

**UE LC101 : Introduction à la chimie (Durée : 2 heures)**

*L'étudiant notera son numéro d'anonymat sur chaque feuille de réponse, et portera sur la dernière page la mention "Fin d'épreuve" ainsi que le nombre total de pages. Seules les calculatrices de type "Collège" (non programmables et non graphiques) sont autorisées. L'étudiant vérifiera que le sujet comprend trois pages plus une page regroupant les données. Les parties A, B, C, D et E sont indépendantes.*

**L'azote et quelques uns de ses dérivés**

**A - Azote et classification périodique (12 points)**

On connaît aujourd'hui pas moins de quinze isotopes de nombres de masse compris entre 10 et 24 pour l'azote  ${}_{7}\text{N}$ . Parmi ceux-ci, deux seulement sont stables :  ${}^{14}\text{N}$  (abondance = 99.635 %) et  ${}^{15}\text{N}$  (abondance = 0.365 %).

1. Donner la composition du noyau pour chacun de ces deux isotopes.
2. Ecrire la configuration électronique à l'état fondamental de l'isotope le plus abondant.
3. Quels sont les valeurs des quatre nombres quantiques pour chaque électron de la configuration électronique précédente ? On présentera ces résultats sous la forme d'un tableau.
4. A quelle période (ligne) de la classification périodique appartient l'azote ?
5. Quels sont les numéros atomiques des trois éléments appartenant au même groupe (colonne) que l'azote et qui le suivent dans la classification périodique ? Justifier votre réponse.

**B - Quelques ions azotés (12 points)**

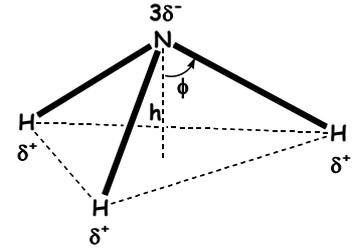
Le nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  est un composé important de l'industrie chimique. Il constitue l'engrais le plus utilisé en France en raison de sa forte teneur en azote (35% en masse). Il est également à la base de la fabrication du protoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$ , gaz utilisé en médecine comme anesthésiant.

1. Donner un schéma de Lewis pour chacun des ions constitutifs  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$  dans lesquels l'azote est toujours l'atome central. On précisera les charges formelles éventuellement portées par chaque atome.
2. Donner les structures de résonance pour l'anion  $\text{NO}_3^-$  traduisant l'identité des liaisons N - O observée expérimentalement. Indiquer clairement les principes qui ont permis d'écrire ces structures.
3. A partir des règles de la méthode de la répulsion des paires électroniques de la couche de valence (VSEPR), donner le type de chaque ion en nomenclature  $\text{AX}_p\text{E}_q$ . En déduire la géométrie des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$ .

**T.S.V.P.**

### C - La molécule d'ammoniac (14 points)

1. La molécule d'ammoniac  $\text{NH}_3$  de structure pyramidale à base triangulaire est représentée sur la figure ci-contre. La longueur des liaisons N - H est 101 pm, et les angles de liaison H - N - H valent  $107^\circ$ . L'angle  $\phi$  entre la hauteur de la pyramide et une liaison N - H vaut  $68^\circ$ .

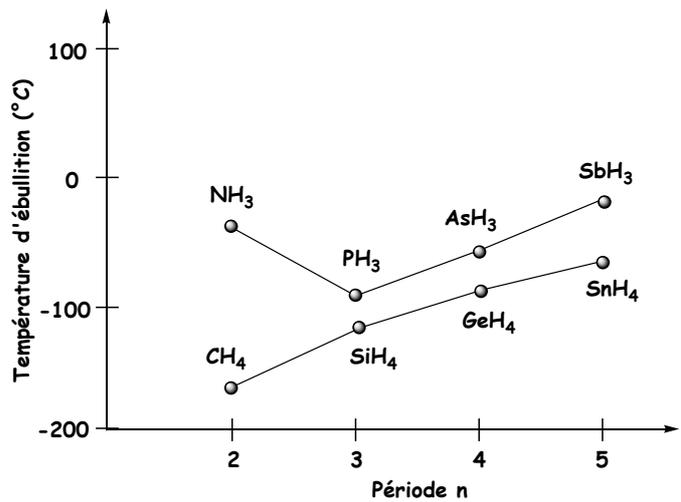


1.1. Ecrire la structure de Lewis de cette molécule.

1.2. Sachant que le moment dipolaire permanent de cette molécule vaut 1,47 D, calculer la charge portée par chacun des atomes de cette molécule. On prendra la charge de l'électron comme unité.

1.3. Les molécules  $\text{NH}_3$  et  $\text{NF}_3$  ont des géométries similaires. Mais bien que les différences d'électronégativité  $\Delta\chi_1 = \chi(\text{N}) - \chi(\text{H}) = 0,9$  et  $\Delta\chi_2 = \chi(\text{F}) - \chi(\text{N}) = 1,0$  soient similaires, le moment dipolaire permanent de  $\text{NH}_3$  est environ sept fois plus grand que celui de  $\text{NF}_3$ . Proposer une explication à ce résultat expérimental. On utilisera le fait que la paire libre contribue dans chaque cas au moment dipolaire total (de N vers la paire).

2. Les courbes de variation des points d'ébullition des composés hydrogénés des groupes 14 ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$  et  $\text{SnH}_4$ ) et 15 ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ) ci-contre montrent une anomalie de comportement pour  $\text{NH}_3$ .

