



Samedi 27 septembre 2007

## DS n°1

## Architecture de la matière

Durée : 2 heures

## CORRECTION

**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.

*7 protons + 7 neutrons*

2. Enoncer les règles permettant de déterminer la configuration électronique des atomes.

**Principe de Pauli :**

*Deux électrons d'un même atome (ou même ion monoatomique) ne peuvent pas être exactement dans le même état quantique, autrement dit, ils ne peuvent pas correspondre au même quadruplet  $(n, l, m_l, m_s)$ .*

**Règle de Klechkowski :**

*A l'état fondamental, les sous-couches sont remplies par ordre croissant d'énergie.*

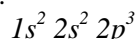
*Mise en œuvre :*

- $E_{n,l}$  augmente lorsque  $(n+l)$  augmente, donc on remplit les sous-couches par valeurs croissantes de  $(n+l)$ .
- A  $(n+l)$  égal,  $E_{n,l}$  augmente lorsque  $n$  augmente. Donc si deux sous-couches correspondent au même  $(n+l)$ , on remplit d'abord celle de  $n$  le plus faible.

**Règle de Hund :**

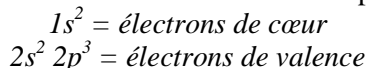
*A l'état fondamental, les électrons d'un niveau d'énergie dégénéré sont répartis de façon à occuper le maximum d'OA avec le maximum de spins parallèles.*

3. Donner la configuration électronique de l'atome d'azote. Pour l'écrire, quelle(s) règle(s) parmi les précédentes avez-vous utilisées ?



*Pour écrire ceci, on utilise le principe d'exclusion de Pauli, qui donne le maximum d'électrons par OA, donc par sous-couche et la règle de Klechkowski qui indique dans quel ordre on doit remplir les sous-couches. On utilise la règle de Hund que si l'on souhaite connaître la répartition des électrons dans les OA.*

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).

*Grâce à la configuration électronique,  $1s^2 2s^2 2p^3$ , on sait que la dernière couche entamée est la couche n°2 (car  $n_{\text{max}}$  de la configuration=2), donc que l'azote se situe dans la **deuxième** ligne du tableau périodique.*

*Grâce au remplissage de la dernière sous-couche, on sait que l'azote se situe dans la troisième colonne du bloc p, donc la **quinzième**.*

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.

⇒ Manganèse :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = \text{électrons de cœur}$   
 $4s^2 3d^5 = \text{électrons de valence, donc 7 électrons de valence}$

Position :  $n_{\text{max de la configuration}} = 4$ , 4<sup>ème</sup> ligne du tableau périodique  
 $3d^5$  donc cinquième colonne du bloc d, donc la 7<sup>ème</sup>

⇒ Carbone :  $1s^2 2s^2 2p^2$

$1s^2 = \text{électrons de cœur}$   
 $2s^2 2p^2 = \text{électrons de valence, donc 4 électrons de valence}$

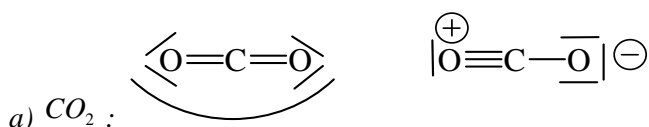
Position :  $n_{\text{max de la configuration}} = 2$ , 2<sup>ème</sup> ligne du tableau périodique  
 $2p^2$  donc deuxième colonne du bloc p, donc la 14<sup>ème</sup>

⇒ Oxygène :  $1s^2 2s^2 2p^4$

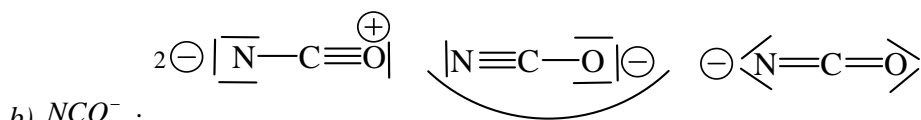
$1s^2 = \text{électrons de cœur}$   
 $2s^2 2p^4 = \text{électrons de valence, donc 6 électrons de valence}$

Position :  $n_{\text{max de la configuration}} = 2$ , 2<sup>ème</sup> ligne du tableau périodique  
 $2p^4$  donc quatrième colonne du bloc p, donc la 16<sup>ème</sup>.

