

## TD 5 : Entités moléculaires : structures de Lewis et OM

**I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours ( corrigés disponibles sur PrepaBellevue)****Structures de Lewis****Q1.**

1-Sur l'exemple du chlorure de nitrosyle NOCl , rappeler le principe du modèle de Lewis et la méthode permettant de déterminer une structure de Lewis .

2-Espèces soufrées : donner la structure de Lewis des oxydes de soufre SO<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub> , des acides associés en solution aqueuse H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , des ions thiosulfate S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> et tétrathionate S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> . Indiquer dans chaque cas la géométrie autour de l'atome de soufre central .

Dans l'ion thiosulfate , les deux atomes de soufre sont-ils au même degré d'oxydation ?

3-Ecrire deux structures isomères envisageables, et raisonnables, pour l'acide phosphoreux H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>. L'acide phosphoreux H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> ne présente expérimentalement que deux acidités, faibles (pKa = 1,8 et 6,1). En déduire la représentation de Lewis correcte de cet acide

**Q2.** Proposer un schéma de Lewis pour le méthylisonitrile CNCH<sub>3</sub> ; prévoir le sens du vecteur moment dipolaire de la liaison C-N .

Le site carboné est à la fois le site d'attaque préférentielle d'un réactif nucléophile et d'un réactif électrophile. Justifier ce comportement .

**Q3.** Proposer un schéma de Lewis et prévoir la géométrie de l'ion manganate MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et de l'ion permanganate MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

La distance Mn-O est de 162,9 pm dans MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> et de 165,9pm dans MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Comment peut-on expliquer qualitativement cette différence ?

**Q4.L'acide borique.**

L'acide borique de formule : **H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>** est un composé chimique utilisé comme antiseptique et insecticide, et comme absorbeur de neutrons dans les centrales nucléaires.

Ce composé est un acide faible (**AH**), les tables lui attribuent un pKa de 9,2

4a.Ecrire le schéma de **Lewis** de l'acide borique 1) sans charge et 2) dans le cas où tous les atomes satisfont à la règle de l'octet. Quelle est la forme la plus probable (justifier) ?

4b.En supposant que la structure où tous les atomes satisfont à la règle de l'octet existe en solution aqueuse, donner alors la forme de **Lewis** de sa base conjuguée. Le pKa de ce couple acide-base a été calculé à 21,6. Quelle conclusion pouvez-vous en tirer ?

4c.Sachant qu'en solution la base conjuguée de l'acide borique est l'ion borate **B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>**, proposer une structure raisonnable de l'acide borique en solution aqueuse.

4d.Le borohydrure de sodium **NaBH<sub>4</sub>** a été découvert par **Schlessinger** en 1940. Il est synthétisé par réaction entre le triméthylborate (**B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**) et l'hydrure de sodium (**NaH**) vers 260°C.

Depuis sa découverte, le borohydrure de sodium est utilisé dans un grand nombre de réactions chimiques en tant qu'agent réducteur. Sa réactivité plus faible que l'aluminohydrure de lithium **LiAlH<sub>4</sub>** le rend plus commode d'emploi.

Donner une structure de **Lewis** de l'ion borohydrure, préciser sa géométrie selon la méthode V.S.E.P.R. et la polarité des liaisons. Expliquer succinctement la différence de réactivité entre les ions borohydrure et aluminohydrure

## Orbitales moléculaires

**Q5. Espèces réactives du dioxygène.**

Données

**n°atomique : O : 8****Niveaux d'énergie des orbitales atomiques :**

H(1s)= - 13,6 eV ; O(2s)= - 32,4 eV ; O(2p)= - 15,9 eV

**1.** Quel est le nom de la méthode utilisée pour construire les orbitales moléculaires ?

Parmi les interactions suivantes :  $2s - 2s$  ;  $2s - 2p_z$  ;  $2p_z - 2p_z$  ;  $2p_z - 2p_x$  ;  $2p_x - 2p_x$  , préciser celles qu'on ne doit pas envisager pour la construction des orbitales moléculaires du dioxygène en expliquant dans chaque cas pourquoi (l'axe z est pris comme axe de liaison).

