

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

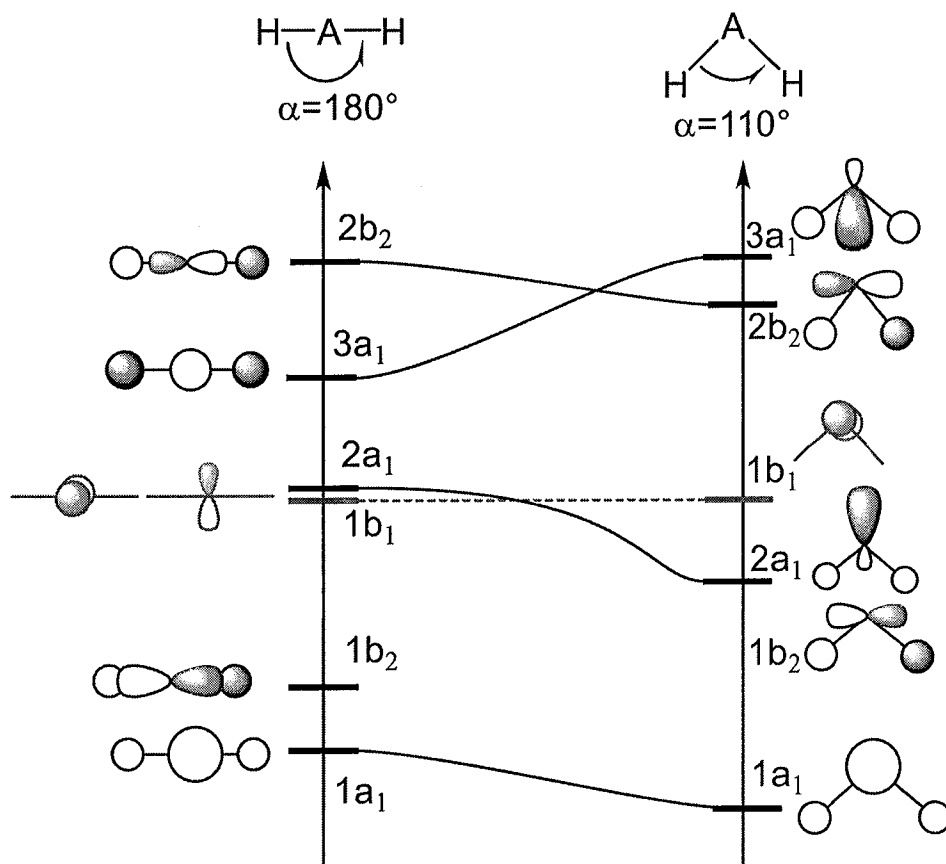
Chaque résultat doit être impérativement encadré ou souligné.

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

### I) Structure électronique et géométrie de XeF<sub>2</sub> [4 points]

La molécule XeF<sub>2</sub> a été observée expérimentalement et étudiée de façon théorique. On se propose ici d'étudier la molécule modèle XeH<sub>2</sub>.

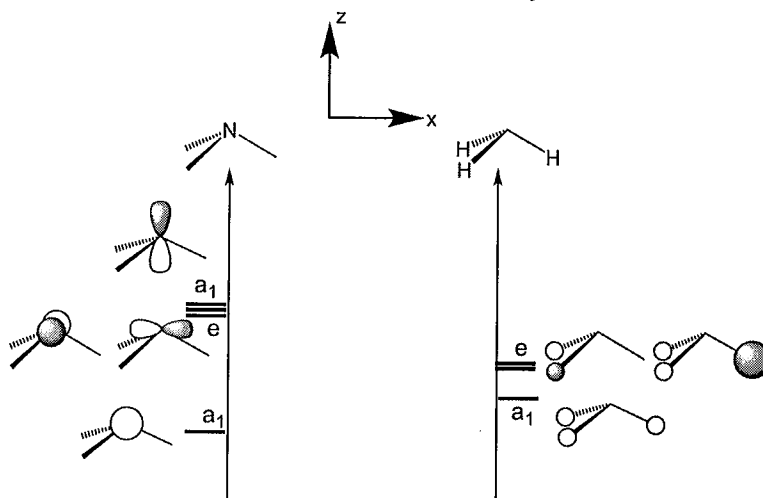
Le diagramme de corrélation pour la déformation de AH<sub>2</sub> linéaire vers AH<sub>2</sub> coudée est reproduite ci-dessous.



