

# TD Constitution de la matière : modélisation quantique et réactivité : réactivité et orbitales moléculaires

## I. Applications Directes Du Cours

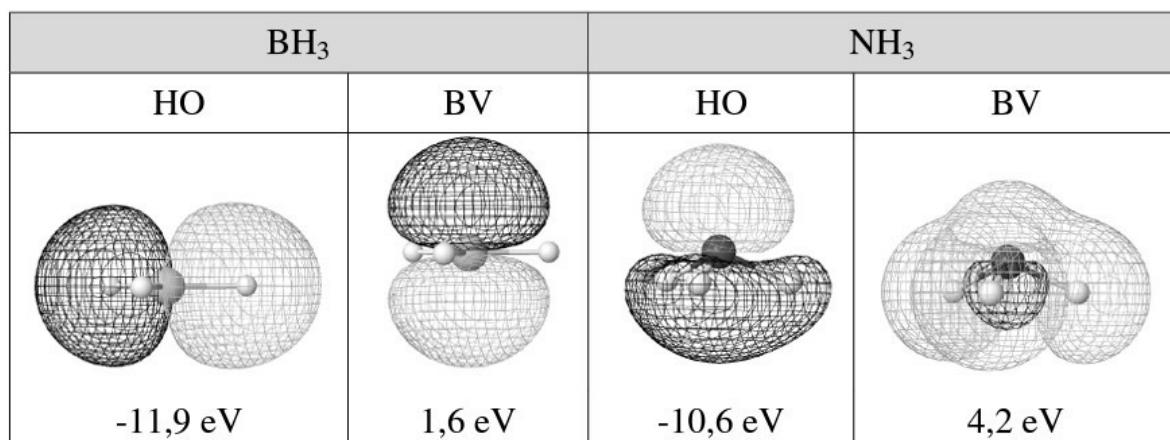
### Ex 1.

Pour les molécules suivantes, donner la formule de Lewis puis proposer un découpage en fragments contenant 1 ou 2 atomes et permettant de construire le diagramme d'OM. Pour certaines molécules, plusieurs découpages successifs sont nécessaires.

1.  $\text{CO}_2$    2.  $\text{BH}_3$    3. méthane  $\text{CH}_4$    4. éthane  $\text{C}_2\text{H}_6$    5. méthanal  $\text{CH}_2\text{O}$

### Ex 2. (d'après Oral Centrale 2015)

On donne ci-dessous les allures des surfaces d'isodensité de la HO et de la BV du borane  $\text{BH}_3$  et de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , ainsi que leurs énergies.



1. Quelle est l'interaction prépondérante entre ces molécules ? Identifier l'électrophile et le nucléophile.
2. Quel est le produit de cette réaction ?
3. Sur quel atome est majoritairement située la densité électronique de la liaison ainsi formée ?

### Ex 3.

On cherche à construire le diagramme d'OM de  $\text{BeH}_2$ .

1. Donner la formule de Lewis de  $\text{BeH}_2$  ( $Z(\text{Be}) = 4$ ). D'après la théorie VSEPR, quelle est sa géométrie ?

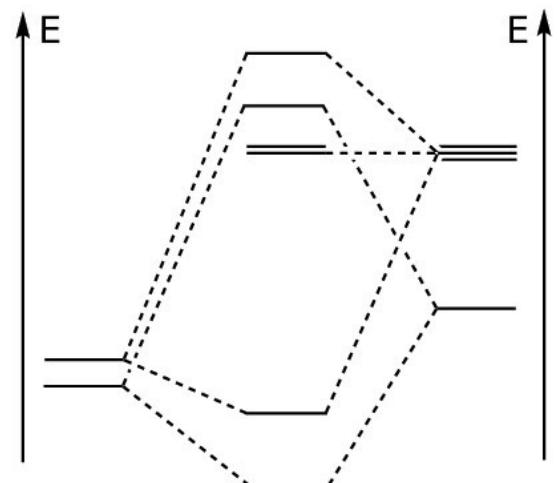
Pour la construction du diagramme, on va séparer  $\text{BeH}_2$  en deux fragments de mêmes propriétés de symétrie :  $\text{H}_2$  étiré et l'atome de beryllium.



2. Donner le diagramme d'OM du fragment  $\text{H}_2$ , ainsi que les représentations des OM obtenues. On les nommera  $\sigma_{\text{H}_2}$  et  $\sigma^*_{\text{H}_2}$ .
3. Quelles sont les OA à prendre en compte pour Be ? Les représenter.
4. À l'aide d'un tableau, donner les propriétés de symétrie des orbitales des deux fragments par rapport aux plans ( $x\text{O}y$ ), ( $x\text{O}z$ ) et ( $y\text{O}z$ ).
5. En déduire qu'il y a deux interactions à deux orbitales de fragments à prendre en compte, ainsi que deux orbitales non liantes.

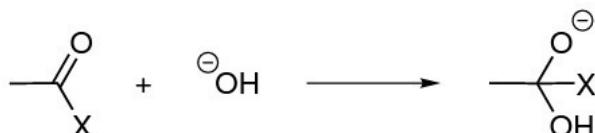
On donne ci-contre l'allure du diagramme d'OM de  $\text{BeH}_2$ .

6. Compléter ce diagramme avec le nom des orbitales de fragments et l'allure des OM obtenues. Effectuer le remplissage du diagramme.
7. Commenter l'adéquation entre le diagramme obtenu et la formule de Lewis de  $\text{BeH}_2$ .



#### Ex 4.

On s'intéresse à la réaction d'addition nucléophile sur des dérivés d'acide :



Les énergies (en eV) des orbitales frontalières des différents dérivés d'acide sont données ci-dessous :

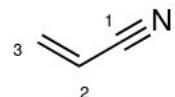
	Acide carboxylique	Amide	Ester	Chlorure d'acyle	Anhydride d'acide
$X =$	OH	NH <sub>2</sub>	OMe	Cl	OCOCH <sub>3</sub>
$E(\text{BV})$	0,97	1,53	1,10	0,19	0,29
$E(\text{HO})$	-11,62	-10,54	-11,40	-11,57	-11,44

- Identifier le nucléophile et l'électrophile dans la réaction ci-dessus.
- Quelle orbitale des dérivés d'acide faut-il considérer pour étudier cette réaction ?
- Classer les dérivés d'acide selon leur réactivité.
- Sachant que le pKa du couple acide éthanoïque/éthanoate est de 4,8, que dire de la réaction avec l'acide carboxylique ?

