

TD 5 – Entités moléculaires - Modèle de Lewis et Modèle quantique

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 SO₂ et SO₃, des acides associés en solution aqueuse H₂SO₃ et H₂SO₄, des ions thiosulfate S₂O₃²⁻ et tétrathionate S₄O₆²⁻. 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 H₃PO₃. L'acide phosphoreux H₃PO₃ 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 CNCH₃; 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 MnO₄²⁻ et de l'ion permanganate MnO₄⁻.

La distance Mn-O est de 162,9 pm dans MnO₄⁻ et de 165,9 pm dans MnO₄²⁻. Comment peut-on expliquer qualitativement cette différence ?

Q4.L'acide borique.

L'acide borique de formule : H₃BO₃ 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)₄⁻**, proposer une structure raisonnable de l'acide borique en solution aqueuse.

4d.Le borohydrure de sodium **NaBH₄** a été découvert par **Schlessinger** en 1940. Il est synthétisé par réaction entre le triméthylborate (**B(OCH₃)₃**) et l'hydruure 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'aluminohydruure de lithium **LiAlH₄** 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 aluminohydruure.

Modèle quantique

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.

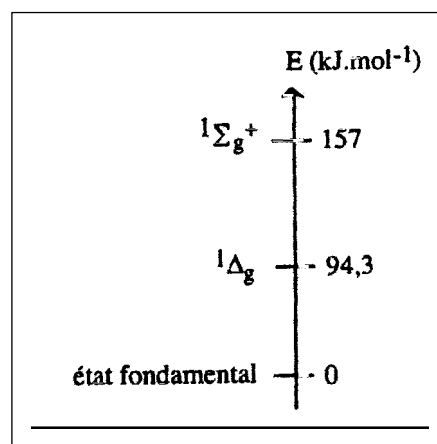
2c- Dans les milieux vivants, une enzyme (la superoxyde dismutase), catalyse la transformation de l'anion superoxyde en peroxyde d'hydrogène. La réaction mise en jeu est une réaction de dismutation et conduit simultanément à la formation de dioxygène. Écrire les deux demi-équations redox ainsi que le 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)

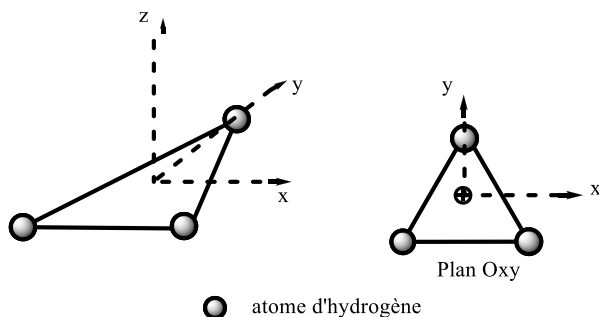


figure 4 : Deux vues de l'édifice H_3 étudié

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 σ_h , l'axe ternaire (Oz) , ainsi qu'un plan (Oyz) noté σ_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. Classer 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 σ_v et σ_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 σ_v et σ_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_3 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

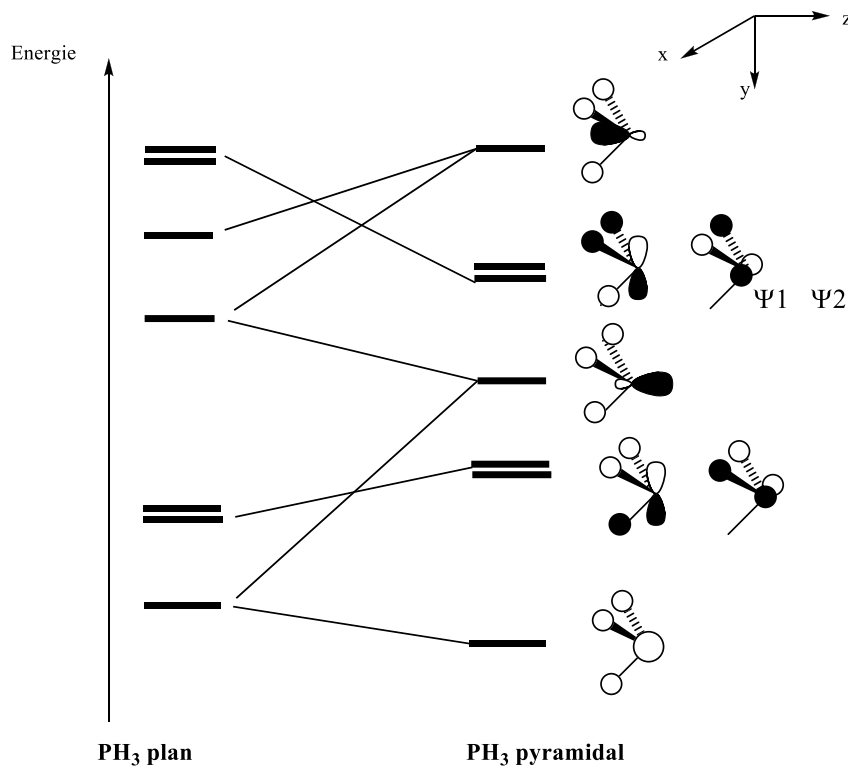
Energies des orbitales : 1s (H) : -13,6 eV 3s (P) : -18,6 eV 3p (P) : -14 eV