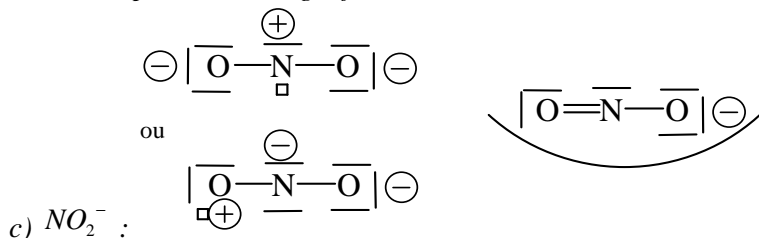
7. Sur votre copie, compléter les représentations de Lewis suivantes en ajoutant les doublets non liants, les charges formelles et les lacunes électroniques éventuelles. En déduire pour chaque molécule, la structure la plus stable.



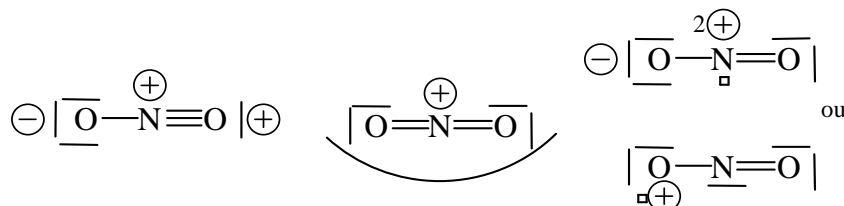
La première structure est la plus stable (aucune charge formelle).



La deuxième structure est la plus stable : une seule charge formelle négative placée sur l'atome le plus électronégatif : O.



La deuxième structure est la plus stable : règle de l'octet respectée pour tous les éléments de la 2<sup>ème</sup> et de la 3<sup>ème</sup> ligne de la classification périodique et une seule charge formelle négative portée par l'atome le plus électronégatif : O.

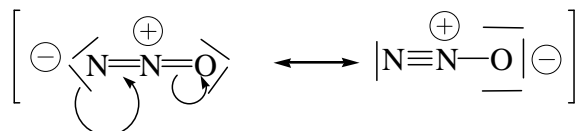


d)  $\text{NO}_2^+$  :

La deuxième structure est la plus stable : règle de l'octet respectée pour tous les éléments de la 2<sup>ème</sup> et de la 3<sup>ème</sup> ligne de la classification périodique et une seule charge formelle positive portée par l'atome le moins électronégatif : N.

8. Le monoxyde de diazote a pour formule brute  $\text{N}_2\text{O}$  et pour squelette N-N-O. Trouver deux structures de Lewis respectant la règle de l'octet pour  $\text{N}_2\text{O}$  et portant deux charges formelles au maximum.

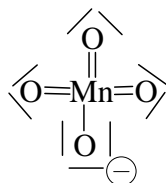
Le monoxyde de diazote a pour formule brute  $\text{N}_2\text{O}$  et pour squelette N-N-O. Donner ses deux formes mésomères majoritaires. (Indication : elles respectent la règle de l'octet.)



9. Sachant que le manganèse est l'atome central de l'édifice, écrire la structure de Lewis majoritaire de l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$ .

Mn a 7 électrons de valence : 2 électrons 4s et 5 électrons 3d. ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ )

Forme mésomère majoritaire :



## Partie 2 [13% des points] :

### L'atome d'hydrogène

1) De quoi l'atome d'hydrogène est-il composé ?

1 proton + 1 électron

2) Il existe deux autres isotopes de l'hydrogène. Indiquer leurs noms et leurs structures.

Le deutérium : 1 proton + 1 neutron + 1 électron

Le tritium : 1 proton + 2 neutrons + 1 électron

3) Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est constitué de raies et non d'un continuum lumineux. Pourquoi ?

Ce phénomène est le reflet de la quantification des niveaux d'énergie à l'échelle atomique. En effet, un atome ne peut absorber ou émettre que des photons ayant

l'énergie correspondant à la différence d'énergie  $\Delta E$  entre deux de ses niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$ . ( $E_{\text{photon}} = h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$ )

- 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 ?

