

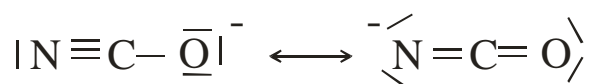
## CHIM103B - seconde session

### A propos de l'azote

#### I) (/9) Architecture moléculaire et liaison chimique

1) a) Etablir les deux représentations de Lewis (formules mésomères) de l'ion cyanate  $\text{NCO}^-$  (atome central : C) en précisant les charges formelles portées par chaque atome.

$$5(\text{N}) + 4(\text{C}) + 6(\text{O}) + 1(-) = 16 e^- \text{ soit } 8 \text{ D.}$$



b) Déterminer la géométrie prévue par la méthode VSEPR (formule  $\text{AX}_n\text{E}_m$  et schéma) pour cet ion.

C : 4  $e^-$ , N : 3  $e^-$ , O : 2  $e^-$ , 1 - : 1  $e^-$  soit 10  $e^-$ , 5 D, 1 liaison triple C-N et 1 liaison double C-O soit 5 DL, 0 DNL,  $\text{AX}_2$ , molécule linéaire.

2) Déterminer la géométrie prévue par la méthode VSEPR (formule  $\text{AX}_n\text{E}_m$  et schéma) pour l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ .

N : 5  $e^-$ , 4 H : 4  $e^-$ , 1 + : - 1  $e^-$  soit 8  $e^-$ , 4 D, 4 liaisons simples N-H soit 4 DL, 0 DNL,  $\text{AX}_4$ , molécule tétraédrique.

3) Déterminer la géométrie prévue par la méthode VSEPR (formule  $\text{AX}_n\text{E}_m$  et schéma) pour la molécule  $\text{NOF}_3$ . Préciser les déformations éventuelles par rapport à la géométrie idéale.

N : 5  $e^-$ , O : 2  $e^-$ , 3 F : 3  $e^-$  soit 10  $e^-$ , 5 D, 1 liaison double N-O et 3 liaisons simples N-F, 5 DL, 0 DNL,  $\text{AX}_4$ , molécule tétraédrique. La double liaison est plus répulsive que les liaisons simples. Les angles F-N-F sont donc inférieurs à  $109,47^\circ$  ( $100,8^\circ$ ) et les angles O-N-F sont donc supérieurs à  $109,47^\circ$  ( $117,1^\circ$ ).

4) Déterminer la géométrie prévue par la méthode VSEPR (formule  $\text{AX}_n\text{E}_m$  et schéma) pour les trois molécules  $\text{NOX}$  :  $\text{NOF}$ ,  $\text{NOCl}$  et  $\text{NOBr}$ . Préciser la déformation éventuelle par rapport à la géométrie idéale de l'angle X-N-O. Classifier les angles X-N-O par ordre croissant (justifier).

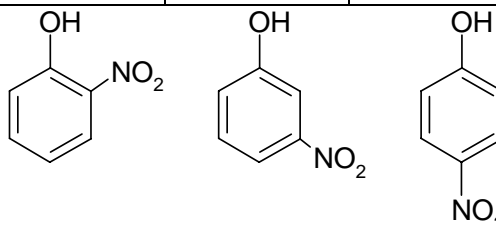
N : 5  $e^-$ , O : 2  $e^-$ , X : 1  $e^-$  soit 8  $e^-$ , 4 D, 1 liaison double N-O et 1 liaisons simples N-X, 3 DL, 1 DNL,  $\text{AX}_2\text{E}$ , 3 volumes électroniques répartis selon un triangle, molécule coudée.

Le DNL est plus répulsif que la liaison double et la liaison simple. L'angle X-N-O est donc inférieur à  $120^\circ$ .

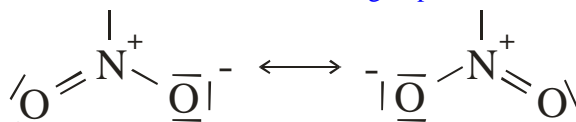
Si l'électronégativité de X diminue (de F à Br), le doublet de la liaison N-X se rapproche de N, repoussant ainsi plus fortement la liaison double N-O. L'angle X-N-O augmente donc de F à Br. On a donc, par ordre croissant, F-N-O ( $110,1^\circ$ ), Cl-N-O ( $113,3^\circ$ ), Br-N-O ( $114,5^\circ$ ).

