

PC* 2024/ 2025

*Bellevue***TD 4 – 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 (pK_a = 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 pK_a 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 pK_a 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'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 **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 aluminohydrure .

Modèle quantique

Q5. Espèces réactives du dioxygène.

Données

n°atomique : O : 8

Niveaux d'énergie des orbitales atomiques :

 $H(1s) = -13,6 \text{ eV}$; $O(2s) = -32,4 \text{ eV}$; $O(2p) = -15,9 \text{ eV}$ **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.

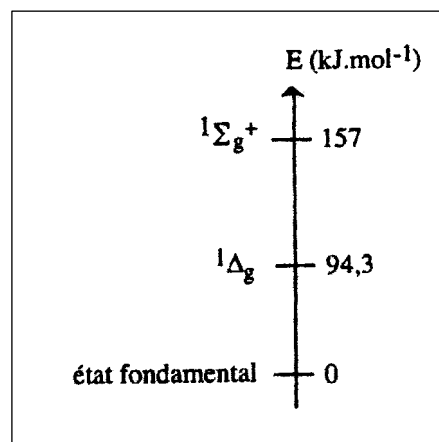
2c-Dans les milieux vivants, une enzyme (la superoxyde dismutase), catalyse la transformation de l'anion superoxyde en peroxyde d'hydrogène. La réaction mise en jeu est une réaction de dismutation et conduit simultanément à la formation de dioxygène. Écrire les deux demi-équations redox ainsi que le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

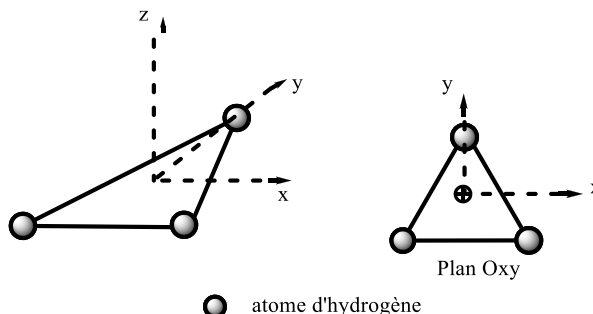


figure 4 : Deux vues de l'édifice H_3 étudié

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

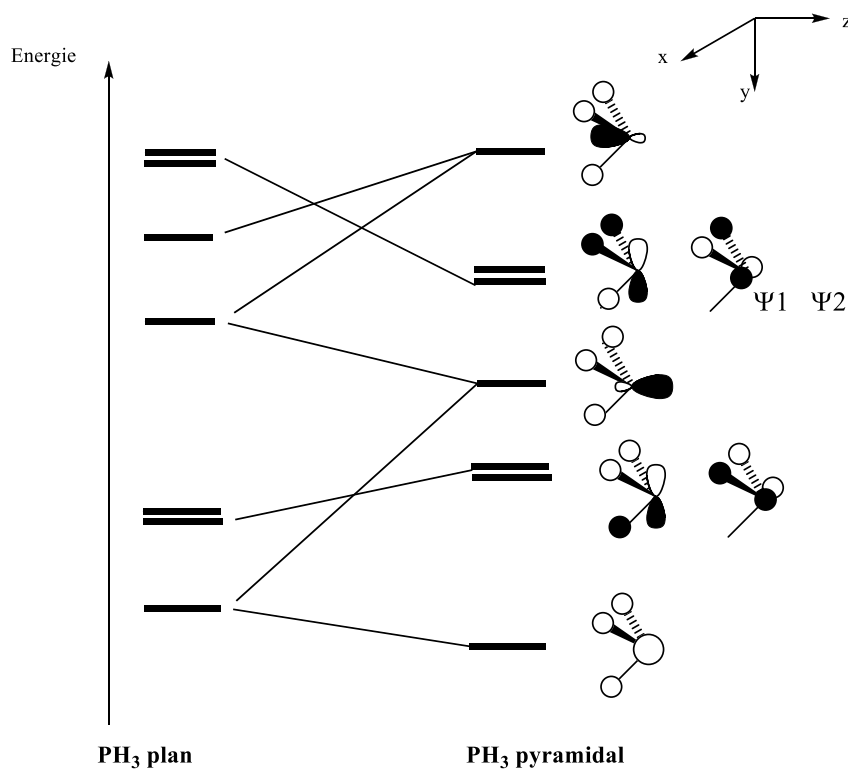
Energies des orbitales : 1s(H) : - 13,6 eV 3s (P) : -18,6 eV 3p (P) : -14 eV

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

II- Exercices

Exercice 1 :

La **figure 7** représente le diagramme des niveaux d'énergie des Orbitales Moléculaires (O.M.) de l'ion cyanure.

