

DM n° 4 chimie – pour le 23 novembre 2023
Construction de OM – Lewis - VSEPR

- Sauf contre indication, les réponses **non justifiées** ne seront pas prises en compte.
- La **numérotation des questions** doit clairement apparaître sur la copie. Ne pas regrouper de questions.
- Les réponses **non soulignées ou encadrées** ne seront pas prises en compte.
- Les réponses **écrites au crayon** ne seront pas prises en compte.
- Les réponses doivent être rédigées sur des **copies doubles propres format A4**.

Problème 1 : Le complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$

Données :

Energies des orbitales atomiques de H et O

1s (H)	2s (O)	2p (O)
-13,6 eV	-32,3 eV	-15,8 eV

1. Quelles sont les orbitales de H et de O susceptibles de se combiner pour former la liaison entre H et O dans l'ion hydroxo (HO^-) ? Pour l'oxygène, on se limitera aux orbitales de valence 2s et 2p. On notera z l'axe internucléaire de l'ion (HO^-).
2. Tracer le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de l'ion (OH)). Ces orbitales moléculaires devront être positionnées de manière cohérente par rapport aux orbitales atomiques de H et de O.
3. Pour chaque orbitale moléculaire, donner les orbitales atomiques qui la composent et discuter les poids relatifs des orbitales atomiques constitutives.
4. Indiquer sur ce diagramme, en le justifiant, le nombre d'électrons occupant chacune des orbitales moléculaires de l'ion (OH)).
5. Donner, en les justifiant, les configurations électroniques de l'atome de zinc $Zn(Z = 30)$ et de l'ion Zn^{2+} .
6. A l'aide de la théorie VSEPR, déterminer la géométrie du complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

Problème 2 : Diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde d'azote

1. Donner la configuration électronique des atomes O et N dans leur état fondamental. Distinguer les électrons de cœur et les électrons de valence dans les deux cas.
2. Proposer une formule de Lewis pour le monoxyde d'azote.

On cherche à justifier simplement le positionnement énergétique relatif des couches de valence de l'oxygène et de l'azote.

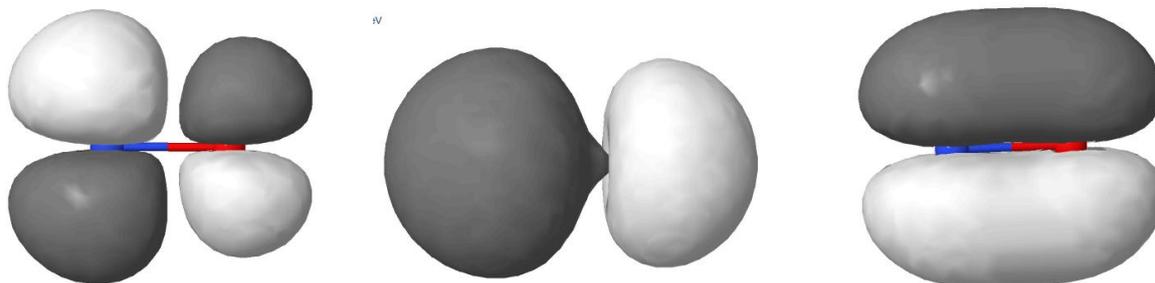
3. De la différence d'électronégativité entre l'oxygène et l'azote, déduire lequel de ces deux atomes possède les orbitales atomiques de valence les plus basses en énergie.

On souhaite établir le diagramme d'OM du monoxyde d'azote NO en utilisant la méthode CLOA (combinaison linéaire d'orbitales atomiques). Les seules OA retenues dans les combinaisons linéaires sont des OA correspondant aux électrons de valence (et celles de même nombre quantique n) conduisant à un recouvrement non nul. Dans un premier temps on néglige tout recouvrement entre orbitales s et orbitales p.

4. Construire avec ces hypothèses le diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde d'azote, en procédant par analogie avec la molécule O_2 .

En réalité on ne peut pas négliger le recouvrement entre orbitales atomiques s et p. Le diagramme d'orbitales moléculaires est alors constitué de 8 orbitales ϕ_i ($i=1$ à 8) d'énergie croissante avec i , les orbitales ϕ_3 et ϕ_4 étant dégénérées, ainsi que ϕ_6 et ϕ_7 .

