

UE LC101 : Introduction à la chimie - CORRIGE

Durée de l'épreuve : 2 heures

L'azote et quelques uns de ses dérivés

A.1 Composition des noyaux des isotopes stables de l'azote :

	Z protons	N = A-Z neutrons
Isotope ^{14}N	7	7
Isotope ^{15}N	7	8

 A.2 Configuration électronique de l'isotope ^{14}N (le plus abondant) : $1s^2 2s^2 2p^3$

 A.3 Nombres quantiques des différents électrons de l'isotope ^{14}N :

N° électron	1	2	3	4	5	6	7
n (n > 0)	1	1	2	2	2	2	2
l (0 ≤ l ≤ (n-1))	0	0	0	0	1	1	1
m _l (-l ≤ m _l ≤ +l)	0	0	0	0	-1	0	+1
s (s = ±½)	½	-½	+½	-½	+½	+½	+½



A.4 Période de l'azote :

n le plus élevé (couche de valence) de la configuration électronique (ici n=2) donne la période : N appartient à la deuxième période.

A.5 Numéros atomiques des 3 éléments appartenant au même groupe que l'azote :

 Ils ont tous la même configuration électronique de la couche externe (de valence) : $ns^2 np^3$ avec n = 3, 4 et 5.

 ${}^7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$
 ${}^Z\text{X} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ soit **Z = 15** (3ème période X = P)

 ${}^Z\text{X}' : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$ soit **Z = 33** (4ème période X' = As)

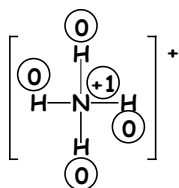
 ${}^Z\text{X}'' : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$ soit **Z = 51** (5ème période X'' = Sb)

 =====
 B.1 Structures de Lewis des ions NH_4^+ et NO_3^- :

 - NH_4^+ :

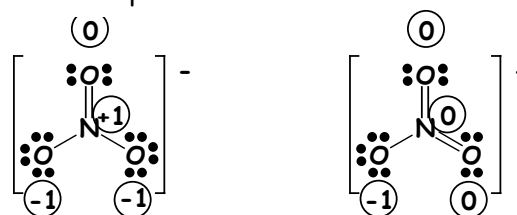
(N : 5e) + (4H : 4x1e) + (Charge : -1e)

= 8e à répartir


 - NO_3^- :

(N : 5e) + (3O : 3x6e) + (Charge : 1e)

= 24e à répartir



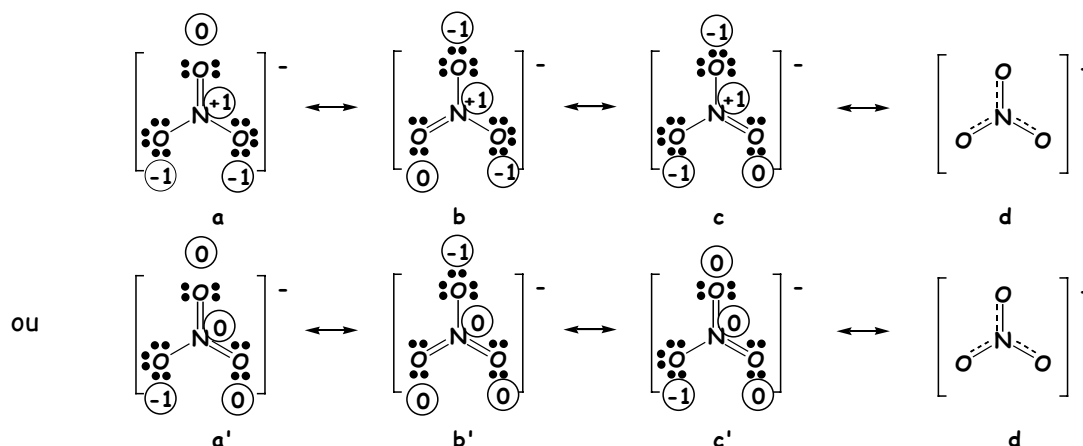
a

ou

a'

- Sur le schéma a, la règle de l'octet est respectée pour tous les atomes.
- Sur le schéma a', les charges formelles sur les atomes sont les plus basses possibles (bien que ce principe soit rarement appliqué dans le cas des atomes de la deuxième période).

B.2 Les structures résonantes de Lewis a, b et c (ou a', b' et c') sont la conséquence de la discernabilité des atomes d'oxygène. Elles impliquent l'existence de liaisons différentes suivant l'atome d'oxygène considéré. Expérimentalement, les longueurs de toutes les liaisons N - O d'une part et tous les angles de liaison O - N - O d'autre part sont équivalents (indiscernabilité des atomes d'oxygène). La molécule réelle peut-être représentée par la structure de résonance (d).

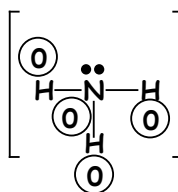


B.3 Géométries des ions NH_4^+ et NO_3^- :

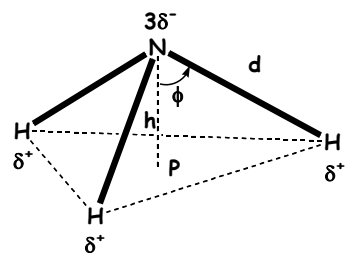
- NH_4^+ : la structure de Lewis conduit à une formulation AX_4 à laquelle correspond une forme géométrique tétraédrique :
- NO_3^- : la structure de Lewis conduit à une formulation AX_3 à laquelle correspond une forme géométrique triangulaire.