Représenter le diagramme des OM du dioxygène .

*Directement issues de la molécule de dioxygène, diverses espèces réactives (telles que le dioxygène singulet et l'anion superoxyde), sont normalement produites à dose raisonnable et contrôlée par les organismes vivants. Ces espèces et les radicaux libres qu'ils génèrent (radical hydroxyle par exemple), bien qu'indispensables à la vie, sont aussi responsables, en cas de production excessive, de la majorité des dégradations touchant les biomolécules (oxydation des lipides, des protéines, de l'ADN). Cette surproduction est appelée « stress oxydant ».*

*Outre leur implication dans les milieux vivants, les espèces réactives du dioxygène (l'ozone notamment) sont également à l'origine de la dégradation des matériaux plastiques.*

**2.L'anion superoxyde.**

2a-Donner la configuration électronique de l'anion superoxyde  $O_2^-$  ; cette espèce est quelques fois notée  $O_2^{\circ-}$  . Justifier cette écriture.

2b-La distance interatomique de l'anion superoxyde est-elle plus petite ou plus grande que celle de la molécule de dioxygène ? Justifier.

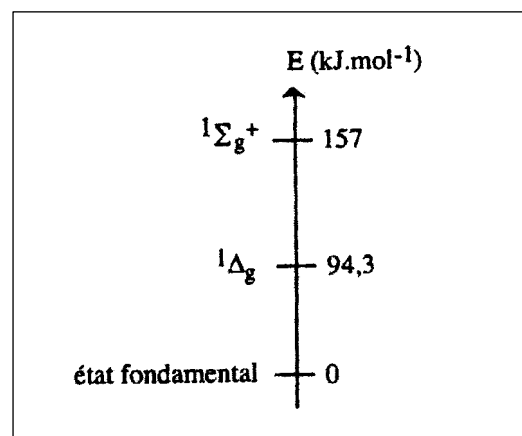
2c-Dans les milieux vivants, une enzyme (la superoxyde dismutase), catalyse la transformation de l'anion superoxyde en peroxyde d'hydrogène. La réaction mise en jeu est une réaction de dismutation et conduit simultanément à la formation de dioxygène. Écrire les deux demi - équations redox ainsi que le bilan de la réaction. Expliquer le terme « dismutation » en déterminant les degrés d'oxydation de l'élément oxygène dans les différentes espèces mises en jeu.

**3.Le dioxygène singulet.**

La molécule de dioxygène possède deux états électroniques excités notés  $^1\Delta_g$  et  $^1\Sigma_g^+$  dont les niveaux d'énergie par rapport à l'état fondamental sont représentés ci-contre .

3a.L'état fondamental de la molécule de dioxygène est un état triplet. En utilisant le diagramme des orbitales moléculaires, justifier cette assertion et préciser la règle de remplissage électronique qui conduit à cet état triplet. Cet état est-il diamagnétique ou paramagnétique ?

3b. A quoi correspondent les deux états  $^1\Delta_g$  et  $^1\Sigma_g^+$  ? Quelle est leur multiplicité de spin ? On précise que dans l'état  $^1\Sigma_g^+$  les deux électrons sont dans des orbitales différentes.



Q6. On s'intéresse au diagramme d'orbitales moléculaires obtenu dans l'approximation « combinaison linéaire d'orbitales atomiques » de molécules du type  $MH_3$  dont la géométrie varie de « plane » à « pyramidale ». Un tel diagramme où la géométrie varie continûment s'appelle diagramme de corrélation.

