la $d_{x^2-y^2}$ du fragment PdL_2^{2+} qui traduit le caractère σ donneur du ligand

On observe également **2 autres interactions de type π** :

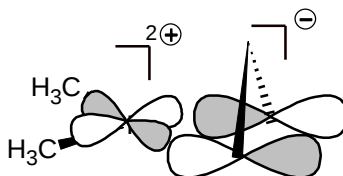
- une **interaction de donation** entre l'orbitale l'orbitale π_2 du fragment $C_3H_5^-$ et la d_{xz} du fragment PdL_2^{2+}
- une **interaction de rétrodonation** entre l'orbitale d_{xy} du fragment PdL_2^{2+} et l'orbitale π_3 du fragment $C_3H_5^-$

Rmq : L'ensemble de ces interactions est stabilisant puisque :

$$E_{\varphi_1} + E_{\varphi_2} + E_{\varphi_3} + E_{\varphi_4} < E_{d_{xy}} + E_{d_{x^2-y^2}} + E_{\pi_1} + E_{\pi_2}$$

16- La réactivité du ligand allylure complexé est de type électrophile. On s'intéresse donc à la BV du complexe soit l'orbitale φ_5 . On constate que cette orbitale est plus basse en énergie que la BV de l'allylure non complexé, à savoir l'orbitale π_3 . La complexation augmente donc l'électrophilie de l'allylure.

17- La BV φ_5 est plus proche en énergie de π_2 que de l'orbitale d_{xz} . Les C terminaux de l'allylure ont donc les plus fortes contributions à l'OM φ_5 et sont donc les sites les plus électrophiles, expliquant ainsi l'attaque majoritaire du nucléophile Nu^- sur l'un de ces deux atomes de carbone.



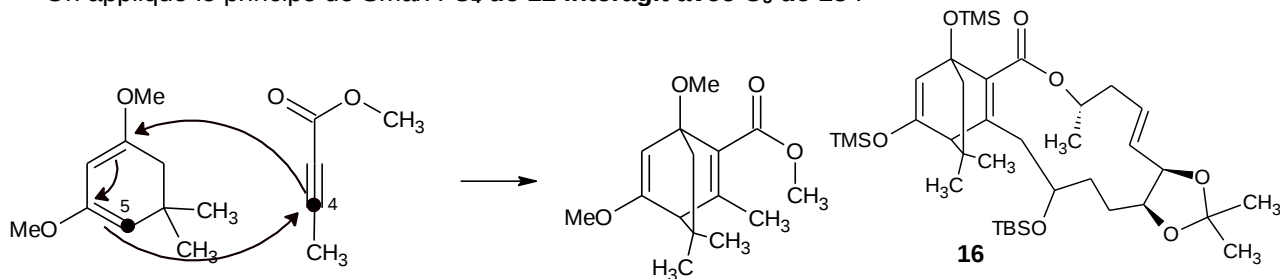
Ex 3 : MP 2024

Q15. Contrôle orbitalaire, th. De Fukui :

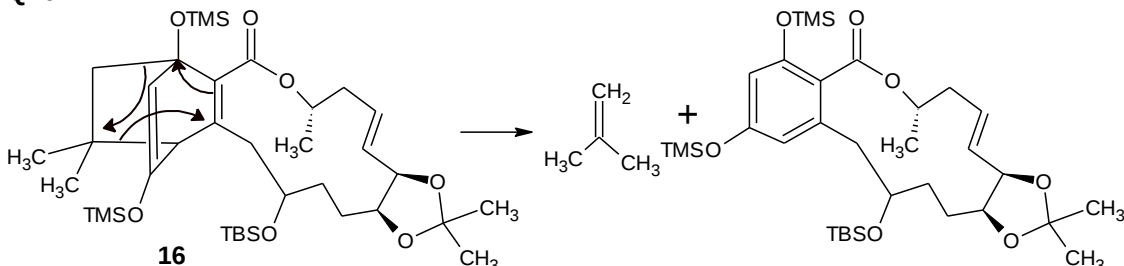
Interaction Frontalière Principale : $\Delta E(HO(15)/BV(12)) = 8.2 \text{ eV} < \Delta E(HO(12)/BV(15)) = 11.3 \text{ eV}$

Interaction qui minimise la différence d'énergie des OF : **HO(15)/BV(12)**

On applique le principe de Smax : **C4 de 12 interagit avec C5 de 15** :



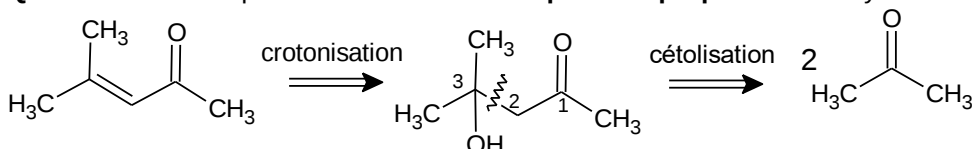
Q16.



