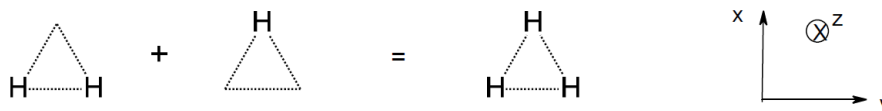


OM de molécules de forme AH_3

Ce problème vise à construire les OM d'édifices de type AH_3 (comme NH_3 ou BH_3) par des fragmentations multiples : on commence par construire les OM de H_3 (à partir de la fragmentation $H_2 + H$), puis on construit les OM de AH_3 (à partir de la fragmentation $A + H_3$). Deux géométries sont ici envisagées : forme plane et forme pyramidale.

1. Orbitales du fragment H_3

La construction des OM de l'édifice fictif H_3 triangulaire plan est envisagée à partir de deux fragments H_2 et H :



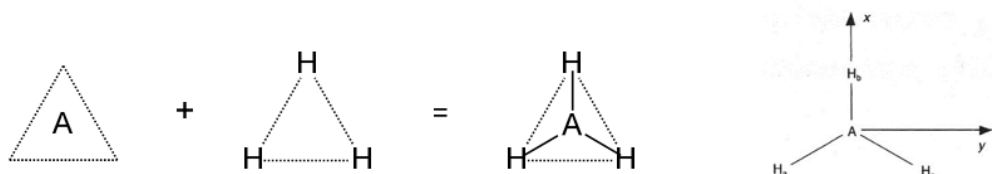
1. Faire l'inventaire et représenter les orbitales des deux fragments et indiquer le nombre d'OM qui seront obtenues par combinaison de ces orbitales.

Dans la suite, ces orbitales seront considérées suffisamment proches en énergie pour que leur combinaison soit envisageable.

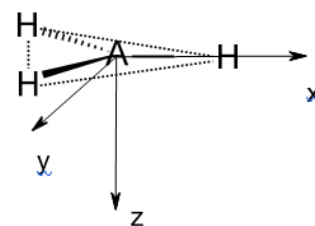
2. Choisir les opérations de symétrie communes aux deux fragments.
3. Par étude des symétries, identifier les orbitales de fragments pouvant être combinées. Représenter les OM de H_3 ainsi formées. Construire le diagramme d'OM de H_3 en admettant que les deux orbitales les plus hautes en énergie sont dégénérées.
4. Quelle est la configuration électronique de l'édifice H_3 triangulaire ?
5. H_3 a-t-il plutôt tendance à gagner ou perdre un électron, pourquoi ?

2. Orbitales de AH_3 plan

L'édifice AH_3 plan est obtenu en plaçant, au centre de l'édifice H_3 , un atome de l'élément A.