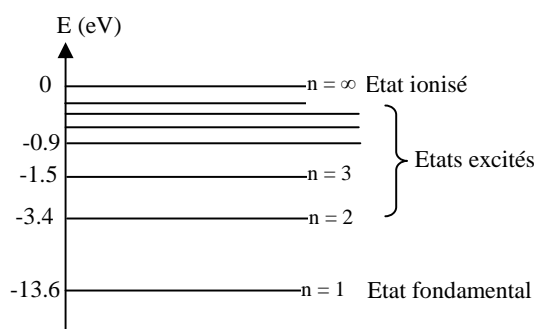
*Le nombre quantique principal.  $N$  est un entier naturel non nul.*

- b. A quel état de l'atome correspond le niveau  $n=1$  ? le niveau  $n \rightarrow \infty$  ?

*$n=1$  : état fondamental*

*$n \rightarrow \infty$  : état ionisé*

- 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  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ?

$$EI = E_{\text{atome ionisé}} - E_{\text{atome dans son état fondamental}} = 13.6 \text{ eV} = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} = 1.31 \times 10^6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} = 1.31 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- 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 ?

$$E_{\text{photon}} = E_5 - E_2 = -\frac{E_0}{5^2} - \left(-\frac{E_0}{2^2}\right) = \frac{E_0}{2^2} - \frac{E_0}{5^2} = E_0 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2}\right)$$

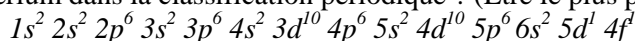
$$E_{\text{photon}} = 13.6 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2}\right) = 2.86 \text{ eV}$$

$$\lambda_{\text{photon}} = \frac{hc}{E_{\text{photon}}} = 435 \text{ nm}$$

*C'est donc une radiation appartenant au domaine du visible.*

### **Partie 3** [10% des points] :

- 1) Où se situe le cérium dans la classification périodique ? (Etre le plus précis possible.)

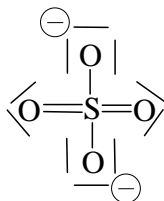


*Première case de la première ligne du bloc f, famille des lanthanides.*

2) Quel est l'ion correspondant au degré d'oxydation **III** du cérium (de symbole Ce) ?

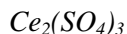


3) Donner la représentation de Lewis majoritaire de l'ion sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ .



*La forme avec les deux charges à 180° l'une de l'autre est la plus stable.*

4) Quelle est la formule du sulfate de cérium ?



*(Un solide ionique est composé d'un anion et d'un cation en stœchiométrie telle que l'ensemble est électriquement neutre !)*

5) La solubilité du sulfate de cérium dans l'eau pure est de  $0.06 \text{ mol.L}^{-1}$ .

a. Donner la définition de la solubilité d'un solide dans un solvant.

*La **solubilité** d'un solide A dans un solvant donné est la concentration maximale en A dissout obtenue lorsque l'on dissout le maximum de A solide dans le solvant ; elle s'exprime en  $\text{mol.L}^{-1}$  ou en  $\text{g.L}^{-1}$ .*

b. Quelle sont les concentrations en ions cérium(III) et en ions sulfate dans une solution saturée de sulfate de cérium ?



*D'où, dans une solution saturée :  $[\text{Ce}^{3+}] = 0.12 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.18 \text{ mol.L}^{-1}$*

c. Que vaut la solubilité du sulfate de cérium en  $\text{g.L}^{-1}$  dans l'eau pure ?

*On calcule  $M(\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3) = 568.5 \text{ g.mol}^{-1}$ .*

*D'où  $s_{\text{massique}} = s_{\text{molaire}} M(\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3) = 34.1 \text{ g.L}^{-1}$*

d. Qu'observe-t-on si on introduit 80 g de sulfate de cérium dans 2 L d'eau pure ?

*$[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3] = 40 \text{ g.L}^{-1} > 34.1 \text{ g.L}^{-1}$ , donc on observe un précipité de sulfate de cérium.*

e. Qu'observe-t-on si on introduit 1 g de sulfate de cérium dans 50 mL d'eau pure ?

