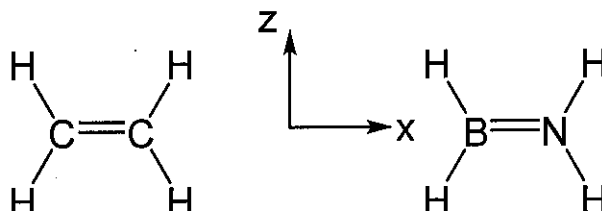


Cette épreuve est constituée de **quatre** exercices totalement **indépendants**. Les téléphones doivent être **éteints et rangés**. **Aucun document** n'est autorisé.

Même si ce n'est pas explicitement écrit, toutes les réponses doivent être justifiées.

I) Orbitales moléculaires de l'éthylène et de H_2BNH_2 [4 pts]

On s'intéresse ici au système π de deux molécules iso-électroniques : H_2CCH_2 et H_2BNH_2 .



- 1) Construire le diagramme d'interaction et les orbitales moléculaires du système π de l'éthylène.
- 2) Les orbitales atomiques du bore sont-elles plus hautes ou plus basses en énergie que celles du carbone ?
- 3) Construire le diagramme d'interaction du système π de H_2BNH_2 .
- 4) Dessiner les orbitales moléculaires π de H_2BNH_2 .

II) Protonation des alcènes [5 points]

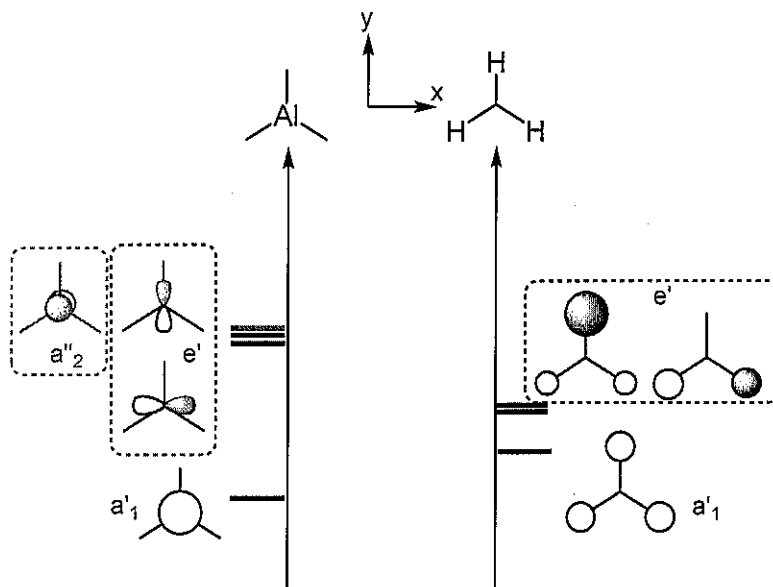
On considère ici l'attaque d'un proton sur différents alcènes représentés dans le tableau ci-dessous. Dans tous les cas, les HO et BV sont des orbitales moléculaires π .

	$H_2C=CH_2$ 1 2	$H_2C=CH$ 1 2 3 OH	$H_2C=CH$ 1 2 3 BH ₂
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	$\varphi_{BV} = 0,71p_1 - 0,71p_2$ $E_{BV} = 1,15 \text{ eV}$	$\varphi_{BV} = -0,67p_1 + 0,72p_2 - 0,15p_3$ $E_{BV} = 1,06 \text{ eV}$	$\varphi_{BV} = -0,61p_1 + 0,17p_2 + 0,77p_3$ $E_{BV} = -0,41 \text{ eV}$

- 1) Justifiez qu'on puisse considérer séparément le système π et le système σ .
- 2) Avec quel alcène la réaction est-elle la plus rapide ? Pourquoi.
- 3) Sur quel atome le proton va-t-il réagir pour $H_2C=CHOH$ et H_2CCHBH_2 ? Pourquoi ?
- 4) Combien y-a-t-il d'orbitales moléculaires dans le système π de ces trois molécules ?

III) Orbitales de AlH_3 [5 points]

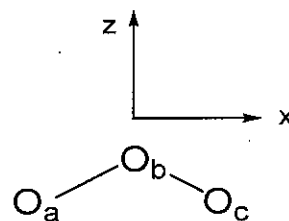
On souhaite construire les orbitales de AlH_3 considéré comme un modèle de AlCl_3 . Pour cela, on utilise la fragmentation en Al et H_3 équilatéral dont les orbitales moléculaires sont représentées ci-dessous avec leur symétrie.



- 1) Justifier que l'orbitale $2p_x$ de l'aluminium a une interaction nulle avec deux orbitales de H_3 .
- 2) En déduire le diagramme d'interaction entre les OA de l'aluminium et les orbitales de H_3 . On ne demande pas de justifier l'ordre des orbitales liantes entre elles, ni l'ordre des orbitales antiliantes.
- 3) Dessiner les orbitales résultant des interactions entre orbitales de symétrie e.
- 4) Dessiner les autres orbitales moléculaires.
- 5) Sachant que l'aluminium a 3 électrons de valence, faites le lien entre ce diagramme d'orbitale et la structure de Lewis.

IV) L'ozone [7 points]

On s'intéresse ici à la réaction d'addition de l'ozone O_3 sur un alcène. On souhaite d'abord obtenir la représentation des OM du système π de l'ozone représenté ci-contre. Pour cela, on va fragmenter la molécule en un atome d'oxygène O_b et une molécule de dioxygène $\text{O}_a\text{-O}_c$ allongée.



- 1) Construire les deux orbitales π de $\text{O}_a\text{-O}_c$ en faisant interagir les orbitales $2p_y$ des deux atomes.
- 2) Indiquer la(les) orbitale(s) de valence de l'oxygène O_b qu'il faut considérer pour construire les OM π de l'ozone. Justifier votre choix.
- 3) Pour faciliter le travail, on va utiliser la symétrie par rapport au plan (yz) passant par l'atome d'oxygène O_b .
 - a) Indiquer la symétrie de l'orbitale de l'oxygène O_b par rapport au plan (yz)
 - b) Indiquer la symétrie des orbitales de $\text{O}_a\text{-O}_c$ par rapport au plan (yz)
- 3) Pour faciliter le travail, on va utiliser la symétrie par rapport au plan (yz) passant par l'atome d'oxygène O_b .
 - a) Indiquer la symétrie de l'orbitale de l'oxygène O_b par rapport au plan (yz)
 - b) Indiquer la symétrie des orbitales de $\text{O}_a\text{-O}_c$ par rapport au plan (yz)
- c) En déduire le diagramme d'interaction. On précise que l'orbitale antiliante est située au-dessus des orbitales de départ.
- 4) Dessiner les orbitales moléculaires π de l'ozone.
- 5) Sachant qu'il y a 4 électrons dans le système π de l'ozone, identifier la HO et la BV de cette molécule.