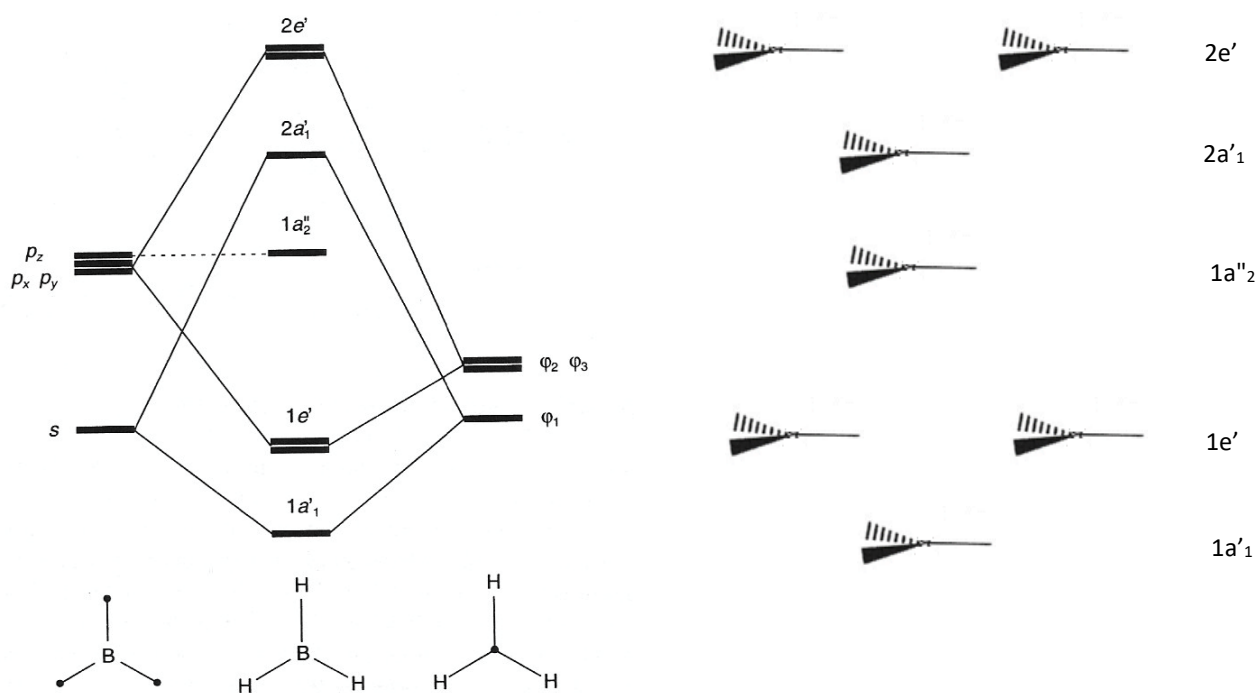


1. Si A est un élément de la seconde période, quelles OA de A faut-il prendre en compte pour construire les OM de AH_3 ?
2. Identifier les couples d'orbitales pouvant être combinées sans utiliser d'opérations de symétrie, uniquement en comparant leurs représentations.
3. Vérifier votre réponse à la question précédente par l'analyse de leurs propriétés de symétrie et/ou d'invariance vis-à-vis des opérations suivantes, en complétant le tableau ci-dessous :
 - Plan (xAy) (symétrique/antisymétrique)
 - Plan (xAz) (symétrique/antisymétrique)
 - Rotation de 120° autour de l'axe (Az) (invariant/modifié)



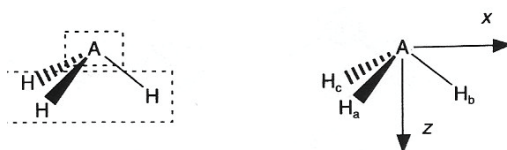
	fragment H_3			fragment A			
Orbitales							
Représentation							
plan xAy							
plan xAz							
rot. axe Az							

4. Justifier l'allure du diagramme d'OM fourni ci-après pour AH_3 et représenter les orbitales moléculaires.
5. Écrire la configuration électronique de BH_3 (cas où A est l'élément bore B).
6. BH_3 est un électrophile. À l'aide de l'orbitale frontalière appropriée, identifier le site électrophile de BH_3 . Comparer avec le schéma de Lewis.

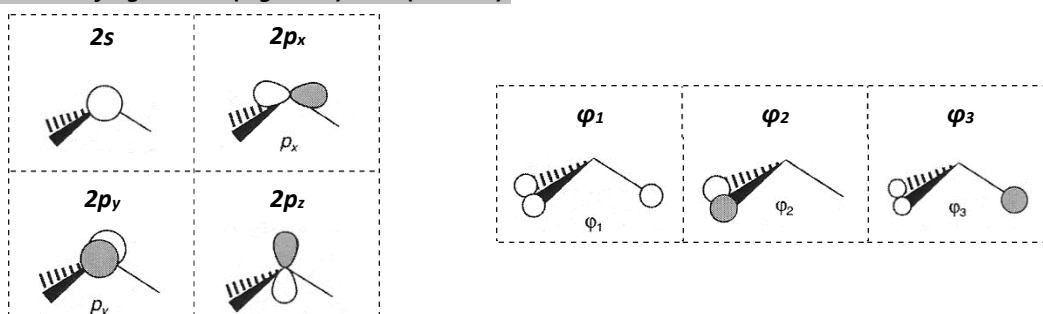


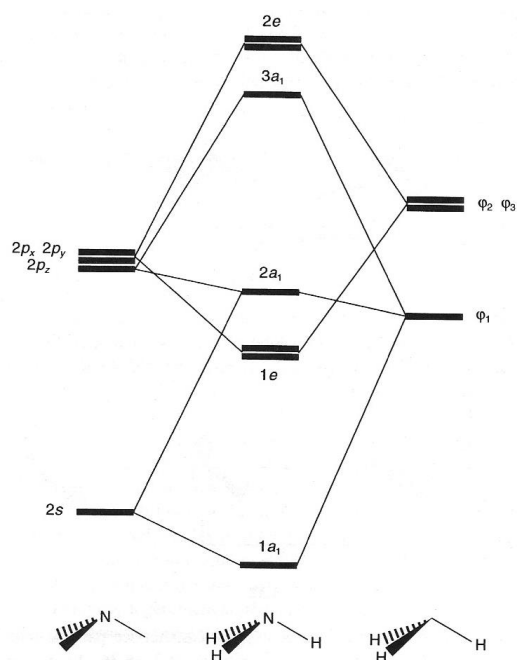
3. Orbitales de AH_3 pyramidal

L'édifice AH_3 pyramidal diffère du précédent en cela que l'atome de l'élément A est placé au-dessus du centre de l'édifice H_3 .