*$[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3] = 20 \text{ g.L}^{-1} < 34.1 \text{ g.L}^{-1}$ , donc on observe une solution de sulfate de cérium non saturée.*

#### **Partie 4** [25% des points] :

*(D'après Mines-Ponts PSI 2004)*

### La famille des halogènes

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

**EI : énergie d'ionisation**

**AE : affinité électronique**



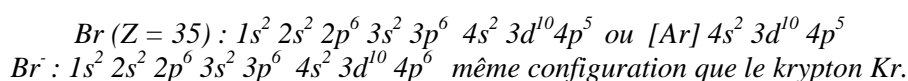
	HF	HCl	HBr	HI
<b>D : énergie de dissociation ou énergie de liaison de HX(g) en kJ.mol<sup>-1</sup></b>	570	430	370	300

## I - La famille des halogènes.

1) Quel est le numéro de la colonne des halogènes ?

*colonne 17*

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<sub>n</sub> ; quelle est la valeur privilégiée de n ? Proposer une justification simple.

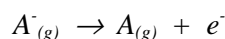
*Molécules homonucléaires X<sub>n</sub> avec n = 2 car deux atomes établissent une liaison covalente simple (type σ) avec l'électron célibataire du niveau 4p.*

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.

*Définition : L'énergie d'ionisation (ou énergie de première ionisation) d'un élément A est l'énergie nécessaire pour réaliser la réaction suivante : A<sub>(g)</sub> → A<sup>+</sup><sub>(g)</sub> + e<sup>-</sup>, A et A<sup>+</sup> étant tous deux dans leur fondamental.*

*Lorsque l'on descend d'une case dans une colonne, on ajoute une couche d'électrons, le rayon atomique augmente donc fortement. (Le nombre de protons à l'intérieur du noyau augmente également, mais ceci est insuffisant pour contrecarrer l'augmentation de la taille atomique.) Globalement, la force qu'exerce le noyau sur les électrons de valence diminue donc lorsque l'on descend dans une colonne. Ainsi, moins d'énergie est nécessaire pour les en séparer, d'où la diminution de l'énergie d'ionisation.*

5) Définir l'affinité électronique. À quelle transformation cette variation d'énergie correspond-elle ? L'affinité électronique d'un élément A est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à l'anion A<sup>-</sup> gazeux, donc elle correspond à la réaction suivante :



*A et A<sup>-</sup> sont dans leur état fondamental.*

## II - Etude de l'électronégativité des halogènes.

6) Définir le terme électronégativité.

*L'électronégativité traduit la tendance d'un atome A lié à un autre atome B à attirer vers lui les électrons du doublet liant A-B.*

7) Les atomes d'halogène sont-ils fortement ou faiblement électronégatifs ? Dédire une conséquence directe de ce phénomène.



Les atomes d'halogènes sont fortement électronégatifs, (le fluor est l'atome le plus électronégatif). Ils donnent facilement des anions (les halogénures) car ceux-ci ont la même configuration électronique qu'un gaz rare. D'autre part, les dihalogènes sont des oxydants relativement puissants.

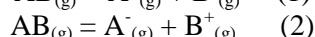
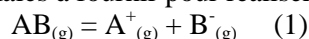
**8)** Rappeler sans calcul le classement par électronégativité de Pauling décroissante des éléments H, F, Cl, Br et I.

L'électronégativité décroît en descendant dans une colonne et de droite à gauche dans une ligne ; F est l'élément le plus électronégatif donc dans l'ordre  $F > Cl > Br > I > H$ .

**9)** Quelle est l'expression de l'électronégativité dans l'échelle de Mulliken ?

$$\chi_M(A) = k(EI(A) + AE(A))/2 \text{ (sans unité)}$$

**10)** Soient  $E_1$  et  $E_2$  les énergies minimales à fournir pour réaliser les transformations suivantes :



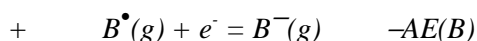
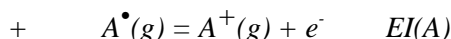
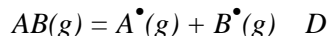
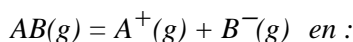
Si A est plus électronégatif que B, quelle énergie sera la plus grande?