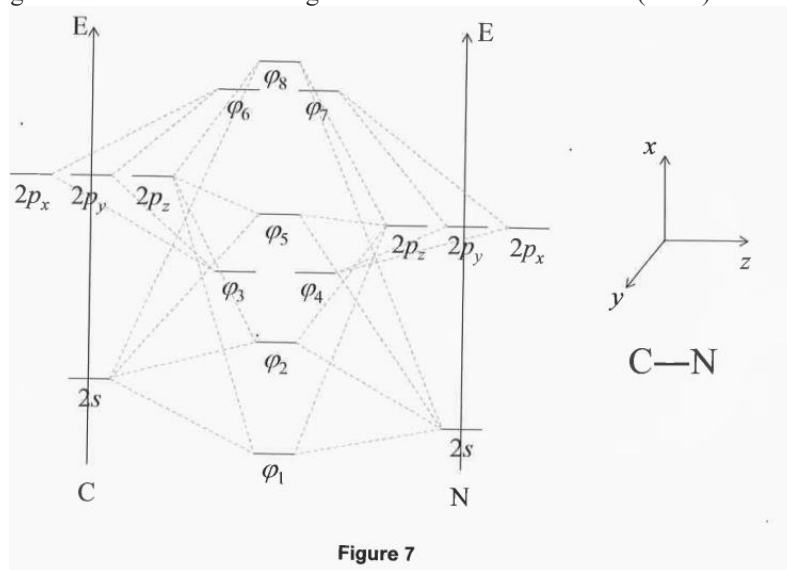


Figure 7

La **figure 8** représente les surfaces d'isodensité des OM de l'ion cyanure :

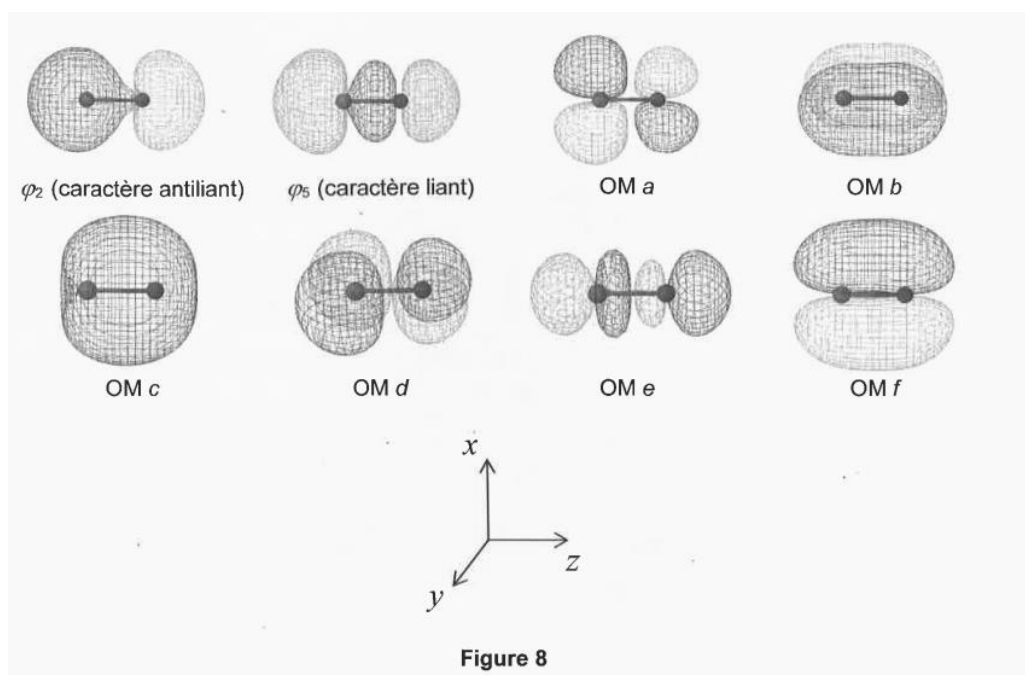


Figure 8

1. Attribuer les surfaces d'isodensité des O.M. de la figure 8 aux niveaux d'énergie des O.M. φ_i de la figure 7. Préciser le type σ ou π de chacune de ces O.M. de a à f ainsi que son caractère liant, non liant ou antiliant.
2. Établir la configuration électronique de l'ion cyanure CN^- et confronter la structure de Lewis et le modèle des O.M. pour décrire l'ion cyanure.