### Ex 5.

On donne ci-dessous les coefficients de la combinaison linéaire d'OA pour les OM HO et BV de l'acrylonitrile :

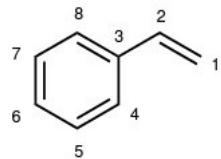
OM	N	C1	C2	C3
BV	0,52	-0,50	-0,29	0,63
HO	0,63	0,20	-0,47	-0,58
Charges	-0,3	0,19	-0,02	0,13



- Sur quel atome de la molécule le bromure de phénylmagnésium va-t-il s'additionner préférentiellement sous contrôle orbitalaire ?
- Donner le produit formé après hydrolyse acide, sachant que c'est un nitrile.
- Sous contrôle de charge, sur quel atome aurait lieu l'addition ?

On donne ci-dessous les coefficients de la combinaison linéaire d'OA pour les OM HO et BV du styrène :

OM	C1	C2	C3	C4/C8	C5/C7	C6
BV	0,6	-0,39	-0,33	0,31	0,13	-0,39
HO	0,6	0,39	-0,33	-0,31	0,13	0,39



- Sur quel atome du styrène un proton va-t-il préférentiellement s'additionner sous contrôle orbitalaire ? Donner la molécule obtenue.
- Donner les produits d'addition d'un proton sur les atomes de carbone 1 et 2, et comparer leurs stabilités. En déduire l'état de transition le plus favorable. Est-ce en accord avec l'étude orbitalaire menée ?

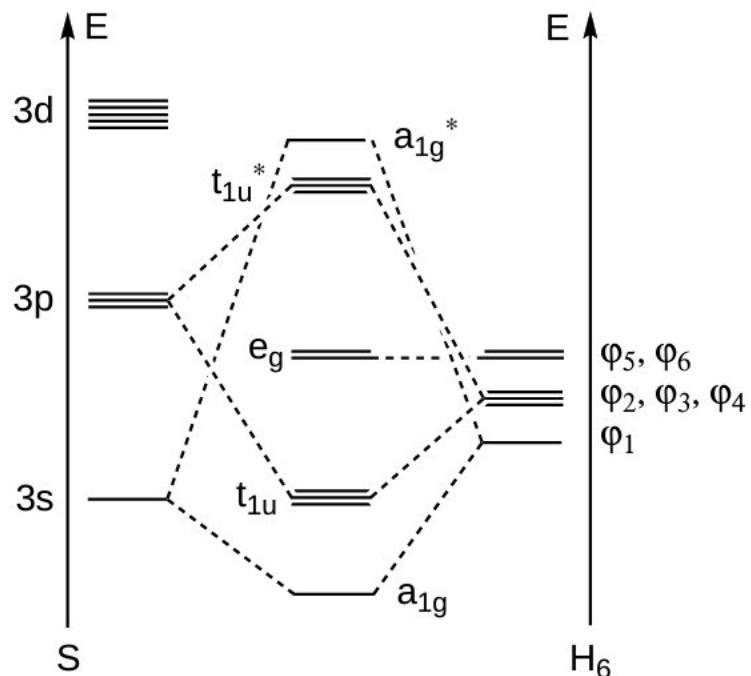
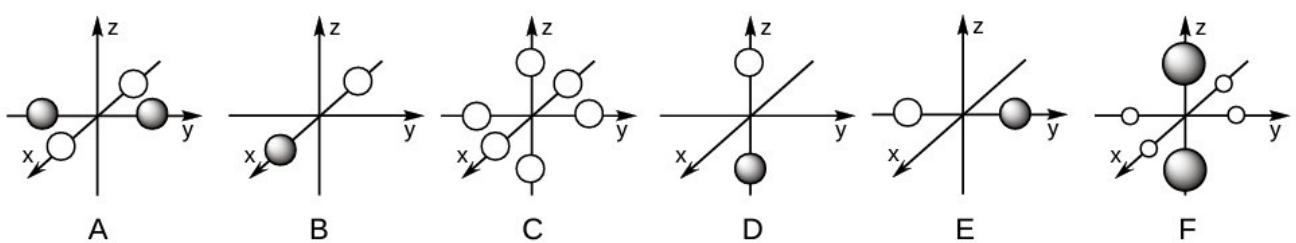
## S'entraîner

### Ex 1. (d'après écrit e3a PC 2019)

$\text{SF}_6$  est un gaz inerte, et un des composés hypervalents du soufre le plus simple. Pour étudier ses propriétés, on s'intéresse à un analogue simplifié, la molécule  $\text{SH}_6$ , dont on cherche à établir le diagramme d'OM.

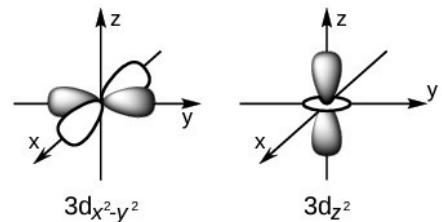
1. Donner la formule de Lewis de  $\text{SH}_6$  ( $Z(\text{S}) = 16$ ). Le soufre respecte-t-il la règle de l'octet ? Quelle est la géométrie autour de l'atome de soufre prévue par la géométrie VSEPR ? Représenter la molécule dans l'espace.

Les OM du fragment  $\text{H}_6$  sont représentées ci-dessous, ainsi que le diagramme d'OM de  $\text{SH}_6$ .



Les notations utilisées pour nommer les OM proviennent de la théorie des groupes, mais aucune connaissance sur le sujet n'est nécessaire pour traiter l'exercice.