- 1) On admet que les orbitales de valence du xénon ( $Z=54$ ) sont les orbitales 5s et 5p.
  - a) Combien le xénon a-t-il d'électrons de valence ?
  - b) Combien y a-t-il d'électrons de valence pour XeH<sub>2</sub> ?
- 2) Indiquer (en le justifiant) si l'orbitale 1b<sub>2</sub> est stabilisée ou déstabilisée lorsque l'on coude la molécule.
- 3) Placer les électrons de valence sur le diagramme précédent. Quelle est la géométrie la plus favorable pour XeH<sub>2</sub> ? Justifier.
- 4) On veut faire le lien entre le diagramme d'orbitale moléculaire et la structure de Lewis de XeH<sub>2</sub> : quelle(s) orbitale(s) décrivent les liaisons Xe-H ?

## II) Orbitales moléculaires de NH<sub>3</sub> pyramidal [Barème approximatif 6 pts]

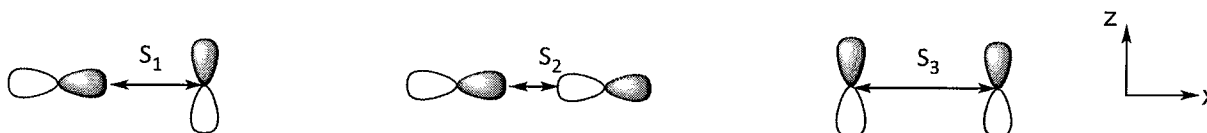
On souhaite construire les orbitales moléculaires de NH<sub>3</sub> dans sa géométrie pyramidale. Le groupe de symétrie est C<sub>3v</sub>. Pour cela, on va décomposer NH<sub>3</sub> en deux fragments N(Z=7) et H<sub>3</sub>, dont les orbitales moléculaires sont représentées ci-dessous avec leur symétrie.



- 1) Justifier que l'orbitale 2p<sub>x</sub> de l'azote a une interaction nulle avec deux orbitales de H<sub>3</sub>.
- 2) En déduire le diagramme d'interaction entre les OA de l'azote et les orbitales de H<sub>3</sub>. On ne demande pas de justifier l'ordre des orbitales liantes entre elles, ni l'ordre des orbitales antiliantes.
- 3) Tracer les orbitales résultant des interactions entre orbitales de symétrie e.
- 4) Tracer les orbitales résultant de l'interaction entre les trois orbitales de symétrie a<sub>1</sub>.
- 5) Combien y a-t-il d'électrons de valence dans NH<sub>3</sub> ?
- 6) Procéder au remplissage et comparer à la formule de Lewis de l'ammoniac.

## III) Questions autour du cours [4 pts]

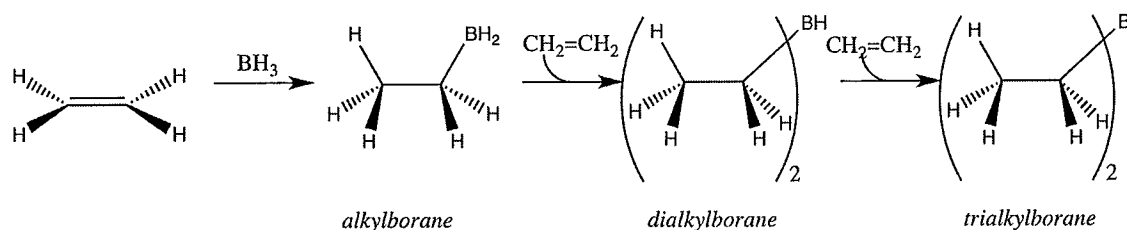
1. Rappeler la définition des orbitales frontières.
2. a) Classer les recouvrements suivant par ordre croissant :



- b) Donner la valeur de S<sub>1</sub>.
3. Une interaction à 2 électrons dans 2 orbitales moléculaires est toujours stabilisante
    - a) Vrai
    - b) Faux
  4. L'énergie d'une interaction à 2 électrons dans 2 orbitales est proportionnelle à :
    - a)  $\Delta\epsilon \times S^2$
    - b)  $S^2/\Delta\epsilon$
    - c)  $S^2$
  5. Une interaction à 4 électrons dans 2 orbitales moléculaires est stabilisante si les orbitales ont des énergies proches
    - a) Vrai
    - b) Faux

