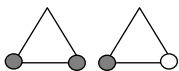


OM de molécules de formule AH_3 – corrigé

1.1. fragment de gauche : 2 OM σ_1 et σ_2

fragment de droite : 1 OA $1s$



On formera donc $2+1 = 3$ OM

1.2. Plans de symétrie communs aux 2 fragments à considérer : **plans xy et xz.**

1.3. Étude des symétries :

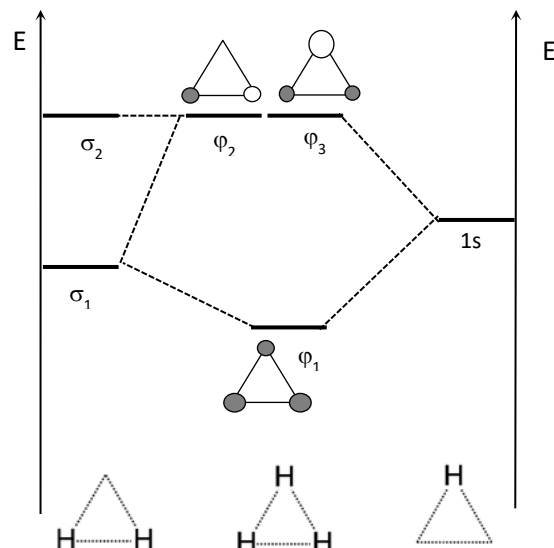
	fragment de gauche		fragment de droite
	σ_1	σ_2	$1s$
xy	S	S	S
xz	S	A	S

seule CL possible : $\sigma_1 / 1s$: formation de 2 OM (1 ℓ + 1 $a\ell$)
 σ_2 devient une OM $n\ell$

Diagramme énergétique :

pour les OM de fragments : ordre énergétique : $\sigma_1 < 1s < \sigma_2$

On obtient donc le diagramme ci-contre.



1.4. Configuration électronique de H_3 : $(\varphi_1)^2(\varphi_2, \varphi_3)^1$

1.5. L'ion H_3^+ , de configuration électronique $(\varphi_1)^2$, est stable donc **H_3 perdra facilement un électron.**

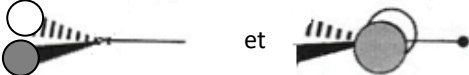
2.1. OA à prendre en compte : **$2s$ $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$**

2.2. Uniquement en considérant la forme des orbitales de fragments, on envisage les combinaisons suivantes :

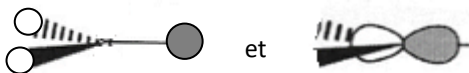
φ_1 et $2s$ (recouvrement non nul)



φ_2 et $2p_y$ (recouvrement non nul)



φ_3 et $2p_x$ (recouvrement non nul)



pas de CL possible pour $2p_z$.

2.3. Analyse des symétries :

	fragment H_3			fragment A			
	φ_1	φ_2	φ_3	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
plan xAy	S	S	S	S	S	S	A
plan xAz	S	A	S	S	S	A	S
rot. axe Az	invariant	modifié	modifié	invariant	modifié	modifié	invariant

On retrouve bien les couples d'orbitales identifiés à la question 2.2 :