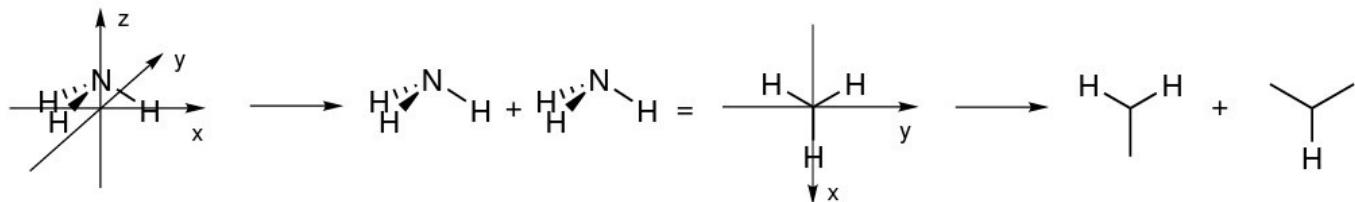
2. Attribuer les représentations des OM de  $H_6$  aux niveaux d'énergie des OM  $\varphi_1$  à  $\varphi_6$ .
3. Quelles sont les OA du soufre à prendre en compte pour la construction du diagramme ?
4. En analysant les propriétés de symétrie des OM par rapport aux plans ( $xOy$ ), ( $xOz$ ) et ( $yOz$ ), identifier les interactions à prendre en compte entre les OA du soufre et les OM du fragment  $H_6$ . Pour le soufre, on se limitera aux OA de type s et p.
5. En réalité, d'après le diagramme d'OM, les orbitales de fragment  $\varphi_5$  et  $\varphi_6$  sont non liantes. Justifier ceci qualitativement.
6. Quelle est la configuration électronique de  $SH_6$  ?
7. Déterminer l'indice de liaison de la molécule  $SH_6$ . Comparer l'indice de liaison au nombre de liaisons covalentes dans la molécule  $SH_6$ .
8. En étudiant les interactions possibles des OA  $3d_{x^2-y^2}$  et  $3d_{z^2}$ , représentées ci-dessous, avec les orbitales de fragment  $\varphi_5$  et  $\varphi_6$ , comment peut évoluer l'indice de liaison ?



### Ex 2.

L'ammoniac  $NH_3$  est très utilisé en agriculture comme engrais. Il est produit à l'échelle de la centaine de millions de tonnes chaque année, *via* le procédé Haber-Bosch.

Pour construire le diagramme d'OM de l'ammoniac, on commence par établir celui du fragment  $H_3$  triangulaire. Pour  $H_3$  triangulaire, on étudie l'interaction entre le fragment  $H_2$  et un atome d'hydrogène.



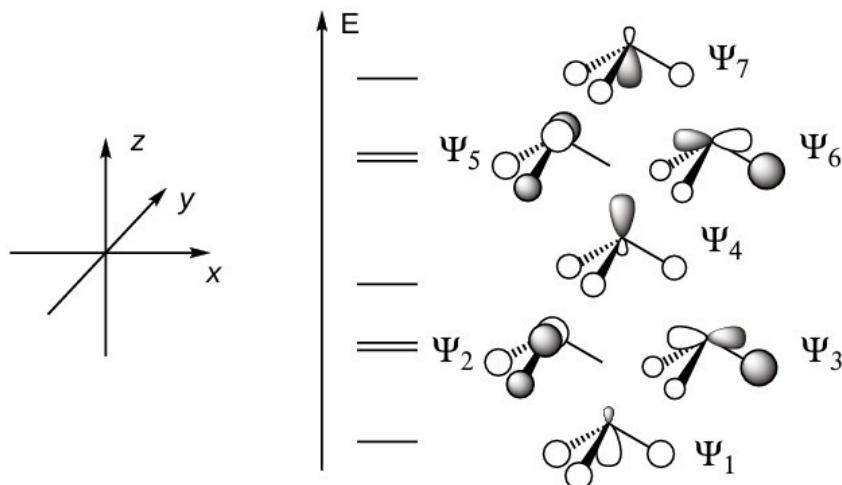
1. Établir le diagramme du fragment  $H_3$  triangulaire sachant que les deux OM les plus hautes en énergie sont dégénérées. Attribuer des noms aux OM obtenues, qui seront réutilisés dans la suite de l'exercice.

Pour étudier les interactions entre les fragments  $H_3$  et  $N$ , on utilise deux éléments de symétrie : le plan ( $xOz$ ) et l'axe de rotation aligné avec  $z$  et d'angle de rotation  $2\pi/3$ .

2. Dans un tableau, donner les propriétés de symétrie des différentes orbitales de fragment par rapport aux deux éléments de symétrie cités ci-dessus. On notera S une orbitale symétrique, A une orbitale antisymétrique et Ø une orbitale ni symétrique ni antisymétrique par rapport à l'élément de symétrie considéré.

3. En déduire qu'il y a une interaction à trois orbitales à prendre en compte ainsi que deux interactions à deux orbitales.

On donne ci-contre le diagramme d'OM de l'ammoniac, ainsi que les représentations des OM.

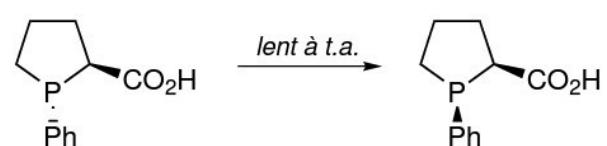
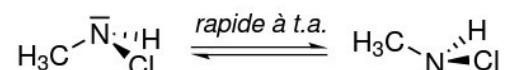


4. Préciser, pour chaque OM, de quelles interactions elles sont issues, ainsi que leur caractère liant, antiliant ou quasi non liant.
5. Quel est le site nucléophile de l'ammoniac ? Justifier la réponse à l'aide du diagramme d'OM.

Les amines, dont la molécule d'ammoniac, ne sont pas géométriquement stables : il y a une inversion au niveau de l'atome d'azote ( $10^{10}$  fois par seconde à 298 K). Ce phénomène est connu sous le nom de *flip-flap* de l'azote, ou effet parapluie.

Ainsi, les molécules possédant des atomes d'azote avec trois substituants différents sont chirales, mais le milieu est optiquement inactif en moyenne.

Pour les phosphines  $\text{PR}_3$ , ce phénomène est aussi présent mais est beaucoup plus lent, si bien que le milieu peut être optiquement actif du fait de la stéréochimie autour de l'atome de phosphore.