B- Distorsion de PH_3

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

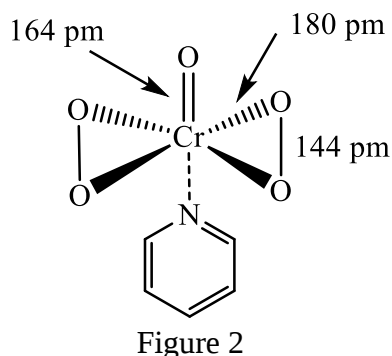
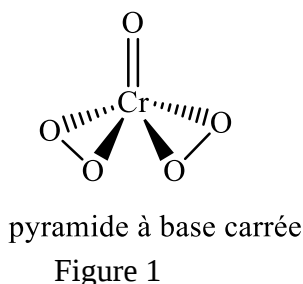
3- Quels éléments de symétrie sont conservés ou perdus durant cette opération? Montrer que trois orbitales doivent alors être prises en compte simultanément.

4- Le nouveau diagramme d'orbitales est donné en annexe .Procéder au remplissage électronique du diagramme et déterminer les orbitales frontières du ligand PH_3 distordu. Le "doublet libre" de PH_3 est il constitué d'une seule orbitale atomique?

Annexe : diagramme de corrélation de PH_3 plan et pyramidal

Exercice 1 :

Le traitement d'une solution d'acide chromique (H_2CrO_4) par une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à pH compris entre 2 et 4 a permis d'identifier un complexe de chrome bleu de formule brute CrO_5 (Figure 1).



Structure de l'adduit CrO_5 -pyridine.

Q1- Quel est le nombre d'oxydation du chrome dans cette molécule (Figure 1) ?

Le complexe CrO_5 n'a pas été isolé à l'état solide mais la réaction de CrO_5 avec la pyridine a permis d'isoler le solide moléculaire correspondant CrO_5 -pyridine. L'analyse de la structure des cristaux par diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure de ce complexe et les distances atomiques (Figure 2).

Q2- Commentez les distances oxygène-oxygène et oxygène-chrome de la molécule CrO_5 -pyridine (Figure 2). L'ordre de grandeur de la différence entre les longueurs de liaisons $\ell(\text{Cr}=\text{O})$ et $\ell(\text{Cr}-\text{O})$ était-elle attendue (on pourra s'appuyer sur un raisonnement impliquant les rayons covalents, voir annexe) ?

Q3- Le spectre d'absorption des solutions de CrO_5 présente un maximum localisé au voisinage de 580 nm. Quelle est la couleur de la solution ?

Les solutions de CrO_5 sont obtenues par réaction, en milieu acide, de chromate de potassium K_2CrO_4 avec le peroxyde d'hydrogène. Les études envisagées dans la suite de l'épreuve sont conduites à des concentrations maximales de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en chromate de façon à ne pas prendre en compte la formation de dimères (espèces contenant deux atomes de chrome comme l'ion bichromate).

Q4- Proposer une formule de Lewis pour l'acide chromique H_2CrO_4 .

Annexe 3. Numéros atomiques.

H ($Z = 1$), O ($Z = 8$), Cr ($Z = 24$).

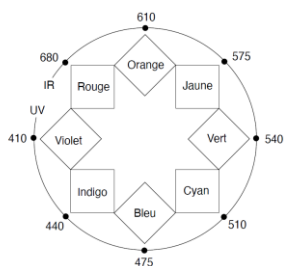
Annexe 4. Longueurs de liaisons.

Longueur de la liaison O-O dans O_2 : $\ell(\text{O}=\text{O}) = 121 \text{ pm}$.