5) On donne dans le tableau ci-dessous la température de fusion ( $T_{\text{fus}}$ ) des trois isomères du nitrophénol. Ces trois isomères sont représentés sous le tableau.

Composé	2-nitrophénol	3-nitrophénol	4-nitrophénol
$T_{\text{fus}} (^\circ\text{C})$	45	97	114

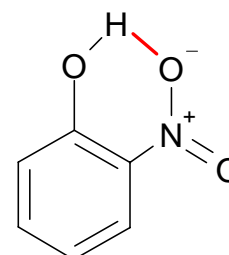


a) Représenter les deux formes mésomères du groupement nitro :  $-\text{NO}_2$ .



b) Comment expliquer la différence entre les températures de fusion du 2-nitrophénol et des deux autres isomères ?

On constate que la température de fusion du 2-nitrophénol est nettement plus basse que celles des deux autres isomères. Dans le 2-nitrophénol, la liaison hydrogène intramoléculaire (voir ci-contre) empêche l'association des molécules par liaison hydrogène intermoléculaire et se traduit par une cohésion plus faible des phases condensées liquide et solide. Il en résulte des températures de changement d'état plus faibles pour le 2-nitrophénol par rapport aux deux autres isomères.



## II) (/11) Architecture des cristaux : les nitrures (azote au degré -III)

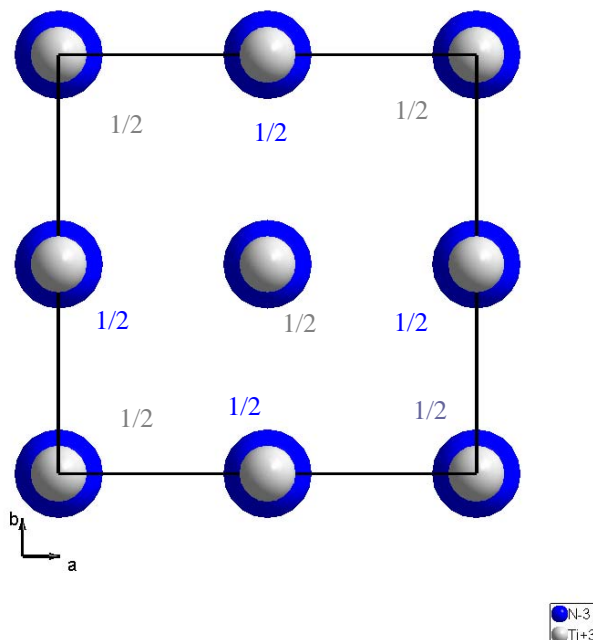
1) Le nitrure de titane III, TiN, cristallise selon le type NaCl. Le paramètre de maille est égal à 4,244 Å

a) Donner les coordonnées réduites des ions  $Ti^{3+}$  et  $N^{3-}$  dans cette structure.

$$N^{3-} : \quad 0, 0, 0 ; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 ; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} ; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

$$Ti^{3+} : \quad \frac{1}{2}, 0, 0 ; \quad 0, \frac{1}{2}, 0 ; \quad 0, 0, \frac{1}{2} ; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

b) Représenter la projection orthogonale de cette structure dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .



c) Calculer la masse volumique du nitrure de titane III.

$$\rho = \frac{Z M_{TiN}}{N v} \text{ avec } Z \text{ le nombre de motif formulaire TiN par maille, } N \text{ le nombre d'Avogadro et } v \text{ le volume de la maille. } \rho = \frac{4 M_{TiN}}{N a^3} = 5,38 \text{ g.cm}^{-3}.$$

d) Quelle est la nature des sites cristallographiques occupés par les cations ? Le sont-ils tous ?

Les sites cristallographiques occupés par les cations sont des sites octaédriques du réseau cubique faces centrées des anions  $N^{3-}$ . Ils sont tous occupés.

e) Quelle est la coordinence des anions ?

La coordinence des anions est la même que celle des cations : octaédrique [6].

