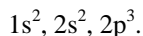


CHIM103B – Seconde session - Corrigé

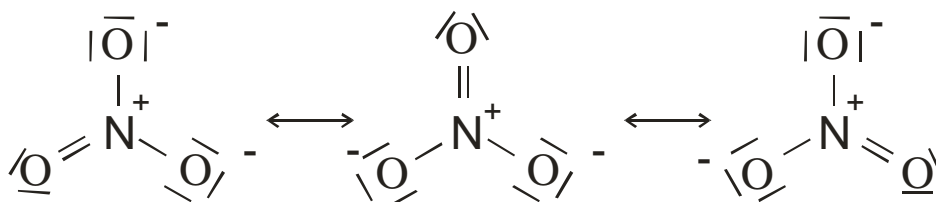
A propos de l'azote

I) (/11,5) Architecture moléculaire et liaison chimique

1) Donner la configuration électronique de l'azote ($Z=7$) et établir la représentation de Lewis de l'atome d'azote.



2) Ecrire les formes mésomères de l'ion nitrate NO_3^- les plus contributives à la description de la structure réelle (justifier).



Respect de la règle de l'octet pour tous les atomes.

3) Définir une base de Lewis et un acide de Lewis. Donner un exemple de base de Lewis et sa représentation de Lewis et un exemple d'acide de Lewis et sa représentation de Lewis.

Base de Lewis: donneur de doublet. Exemple : NH_3 . Acide de Lewis: accepteur de doublet. Exemple : BF_3 .

4) Déterminer à l'aide de la méthode VSEPR la géométrie des molécules ou ions suivants : formule AX_nE_m , schéma.

a) NO_2^+ , NO_2^- , NH_2^- .

NO_2^+ : 8 e^- , 4 D, 2 liaisons doubles N=O, 2 volumes électroniques, **AX_2 , linéaire.**

NO_2^- : 10 e^- , 5 D, 2 liaisons doubles N=O, 1 Doublet Non Liant (DNL), 3 volumes électroniques, **AX_2E , coudée.**

NH_2^- : 8 e^- , 4 D, 2 liaisons simples N-H, 2 DNL, 4 volumes électroniques, **AX_2E_2 , coudée.**

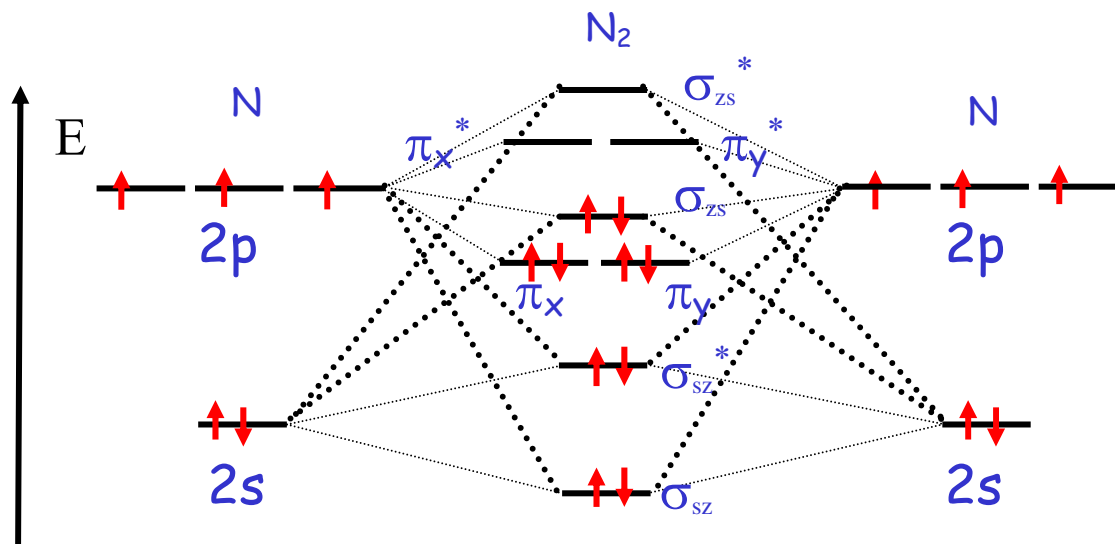
b) NF_3 et NCl_3 . Préciser les déformations éventuelles par rapport à la géométrie idéale et comparer les angles F-N-F et Cl-N-Cl.