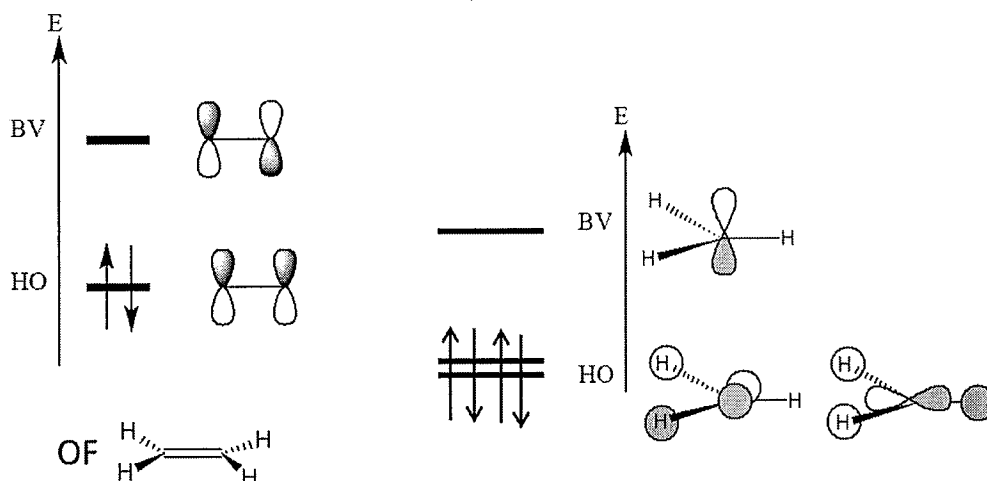
#### IV) Réactivité du borane pour la réaction d'hydroboration [6 pts]

L'hydroboration correspond à l'addition d'un borane sur un alcène. Une molécule de borane est susceptible de s'additionner sur trois alcènes distincts selon l'enchaînement suivant :

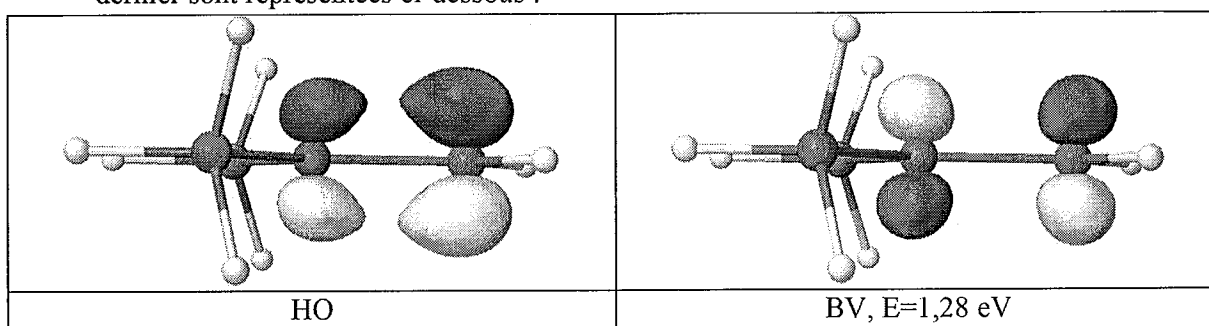


1. Dans le cas où la réaction d'hydroboration est sous contrôle cinétique orbitaire, déterminer l'interaction frontalière prédominante en rappelant précisément les hypothèses faites.
2. Préciser quelle entité joue le rôle de nucléophile et laquelle joue le rôle d'électrophile.

Les diagrammes des orbitales frontières de l'éthylène et de  $BH_3$  sont rappelés ci-dessous :



3. Dessiner l'approche de  $BH_3$  par rapport à l'éthylène qui assure le meilleur recouvrement entre les orbitales frontières des réactifs.
4. On regarde à présent l'addition de  $BH_3$  sur le 2-méthylpropène. Les orbitales frontières de ce dernier sont représentées ci-dessous :



- a) L'énergie de la HO du 2-méthylpropène est-elle plus haute ou plus basse que celle de l'éthylène ? Justifier.
- b) Justifier a posteriori que l'addition de  $BH_3$  se fasse sur le carbone le moins substitué de l'alcène.
- c) La réaction de  $BH_3$  est-elle plus rapide avec l'éthylène ou le 2-méthylpropène ? Justifier.

