



Samedi 27 septembre 2007

DS n°1**Architecture de la matière**

Durée : 2 heures

Instructions générales :

- Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend **4** pages.
- Les candidats sont invités à porter une attention toute particulière à la **qualité de la rédaction, de l'orthographe et des justifications**.
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.
- Les parties sont indépendantes. Elles peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat.

Partie 1 [30% des points] :**De la configuration électronique aux structures de Lewis**

Le symbole de l'isotope le plus abondant sur Terre de l'azote est ${}^{14}_7\text{N}$.

1. Donner la composition de son noyau.
2. Énoncer les règles permettant de déterminer la configuration électronique des atomes.
3. Donner la configuration électronique de l'atome d'azote. Pour l'écrire, quelle(s) règle(s) parmi les précédentes avez-vous utilisées ?
4. Indiquer quels sont les électrons de cœur et ceux de valence pour l'azote.
5. Préciser en justifiant votre réponse, la position occupée par l'azote dans le tableau périodique (colonne et période).
6. Répondre aux mêmes questions pour le manganèse Mn, le carbone, et l'oxygène : donner leurs configurations électroniques, indiquer combien ils possèdent d'électrons de valence et préciser lesquels, puis indiquer leur position dans la classification périodique.
7. Sur votre copie, compléter les représentations de Lewis suivantes en ajoutant les doublets non liants, les charges formelles et les lacunes électroniques éventuelles. En déduire pour chaque molécule, la structure la plus stable.
 - a) CO_2 : $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ $\text{O}\equiv\text{C}-\text{O}$
 - b) NCO^- : $\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}$ $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ $\text{N}-\text{C}\equiv\text{O}$
 - c) NO_2^- : $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ $\text{O}-\text{N}=\text{O}$
 - d) NO_2^+ : $\text{O}-\text{N}\equiv\text{O}$ $\text{O}=\text{N}=\text{O}$ $\text{O}-\text{N}=\text{O}$
8. Le monoxyde de diazote a pour formule brute N_2O et pour squelette N-N-O. Trouver deux structures de Lewis respectant la règle de l'octet pour N_2O et portant deux charges formelles au maximum.
9. Sachant que le manganèse est l'atome central de l'édifice, écrire la structure de Lewis majoritaire de l'ion permanganate MnO_4^- .

Partie 2 [13% des points] :

L'atome d'hydrogène

- 1) De quoi l'atome d'hydrogène est-il composé ?
- 2) Il existe deux autres isotopes de l'hydrogène. Indiquer leurs noms et leurs structures.
- 3) Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est constitué de raies et non d'un continuum lumineux. Pourquoi ?
- 4) L'énergie des niveaux électroniques dans l'atome d'hydrogène est donnée par la relation :

$$E = -E^{\circ}/n^2 \text{ avec } E^{\circ} = 13,6 \text{ eV}$$

- a. Comment s'appelle le nombre n et quelles valeurs peut-il prendre ?
- b. A quel état de l'atome correspond le niveau $n=1$? le niveau $n \rightarrow \infty$?
- c. Représenter le diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène. Faire au moins apparaître les niveaux jusqu'à $n=4$.
- d. Que vaut l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène initialement dans son état fondamental en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$?
- e. Que vaut l'énergie du photon émis lors de la désexcitation du niveau ($n = 5$) vers le niveau ($n = 2$) ? Que vaut sa longueur d'onde ? A quel domaine du spectre électromagnétique cette radiation appartient-elle ?

Partie 3 [10% des points] :

- 1) Où se situe le cérium dans la classification périodique ? (Etre le plus précis possible.)
- 2) Quel est l'ion correspondant au degré d'oxydation **III** du cérium (de symbole Ce) ?
- 3) Donner la représentation de Lewis majoritaire de l'ion sulfate SO_4^{2-} .
- 4) Quelle est la formule du sulfate de cérium ?
- 5) La solubilité du sulfate de cérium dans l'eau pure est de $0,06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 - a. Donner la définition de la solubilité d'un solide dans un solvant.
 - b. Quelles sont les concentrations en ions cérium(III) et en ions sulfate dans une solution saturée de sulfate de cérium ?
 - c. Que vaut la solubilité du sulfate de cérium en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau pure ?
 - d. Qu'observe-t-on si on introduit 80 g de sulfate de cérium dans 2 L d'eau pure ?
 - e. Qu'observe-t-on si on introduit 1 g de sulfate de cérium dans 50 mL d'eau pure ?

