

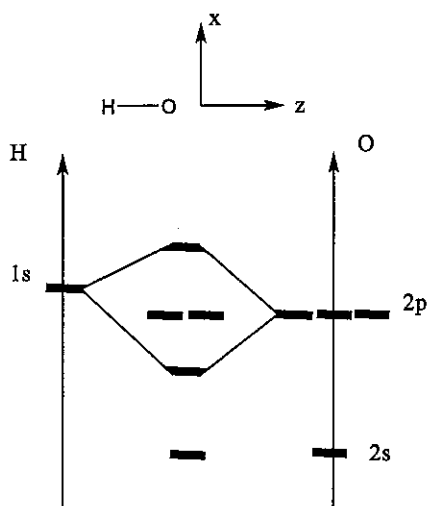
Cette épreuve est constituée de **trois exercices totalement indépendants**. Les téléphones doivent être **éteints et rangés**. **Aucun document** n'est autorisé.

Chaque résultat doit être impérativement encadré ou souligné.

### I) Autour du radical hydroxyle HO<sup>•</sup> [Barème approximatif 8pts]

Le radical hydroxyle, HO<sup>•</sup>, espèce transitoire de très courte durée de vie, constitue l'une des espèces les plus étudiées en chimie radicalaire.

- 1) Indiquer les symétries (symétrique ou antisymétrique) des orbitales de valence de H et de O par rapport aux plans  $\sigma_{xz}$  et  $\sigma_{yz}$ . En déduire que deux OA de O ne peuvent pas interagir avec l'OA 1s de H.
- 2) On fournit le diagramme d'interaction entre les OA de O et de H dans le groupe de symétrie de HO<sup>•</sup> ci-dessous.
  - a) Justifier brièvement qu'on peut négliger l'interaction de l'OA 2s de O avec l'OA 1s de H.
  - b) Reproduire le diagramme sur votre feuille, et indiquer la forme des OM.

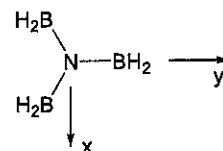


- 3) Préciser le caractère liant, non-liant ou antiliant de chaque OM, ainsi que leur caractère  $\sigma$  ou  $\pi$ . Placer les électrons dans ce diagramme.
- 4) Écrire la structure de Lewis de HO<sup>•</sup>. Dans le cas de ce radical, le formalisme de Lewis est-il en accord avec les résultats obtenus dans le cadre de la théorie des OM ? Justifier. On indiquera en particulier lequel des deux atomes est porteur de l'électron célibataire.

Données :  $\epsilon(1s \text{ H}) = -13,6 \text{ eV}$  ;  $\epsilon(2s \text{ O}) = -32,3 \text{ eV}$  ;  $\epsilon(2p \text{ O}) = -15,9 \text{ eV}$ .

### II) Vers une amine plane ? [Barème approximatif 8pts]

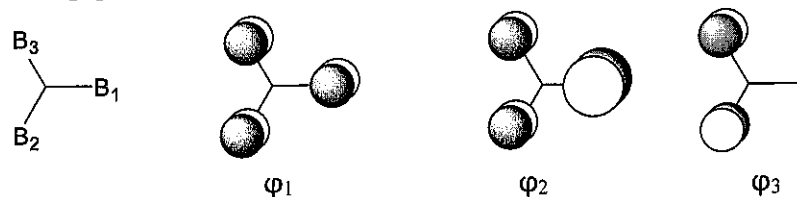
Des chercheurs ont tenté de synthétiser une amine quasiment plane. Pour cela, ils ont substitué l'amine par trois groupement attracteurs que l'on modélise ici par des groupe BH<sub>2</sub>. On souhaite analyser les orbitales moléculaires de N(BH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> représentée ci-contre.



Nous allons utiliser une fragmentation  $\text{N} + (\text{BH}_2)_3$  pour construire le système  $\pi$  de cette molécule.