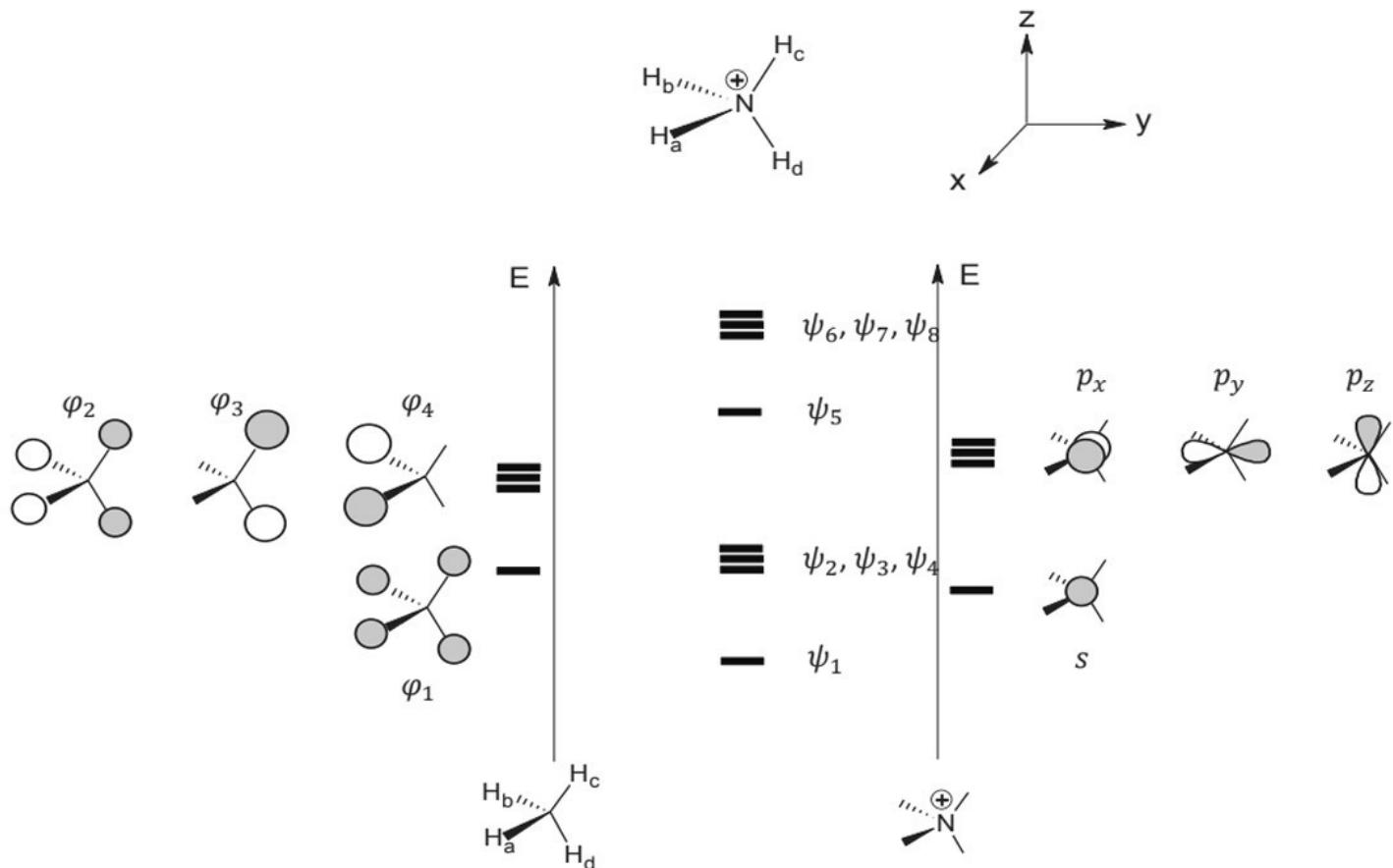


6. On donne ci-dessous les énergies des HO de  $\text{NH}_3$  et  $\text{PH}_3$  dans les géométries planes et pyramidales. On admet qu'un raisonnement sur la HO est correct. Justifier la différence de vitesse entre l'inversion pour  $\text{NH}_3$  et  $\text{PH}_3$  à l'aide de ces énergies.

*Données :*  $E_{\text{HO}}(\text{NH}_3 \text{ plan}) = -9,5 \text{ eV}$ ;  $E_{\text{HO}}(\text{PH}_3 \text{ plan}) = -8,8 \text{ eV}$ ;  $E_{\text{HO}}(\text{NH}_3 \text{ pyramidal}) = -10,6 \text{ eV}$ ;  $E_{\text{HO}}(\text{PH}_3 \text{ pyramidal}) = -10,5 \text{ eV}$ .

**Ex 3.(d'après écrit e3a PC 2016)**

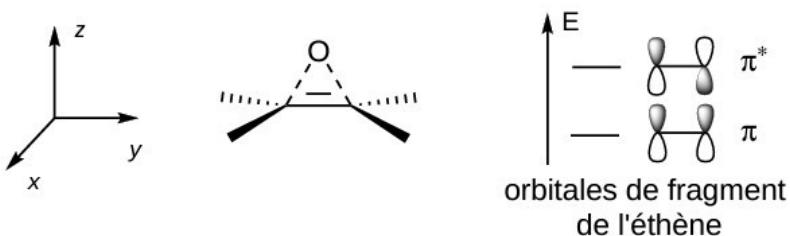
On cherche à construire le diagramme d'OM de l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  en le décomposant en deux fragments : le premier est constitué des quatre atomes d'hydrogène situés chacun à un sommet d'un tétraèdre régulier; le second est l'atome d'azote central.



1. Analyser les propriétés de symétrie des huit orbitales de fragment par rapport aux deux plans de symétrie ( $xOy$ ) et ( $yOz$ ).
2. Justifier, à l'aide d'un schéma, que les orbitales  $\varphi_1$  et  $p_y$  n'interagissent pas. Même question pour les orbitales  $\varphi_2$  et  $s$ .
3. Déduire des questions 1 et 2 que la construction du diagramme d'orbitales moléculaires se résume à un problème de quatre interactions à deux orbitales de fragment. Pour chacune de ces interactions, préciser les orbitales de fragment en interaction.
4. Représenter les orbitales  $\Psi_1$  à  $\Psi_4$ . Indiquer leur caractère liant, non liant ou antiliant.
5. Préciser quelles sont les orbitales peuplées parmi les orbitales  $\Psi_1$  à  $\Psi_8$ . Montrer que ce résultat est en accord avec la présence des quatre liaisons simples N-H qui apparaissent dans le schéma de Lewis de l'ion ammonium.

#### Ex 4.(d'après écrit ENS Ulm PC 2020)

Pour étudier la réactivité des époxydes, on construit le diagramme d'OM de l'oxirane par interaction de deux fragments : l'éthène (fragment fournissant deux électrons) et O, représentés ci-dessous :



On donne les niveaux d'énergie des orbitales considérées ci-dessous :

Fragment	Éthène		Oxygène	
Orbital de fragment	$\pi$	$\pi^*$	$2s_O$	$2p_O$
Énergie /eV	-10,55	1,45	-28,72	-13,62

- Montrer qu'il y a deux interactions à deux orbitales à prendre en compte. Préciser le type de recouvrement pour chaque interaction (axial lorsque le recouvrement a plutôt lieu le long de l'axe internucléaire et latéral lorsque le recouvrement a plutôt lieu hors de l'axe internucléaire).
- En considérant qu'une stabilisation axiale est plus intense qu'une stabilisation latérale, positionner qualitativement les niveaux résultants sur un diagramme énergétique.
- Dessiner les représentations conventionnelles des six OM obtenues en combinant les fragments de départ.
- Effectuer le remplissage électronique du diagramme d'OM et identifier les orbitales frontalières. Préciser pour les orbitales HO et BV sur quel fragment l'OM est la plus développée.
- À partir de l'analyse des orbitales, expliquer quel site du cycle présentera une réactivité nucléophile, et lequel présentera une réactivité électrophile. Estimer l'angle d'approche optimal d'un nucléophile s'additionnant sur le cycle.