Révisions 2 correction : atomistique

Le sous-produit est le **méthylpropène**

Q17. 18 est obtenu par **condensation aldolique** de la **propanone**. Analyse rétrosynthétique :

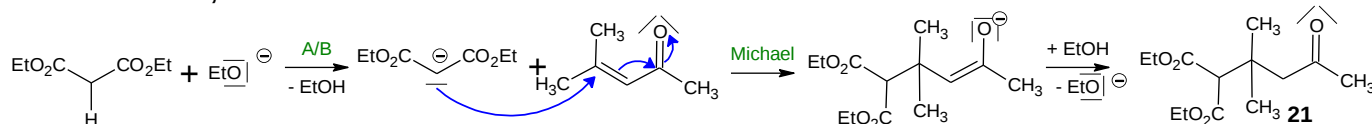


Q18. Réaction de Michael avec l'énolate de **20** stabilisé par les 2 effets -M des esters :

La régiosélectivité s'explique par contrôle orbitalaire :

Fukui, IFP : HO(énolate)/BV(19), Smax : attaque du Nu que le **C₄** de **19** (plus gros coeff en valeur absolue)

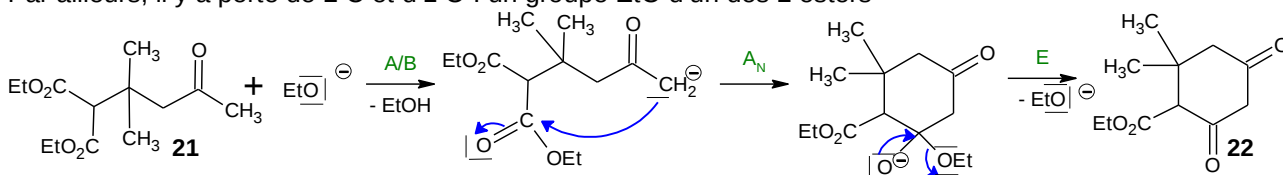
⇒ **Addition 1,4**



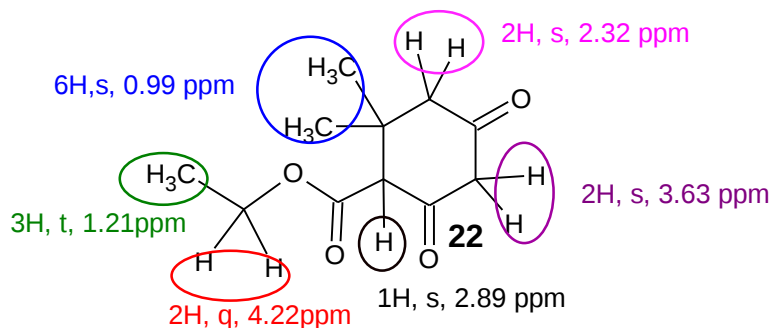
Q19. $nl(21) = (13 \times 2 + 2 - 22)/2 = 3$ ce qui est cohérent avec la structure proposée

$nl(22) = (11 \times 2 + 2 - 16)/2 = 4$, sont 1 cycle puisque 21 est cyclique, il reste donc 3 insaturations comme dans 21.

Par ailleurs, il y a perte de 2 C et d'1 O : un groupe EtO d'un des 2 esters



Q22.



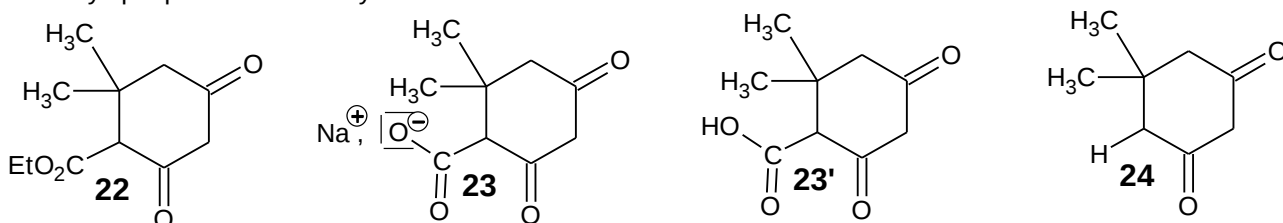
L'intégration permet de différencier le CH₃, le (CH₃)₂ et le CH.