5. Préciser pour chaque orbitale ϕ_i les orbitales atomiques ayant servi à sa construction et sa symétrie σ ou π . Donner la configuration électronique fondamentale de NO. Représenter l'allure des orbitales frontalières prévues, attribuer les OM figurant ci-dessous (N à gauche).

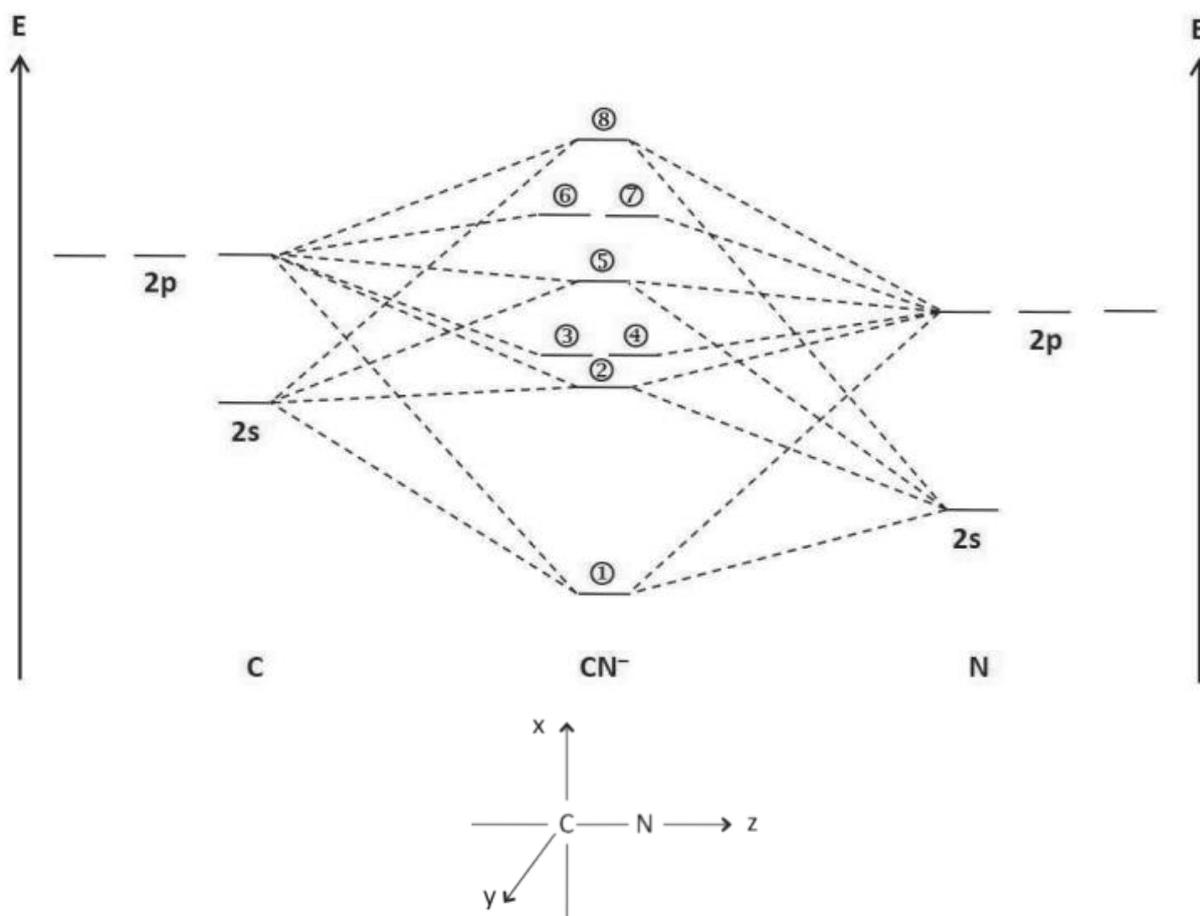


6. Calculer l'ordre de liaison de NO. Comment évolue la longueur de liaison N-O quand on passe de l'ion NO^+ à la molécule NO puis à l'ion NO^- ? Justifier, comparer avec les formules de Lewis des espèces.