#### Ex 5.

On s'intéresse à la réaction péricyclique entre le butadiène et le dioxyde de soufre :

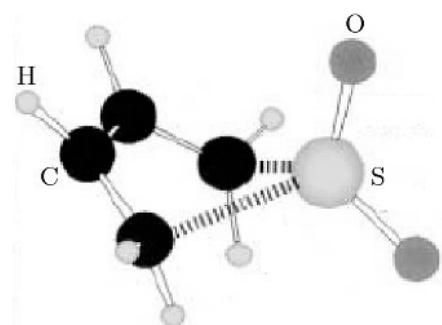


En fin d'exercice, le tableau A donne les orbitales frontalières du butadiène, dans sa conformation *s-cis*, ainsi que leur énergie.

L'ensemble des orbitales moléculaires du dioxyde de soufre est donné dans le tableau B. Pour chaque atome, seules les orbitales de valence ont été prises en compte. Les orbitales moléculaires sont présentées en colonnes. Elles contiennent les coefficients des orbitales atomiques à partir desquelles elles sont construites, conformément à l'approche CLOA. Le calcul a été réalisé en positionnant le dioxyde de soufre orthogonal au plan du butadiène.

En supposant que le mécanisme de la réaction entre le butadiène et le dioxyde de soufre est concerté, l'étude orbitalaire permet de proposer la structure ci-contre pour l'état de transition de la réaction.

1. Déterminer la géométrie du dioxyde de soufre en utilisant le modèle de la VSEPR.
2. Justifier le nombre d'OM du dioxyde de soufre présentées dans le tableau B.
3. Identifier, en justifiant, puis représenter l'orbitale du dioxyde de soufre permettant d'expliquer sa réactivité avec le butadiène.



Les orbitales moléculaires du dioxyde de soufre peuvent être obtenues en étudiant le recouvrement entre le fragment « S » et le fragment « O<sub>2</sub> allongé ».

4. Déterminer à partir de quelles orbitales de fragment l'orbitale identifiée à la question 3 a été construite. Préciser son caractère liant, non liant ou antiliant d'une part et  $\sigma$  ou  $\pi$  d'autre part.
5. Expliquer par des arguments orbitalaires pourquoi, dans l'état de transition proposé sur la figure ci-dessus, le plan du dioxyde de soufre est perpendiculaire au plan du butadiène.

Données : Tableau A - Orbitales frontalières du butadiène :

OM	HO	BV
Énergie /eV	-9,38	0,49
Représentation		

Tableau B - OM du dioxyde de soufre :

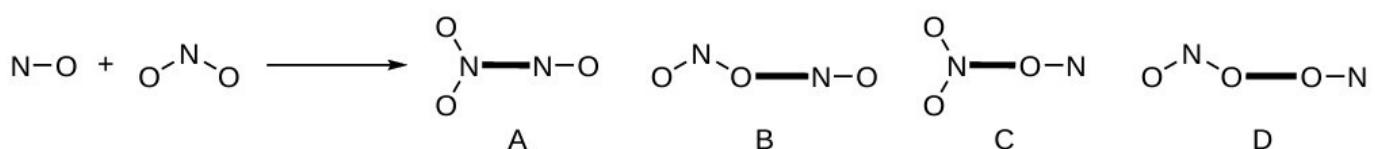
OM		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$E$ /eV		-37,9	-37,0	-19,9	-17,2	-16,8	-16,3	-13,0	-12,5	-10,1	-1,0	1,6	2,4
S	3s	0,00	0,31	0,63	0,00	0,00	-0,30	0,00	0,00	0,51	0,00	0,38	0,00
	3p <sub>x</sub>	0,41	0,00	0,00	0,00	-0,46	0,00	-0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,78
	3p <sub>y</sub>	0,00	0,00	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,76	0,00	0,00
	3p <sub>z</sub>	0,00	0,26	0,11	0,00	0,00	0,54	0,00	0,00	-0,46	0,00	0,64	0,00
O <sub>1</sub>	2s	0,63	0,62	-0,31	0,00	0,28	-0,07	0,06	0,00	0,04	0,00	-0,11	-0,15
	2p <sub>x</sub>	-0,12	-0,17	-0,41	0,00	0,30	-0,29	0,56	0,00	0,10	0,00	0,46	0,29
	2p <sub>y</sub>	0,00	0,00	0,00	0,53	0,00	0,00	0,71	0,00	-0,46	0,00	0,00	0,00
	2p <sub>z</sub>	-0,10	-0,06	-0,16	0,00	0,47	0,47	-0,43	0,00	0,50	0,00	0,02	0,30
O <sub>2</sub>	2s	-0,63	0,62	-0,31	0,00	-0,28	-0,07	-0,06	0,00	0,04	0,00	-0,11	0,15
	2p <sub>x</sub>	-0,12	0,17	0,41	0,00	0,30	0,29	0,56	0,00	-0,10	0,00	-0,46	0,29
	2p <sub>y</sub>	0,00	0,00	0,00	0,53	0,00	0,00	0,00	-0,71	0,00	-0,46	0,00	0,00
	2p <sub>z</sub>	0,10	-0,06	-0,16	0,00	-0,47	0,47	0,43	0,00	0,50	0,00	0,02	-0,30