La multiplicité du signal à 4.22ppm, montre que ces 2H ont 3 voisins (CH₂-CH₃)

Les 2H en α des 2 groupes -M sont plus déblindés que ceux en α d'1 groupe -M

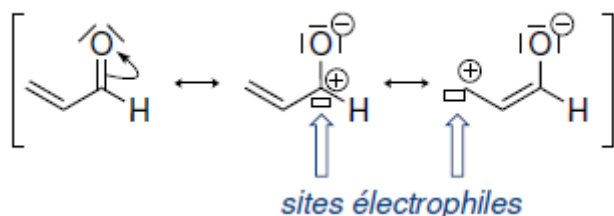
Q21. 3 bandes C=O autour de 1700 – 1750 cm⁻¹

Q22.22 subit une saponification, pour former **23** qui subit une neutralisation du groupe carboxylate en acide carboxylique puis la décarboxylation formant **24**.

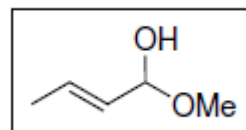


Ex 4 : CCINP 2025

Q22. L'acroléine possède **deux sites électrophiles**, comme le montrent les formes mésomères suivantes :



Sous contrôle de charge, l'addition s'effectue sur l'atome qui possède la charge partielle positive la plus élevée. Ainsi, l'addition se ferait sur le carbone **C1** (cf. **Figure 4**). Le produit suivant, après hydrolyse, serait donc obtenu :



Q23. Par définition La HO est sous la BV :

	HO	BV
Acroléine	OF ₁	OF ₂
Méthanolate	OF ₃	OF ₄

Sous contrôle frontalier, On applique le th. De Fukui et l'interaction frontalière principale IFP est celle qui fait intervenir les orbitales frontalières des deux réactifs de sorte à minimiser l'écart énergétique HO-BV.

Calcul des deux ΔE :

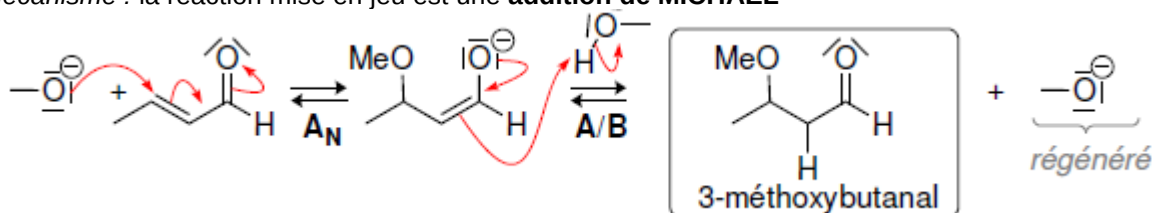
• $\Delta E_1 = E(\text{OF}_1) - E(\text{OF}_4) = 21.6 \text{ eV}$ et $\Delta E_2 = E(\text{OF}_2) - E(\text{OF}_3) = 1.92 \text{ eV}$

Ainsi, puisque $\Delta E_2 < \Delta E_1$, l'**IFP a lieu entre l'orbitale HO de l'ion méthanolate et l'orbitale BV de l'acroléine**. Cela paraît cohérent puisque le méthanolate joue le rôle de nucléophile (donneur d'électrons) et l'acroléine le rôle d'électrophile (accepteur d'électrons).

Analyse des coefficients dans les orbitales :

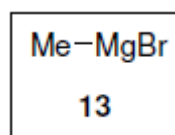
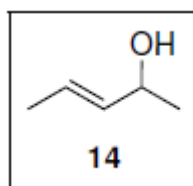
Au sein de l'orbitale BV de l'acroléine (OF₂), le coefficient le plus gros est celui du carbone **C4**. Au sein de l'orbitale HO du méthanolate (OF₃), le coefficient le plus gros est celui de l'**oxygène**. Ainsi, d'après le principe de recouvrement maximal, la réaction la plus facile s'effectue entre ces deux centres.

Mécanisme : la réaction mise en jeu est une **addition de MICHAEL**



Q24. Pour obtenir le 3-methoxybutanol à partir du 3-methoxybutanal, il est possible d'utiliser une solution de tétrahydruoborate de sodium NaBH₄ dans l'éthanol. Cela aura pour effet de réduire la fonction aldéhyde en fonction alcool primaire.

Q25. Le pent-3-èn-2-ol **14** suivant donne la pent-3-èn-2-one après oxydation :



Pour l'obtenir à partir du crotonaldéhyde, il est possible, par exemple, de le confronter à un équivalent de l'organomagnésien **13** (bromure de méthylmagnésium) puis procéder à une **hydrolyse acide**.