Le rayon de l'ion nitrure est égal à 1,32 Å.

f) Calculer le rayon de l'ion  $Ti^{3+}$ .

$$\text{Les anions et les cations sont tangents selon les arêtes. } a = 2 (r_{Ti^{3+}} + r_{N^{3-}}), \text{ donc } r_{Ti^{3+}} = \frac{a}{2} - r_{N^{3-}} = 0,802 \text{ Å}.$$

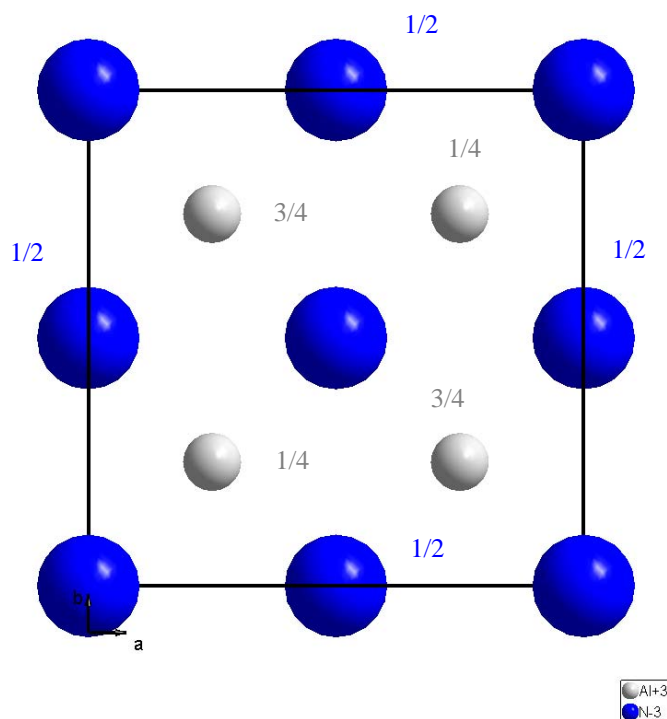
2) Le nitrure d'aluminium, AlN, le nitrure de gallium, GaN, et le nitrure d'indium, InN, cristallisent selon le type ZnS blende. Leurs paramètres de maille sont respectivement égaux à 4,342 Å, 4,460 Å et 4,932 Å.

a) Donner les coordonnées réduites des ions dans cette structure.

$$N^{3-} \quad 0, 0, 0 ; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$$

$$Al^{3+} \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \quad \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \quad \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$$

b) Représenter la projection orthogonale de cette structure dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .



c) Quelle est la nature des sites cristallographiques occupés par les cations ? Ces sites sont-ils tous occupés ?

Les sites cristallographiques occupés par les cations sont des sites tétraédriques du réseau cubique faces centrées des anions  $N^{3-}$ . Ces sites ne sont pas tous occupés. Le taux d'occupation de ces sites est de  $\frac{1}{2}$  (4 sites sur 8 par maille).

Le rayon ionique de l'ion nitrure est égal à  $1,32 \text{ \AA}$ .

d) Déterminer le rayon ionique des ions aluminium, gallium et indium. Commenter l'évolution des valeurs de ces rayons ioniques.

Les anions et les cations sont tangents selon la grande diagonale de la maille cubique.

$$a \frac{\sqrt{3}}{4} = (r_{M^{3+}} + r_{N^{3-}}) \text{ donc } r_{M^{3+}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_{N^{3-}}$$

$$r_{Al^{3+}} = 0,560 \text{ \AA}; r_{Ga^{3+}} = 0,611 \text{ \AA}; r_{In^{3+}} = 0,816 \text{ \AA}$$

Dans une colonne de la classification périodique, à charge égale, le rayon ionique augmente avec le numéro atomique.

e) Calculer la compacité de AlN.

$$\tau = \frac{4 \frac{4\pi}{3} [(r_{Al^{3+}})^3 + (r_{N^{3-}})^3]}{a_{AlN}^3} = 0,506$$

### Données :

Masses molaires ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : Ti: 47,867 ; N : 14,007. Nombre d'Avogadro :  $N=6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