## Approfondir

### Ex 1.(d'après écrit X-ENS PC 2018)

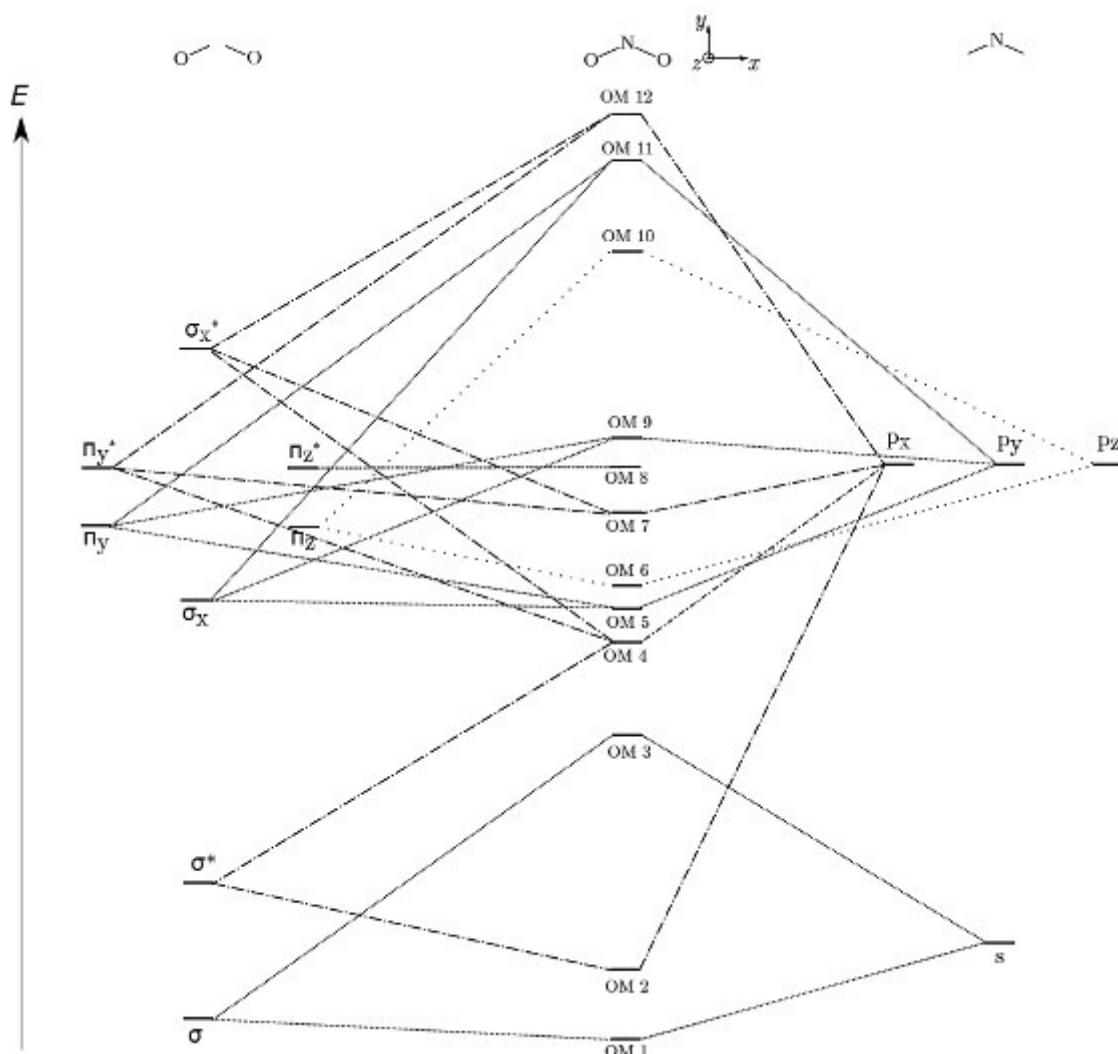
Les oxydes d'azote NO et NO<sub>2</sub> sont généralement regroupés sous le terme de NO<sub>x</sub>. Ces gaz sont notamment à l'origine de la formation de l'ozone troposphérique sous l'action des rayonnements UV (ultraviolet).

Lors de la combinaison d'une molécule de NO avec une molécule de NO<sub>2</sub>, il existe quatre possibilités. Ces quatre assemblages possibles sont indiqués sur la figure ci-dessous. La liaison formée est représentée en gras.



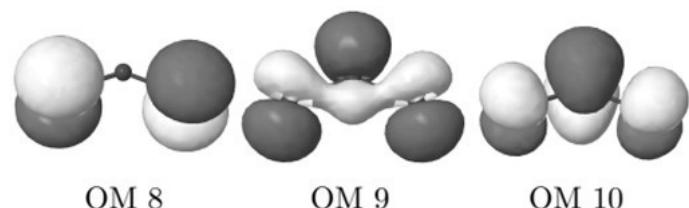
1. Proposer un schéma de Lewis pour chacun des quatre isomères issus des assemblages présentés ci-dessus.

Pour connaître l'isomère qui est formé préférentiellement, nous allons utiliser la théorie des OM. Le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> est obtenu par la méthode des fragments en considérant l'interaction entre le fragment O<sub>2</sub> et le fragment N. Le diagramme résultant est donné ci-dessous :



- Préciser l'allure des orbitales du fragment  $O_2$  et des orbitales du fragment  $N$ .
- Indiquer la symétrie de ces orbitales de fragment par rapport aux plans ( $xOy$ ) et ( $yOz$ ). On présentera la réponse sous forme de tableau, en portant S pour symétrique et A pour anti-symétrique.
- En déduire que l'on doit formellement considérer une interaction à cinq orbitales, une interaction à quatre orbitales, une interaction à deux orbitales et une orbitale non liante.

Pour des raisons énergétiques, l'interaction à cinq orbitales a été séparée en deux sur le diagramme ci-dessus. Cette molécule présente un nombre impair d'électrons. On a donc une orbitale occupée par un seul électron, appelée orbitale simplement occupée (notée SO). Les allures des orbitales moléculaires 8 à 10 sont données ci-dessous.



5. En utilisant le diagramme d'OM, identifier l'OM simplement occupée SO dans le cas du dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  et indiquer les orbitales de fragment dont elle est majoritairement issue. Commenter alors la forme de cette orbitale présentée ci-dessus.

La probabilité de présence de l'électron non apparié du dioxyde d'azote pour l'orbitale simplement occupée SO est de 0,27 sur chacun des atomes d'oxygène et de 0,45 sur l'atome d'azote.

Nous allons maintenant nous intéresser au diagramme d'OM du monoxyde d'azote NO.

6. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule diatomique NO. On précisera l'allure des orbitales en tenant compte de la dissymétrie de la molécule et on négligera pour simplifier toutes les interactions entre les orbitales s et p. On tiendra compte de la différence d'électronégativité entre les deux éléments pour placer de manière qualitative, en justifiant, les niveaux énergétiques des orbitales atomiques de chacun des atomes.

L'allure de l'orbitale simplement occupée nous permet de déterminer l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée.

7. Parmi les isomères du trioxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_3$  présentés en début d'exercice, déduire lequel est formé lors de la réaction entre les oxydes NO et  $\text{NO}_2$ .