#### A1- Géométrie $PH_3$ plane:

On ne considère, dans un premier temps que les trois atomes d'hydrogène, placés aux sommets d'un triangle équilatéral, au centre duquel est placé le repère  $(Ox,y,z)$  (voir figure 4)

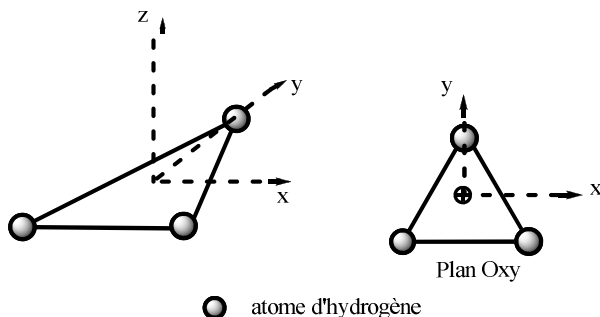


figure 4 : Deux vues de l'édifice  $H_3$  étudié

Les éléments de symétrie sont un axe ternaire confondu avec  $(Oz)$ , un plan de symétrie confondu avec  $(O,x,y)$  et trois plans de symétrie contenant chacun l'axe  $(Oz)$  et une des bissectrices des angles du triangle. Par la suite, on ne considérera que trois éléments de symétrie: le plan  $(0, x, y)$  noté  $\sigma_h$ , l'axe ternaire  $(Oz)$ , ainsi qu'un plan  $(Oyz)$  noté  $\sigma_v$ .

Un axe ternaire est un axe de rotation d'angle  $2\pi/3$

On appellera « orbitale non Symétrique » (notée NS) une orbitale atomique ou moléculaire qui ne se transforme ni en elle-même ni en son opposée par une opération de symétrie donnée.

Afin de déterminer les orbitales moléculaires de  $H_3$ , on considère que cette espèce est composée de deux fragments :  $H_2$  et un atome d'hydrogène .

**1-** Indiquer quels sont les combinaisons linéaires possibles entre orbitales de fragment et en déduire l'allure des OM de  $H_3$

on admet que les deux orbitales moléculaires autre que l'orbitale entièrement liante sont énergétiquement dégénérées. Classifier les orbitales moléculaires en les plaçant sur un axe vertical représentant l'énergie, en précisant leurs propriétés de symétrie (symétrique S, antisymétrique AS et non symétrique NS) par rapport aux plans  $\sigma_v$  et  $\sigma_h$ , et à l'axe ternaire  $(Oz)$ . Indiquer la configuration électronique de  $H_3$

**2-L'**atome de phosphore P est maintenant placé sur l'origine O du repère d'espace. On considère que cet élément interagit avec les orbitales moléculaires de la « molécule »  $H_3$  par une orbitale 3s et trois orbitales 3p.

2a-Classer les orbitales 3s et 3p de P selon leur propriétés de symétrie par rapport aux plans  $\sigma_v$  et  $\sigma_h$ , et à l'axe ternaire  $(Oz)$ . Montrer qu'une orbitale p se trouve ainsi « isolée ».

Combiner les orbitales atomiques du phosphore avec les orbitales moléculaires de  $H_3$ . Les classer par ordre d'énergie croissant. On admettra que les orbitales moléculaires de "PH<sub>3</sub> plan" issues des orbitales moléculaires énergétiquement dégénérées de  $H_3$  restent dégénérées.

2b-Procéder au remplissage électronique du diagramme. Quelle orbitale moléculaire constitue alors le "doublet libre" de  $PH_3$ ?

