

PC* 2025/ 2026

Bellevue

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 :

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

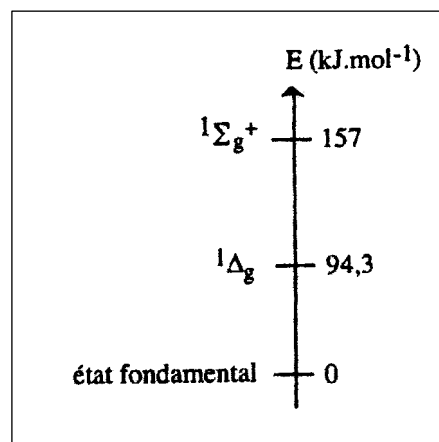
2c-Dans les milieux vivants, une enzyme (la superoxyde dismutase), catalyse la transformation de l'anion superoxyde en peroxyde d'hydrogène. La réaction mise en jeu est une réaction de dismutation et conduit simultanément à la formation de dioxygène. Écrire les deux demi-équations redox ainsi que le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

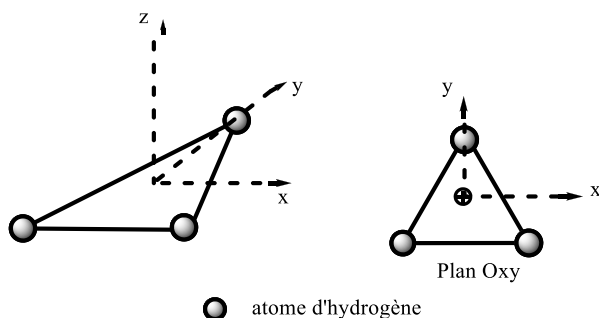


figure 4 : Deux vues de l'édifice H_3 étudié

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 "PH₃ 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

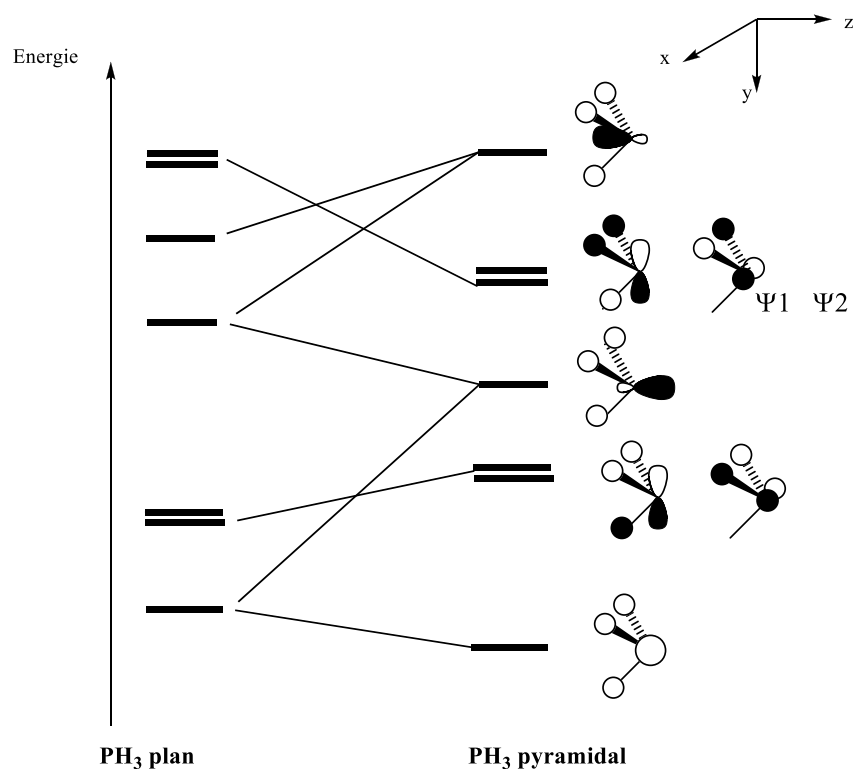
B- Distorsion de PH_3

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 : À l'aide de la charge partielle du bore dans BF_3 donnée ci-dessous, calculer le pourcentage d'ionicté de la liaison bore-fluor dans cette structure. En déduire la nature de la liaison bore-fluor, et commenter la valeur expérimentale de $d_{\text{B-F}}$ donnée en annexe.

- Caractéristiques de BF_3 :

$d_{\text{B-F}} = 130,7 \text{ pm}$; $d_{\text{F...F}} = 226 \text{ pm}$; Charge partielle : $\delta_{\text{B}} = 2,58e$

	Bore	Aluminium	Fluor
Numéro atomique	5	13	9
Masse molaire atomique (g/mol)	10,8	27,0	19,0
Rayons ioniques (pm)	$r_{\text{B}^{3+}} = 27$	$r_{\text{Al}^{3+}} = 51$	$r_{\text{F}^-} = 133$
Rayons atomiques (pm)	$r_{\text{B}} = 85$	$r_{\text{Al}} = 143$	$r_{\text{F}} = 50$

Exercice 2 :

Dans cette partie, on s'intéresse à la structure du dioxyde de carbone en construisant une partie de son diagramme d'orbitales moléculaires par la méthode des fragments avant d'étudier son comportement dans l'eau.