C.1.1 Structure de Lewis de NH_3 :

- NH_3 :
- (N : 5e) + (3H : 3x1e)
- = 8e à répartir



C.1.2 Charge partielle portée par les différents atomes de NH_3 :



- Le centre de gravité des charges positives portées par les H est P : chaque H porte une charge partielle identique δ .
 - Le centre de gravité des charges négatives est l'atome N lui-même : il porte la charge négative -3δ
- Le moment dipolaire de NH_3 est $\mu = 3\delta \cdot h$ où h est la distance séparant les centres de gravité des charges négatives et positives.

Si d est la distance N - H, la hauteur de la pyramide est : $h = d \cdot \cos \phi$ d'où : $\mu = 3\delta \cdot h = 3\delta \cdot d \cdot \cos \phi$
soit $\delta = \mu / 3\delta \cdot d \cdot \cos \phi = 1,47 \times 0,333 \times 10^{-29} / 3 \times 101 \times 10^{-12} \times \cos 68 = 4,32 \times 10^{-20} \text{ C}$

En prenant e comme charge unitaire: $\delta = 4,32 \times 10^{-20} / 1,602 \times 10^{-19} = 0,27 e$

Chaque atome H porte une charge partielle $\delta = + 0,27 e$ et l'atome d'azote porte une charge partielle $3\delta = - 0,81 e$

C.1.3 Comparaison des moments dipolaires de NH_3 et NF_3 :

Dans NH_3 , N plus électronégatif que H, moment dipolaire de la liaison N-H dirigé vers N ; dans NF_3 , F plus électronégatif que N, moment dipolaire de la liaison N-F dirigé vers F. Dans chaque cas, la paire libre contribue au moment dipolaire total (de N vers la paire). Dans NH_3 la polarité résultant de la présence de la paire libre renforce la polarité des liaisons N-H et dans NF_3 la polarité résultant de la présence de la paire libre annihile en partie la polarité des liaisons N-F. Donc NF_3 a un moment dipolaire plus petit que celui de NH_3 .

C.2.1 Anomalie du point d'ébullition et de NH_3 :

Dans NH_3 liquide, liaisons hydrogène de type N - H $\cdots$ N : interactions intermoléculaires plus fortes que celles existant entre molécules pour les autres composés.

C.2.2 Liaisons par pont hydrogène :

N - H $\cdots$ N , N - H $\cdots$ O , O - H $\cdots$ N et O - H $\cdots$ O

=====

D.1 Identification des isomères :

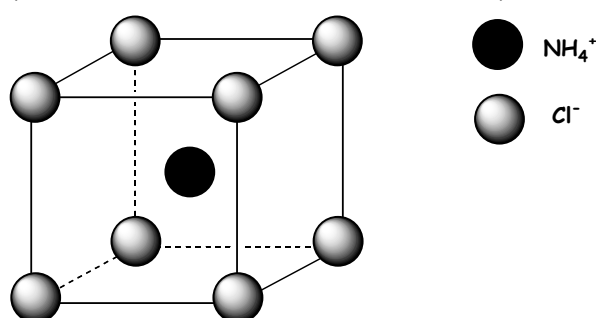
A = isomère S et B = isomère R avec par ordre de priorité décroissante des substituants : propyl > éthyl > méthyl > paire libre

D.2 Identification des isomères :

A = isomère R et B = isomère S avec par ordre de priorité décroissante des substituants : butyl > propyl > éthyl > méthyl

=====

E.1.1 Représentation en perspective de la structure de NH_4Cl à température ambiante :



NH_4Cl de structure CsCl

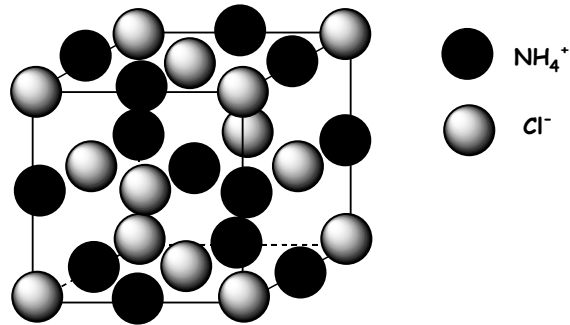
La structure est cubique primitive : le motif est constitué par la paire d'ions NH_4^+ et Cl^- (chaque type d'ion constitue un sous-réseau cubique primitif).

La structure ne peut-être cubique centrée car les Cl^- aux sommets et NH_4^+ au centre de la maille, sont de nature différente.

E.1.2 Coordination des ions NH_4^+ et Cl^- : coordination 8:8 cubique

E.1.3 Rayon de NH_4^+ : dans CsCl , ions en contact suivant la diagonale du cube: $R(\text{NH}_4^+) + R(\text{Cl}^-) = a\sqrt{3}/2$ soit $R(\text{NH}_4^+) = a\sqrt{3}/2 - R(\text{Cl}^-)$ soit $R(\text{NH}_4^+) = 154 \text{ pm}$

E.2.1 Représentation en perspective de la structure de NH_4Cl à 523 K :



NH_4Cl de structure NaCl

E.2.2 Nombre de groupements formulaires NH_4Cl par maille :

Ions Cl^- en disposition CFC et ions NH_4^+ occupant tous les sites octaédriques :

Cl^- : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$; NH_4^+ : $12 \times 1/4 + 1 \times 1 = 4$ soit $Z = 4$ groupements NH_4Cl par maille

E.2.3 Masse volumique de NH_4Cl à 523 K :

$$\rho = Z \cdot M_{\text{NH}_4\text{Cl}} / N_A \cdot V = 4 \times (14 + 4 \times 1 + 35,5) \times 10^{-3} / 6,02 \times 10^{23} \times (653 \times 10^{-12})^3 = 1277 \text{ kg.m}^{-3}$$