Longueur de la liaison O-O dans H_2O_2 : $\ell(\text{O}-\text{O}) = 147 \text{ pm}$.

Annexe 6. Cercle chromatique.

Correspondance des couleurs avec les longueurs d'onde (en nm).



Exercice 2 :

En solution dans un solvant apolaire tel que le cyclohexane, le diiode présente la même couleur que sous forme gazeuse. En revanche, lorsqu'il est en solution aqueuse, celui-ci présente une teinte brun orangé. Ce changement de couleur est généralement expliqué par la formation d'un complexe entre le diiode et une base de Lewis, cette base de Lewis étant soit une molécule du solvant (ici, l'eau), soit un des ions iodure I^- ajoutés pour augmenter la solubilité du diiode en solution par formation des ions triiodure, I_3^- . Pour expliquer ce changement de couleur, il est utile de décrire les orbitales moléculaires de la molécule étudiée. On ne s'intéressera ici qu'aux orbitales moléculaires formées par combinaisons linéaires des orbitales de valence s et p des atomes d'iode. Ainsi, pour le diiode, on obtient le diagramme orbitalaire représenté en Figure 3.

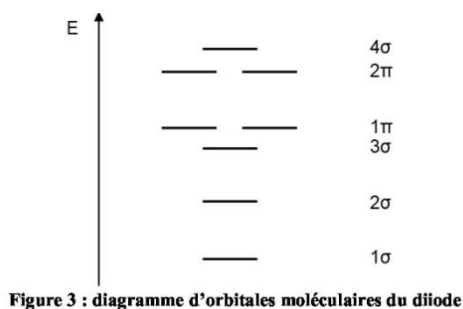


Figure 3 : diagramme d'orbitales moléculaires du diiode

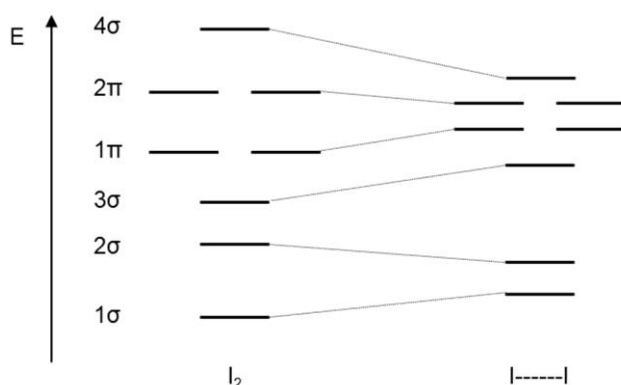
2. Justifier pourquoi le diiode est peu soluble dans l'eau alors que les ions triiodure le sont bien plus.

3. Expliquer la construction des orbitales moléculaires du diiode ordonnées en figure 3 par un diagramme orbitalaire schématisant les combinaisons linéaires des orbitales atomiques des atomes d'iode. Représenter ces orbitales moléculaires.

4. Reproduire puis remplir le diagramme d'orbitales moléculaires du diiode dans son état fondamental. Identifier la transition électronique permettant d'expliquer la couleur observée pour le diiode gazeux ou en solution dans un solvant apolaire en indiquant les orbitales moléculaires mises en jeu.

Intéressons-nous maintenant aux orbitales atomiques des ions triiodure. Elles peuvent être obtenues par combinaisons linéaires des orbitales atomiques d'un ion iodure I^- et de celles de la paire $I \cdots \cdots I$.

Dans un premier temps, il s'agit donc de construire les orbitales moléculaires de la paire $I \cdots \cdots I$, celles-ci ayant été extrapolées à l'aide de la construction d'un diagramme de Walsh à partir du diagramme orbitalaire du diiode. En effet, ce type de diagramme présenté en Figure 4 permet de montrer l'évolution de l'énergie des orbitales moléculaires d'une molécule lorsqu'elle subit une déformation géométrique, ici, une élévation de la distance entre les deux atomes d'iode du diiode.

Figure 4 : diagramme de Walsh représentant les orbitales moléculaires de la paire $I \cdots \cdots I$ extrapolées à partir de celles de la molécule de diiode I_2

On peut ensuite obtenir les orbitales moléculaires du triiodure par combinaisons linéaires des orbitales atomiques d'un ion iodure I^- et de celles de la paire $I \cdots \cdots I$, l'ion iodure étant intercalé entre les deux atomes de la paire $I \cdots \cdots I$ (Figure 5).

