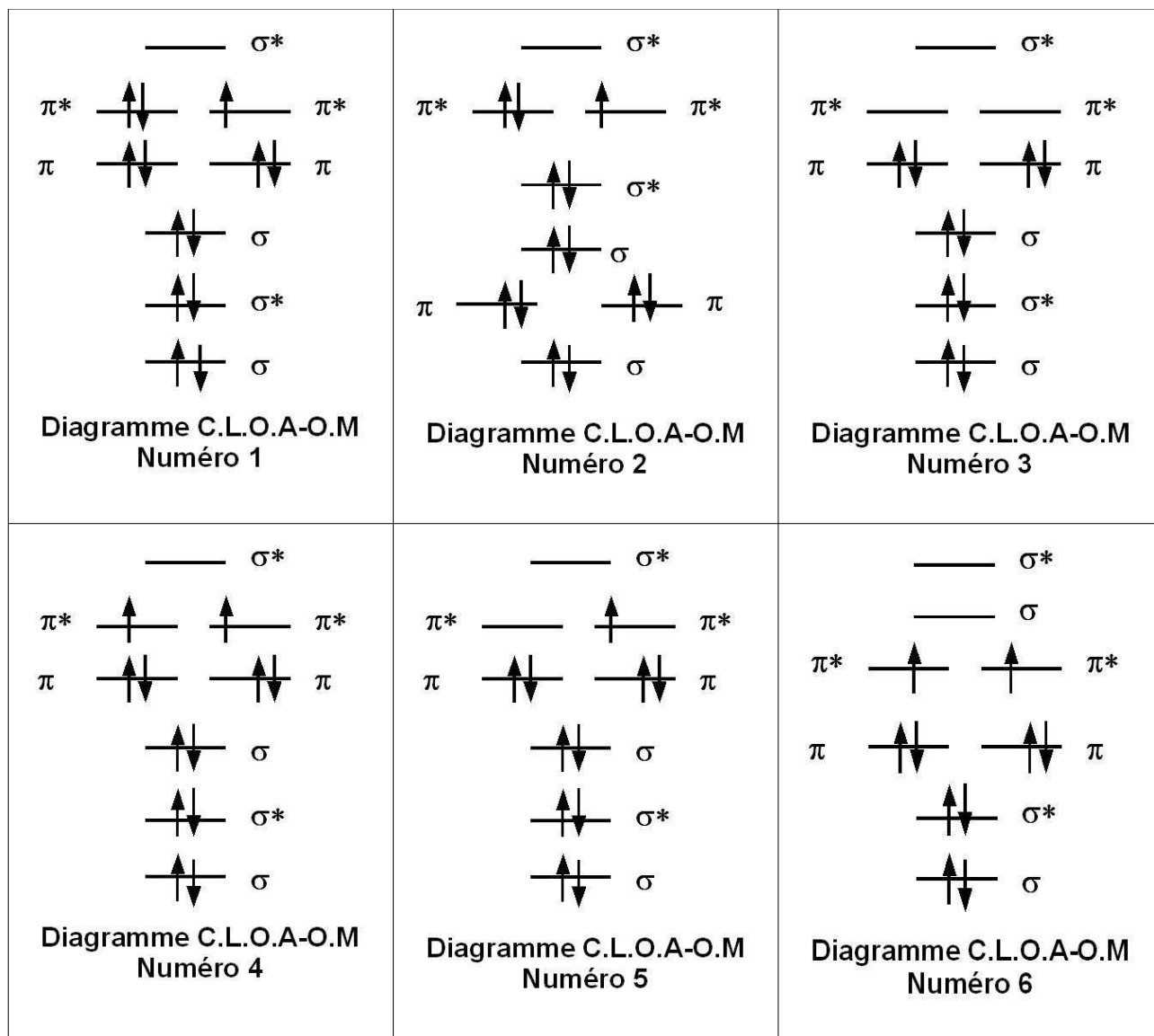


Partie II : « Atomes et molécules »