groupe "SSinv" : $\varphi_1/2s$

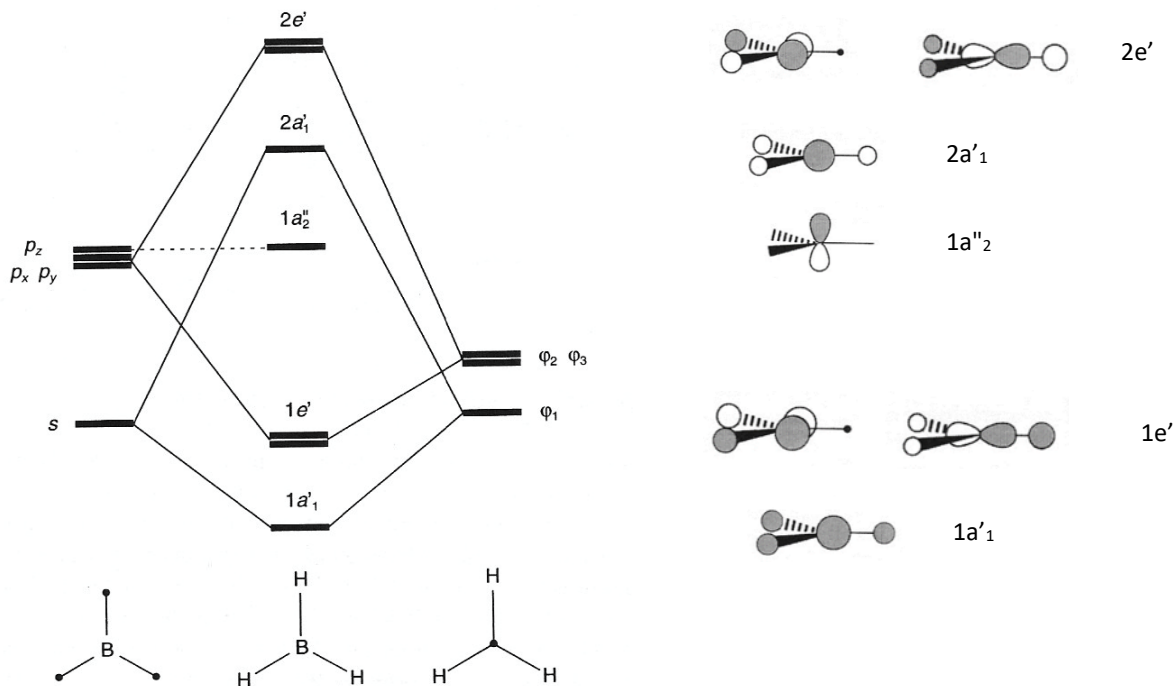
groupe "SAmo" : $\varphi_2/2p_y$

groupe "SSmo" : $\varphi_3/2p_x$

On retrouve également que $2p_z$ ne peut pas être combinée et donnera une OM non liante.

2.4. On retrouve bien les combinaisons linéaires prévues précédemment.

Les CL des 2 OA dégénérées $2p_x$ et $2p_y$ avec les OM dégénérées φ_2 et φ_3 donnent également des OM dégénérées : combinaison en phase (2 OM $1e'$) et combinaison en opposition de phases (2 OM $2e'$)



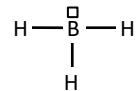
2.5. B : $1s^2 2s^2 2p^1$: 3 électrons de valence donc BH_3 : 6 électrons de valence.

Configuration électronique de valence : BH_3 : $(1a'_1)^2(1e')^4$.

2.6. BV de BH_3 : **OM $1a''_2$** i.e. OM non liante centrée sur le bore.

Représentation de Lewis de BH_3 ci-contre :

La représentation de Lewis fait apparaître une lacune électronique (et donc un site électrophile) sur B. Cohérent avec le modèle des OM (site électrophile = site le plus contributif de la BV).



3.1. Les OM de fragments sont les mêmes que celles de AH_3 trigonal plan, mais par rapport à l'étude des symétries effectuée au 2.3, il n'y a plus de symétrie par rapport au plan xAy. On a donc :

	fragment H_3			fragment A			
	φ_1	φ_2	φ_3	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
plan xAz	S	A	S	S	S	A	S
rot. axe Az	invariant	modifié	modifié	invariant	modifié	modifié	invariant

Il y a alors 3 groupes :

groupe "Sinv" : CL à 3 orbitales : $\varphi_1/2s/2p_z$

groupe "Amod" : $\varphi_2/2p_y$

groupe "Smod" : $\varphi_3/2p_x$

3.2. On retrouve bien dans le diagramme les CL prévues ci-dessus :

CL des 3 orbitales $\varphi_1/2s/2p_z$ donne 3 OM : $1a_1$ (ℓ) $2a_1$ (considérée $n\ell$) $3a_1$ ($a\ell$)

CL des 2 orbitales $\varphi_2/2p_y$ donne 2 OM : $1e_y$ $2e_y$

CL des 2 orbitales $\varphi_3/2p_x$ donne 2 OM : $1e_x$ $2e_x$

3.3. Attribution des surfaces d'isodensité :

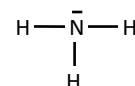
surface d'isodensité	A	B	C	D	E	F	G
OM	$1e_y$	$3a_1$	$2a_1$	$1a_1$	$2e_x$	$1e_x$	$2e_y$

3.4. N : $1s^2 2s^2 2p^3$: 5 électrons de valence donc NH_3 : 8 électrons de valence.

Configuration électronique de valence : NH_3 : $(1a_1)^2(1e)^4(2a_1)^2$.

La HO de NH_3 est donc **$2a_1$** : OM considérée comme nℓ (site le plus contributif : N).

Représentation de Lewis de NH_3 : cf ci-contre.



Site nucléophile : doublet nℓ de N : cohérent avec le modèle des OM (site nucléophile = site le plus contributif de la HO).

4.1. Orbitale $1a_1$: en passant de la géométrie trigonale plane à pyramidale, les distances A-H ne varient pas donc les contributions au recouvrement $2s_A/1s_H$ sont les mêmes. En revanche dans la géométrie pyramidale, les distances entre 2 H sont plus faibles ; alors les contributions au recouvrement (en phase) $1s_H/1s_H$ sont plus élevés : le recouvrement global et donc la stabilisation $|\Delta E^0|$ est plus élevée : **l'OM $1a_1$ est plus stable.**

4.2. **BH_3 et CH_3^+** : 6 électrons de valence : HO = 1e → géométrie : **trigonale plane**

NH_3 et CH_3^- : 8 électrons de valence : HO = $2a_1$ → géométrie : **pyramidale.**