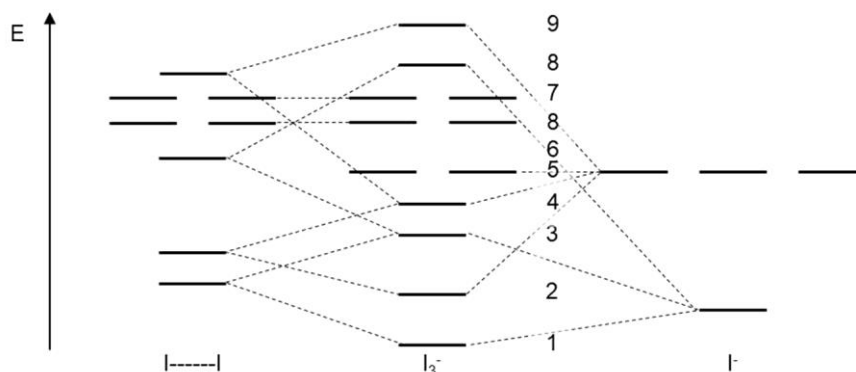


Figure 5 : diagramme d'orbitales moléculaires de l'ion triiodure formées par combinaisons linéaires de celles de la paire I ---- I et d'un ion iodure

5. Représenter la structure de Lewis d'un ion triiodure.

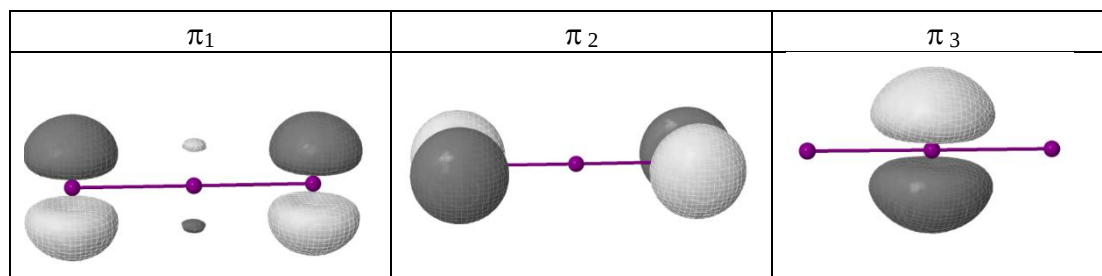
6. Commenter le choix de la fragmentation proposée. Quelle autre fragmentation aurait pu être envisagée ? Préciser les orbitales de fragment associées.

7. Justifier l'évolution de l'énergie des orbitales moléculaires des trois niveaux d'énergie les plus élevés (1π , 2π et 4σ) dans le diagramme de Walsh (Figure 4).

8. Prévoir les interactions possibles entre les orbitales de l'ion iodure I^- et de la paire $I \cdots I$ qui conduiront aux orbitales moléculaires de symétrie σ de l'ion triiodure. Le diagramme de la figure 5 est-il conforme à ces prévisions ?

Attribuer un numéro (figure 5) aux 2 orbitales σ les plus hautes en énergie et les représenter.

9. Déterminer le nombre d'orbitales moléculaires de type π pouvant être construites pour l'ion triiodure. 3 de ces orbitales sont représentées ci-dessous :



Indiquer pour chacune d'elle son caractère liant, non liant ou anti liant et préciser les orbitales de fragment dont elles sont issues après examen des interactions possibles.

Leur attribuer un numéro (figure 5).

10. Reproduire puis remplir les orbitales moléculaires de l'ion triiodure dans son état fondamental. Identifier les transitions électroniques responsables de la couleur observée pour l'ion triiodure en solution aqueuse. Conclure.

Exercice 3 : ETUDE DES MOLECULES AH_6

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.

Q1. Représenter les orbitales de valence du soufre. On adoptera le repère utilisé au document 4.

Q2. À l'aide du document 4, préciser la nature liante, non-liante ou anti-liante des orbitales moléculaires ainsi formées.

Q3. Dénombrer le nombre d'électrons présents dans la molécule SH_6 et donner sa structure électronique.