Numéro atomique du phosphore : 15

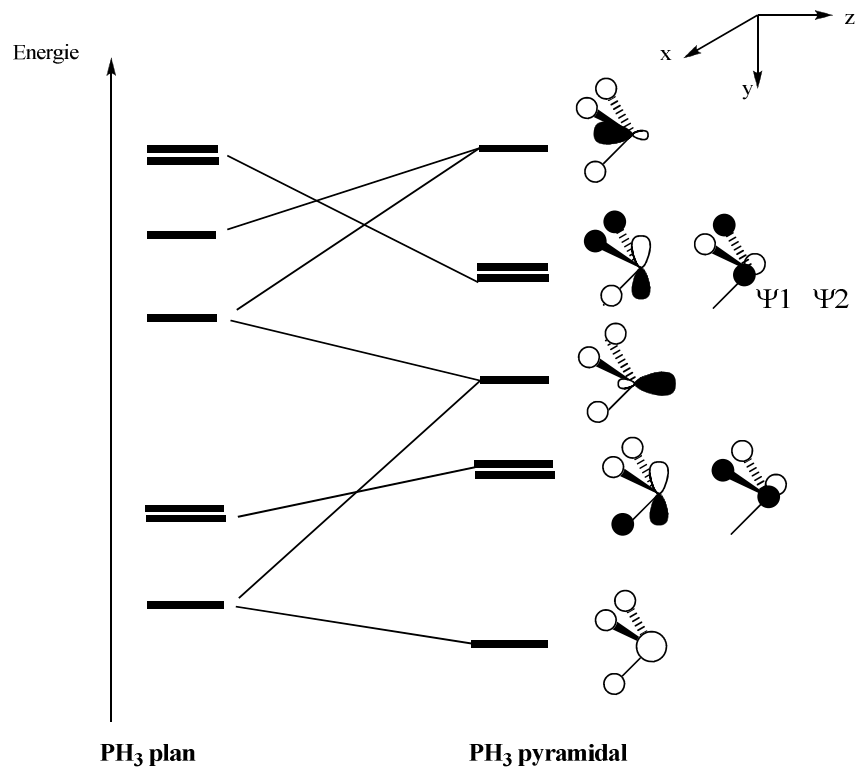
Energies des orbitales : 1s(H) : -13,6 eV    3s ( P ) : -18,6 eV    3p ( P ) : -14 eV

**B- Distorsion de  $\text{PH}_3$** 

On étire progressivement la molécule en faisant bouger l'atome P le long de l'axe z..

3- Quels éléments de symétrie sont conservés ou perdus durant cette opération? Montrer que trois orbitales doivent alors être prises en compte simultanément.

4- Le nouveau diagramme d'orbitales est donné en annexe .Procéder au remplissage électronique du diagramme et déterminer les orbitales frontières du ligand  $\text{PH}_3$  distordu. Le "doublet libre" de  $\text{PH}_3$  est il constitué d'une seule orbitale atomique?

**Annexe : diagramme de corrélation de  $\text{PH}_3$  plan et pyramidal**

## II-Exercices

**Exercice 1 :** L'isothiocyanate de méthyle a la connectivité suivante  $\text{CH}_3\text{NCS}$ .

Déterminer une structure de Lewis dans laquelle aucun atome ne possède de charge formelle.

Cette molécule est très réactive envers des composés possédant des électrons non liants ou avec des anions (comme l'ion hydroxyde). Ecrire des formes de résonance qui permettent de rationaliser cette affirmation.

Le thiocyanate de méthyle est un isomère de fonction de l'isothiocyanate de méthyle :  $\text{CH}_3\text{SCN}$ . Déterminer les formes de résonance pour cette espèce.

**Exercice 2**

En milieu acide, le nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$  donne naissance à l'ion nitrosonium  $\text{NO}^+$ , un bon électrophile.

**Q16.** Représenter les formes limites prépondérantes de l'ion nitrosonium et en déduire son hybride de résonance. Indiquer le(s) site(s) électrophile(s) de cet ion.

L'électrophilie du nitrosonium peut être étudiée plus finement grâce à l'étude de ses orbitales moléculaires OM. Le diagramme d'OM du nitrosonium est un diagramme avec interaction s-p. Les énergies des OM sont données dans le **tableau 2**.

OM n°	1	2	3	4	5	6	7	8
Énergie (eV)	-57,1	-35,8	-28,9	-28,9	-26,1	-9,6	-9,6	-4,4

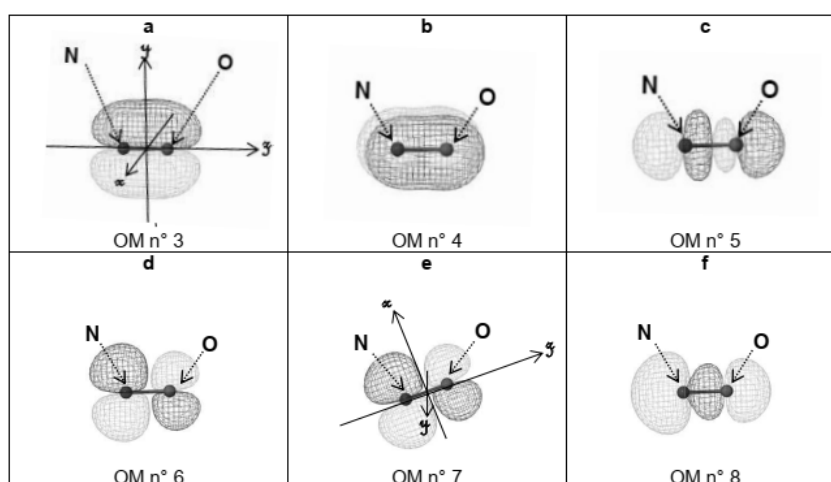
**Tableau 2 - Énergies des OM de l'ion nitrosonium**