NX_3 : 8 e^- , 4 D, 3 liaisons simples N-X, 1 DNL, 4 volumes électroniques, **AX_3E , pyramidale.**

La répulsion DNL, Doublet Liant (DL) est plus forte que la répulsion DL, DL. Donc la valeur des angles XNX est inférieure à $109,47^\circ$. L'angle FNF ($102,3^\circ$) est inférieure à l'angle CINCI ($107,1^\circ$) car F est plus électronégatif que Cl ; doublet d'électrons des liaisons plus éloignés de l'azote, donc moins de répulsion entre eux, donc angle plus petit.

5) Le diagramme des orbitales moléculaires de N_2 est corrélé, l'ordre croissant des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires est le suivant : σ_{sz} , σ_{sz}^* , π_x et π_y , σ_{zs} , π_x^* et π_y^* , σ_{zs}^* .

a) Représenter ce diagramme et donner la configuration électronique de cette molécule.



Configuration électronique de la molécule : $\sigma_{sz}^2, \sigma_{sz}^{*2}, \pi_x^2, \pi_y^2, \sigma_{zs}^2$.

b) En déduire son indice de liaison.

Indice de liaison : 3, liaison triple.

c) Comment varient la force et la longueur d'une liaison avec l'indice de liaison ?

La force de la liaison augmente et la longueur de la liaison diminue lorsque l'indice de liaison augmente.

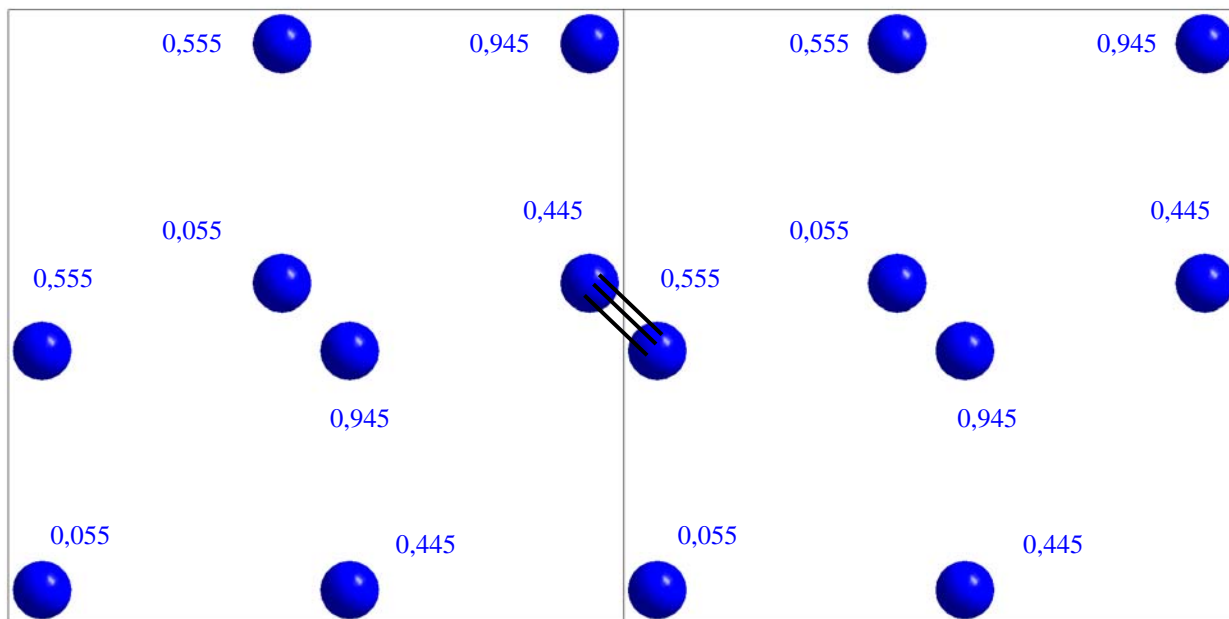
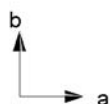
II) (/8,5) Architecture des cristaux : le diazote et le nitrure (azote au degré -III) de titane

