

Contrôle terminal d'atomistique (2h)

Chim1A

Calculatrice autorisée.

Il sera tenu compte de la rédaction et de la présentation.

Toute réponse doit être convenablement justifiée.

Données :

$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

$c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

$R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

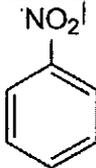
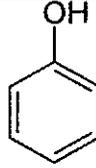
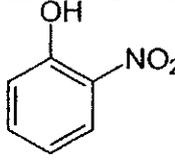
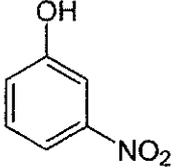
$m_{\text{proton}} = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

$m_{\text{électron}} = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Formules de composés chimiques :

nitrobenzène	phénol	1,2-nitrophénol	1,3-nitrophénol	1,4-nitrophénol
				

Coefficients d'écran (méthode de Slater) :

état de l'électron j considéré	état de l'électron i faisant écran					
	σ_{ij}	1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4p
1s	0.31					
2s, 2p	0.85	0.35				
3s, 3p	1	0.85	0.35			
3d	1	1	1	0.35		
4s, 4p	1	1	0.85	0.85	0.35	

Exercice 1 : questions diverses

- 1- Qu'indique le principe d'incertitude de Heisenberg ? Donner un exemple.
- 2- Représenter les orbitales atomiques 1s et 2p_x.
- 3- Un électron ayant les nombres quantiques n=4 et m=2 est forcément un électron d, vrai ou faux ?
- 4- L'arsenic As, de numéro atomique 33, n'a qu'un seul isotope stable, de nombre de masse 75.
 - 4.a- Donner le nombre de protons et le nombre de neutrons de l'isotope stable.
 - 4.b- Quelle est la configuration électronique de l'atome d'arsenic à l'état fondamental ?
 - 4.c- Quel(s) ion(s) stable(s) peut donner l'atome d'arsenic ?

5- On étudie l'ion ${}_{4}\text{Be}^{3+}$.

5.a- Tracer l'allure du diagramme énergétique de cet ion (calculer puis représenter les 7 premiers niveaux d'énergie).

5.b- Définir l'énergie de première ionisation d'une espèce puis calculer celle de l'ion ${}_{4}\text{Be}^{3+}$. Donner sa valeur en eV puis $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5.c- Un photon de longueur d'onde $\lambda = 25,6 \text{ nm}$ peut-il être absorbé par un électron se trouvant initialement sur le niveau $n=2$ de ${}_{4}\text{Be}^{3+}$? Si oui, dans quel état se trouve alors l'ion ${}_{4}\text{Be}^{3+}$?

Exercice 2 : autour de l'atome d'azote

I- L'atome d'azote

I.1- Déterminer la configuration électronique de l'atome d'azote N ($Z = 7$) dans son état fondamental.

I.2- A partir de cette configuration électronique, préciser le numéro de la ligne et le numéro de la colonne du tableau périodique dans lesquelles se trouve l'azote.

I.3- Comment évolue l'énergie de première ionisation d'un atome dans une période du tableau périodique?

I.4- L'énergie de première ionisation de l'atome d'azote vaut $14,5 \text{ eV}$ et celle de l'atome d'oxygène O ($Z = 8$) vaut $13,62 \text{ eV}$. Est-ce en accord avec la réponse à la question I.3-? Expliquer cette particularité.

I.5- Calculer, en utilisant la méthode de Slater et en effectuant le moins de calculs possibles, l'énergie de première ionisation de l'atome d'azote. Conclure.

II- La molécule de diazote

II.1- Proposer une représentation de Lewis de la molécule de diazote N_2 . Que dire du moment dipolaire de N_2 ?

II.2- Quelles sont les orbitales atomiques en interaction dans la molécule de diazote?

II.3- L'axe de recouvrement des orbitales p est l'axe Ox. Dresser qualitativement le diagramme des orbitales moléculaires pour la molécule de diazote (ce diagramme présente des interactions s-p entre les orbitales atomiques)

II.4- Ecrire la configuration électronique de valence de la molécule de diazote puis calculer l'indice de liaison. Peut-on faire le lien entre le schéma de Lewis établi en II.1- et ce diagramme d'orbitales moléculaires?

II.5- L'ion moléculaire N_2^- est-il plus stable ou moins stable que la molécule N_2 ? La liaison de l'ion moléculaire N_2^- est-elle plus longue que celle de la molécule N_2 ? Expliquer.

III- Géométrie d'oxydes d'azote

Dans chacune des espèces suivantes : NO_2^+ , NO_2^- , NO_3^- , les atomes d'oxygène ne sont liés qu'à l'atome d'azote.

III.1- Donner une formule de Lewis de chacune de ces espèces.

III.2- A l'aide de la théorie VSEPR, prévoir la géométrie de ces espèces.

III.3- L'angle ONO est-il identique pour les espèces NO_2^+ et NO_2^- ? Expliquer.

III.4- Donner les axes et plans de symétrie de l'espèce NO_3^- .

IV- Températures de changement d'état des nitrophénols

IV.1- Le moment dipolaire du nitrobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ vaut $p_N = 4,27 \text{ D}$, p_N étant dirigé du groupe nitro (NO_2) vers le cycle. Celui du phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ vaut $p_P = 1,60 \text{ D}$, p_P étant dirigé du cycle vers le groupe hydroxyle (OH).

Les molécules de 1,2-nitrophénol, de 1,3-nitrophénol et de 1,4-nitrophénol sont-elles polaires? Justifier la réponse grâce à une construction géométrique la plus précise possible.

IV.2- Le tableau ci-dessous donne les températures de fusion T_{fus} des isomères du nitrophénol sous une pression p :

espèce	1,2-nitrophénol	1,3-nitrophénol	1,4-nitrophénol
$T_{\text{fus}} (\text{°C})$	44	97	113

Commenter l'évolution des températures de fusion à savoir :

IV.2.a- Que les températures de fusion des isomères 1,3-nitrophénol et 1,4-nitrophénol sont proches l'une de l'autre.

IV.2.b- Que la température de fusion l'isomère 1,2-nitrophénol est bien inférieure aux deux autres.