Partie 4 [25% des points] :

(D'après Mines-Ponts PSI 2004)

La famille des halogènes

	H	F	Cl	Br	I
Z	1	9	17	35	53
EI (eV)	13,6	17,4	13,0	11,8	10,5
AE (eV)	0,8	3,5	3,5	3,4	3,0

EI : énergie d'ionisation

AE : affinité électronique

	HF	HCl	HBr	HI
D : énergie de dissociation ou énergie de liaison de HX(g) en kJ.mol⁻¹	570	430	370	300

I - La famille des halogènes.

- 1) Quel est le numéro de la colonne des halogènes ?
- 2) Donner la configuration électronique de l'atome de brome dans son état fondamental. Même question pour l'ion bromure.
- 3) Les halogènes (notés X) forment des molécules du type X_n ; quelle est la valeur privilégiée de n ? Proposer une justification simple.
- 4) Donner la définition de l'énergie d'ionisation d'un atome. Proposer une justification simple à l'évolution observée des valeurs des énergies d'ionisation au sein de la famille des halogènes.
- 5) Définir l'affinité électronique. À quelle transformation cette variation d'énergie correspond-elle ?

II - Etude de l'électronégativité des halogènes.

- 6) Définir le terme électronégativité.
- 7) Les atomes d'halogène sont-ils fortement ou faiblement électronégatifs ? Dédurre une conséquence directe de ce phénomène.
- 8) Rappeler sans calcul le classement par électronégativité de Pauling décroissante des éléments H, F, Cl, Br et I.
- 9) Quelle est l'expression de l'électronégativité dans l'échelle de Mulliken ?
- 10) Soient E₁ et E₂ les énergies minimales à fournir pour réaliser les transformations suivantes :

$$AB_{(g)} = A^+_{(g)} + B^-_{(g)} \quad (1)$$

$$AB_{(g)} = A^-_{(g)} + B^+_{(g)} \quad (2)$$
 Si A est plus électronégatif que B, quelle énergie sera la plus grande?
- 11) Définir l'énergie de liaison d'une molécule AB_(g) puis montrer, en combinant les réactions (1) et (2), que les deux énergies E₁ et E₂ peuvent s'exprimer à l'aide de l'énergie de dissociation de la liaison D_{AB}, d'une énergie d'ionisation et d'une affinité électronique. Préciser lesquelles dans chaque cas.
- 12) Montrer alors que la différence de ces deux énergies permet de comparer les électronégativités de Mulliken, à une constante près.
- 13) Application numérique : calculer E₁ et E₂ pour les différents halogénures d'hydrogène HX, ainsi que leur différence. Etablir un classement par électronégativité décroissante des halogènes à partir de ce calcul.



Partie 5 [9% des points] :

La formule brute de la glycine est du type $C_xH_yO_zN_v$.

Sa masse molaire vaut $M = 75.05 \text{ g.mol}^{-1}$.

L'analyse de sa composition donne les pourcentages massiques suivants : 32,0% de carbone, 6,7% d'hydrogène et 42,7% d'oxygène.

- 1) Déterminer la formule brute de la glycine.
- 2) Sachant que la glycine est le plus petit acide aminé, et possède à ce titre une fonction amine (-NH₂ dans ce cas) et une fonction acide carboxylique, donner la formule de Lewis de la glycine.
- 3) Sur un pot de glycine, on lit S24/25. Qu'est-ce ?

Partie 6 [13% des points] :

Faire le schéma d'un montage de chauffage à reflux et d'un montage de distillation fractionnée et indiquer à quoi servent ces deux montages.

Données générales :

Constante d'Avogadro : $N_a = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Planck : $h = 6,63.10^{-34} \text{ J.s}$

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

$1\text{eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

$Z_{\text{Ce}} = 58$

$Z_{\text{Mn}} = 25$

$M_{\text{Ce}} = 140,1 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{\text{S}} = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{\text{N}} = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}$