Ex 5 : ENS 2024 : Merci à un collègue parisien pour la correction tapée

Q37- Diels Alder

Q38- Diagramme décorrélié : cf.ex 1

Q39-

- Par analogie avec l'interaction lors de la réaction de DIELS-ALDER, l'OM HO du furane peut géométriquement interagir avec une OM SOMO du dioxygène (figure 29).

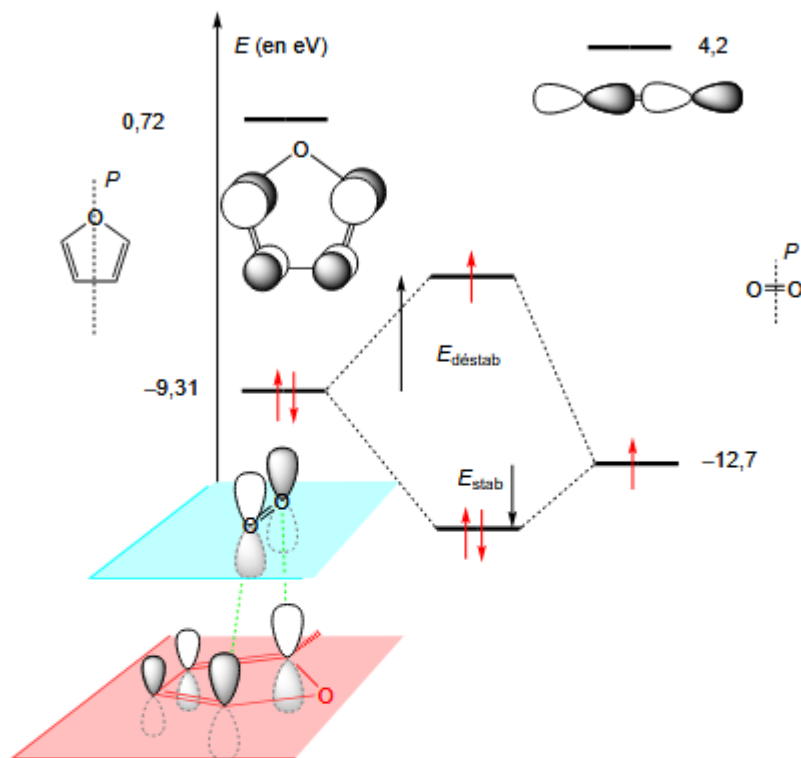


Figure 29 – Interaction entre la HO du furane et une SOMO du dioxygène

- Il s'agit d'une

interaction à trois électrons.

- L'interaction est énergétiquement favorable car l'énergie E_i du système en interaction est plus faible que l'énergie électronique des réactifs séparés E_0 :

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_i - E_0 \\ &= [2 \times (E_{\text{SOMO}} + E_{\text{stab}}) + 1 \times (E_{\text{HO}} + E_{\text{déstab}})] - [2 \times E_{\text{HO}} + 1 \times E_{\text{SOMO}}] \\ &= E_{\text{SOMO}} - E_{\text{HO}} + 2 \times E_{\text{stab}} + E_{\text{déstab}}.\end{aligned}$$

Or $E_{\text{SOMO}} - E_{\text{HO}} < 0 \text{ eV}$ et en général $E_{\text{stab}} \approx -E_{\text{DÉSTAB}} < 0$. Ainsi $\Delta E < 0$: l'interaction est énergétiquement favorable.

Q40-

$$\begin{aligned}\Delta E &= h\nu = \frac{hc}{\lambda} \\ &= \frac{6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \times 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{6,50 \times 10^{-7} \text{ m}} \approx 3 \times 10^{-19} \text{ J} \approx 2 \text{ eV}.\end{aligned}$$

L'énergie engagée est plus faible que l'écart d'énergie entre deux OM $\Rightarrow$ impossible de promouvoir un e- d'une OM occupée vers 1 vacante.

Q41- Cependant on peut envisager que l'irradiation permet l'appariement des deux électrons célibataires pour former un oxygène singulet (spin total nul); ceci transforme une somo en BV : on passe de $\text{O}_2 \pi_x^{*1}\pi_y^{*1}$ à $\pi_x^{*2}\pi_y^{*0}$ ou $\pi_x^{*0}\pi_y^{*2}$. Ceci transforme l'interaction à trois électrons en interaction à deux électrons plus favorable d'un point de vue énergétique.

Q42 – Question devinette compte de l'absence d'information sur le BM.

Peut-être que l'irradiation excite le bleu de méthylène qui fluoresce à une longueur d'onde qui permet effectivement l'appariement des électrons du dioxygène.

Q43 – La réaction démarre comme une hémicétylisation. L'intermédiaire formé réagit ensuite par une réaction analogue à une estérification de Fischer