- Q4.** 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 .
- Q5.** En étudiant les interactions possibles des orbitales atomiques $3d_{z^2}$ et $3d_{x^2-y^2}$ avec les orbitales de fragments φ_5 et φ_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

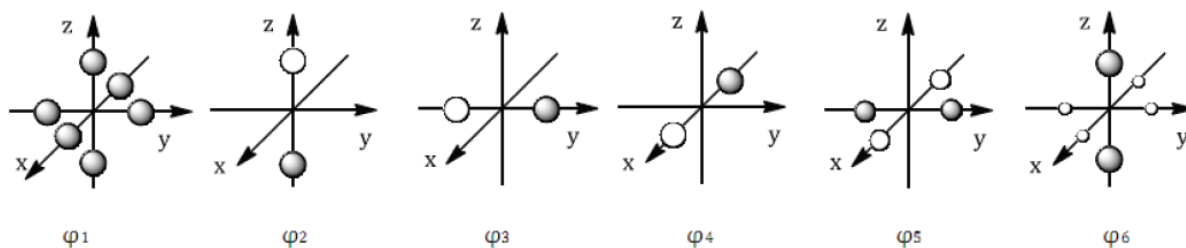
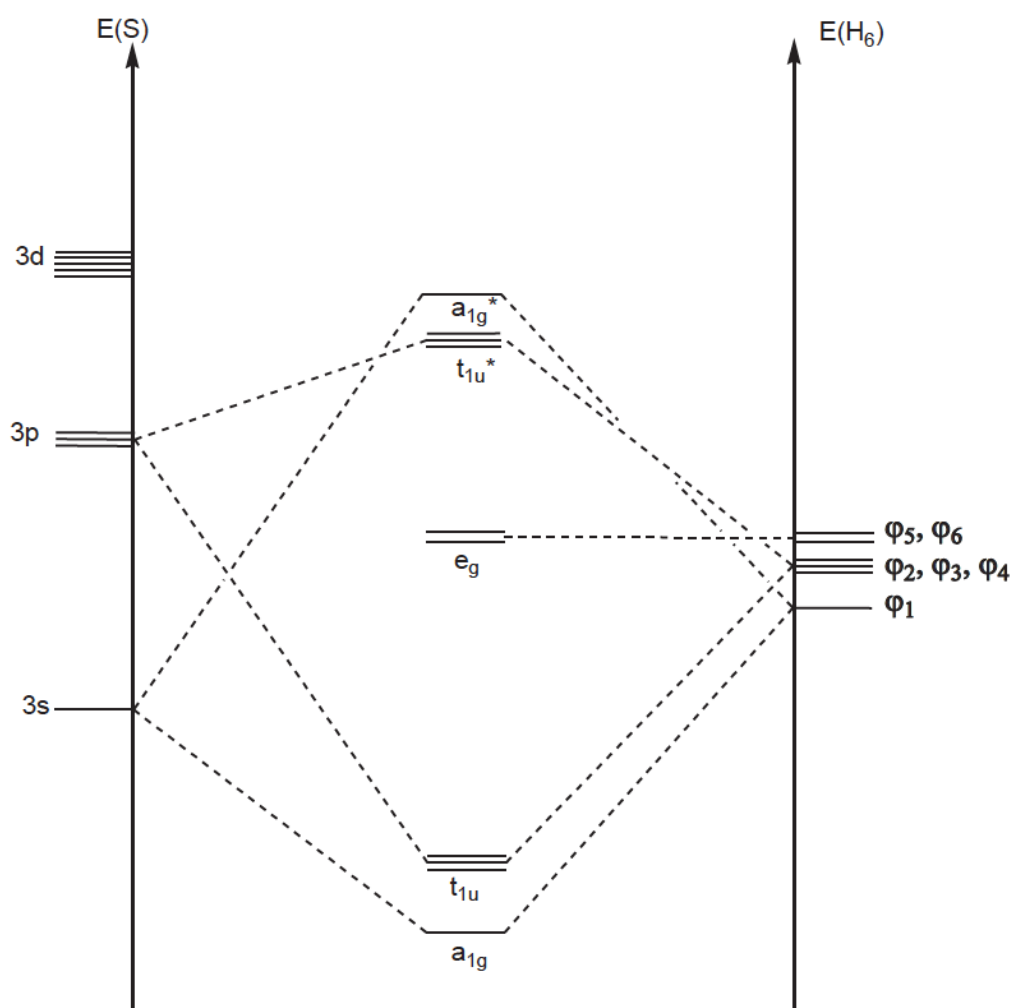


Diagramme énergétique de SH_6



DONNEES NUMERIQUES

Numéros atomiques : $Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{S}) = 16$; $Z(\text{Rh}) = 45$

Électronégativité (échelle de Pauling) : $\chi(\text{C}) = 2,5$; $\chi(\text{S}) = 2,6$; $\chi(\text{O}) = 3,4$