Le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène, construit à partir des orbitales atomiques de valence de deux atomes d'oxygène, est représenté figure 1. La partie centrale fait intervenir deux niveaux d'énergie dégénérés. Les orbitales dégénérées les plus basses en énergie sont notées π_u tandis que les deux plus hautes sont notées π_g .

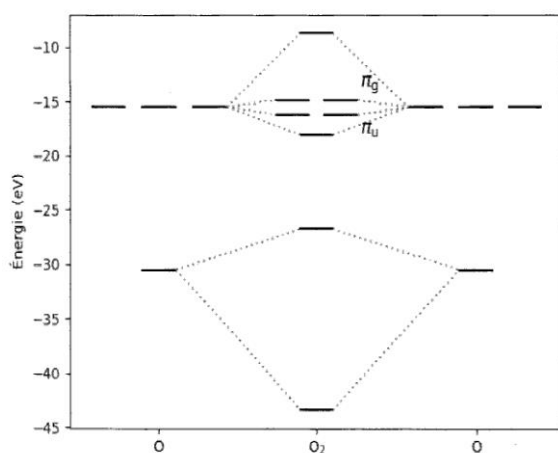


Figure 1 : diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène

Q1. Donner les principes de construction utilisés pour construire un diagramme d'orbitales moléculaires tel que celui de la figure 1.

Q2. Représenter les quatre orbitales moléculaires notées π_u et π_g

Pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxyde de carbone, on utilise une fragmentation consistant à étudier l'interaction entre un fragment O_2 , dont la structure électronique a été établie sur la base de la figure 1, et l'atome de carbone central. L'atome de carbone est placé au centre du repère d'étude et les atomes d'oxygène sont de part et d'autre le long de l'axe (Oz). On ne s'intéresse ici qu'au système π de la molécule. Le diagramme ainsi obtenu est représenté figure 2.

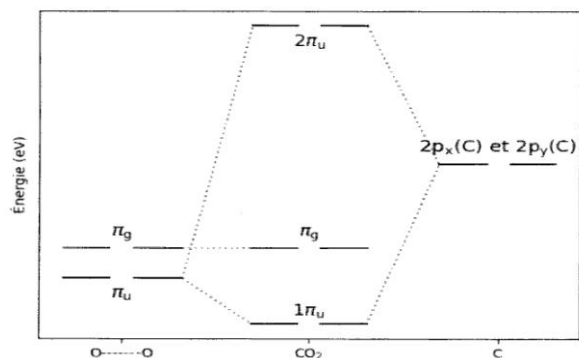


Figure 2 : diagramme d'orbitales moléculaires du système π de CO_2

Les noms des orbitales sont des notations conventionnelles que l'on ne cherchera pas à expliquer.

La représentation de certaines des orbitales de la molécule CO_2 figure dans le tableau 1. Les orbitales sont toutes doublement dégénérées : le tableau ne fait apparaître que l'une de ces orbitales.

Tableau 1 : représentation de certaines orbitales moléculaires du système π de CO_2

$2\pi_u$	
π_g	
$1\pi_u$	

Q3. Représenter les orbitales du système π non-représentées dans le tableau 1 et donner un argument permettant de séparer le système π global en deux sous-systèmes n indépendants.

Q4. Justifier que le remplissage du diagramme de la figure 2 requiert huit électrons et effectuer ce remplissage.

Des calculs de chimie quantique permettent de déterminer les valeurs suivantes pour la longueur des liaisons CO dans la molécule de dioxyde de carbone et ses ions positifs et négatifs :

- dans CO_2 : 112 pm

- dans CO_2^+ : 115 pm

- dans CO_2^- : 120 pm

Q5. Montrer que le modèle des orbitales moléculaires rend compte du résultat obtenu lors du passage de la molécule neutre à l'anion.

Q6. Commenter le cas du passage de la molécule neutre au cation, en particulier par comparaison avec le cas de l'anion.

Exercice 3 :

Q1. Donner la géométrie de la molécule BH_3 .

Pour déterminer les orbitales moléculaires de BH_3 , une approche de construction par fragments est adoptée. On considérera d'une part le fragment « H_3 », plan, et d'autre part l'atome central de bore.

Q2. En considérant les 2 sous-fragments « H_2 » et « H », représenter l'allure des orbitales du fragment « H_3 ». Pour la suite, on considérera que les deux plus hautes orbitales de « H_3 » sont dégénérées.

Q3. Déterminer les orbitales du bore susceptibles d'interagir avec les orbitales du fragment « H_3 ». Justifier par considération de symétrie.