Exercice 2 :

On envisage, dans le but de prévoir la structure de l'intermédiaire réactionnel BH_5 , la construction, à l'aide de la méthode des fragments, du diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (ou OM) de BH_4^- dans la géométrie plan-carrée.

On suppose que l'atome de bore est à l'origine d'un repère orthonormé et que les 4 atomes d'hydrogène sont positionnés sur les axes Ox et Oy, aux quatre sommets d'un carré. Différentes informations sur des orbitales atomiques (OA) et moléculaires (OM) sont fournies dans les données.

1. Écrire la configuration électronique du bore dans son état fondamental. Préciser les nombres quantiques des orbitales atomiques de valence du bore. $Z(\text{B}) = 5$
2. Représenter un schéma de Lewis de l'anion tétrahydruoborate BH_4^- et préciser la géométrie autour de l'atome central de bore. Justifier sa dénomination d'« hydruure ».
3. Représenter, sur un diagramme d'énergie, l'allure conventionnelle des OM du dihydrogène H_2 . Préciser la symétrie σ ou π et le caractère liant ou anti-liant de ces OM.
4. Montrer que le diagramme d'énergie des OM du fragment H_4 (géométrie plan carrée) est constitué de 3 niveaux d'énergie, dont l'un est dégénéré. Attribuer, à chacune des OM du fragment H_4 représentées dans les données, un niveau d'énergie.
5. Indiquer les interactions possibles entre les OA du bore et les OM du fragment H_4 . Représenter, sur un diagramme d'énergie, l'allure conventionnelle des 4 OM de BH_4^- , dans la géométrie plan-carrée, de plus faibles valeurs d'énergie. On s'accorde sur le fait que le niveau d'énergie de l'orbitale frontalière HO (haute occupée) permet de prévoir la géométrie d'un édifice.
Le diagramme d'énergie, présenté **figure 5**, montre l'évolution des énergies des seules OM occupées dans la géométrie plan-carrée précédemment étudiée pour l'un des diagrammes et dans la géométrie déterminée à la question 2 pour l'autre diagramme.

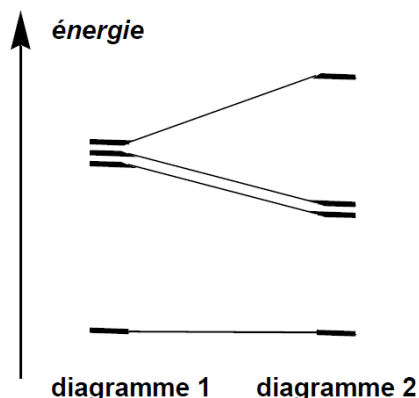


Figure 5

6. Attribuer chacun de ces diagrammes d'énergie à une géométrie possible de BH_4^- . Y-a-t-il accord entre le modèle VSEPR et celui des OM ? Justifier.

7.. En déduire, à partir de cette étude orbitalaire et des différentes données fournies en fin de sujet, une(des) structure(s) possible(s) de l'espèce chimique BH_5 .

Données

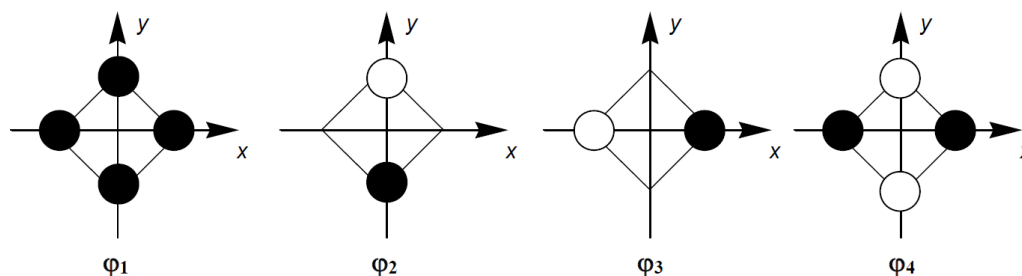
Valeurs d'énergie des orbitales atomiques de valence du bore : $-14,7 \text{ eV}$ et $-5,7 \text{ eV}$