**Q17.** Indiquer les orbitales atomiques OA apportées par chaque atome pour construire les OM de l'ion nitrosonium. Justifier le nombre de ces OM.

**Q18.** L'axe internucléaire du nitrosonium est noté (Oz). Indiquer quelles OA interagissent pour former les OM de type  $\pi$  du nitrosonium. Construire le diagramme d'interaction correspondant en précisant l'allure de chaque OA à l'aide des représentations conventionnelles. Compléter le diagramme en y reportant les données énergétiques fournies.

**Q19.** Indiquer la configuration électronique de l'ion nitrosonium à l'état fondamental.

Les allures des surfaces d'isodensité des OM n° 3 à n° 8 du nitrosonium sont données (**figure 2**).



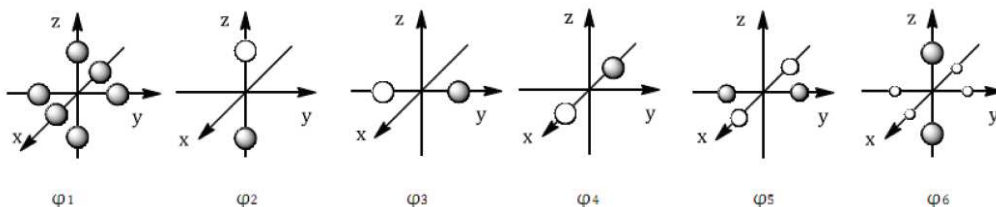
**Figure 2 - Surfaces d'isodensité des orbitales moléculaires n° 3 à n° 8 de l'ion nitrosonium  $\text{NO}^+$**  (l'orientation des axes du cas **a** est conservée pour les autres cas, sauf pour le cas **e**) (source : Orbimol, v 4.1)

☞ une erreur s'est glissée dans la représentation des OM

**Exercice 3 :**

Les molécules  $AH_6$  sont constituées d'un atome central A, dont les orbitales de valence sont s et p et d'un groupe de 6 atomes d'hydrogène. La théorie des groupes permet de construire le diagramme orbitalaire de  $SH_6$ , résultant de l'interaction de deux fragments : S et  $H_6$ , présenté au document 4 disponible à la fin de l'énoncé. La nomenclature utilisée pour nommer les orbitales moléculaires ainsi formées résulte de la théorie des groupes. Aucune connaissance à ce sujet n'est nécessaire pour traiter les questions.

- H1.** Représenter les orbitales de valence du soufre. On adoptera le repère utilisé au document 4.
- H2.** À l'aide du document 4, préciser la nature liante, non-liante ou anti-liante des orbitales moléculaires ainsi formées.
- H3.** Dénombrer le nombre d'électrons présents dans la molécule  $SH_6$  et donner sa structure électronique.
- H4.** Déterminer l'indice de liaison de la molécule  $SH_6$ . Comparer l'indice de liaison au nombre de liaisons covalentes dans la molécule  $SH_6$ .
- H5.** En étudiant les interactions possibles des orbitales atomiques  $3d_{z^2}$  et  $3d_{x^2-y^2}$  avec les orbitales de fragments  $\varphi_5$  et  $\varphi_6$ , comment peut évoluer l'indice de liaison ? Proposer une explication permettant de justifier la stabilité de la molécule  $SH_6$ .

**Document 4 – Construction du diagramme d'orbitales moléculaires  $SH_6$** **Diagramme énergétique de  $SH_6$** 