Q4. En déduire les représentations des orbitales moléculaires (OM) $1a_1'$, $1e'$ et $1a_2''$ du diagramme orbitalaire de BH_3 , donné à la figure (2).

Q5. Identifier l'orbitale la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV) de l'édifice, et préciser le caractère liant, non liant ou antiliant de chacune de ces deux OM.

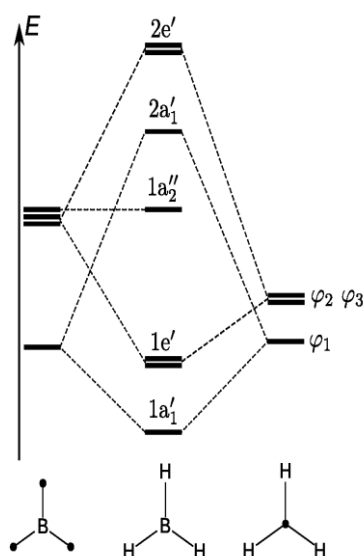


FIGURE 2 – Diagramme orbitalaire de BH_3 , par réunion des fragments H_3 et B .

La formation de l'adduit de Lewis $BH_3 \cdot NH_3$ s'accompagne de la création d'une liaison bore-azote. Lors de l'approche des deux molécules, BH_3 se déforme pour adopter une structure pyramide trigonale. L'évolution des orbitales moléculaires est alors décrite par un diagramme de corrélation de Walsch donné figure (3).

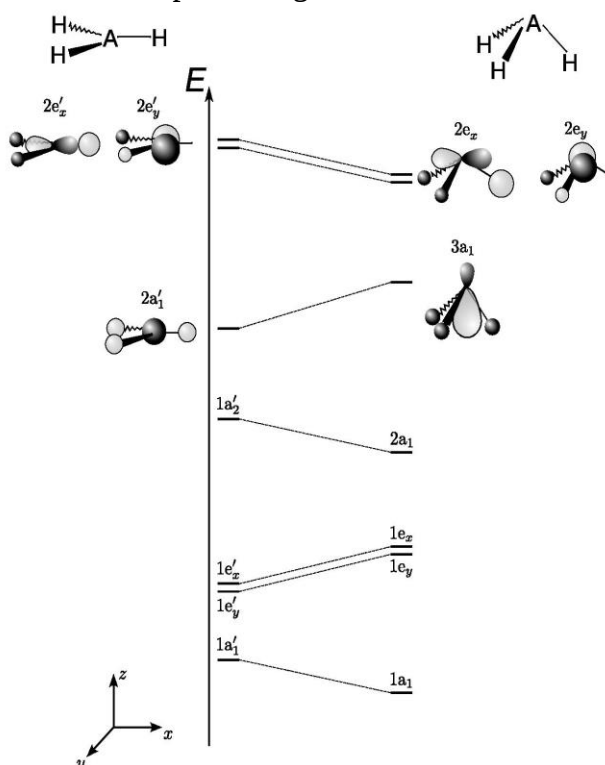


FIGURE 3 – Diagramme de corrélation de Walsch d'une molécule AH_3 , de la géométrie trigonale plane (à gauche) à une géométrie pyramidale à base triangulaire (à droite).

Q6. Proposer l'allure des orbitales $1a_1$, $2a_1$, $1e_x$ et $1e_y$ en s'inspirant des OM représentées sur la figure (3).

Q7. Justifier la stabilisation de l'OM $1a_1$ lors du changement de géométrie de BH_3 .

Exercice 4 : 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.

1. Représenter les orbitales de valence du soufre. On adoptera le repère utilisé au document 4.
2. Proposer une démarche permettant d'obtenir les OM du fragments H_6 représentées dans le document 4 à partir des OM d'un fragment H_2 .
3. À l'aide du document 4, préciser la nature liante, non-liante ou anti-liante des orbitales moléculaires ainsi formées.
4. Dénombrer le nombre d'électrons présents dans la molécule SH_6 et donner sa structure électronique.
5. 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 .
6. En étudiant les interactions possibles des orbitales atomiques $3d_{z^2}$ et $3d_{x^2-y^2}$ (voir représentations conventionnelles dans le cours – chapitre 1) 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

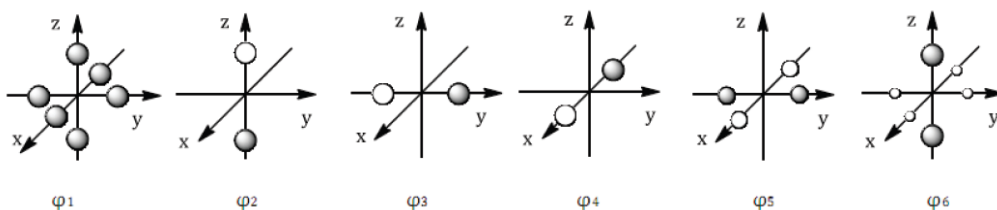


Diagramme énergétique de SH_6