Valeurs d'énergie des orbitales moléculaires du fragment H_4 :

$-16,6 \text{ eV}$, $-13,6 \text{ eV}$ (niveau d'énergie dégénéré) et $-9,6 \text{ eV}$

Données :

Allure conventionnelle des orbitales moléculaires du fragment H_4 :

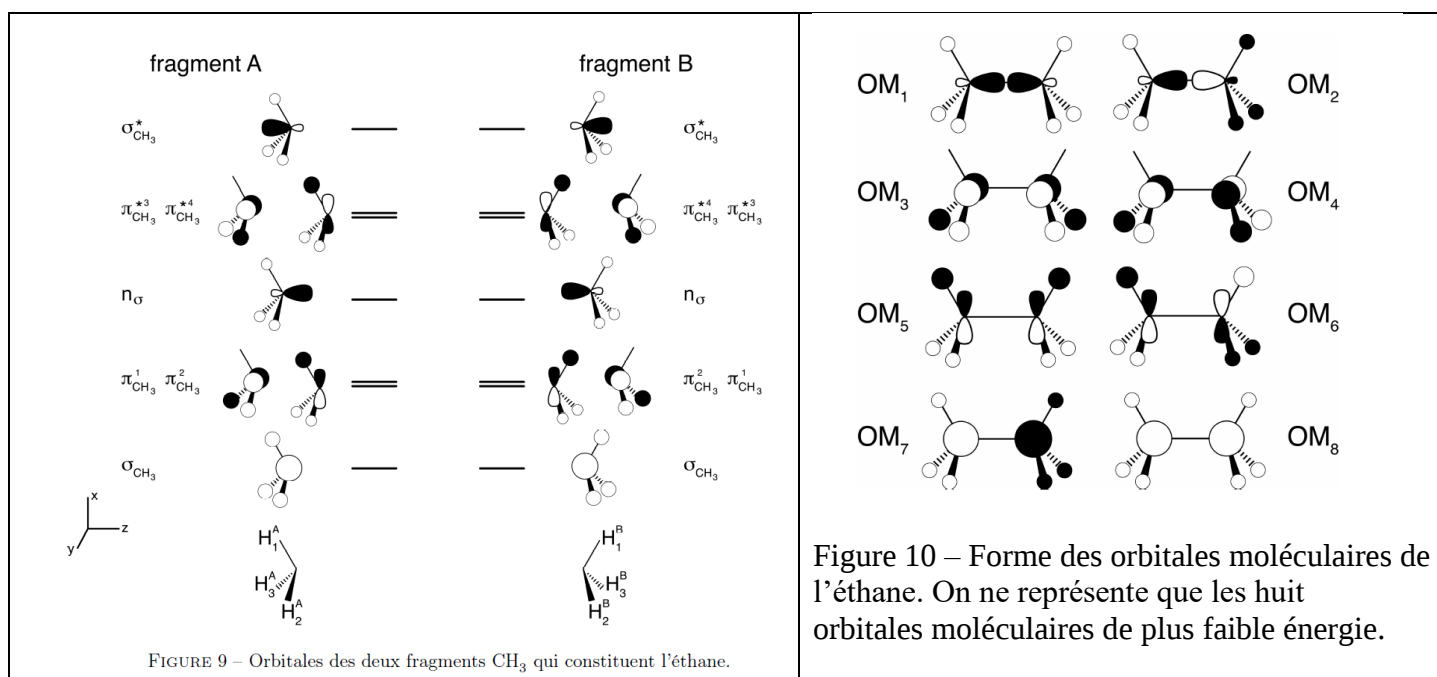


Coefficients des OA pour les 4 OM de BH_4^- , dans sa géométrie « réelle », de plus faibles valeurs d'énergie :

OA \ OM	2s	2p _x	2p _y	2p _z	sH ₁	sH ₂	sH ₃	sH ₄
1a ₁	0,50	0	0	0	0,24	0,24	0,24	0,24
1t _{2z}	0	0	0	0,40	0	0	0,52	-0,52
1t _{2y}	0	0	0,40	0	0,52	-0,52	0	0
1t _{2x}	0	-0,40	0	0	0,37	0,37	-0,37	-0,37

Exercice 3 : Orbitales moléculaires de l'éthane

On donne dans la Figure 9, le diagramme des orbitales des deux fragments CH_3 (A et B) ainsi que leurs niveaux d'énergie. Dans la Figure 10, on donne, dans le désordre, la forme des huit orbitales de plus faible énergie de l'éthane dans la configuration éclipsée. Dans la Figure 22, en annexe à la fin de ce document, on donne les énergies de ces orbitales de l'éthane dans cette même configuration éclipsée.