Pour vérifier si cet isomère prédict par la théorie des orbitales moléculaires correspond à l'isomère obtenu expérimentalement, des études spectroscopiques sur le composé pur ont été menées.

8. Une étude en spectroscopie IR montre l'existence d'une vibration d'elongation N–N à  $253 \text{ cm}^{-1}$  pour la molécule de  $\text{N}_2\text{O}_3$ . En déduire l'isomère majoritaire parmi ceux présentés en début d'exercice et le comparer à celui prédict par la théorie des OM.
9. Une étude en spectroscopie micro-ondes permet d'avoir une information plus précise sur les longueurs de liaison dans la molécule à l'état gazeux. Il a été observé trois longueurs de liaisons N–O différentes : 114 pm, 120 pm et 122 pm et une longueur de liaison N–N de 186 pm. Attribuer, en justifiant, la longueur de liaison N–O la plus faible et justifier que les deux autres longueurs de liaison N–O soient légèrement différentes.

**Ex 2.**

On cherche à prévoir, grâce aux diagrammes d'orbitales moléculaires, la géométrie de molécules de type  $\text{AH}_2$ .

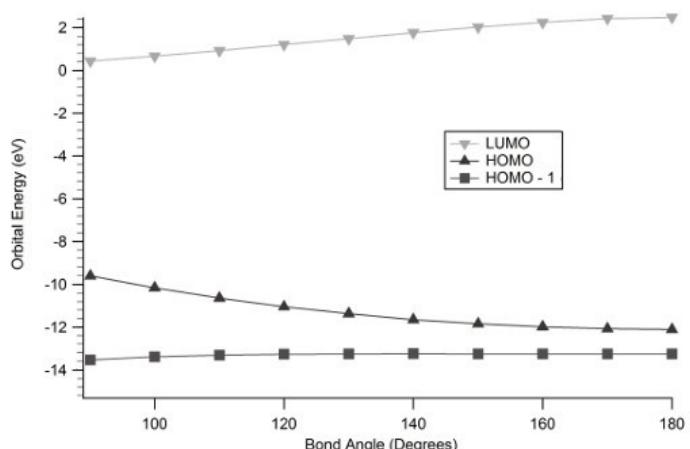
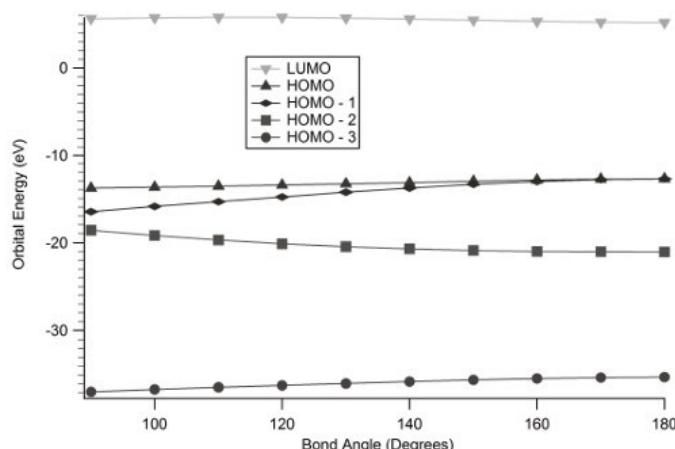
**Document 1 : Diagrammes de Walsh**

Un diagramme de Walsh, aussi appelé diagramme de corrélation, est un diagramme donnant l'évolution de l'énergie des orbitales moléculaires en fonction d'un paramètre géométrique. Ce paramètre caractérise la déformation de la molécule étudiée, d'une géométrie à une autre (par exemple trigonal plan à pyramidal). Il s'agit en général d'un angle entre deux liaisons.

La géométrie la plus stable correspond à l'angle pour lequel l'énergie totale (somme des énergies des électrons de valence) est minimale.

**Document 2 : Diagrammes de Walsh calculés de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{BeH}_2$** 

À gauche, le diagramme de Walsh de  $\text{H}_2\text{O}$  calculé à partir d'une méthode de chimie computationnelle. À droite, celui de  $\text{BeH}_2$ .



LUMO : *lowest unoccupied molecular orbital (BV)*

HOMO : *highest occupied molecular orbital (HO)*

Source : C. S. Miller and M. Ellison, *J. Chem. Educ.*, 2015, 92, 6, 1040-1043

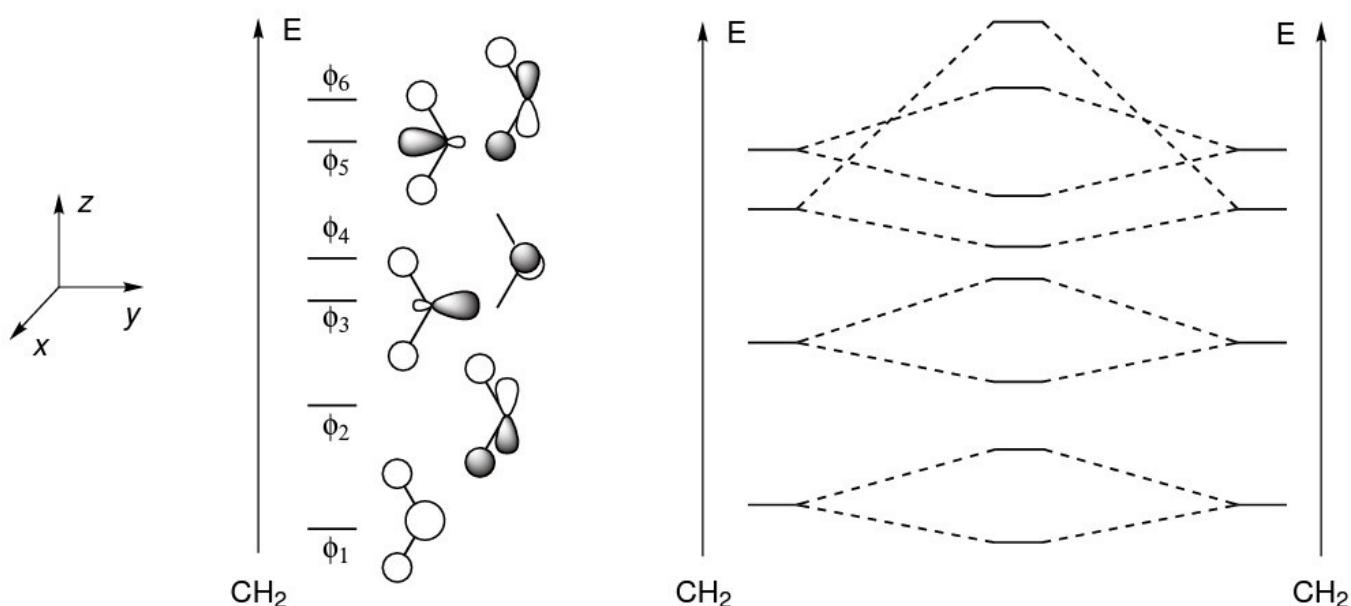
1. À quoi correspond le *bond angle* représenté sur la figure du document 2 ? Le représenter à l'aide d'un schéma.
2. Quelles sont les deux géométries possibles de  $\text{H}_2\text{O}$  à considérer ?
3. À l'aide des documents, prévoir la géométrie de la molécule d'eau à partir de son diagramme de Walsh.
4. Faire de même pour  $\text{BeH}_2$ .
5. Les prévisions pour  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{BeH}_2$  sont-elles en accord avec la théorie VSEPR ?
6. On considère souvent que l'étude de l'énergie de la HO suffit à déterminer la géométrie d'une molécule à partir de son diagramme de Walsh. Est-ce une approximation raisonnable ?