- 1) Quelles sont les orbitales de valence de l'azote ?
- 2) Le groupe de symétrie de la molécule est D<sub>3h</sub>. Indiquer de quelles RI les OA de N sont bases dans ce groupe.

- 3) On fournit ci-dessous les orbitales moléculaires  $\pi$  du fragment  $(\text{BH}_2)_3$ . Elles se développent sur les orbitales atomiques (OA)  $2p_z$  de chaque atome de bore. Pour faciliter les notations, les OA  $2p_z$  seront notées  $p$  par la suite.

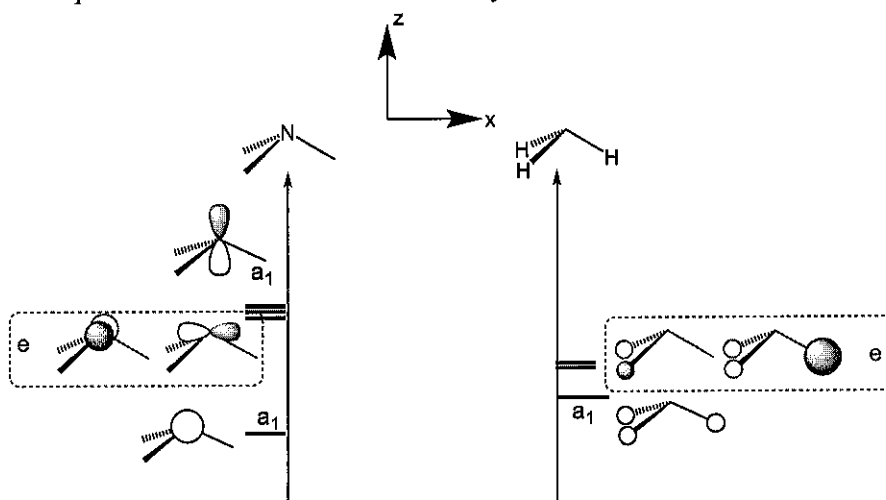


- a) Indiquer la RI dont l'orbitale  $\varphi_1$  est base dans le groupe  $D_{3h}$ .  
On admet que les orbitales  $\varphi_2$  et  $\varphi_3$  sont bases de la RI  $E''$  et que les orbitales du fragment  $(\text{BH}_2)_3$  sont *toutes* plus hautes en énergie que celle de l'azote.
- 4) En déduire le diagramme d'interaction entre les orbitales  $\pi$  du fragment  $(\text{BH}_2)_3$  et l'orbitale atomique  $2p_z$  de m'azote.
- 5) Dessiner les OM de la molécule  $\text{N}(\text{BH}_2)_3$ .
- 6) Combien y-a-t-il d'électrons dans le système  $\pi$  de  $\text{N}(\text{BH}_2)_3$  ? Les placer dans les niveaux obtenus.
- 7) Quelle est l'interaction qui peut expliquer pourquoi cette amine est plane et non pyramidale ?

$D_{3h}$	$E$	$2C_3(z)$	$3C_2$	$\sigma_h(xy)$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$A'_1$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A'_2$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
$A''_1$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A''_2$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

### III) Orbitales moléculaires de $\text{NH}_3$ [Barème approximatif 4 pts]

On souhaite construire les orbitales moléculaires de  $\text{NH}_3$  dans sa géométrie pyramidale. Le groupe de symétrie est  $C_{3v}$ . Pour cela, on va décomposer  $\text{NH}_3$  en deux fragments N et  $\text{H}_3$ , dont les orbitales moléculaires sont représentées ci-dessous avec leurs symétries.



- Justifier que l'orbitale  $2p_y$  de l'azote a une interaction nulle avec deux orbitales de  $\text{H}_3$ .
- Donner la forme et l'énergie des orbitales moléculaires résultant des interactions entre orbitales de symétrie  $e$ . On ne demande pas de justifier l'ordre des orbitales liantes entre elles, ni l'ordre des orbitales antiliantes entre elles.
- Tracer les orbitales résultant de l'interaction entre les trois orbitales de symétrie  $a_1$ .