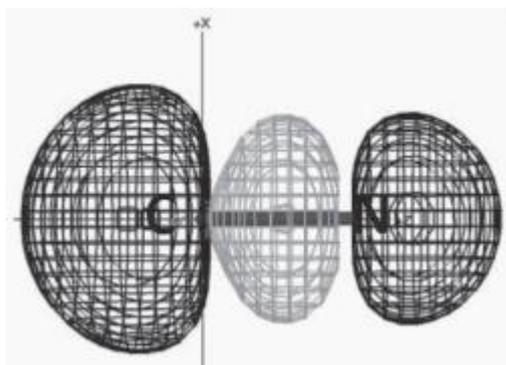
Problème 3 : Etude du ligand cyanure

1. Proposer un schéma de Lewis pour l'ion cyanure.

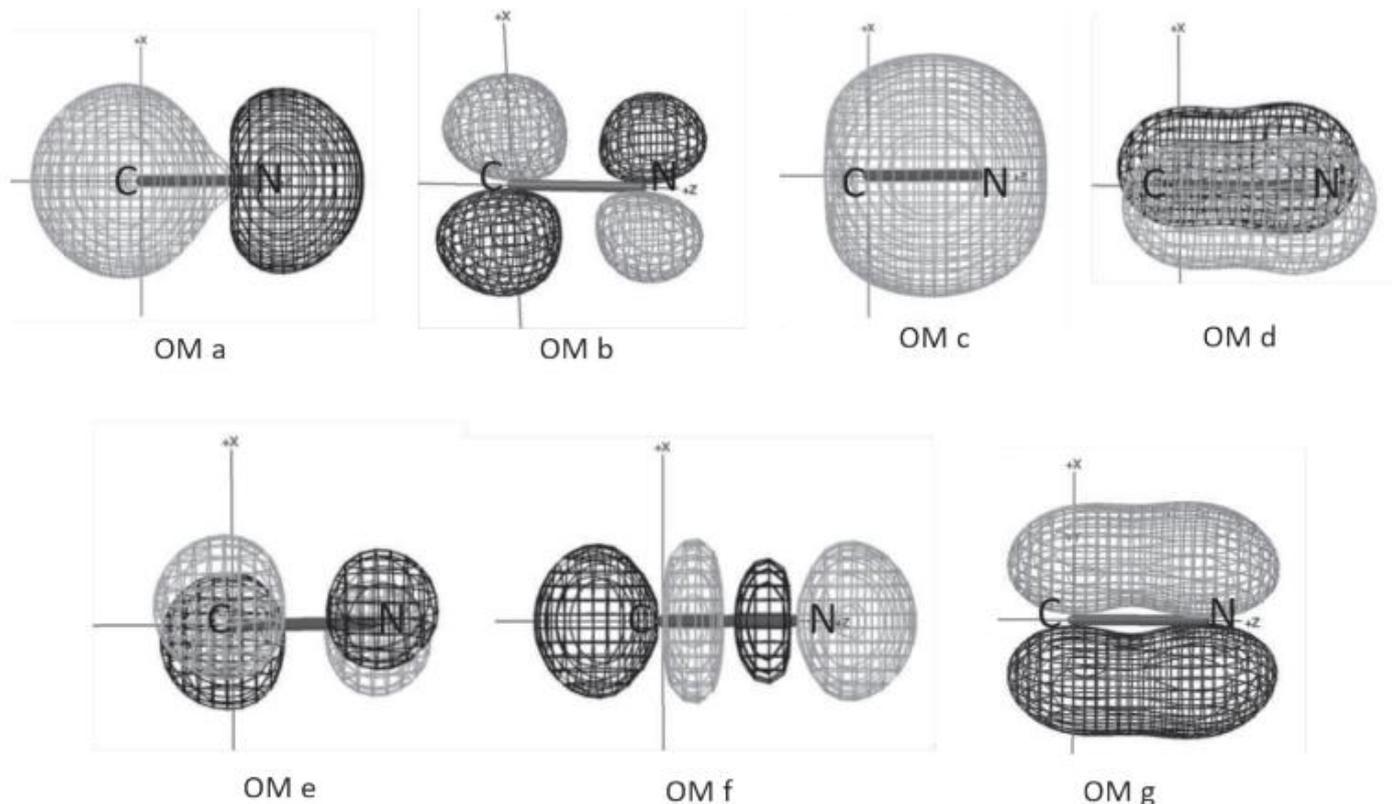
Le diagramme d'orbitales moléculaires de l'ion cyanure est donnée ci-dessous. Les OM sont numérotées de (1) à (8). Le système d'axes utilisé est représenté ci-dessous, Oz est l'axe internucléaire.