### Ex 3.

On cherche à comprendre pourquoi la réaction ci-contre, appelée  $\parallel + \parallel \rightarrow \square$ , est impossible par voie thermique.

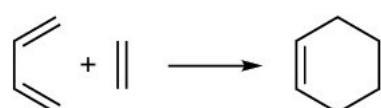
Pour ce faire, on commence par construire le diagramme d'OM de la molécule d'éthène, grâce à la méthode des fragments.

On donne ci-dessous les OM du fragment  $\text{CH}_2$ , ainsi que l'allure du diagramme d'OM de l'éthène, pour lequel on s'est limité aux OM les plus basses en énergie et aux interactions entre OM de même énergie.

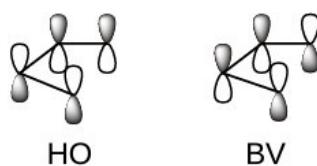


1. Les OM de  $\text{CH}_2$  sont elles-mêmes obtenues par interaction entre les OM du fragment  $\text{H}_2$  étiré et de l'atome de carbone. Sachant qu'il y a une interaction à deux OM, une interaction à trois OM et une OA qui reste non liante, préciser quelles OM de fragment interagissent, et à quelles OM de  $\text{CH}_2$  ces interactions conduisent.
2. Sur le diagramme de l'éthène, justifier les positions relatives des quatre OM les plus élevées en énergie.
3. Reproduire le diagramme de l'éthène et réaliser le remplissage électronique à l'état fondamental. Identifier la HO et la BV et les représenter.
4. Justifier le fait que la cycloaddition [2+2] est impossible dans des conditions habituelles de réaction.

Au contraire, la cycloaddition [2+4] entre l'éthène et le butadiène est possible par voie thermique :



On donne ci-dessous la HO et la BV du butadiène.



5. Justifier que la cycloaddition [2+4] est possible par voie thermique.

**Ex 4.**

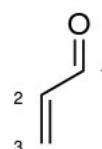
L'acroléine est une énone présentant une réactivité différente selon les nucléophiles utilisés.



- À l'aide de formes mésomères, montrer que l'acroléine présente deux sites électrophiles.
- Sous contrôle orbitalaire, quel est le site de l'acroléine qui réagit majoritairement avec un nucléophile ? Écrire le mécanisme réactionnel correspondant en notant  $\text{Nu}^-$  le nucléophile, et donner le produit obtenu après hydrolyse acide.
- Sous contrôle de charge, la régiosélectivité est-elle la même ? Si elle est différente, donner le produit majoritaire obtenu.
- À l'aide des énergies des OM des nucléophiles considérés, expliquer les résultats expérimentaux présentés en début d'exercice.

Données : Orbitales frontalières de l'acroléine :

OM	Énergie /eV	O	C1	C2	C3
HO	-10,9	-0,58	0	0,58	0,58
BV	-0,04	0,43	-0,58	-0,23	0,66
Charges /e	-0,53	0,33	-0,03	0,23	

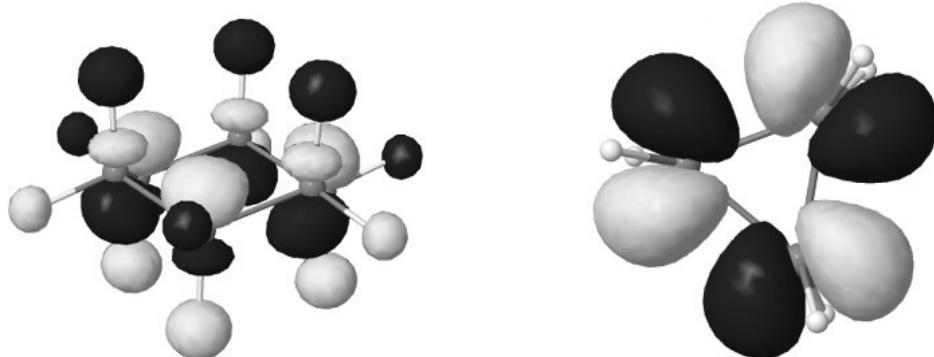


Orbitales frontalières de MeLi et  $\text{Me}_2\text{CuLi}$  :

	Énergie de la HO /eV	Énergie de la BV /eV
MeLi	-7,76	0,95
$\text{Me}_2\text{CuLi}$	-2,42	1,81

**Ex 5. (d'après écrit ENS Ulm PC 2021)**

On s'intéresse à la réactivité du cyclohexane ( $C_6H_{12}$ ) et du cyclopropane ( $C_3H_6$ ) vis-à-vis des nucléophiles. Leurs orbitales BV sont représentées ci-dessous :



Leurs énergies sont respectivement 3,66 eV et 3,14 eV.

1. Analyser le type d'OA mises en jeu dans les deux cas (on pourra notamment préciser si les OA des hydrogènes participent ou non à chacune de ces OM).
2. Alors que le cyclohexane est inerte vis-à-vis de la plupart des nucléophiles, le cyclopropane peut réagir par ouverture du cycle. À l'aide d'un schéma, comparer et commenter l'énergie relative des orbitales moléculaires données au regard de la différence de réactivité observée.
3. En analysant le caractère liant ou anti liant de la liaison carbone-carbone du cyclopropane, expliquer la réaction d'ouverture de cycle observée lorsque celui-ci est mis à réagir avec un nucléophile.
4. Compte tenu des résultats des analyses précédentes, proposer un mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la réaction suivante :