1) (/4) La variété α du diazote cristallise dans une maille cubique. Le mode de réseau est P. Le paramètre de maille est égal à 5,644 Å. Les positions des huit atomes d'azote dans la maille sont les suivantes :

0,055 ; 0,055 ; 0,055
0,445 ; 0,945 ; 0,555
0,555 ; 0,445 ; 0,945
0,945 ; 0,555 ; 0,445
0,945 ; 0,945 ; 0,945
0,555 ; 0,055 ; 0,445
0,445 ; 0,555 ; 0,055
0,055 ; 0,445 ; 0,555

La projection orthogonale de cette structure, dans le plan (\bar{a}, \bar{b}) , est représentée page 2.

a) Compléter cette figure en représentant les atomes dans la seconde maille et y indiquer les côtes (z) des atomes selon \bar{c} .



b) Calculer la distance la plus courte entre deux atomes d'azote et matérialiser une liaison entre deux atomes d'azote sur la figure.

On peut, par exemple, calculer la distance entre les deux atomes d'azote suivants : N1 : 0,945 ; 0,555 ; 0,445 et N2 : 1,055 ; 0,445 ; 0,555 : $d = \sqrt{(0,11 \times a)^2 + (-0,11 \times a)^2 + (0,11 \times a)^2} = \sqrt{3(0,11 \times a)^2} = 1,075 \text{ \AA}$.

c) La molécule de diazote est-elle polaire ? Justifier. Quel type d'interaction existe-t-il entre les molécules de diazote ?

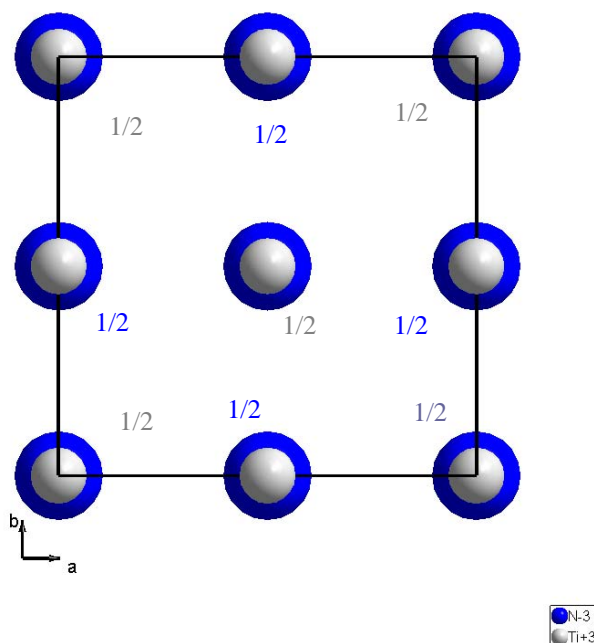
La molécule de diazote n'est pas polaire puisqu'il n'y a pas de différence d'électronégativité entre les deux atomes (identiques) qui la constituent (molécule diatomique homonucléaire). Entre les molécules de diazote, il existe des interactions de type van der Waals (interaction de London entre dipôles induits instantanés responsable de l'attraction mutuelle de molécules non polaires).