## Annexe : tableau périodique

Hydrogène 1 <b>H</b>																Hélium 2 <b>He</b>	
Lithium 3 <b>Li</b>	Béryllium 4 <b>Be</b>											Bore 5 <b>B</b>	Carbone 6 <b>C</b>	Azote 7 <b>N</b>	Oxygène 8 <b>O</b>	Fluor 9 <b>F</b>	Néon 10 <b>Ne</b>
Sodium 11 <b>Na</b>	Magnésium 12 <b>Mg</b>											Aluminium 13 <b>Al</b>	Silicium 14 <b>Si</b>	Phosphore 15 <b>P</b>	Soufre 16 <b>S</b>	Chlore 17 <b>Cl</b>	Argon 18 <b>Ar</b>
Potassium 19 <b>K</b>	Calcium 20 <b>Ca</b>	Scandium 21 <b>Sc</b>	Titane 22 <b>Ti</b>	Vanadium 23 <b>V</b>	Chrome 24 <b>Cr</b>	Manganèse 25 <b>Mn</b>	Fer 26 <b>Fe</b>	Cobalt 27 <b>Co</b>	Nickel 28 <b>Ni</b>	Cuivre 29 <b>Cu</b>	Zinc 30 <b>Zn</b>	Gallium 31 <b>Ga</b>	Germanium 32 <b>Ge</b>	Arsenic 33 <b>As</b>	Sélénium 34 <b>Se</b>	Brome 35 <b>Br</b>	Krypton 36 <b>Kr</b>
Rubidium 37 <b>Rb</b>	Strontium 38 <b>Sr</b>	Yttrium 39 <b>Y</b>	Zirconium 40 <b>Zr</b>	Niobium 41 <b>Nb</b>	Molybdène 42 <b>Mo</b>	Technétium 43 <b>Tc</b>	Ruthénium 44 <b>Ru</b>	Rhodium 45 <b>Rh</b>	Palladium 46 <b>Pd</b>	Argent 47 <b>Ag</b>	Cadmium 48 <b>Cd</b>	Indium 49 <b>In</b>	Étain 50 <b>Sn</b>	Antimoine 51 <b>Sb</b>	Tellure 52 <b>Te</b>	Iode 53 <b>I</b>	Xénon 54 <b>Xe</b>
Césium 55 <b>Cs</b>	Baryum 56 <b>Ba</b>	Lutétium 71 <b>Lu</b>	Hafnium 72 <b>Hf</b>	Tantale 73 <b>Ta</b>	Tungstène 74 <b>W</b>	Rhénium 75 <b>Re</b>	Osmium 76 <b>Os</b>	Iridium 77 <b>Ir</b>	Platine 78 <b>Pt</b>	Or 79 <b>Au</b>	Mercure 80 <b>Hg</b>	Thallium 81 <b>Tl</b>	Plomb 82 <b>Pb</b>	Bismuth 83 <b>Bi</b>	Polonium 84 <b>Po</b>	Astate 85 <b>At</b>	Radon 86 <b>Rn</b>
Francium 87 <b>Fr</b>	Radium 88 <b>Ra</b>	Lawrencium 103 <b>Lr</b>	Rutherfordium 104 <b>Rf</b>	Dubnium 105 <b>Db</b>	Seaborgium 106 <b>Sg</b>	Bohrium 107 <b>Bh</b>	Hassium 108 <b>Hs</b>	Meinerium 109 <b>Mt</b>	Ununnilium 110 <b>Uun</b>	Ununonium 111 <b>Uuu</b>	Ununbium 112 <b>Uub</b>						

Lanthane 57 <b>La</b>	Cérium 58 <b>Ce</b>	Praséodyme 59 <b>Pr</b>	Néodyme 60 <b>Nd</b>	Prométhium 61 <b>Pm</b>	Samarium 62 <b>Sm</b>	Europium 63 <b>Eu</b>	Gadolinium 64 <b>Gd</b>	Terbium 65 <b>Tb</b>	Dysprosium 66 <b>Dy</b>	Holmium 67 <b>Ho</b>	Erbium 68 <b>Er</b>	Thulium 69 <b>Tm</b>	Ytterbium 70 <b>Yb</b>
Actinium 89 <b>Ac</b>	Thorium 90 <b>Th</b>	Protactinium 91 <b>Tc</b>	Uranium 92 <b>U</b>	Neptunium 93 <b>Np</b>	Plutonium 94 <b>Pu</b>	Américium 95 <b>A</b>	Curium 96 <b>Cm</b>	Berkélium 97 <b>Bk</b>	Californium 98 <b>Cf</b>	Einsteinium 99 <b>Es</b>	Fermium 100 <b>Fm</b>	Mendélévium 101 <b>Md</b>	Nobélium 102 <b>No</b>