Si A est plus électronégatif que B, il sera plus difficile de lui arracher un électron. La réaction (1) sera donc la plus difficile, puisque B gagne un électron et A en perd un.  $E_1$  sera donc 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  $E_1$  et  $E_2$  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.

L'énergie  $E_{A-B}$  d'une liaison A-B est l'énergie qu'il faut fournir pour dissocier la molécule AB à l'état gazeux en deux radicaux  $A\cdot$  et  $B\cdot$ , tous deux gazeux et dans leur état fondamental.

On peut décomposer :



alors :  $E_1 = D + EI(A) - AE(B)$

de même pour la deuxième réaction, on écrira par analogie :  $E_2 = D + EI(B) - AE(A)$

**12)** Montrer alors que la différence de ces deux énergies permet de comparer les électronégativités de Mulliken, à une constante près.

$$E_1 - E_2 = EI(A) + AE(A) - EI(B) - AE(B) = K (\chi_M(A) - \chi_M(B))$$

En regardant le signe de  $E_1 - E_2$ , on peut donc savoir si A est plus ou moins électronégatif que B au sens de Mulliken.

Pour un même atome B, la différence  $(E_1 - E_2)_{AB} - (E_1 - E_2)_{BC} = K (\chi_M(A) - \chi_M(C))$  et on peut donc comparer les électronégativités de A et de C.

**13)** Application numérique : calculer  $E_1$  et  $E_2$  pour les différents halogénures d'hydrogène HX, ainsi que leur différence. Etablir un classement par électronégativité décroissante des halogènes à partir de ce calcul.

A=X ; B=H	F	Cl	Br	I
$E_1$ en $\text{kJ.mol}^{-1}$	2172	1607	1432	1236
$E_2$ en $\text{kJ.mol}^{-1}$	1535	1405	1354	1323
$K (\chi_M(X) - \chi_M(H))$	627	202	78	-87



$$K(\chi_M(F) - \chi_M(Cl)) = 425 > 0$$

$$K(\chi_M(Cl) - \chi_M(Br)) = 124 > 0$$

$$K(\chi_M(Br) - \chi_M(I)) = 165 > 0$$

Donc  $F$  est bien plus électronégatif que  $Cl$ , lui-même plus électronégatif que  $Br$ , lui-même plus électronégatif que  $I$ .

### Partie 5 [9% des points] :

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

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

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.

$$\text{On a } M = x.M_{(C)} + y.M_{(H)} + z.M_{(O)} + v.M_{(N)}$$

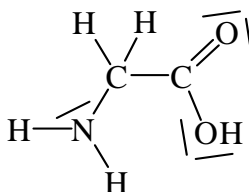
Le carbone représente 32,0 % de la masse molaire donc :  $x.M_{(C)} = 32,0.M/100$ . En remplaçant  $M_{(C)}$  par  $12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M$  par  $75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , on trouve  $x = 2$ .

Pour  $H$  :  $y.M_{(H)} = 6,7.M/100$ , soit  $y = 5$ . Pour  $O$  :  $z.M_{(O)} = 42,7.M/100$ , soit  $z = 2$ .

Pour  $N$  :  $v.M_{(N)} = 18,6.M/100$ , soit  $v = 1$ .

La glycine a donc pour formule brute  $C_2H_5O_2N$

- 2) Sachant que la glycine est le plus petit acide aminé, et possède à ce titre une fonction amine ( $-NH_2$  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 ?

Une phrase de sécurité indiquant les précautions à prendre lors de la manipulation de cette molécule. (Eviter le contact avec la peau et les yeux en l'occurrence.)

### 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.

Cf feuille sur la verrerie pour les schémas.

Un **chauffage à reflux** sert à porter le milieu réactionnel à sa température d'ébullition (donc à accélérer la réaction qui s'y produit) sans perdre de matière puisque toutes les vapeurs sont condensées dans le réfrigérant.

Une **distillation fractionnée** sert à séparer plusieurs liquides miscibles n'ayant pas la même température d'ébullition. C'est une méthode de purification des liquides.

Remarques :

- ne pas oublier le support élévateur, les pinces et le sens de circulation de l'eau dans le réfrigérant
- on ne bouche pas un réfrigérant !