Document 1 : Orbitales des fragments A (à gauche) et H_3 (à droite)



Document 2 : Diagramme d'OM de AH_3 **Document 3 : Surfaces d'isodensité des OM de NH_3**

OM de NH_3	A	B	C	D	E	F	G
Vue de dessus							
Vue de profil							

1. À l'aide du doc. 1 : par analyse de leurs symétries, identifier les orbitales des deux fragments qui peuvent être combinées.

	fragment H_3			fragment A			
	φ_1	φ_2	φ_3	2s	2p _x	2p _y	2p _z
plan xAz							
rot. axe Az							

2. Justifier l'allure du diagramme d'OM donné au doc. 2.

3. Attribuer à chaque OM sa surface d'isodensité données au doc. 3.

surface d'isodensité	A	B	C	D	E	F	G
OM							

4. NH_3 est un nucléophile. À l'aide de l'orbitale frontalière appropriée, identifier le site nucléophile de NH_3 . Comparer avec le schéma de Lewis.

4. Diagramme de corrélation

Les diagrammes de Walsh sont utilisés pour déterminer, à partir des orbitales moléculaires, la géométrie adoptée préférentiellement par un édifice.

Ces diagrammes sont construits en considérant la déformation d'une géométrie initiale en vue d'obtenir une seconde géométrie. Dans l'exemple des édifices de type AH_3 , le diagramme montre les variations du niveau d'énergie des OM lorsqu'on force la structure à passer de la forme triangulaire plane à la forme pyramidale.

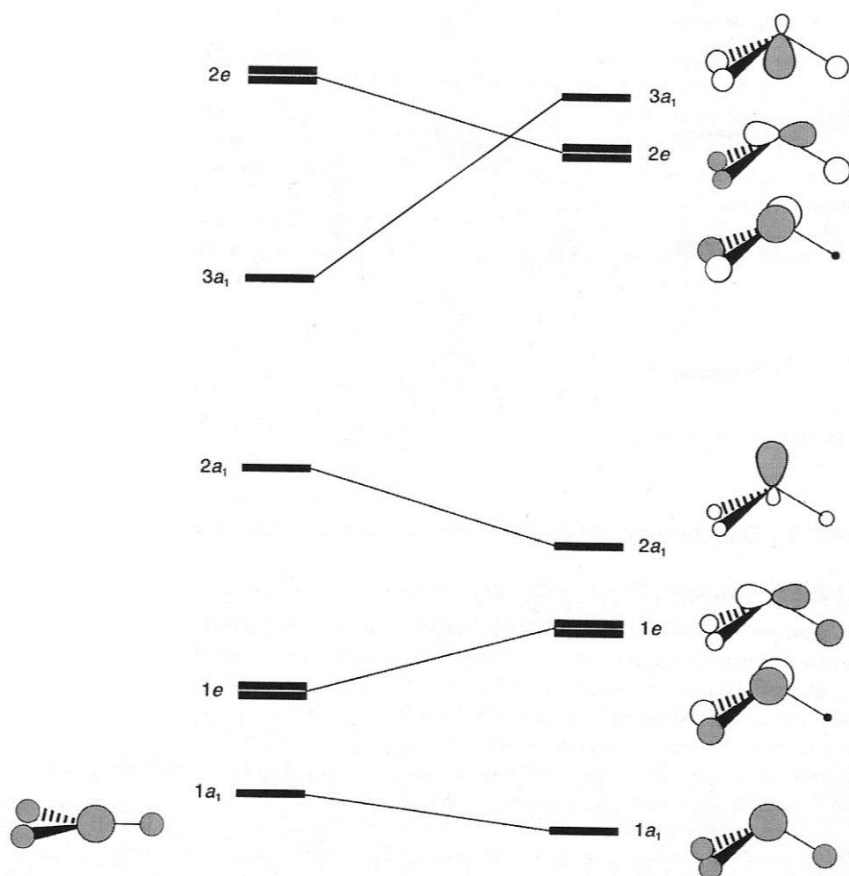


Figure 11.2 Diagramme de corrélation des OM d'une molécule AH_3 passant de la géométrie trigonale plane à une géométrie pyramidale.

Ken'ichi Fukui (prix Nobel de chimie en 1981) a proposé que suivre l'évolution énergétique de l'OM la plus haute occupée était un critère suffisant pour discuter de la stabilité de la géométrie d'une molécule.

1. Proposer une explication à la diminution d'énergie de l'OM $1a_1$ lors du passage triangulaire à pyramidal.
2. À partir du diagramme précédent, prévoir la géométrie des édifices BH_3 , NH_3 , CH_3^+ , CH_3^- .