2) (4,5) 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 dans cette structure et représenter la projection orthogonale de cette structure dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

$$\begin{array}{ll} \text{N}^{3-} : & 0, 0, 0 ; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 ; \\ & \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} ; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}. \\ \text{Ti}^{3+} : & \frac{1}{2}, 0, 0 ; \quad 0, \frac{1}{2}, 0 ; \\ & 0, 0, \frac{1}{2} ; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}. \end{array}$$

Projection orthogonale : voir ci-dessous.



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

$$\rho = \frac{Z M_{\text{TiN}}}{N v}$$

avec Z le nombre de motif formulaire TiN par maille, N le nombre d'Avogadro et v le volume de la maille.

$$\rho = \frac{4 M_{\text{TiN}}}{N a^3} = 5,38 \text{ g.cm}^{-3}$$

c) Quelle est la nature des sites cristallographiques occupés par les cations ?

Sites octaédriques.

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

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

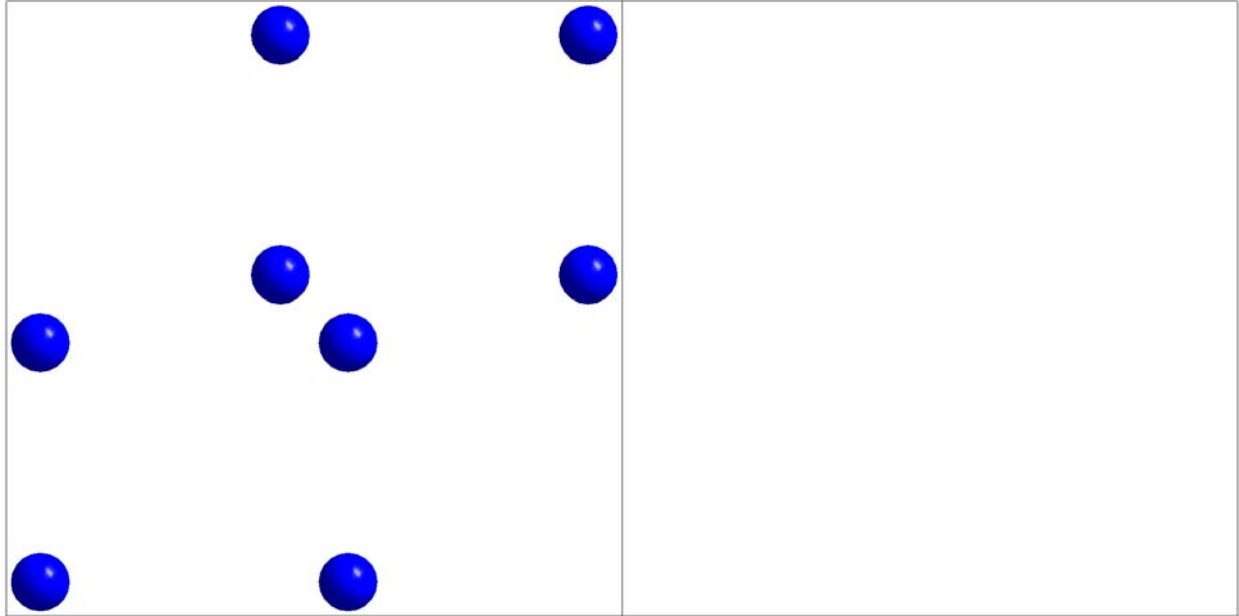
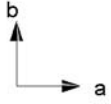
Les anions et les cations sont tangents selon les arêtes.

$$a = 2 (r_{\text{Ti}^{3+}} + r_{\text{N}^{3-}}), \text{ donc } r_{\text{Ti}^{3+}} = \frac{a}{2} - r_{\text{N}^{3-}} = 0,802 \text{ \AA}$$

Données :

Masses molaires (g.mol^{-1}) : Ti: 47,867 N : 14,007
Nombre d'Avogadro : N=6,02252.10²³ mol⁻¹

Annexe 1 : projection orthogonale, dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , de la structure de la variété α du diazote.



Annexe 2 : tableau périodique

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

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