La surface d'isodensité de l'OM (5) est représentée ci-dessous :



On donne ci-dessous les surfaces d'isodensité des OM (1) à (4) et (6) à (8) de l'ion cyanure.



- Attribuer les surfaces d'isodensité aux OM (1) à (4) et (6) à (8) correspondantes.
- Identifier les orbitales frontalières de l'ion cyanure.
- On constate expérimentalement que dans le complexe $[Fe(CN)_6]^{4-}$, le fer est lié à l'atome de carbone du ligand cyanure. Comment interpréter cette observation dans le cadre du modèle des orbitales moléculaires ? Dans le cadre du modèle de Lewis ?

Problème 4 : Structure de BH_5

Le bore, élément de la 2e période et de la 13e colonne de la classification périodique, est, sous forme de corps simple, un métalloïde noir, brillant et dur. Il se combine avec de nombreux éléments pour former, par exemple, des borures avec des métaux moins électronégatifs que lui, des borates ou des perborates avec l'oxygène et du borane ou des borohydrures avec l'hydrogène. Le tétrahydroborate de sodium $NaBH_4$, aussi appelé borohydrure de sodium, est un solide blanc, utilisé notamment dans l'industrie pharmaceutique en tant qu'agent réducteur source d'ions hydrure H^- mais également dans les systèmes expérimentaux de pile à combustible comme source de dihydrogène, carburant de moteurs à combustion.

- Écrire la configuration électronique du bore dans son état fondamental. Préciser les nombres quantiques des orbitales atomiques de valence du bore.
- Représenter un schéma de Lewis de l'anion tétrahydroborate BH_4^- et préciser la géométrie autour de l'atome central de bore. Justifier sa dénomination d'« hydrure ».

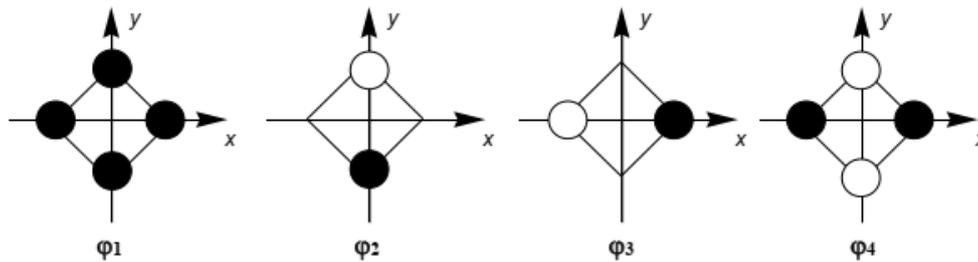
On envisage, dans le but de prévoir la structure de l'intermédiaire réactionnel BH_5 , la construction, à l'aide de la méthode des fragments, du diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (ou OM) de BH_4^- dans la géométrie plan-carrée. On suppose que l'atome de bore est à l'origine d'un repère orthonormé et que les 4 atomes d'hydrogène sont positionnés sur les axes O_x et O_y , aux quatre sommets d'un carré. Différentes informations sur des orbitales atomiques (OA) et moléculaires (OM) sont fournies dans le document ci-dessous.

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

Valeurs d'énergie des orbitales moléculaires du fragment H_4 :

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

Allure conventionnelle des orbitales moléculaires du fragment H_4 :

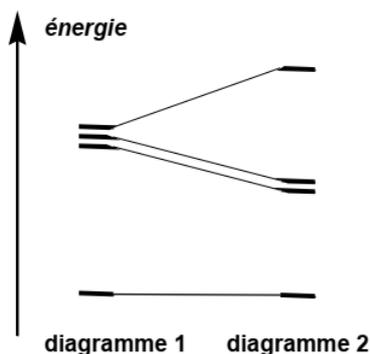


Coefficients des OA pour les 4 OM de BH_4^- , dans sa géométrie « réelle », de plus faibles valeurs d'énergie :

OM \ OA	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 _z	0	0	0	0,40	0	0	0,52	-0,52
1t _y	0	0	0,40	0	0,52	-0,52	0	0
1t _x	0	-0,40	0	0	0,37	0,37	-0,37	-0,37

- 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.
- Montrer que le diagramme d'énergie des OM du fragment H_4 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.
- 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 ci-dessous 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 en 2. pour l'autre diagramme.



- 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.
- 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 .