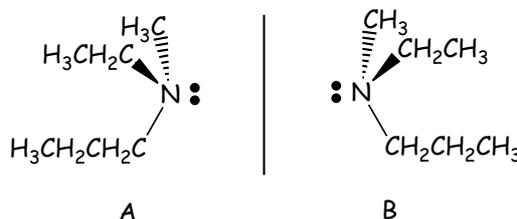


2.1 Expliquer de façon concise mais claire cette différence de comportement.

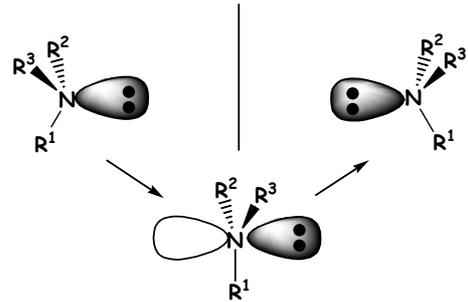
2.2 Quelles sont les liaisons par pont hydrogène susceptibles de se former lors de la mise en solution de  $\text{NH}_3$  dans l'eau ?

### D - Azote et chiralité (8 points)

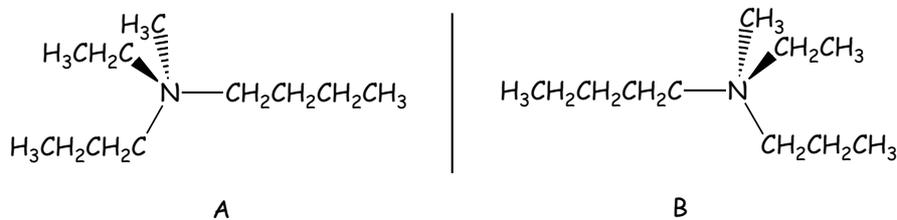
1. Parmi les amines  $\text{NR}_3$ , celles qui possèdent trois groupements R différents  $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  sont chirales puisque l'azote possède en plus une paire libre considérée comme un quatrième substituant de nature encore différente (azote asymétrique similaire à un carbone chiral). Selon la convention de Cahn-Ingold-Prelog (règles C.I.P.), les paires libres ont la plus basse priorité. Soit la méthyl-éthyl-propyl amine  $[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)]$  dont les deux isomères A et B sont représentés sur la figure ci-dessous. Identifier l'isomère R et l'isomère S. Justifier en précisant l'ordre de priorité des substituants.



2. Un phénomène rapide d'inversion de la structure pyramidale de l'azote selon le schéma ci-contre, fait que les amines précédentes ne peuvent pas, en général, être isolées dans l'une ou l'autre configuration. La faiblesse de la barrière d'énergie d'interconversion (de l'ordre de 5 Kcal) est telle que ces amines sont des paires de stéréoisomères en équilibre et on ne peut pas séparer les deux énantiomères.



En revanche, dans les cations ammonium quaternaires avec quatre substituants différents  $[NR^1R^2R^3R^4]^+$ , l'absence de paire libre fait que l'inversion rapide de l'azote n'existe plus et on peut alors isoler des sels d'ammonium quaternaire sous l'une ou l'autre forme énantiomériquement pure. Soit le sel  $[N(CH_3)(CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH_2CH_3)]^+I^-$  (iodure de méthyl-éthyl-propyl-butyl ammonium) dont les deux cations isomères A et B sont représentés sur la figure ci-dessous. Identifier l'isomère R et l'isomère S. Justifier en précisant l'ordre de priorité des substituants.



### E - Structures cristallines de $NH_4Cl$ (14 points)

1. A température ambiante, le chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$  présente une structure de type CsCl. Le paramètre de la maille cubique est  $a = 387$  pm. On assimilera les cations  $NH_4^+$  à des sphères.

1.1. Représenter cette structure en perspective. La structure est-elle cubique primitive, centrée ou à faces centrées ? Justifier

1.2. Quelles sont les coordinences des ions  $NH_4^+$  et  $Cl^-$  ?

1.3. Sachant que le rayon de l'anion  $Cl^-$  est 181 pm, calculer le rayon de la sphère représentant le cation  $NH_4^+$ .

2. A 523 K, le chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$  cristallise toujours dans le système cubique mais possède cette fois une structure de type NaCl. Le paramètre de maille est  $a = 653$  pm.

2.1. Représenter cette structure en perspective. On assimilera toujours les cations  $NH_4^+$  à des sphères.

2.2. Déterminer le nombre de groupements formulaires dans la maille.

2.3. Calculer la masse volumique à 523 K du chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$ .

T.S.V.P.

**Données :**

- Masses atomiques molaires (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) :  ${}_1\text{H} = 1$  ;  ${}_6\text{C} = 12$  ;  ${}_7\text{N} = 14$  ;  ${}_8\text{O} = 16$  ;  ${}_{17}\text{Cl} = 35,5$
- Nombre d'Avogadro  $N_A = 6,02 \times 10^{23}$
- Charge de l'électron  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Conversions :  $1 \text{ D} = 0,333 \times 10^{-29} \text{ C.m}$  ;  $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
- Tableau périodique des éléments :

1    2    3    4    5    6    7    8    9    10    11    12    13    14    15    16    17    18

H 1																	He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Ac 89															

Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Td 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lw 103