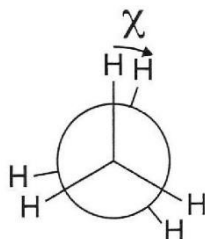
1. Les orbitales moléculaires montrées sur la FIGURE 10 (et dont le diagramme d'énergie est présenté sur la FIGURE 22 en annexe) sont appelées π^x , π^y , π^x , π^y , σ^- , σ^+ , σ_{CC} et σ_{CC}^* . Indiquer, en justifiant vos choix, sur le diagramme de la FIGURE 22, à recopier en grand format sur votre copie :

- De l'interaction de quelles orbitales de fragment (FIGURE 9) chaque orbitale provient en ajoutant des lignes pointillées.
- Le nom de l'orbitale moléculaire : π^x , π^y , π^x , π^y , σ^- , σ^+ , σ_{CC} ou σ_{CC}^*
- La forme de l'orbitale moléculaire, en vous référant au nom donné dans la FIGURE 10 : OM_i.
- Le caractère liant (que l'on notera L) ou anti-liant (que l'on notera AL) entre les deux atomes de carbone de l'orbitale moléculaire.

2. Quelle est la configuration électronique de l'éthane? Quel est l'indice de liaison entre les deux atomes de carbone ?

Conformation et couplage spin-spin

3. Donner le diagramme d'énergie conformationnelle de l'éthane, indiquer les représentations de Newman des conformations correspondant aux *minima* et *maxima* locaux de cette énergie. On utilisera l'angle χ tel que défini dans la FIGURE 11.

FIGURE 11 — Définition de l'angle dièdre χ .

4 .La barrière d'énergie potentielle pour la rotation autour de la liaison C-C est de 12 kJ.mol^{-1} Commenter cette valeur en la comparant à des énergies usuelles (de liaison, agitation thermique...). Proposer une explication en vous appuyant sur le diagramme d'orbitales moléculaires.

5. Nous avons construit le diagramme d'orbitales moléculaires de l'éthane (FIGURES 10 et 22) pour la conformation $\chi = 0^\circ$. Considérons maintenant l'évolution des orbitales moléculaires de l'éthane en fonction de l'angle χ . Le fragment CH_3A sera fixe et on fera tourner le fragment CH_3B . Dessiner les orbitales π liantes et anti-liantes des cas $\chi = 90^\circ$ et $\chi = 180^\circ$. En particulier, on justifiera le choix des orbitales de fragment interagissant pour former les orbitales moléculaires π dans la conformation $\chi = 90^\circ$.

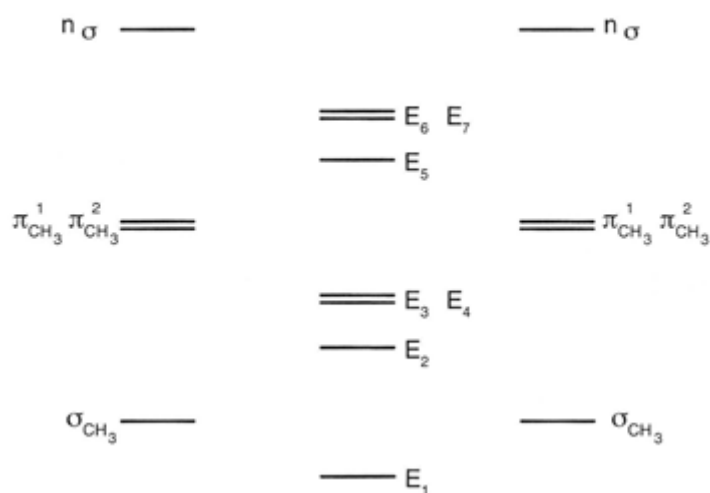


Figure 22 : Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de l'éthane. On ne représente que les huit orbitales moléculaires de plus faible énergie.