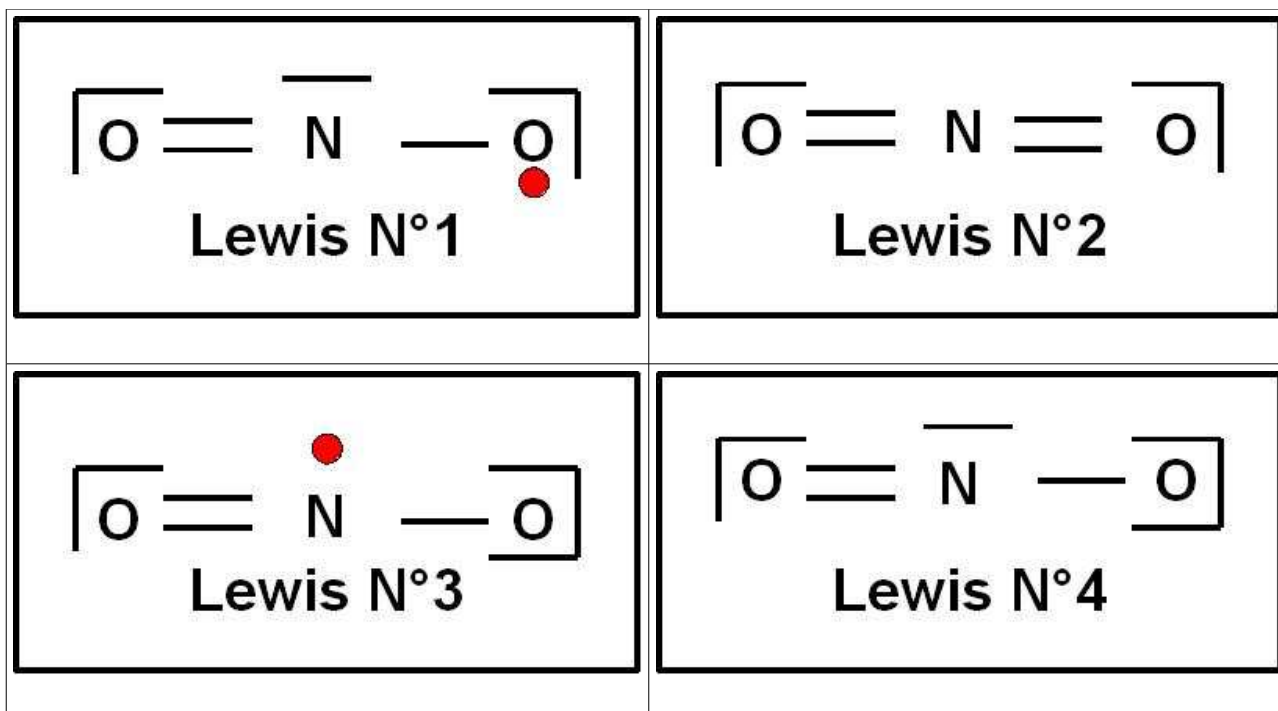
Effets d'écran de Slater

1s	0,3												
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								
4d	1	1	1	1	1	0,35							
4f	1	1	1	1	1	1	0,35						
5s 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35					
5d	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35				
5f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35			
6s 6p	1	1	1	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35		
	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d	4f	5s 5p	5d	5f	6s 6p		

Energie d'ionisation de l'Hydrogène : $E^0 = 13,6 \text{ eV} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

Charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Conversion Debye / C.m : $1 \text{ D} = 0,333 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$



ATTENTION : Les charges formelles éventuellement portées par les divers atomes ont été volontairement omises sur ces schémas de Lewis

Atomes O et N

Question 10 : Evaluer par la méthode de votre choix l'énergie de dernière ionisation E.I.7 de l'atome d'azote (Z=7). (3 points)

Proposition A : E.I.7 = 13 eV

Proposition B : E.I.7 = 248 eV

Proposition C : E.I.7 = 666 eV

Proposition D : E.I.7 = 1345 eV

Proposition E : E.I.7 = 2658 eV

L'énergie de dernière ionisation est calculable par utilisation directe du modèle de Bohr.

Il ne reste qu'un seul électron et c'est donc un hydrogénoïde.

Il faut arracher l'électron et l'amener du niveau $n = 1$ à l'infini.

$$E.I_{\text{der}} = E_{\text{infini}} - E_1 = 0 - E_1 = E^0 * Z^2 = 13.6 * 7^2 = 666 \text{ eV}$$

Question 11 : Une seule des 5 propositions suivantes est INEXACTE. Laquelle ? (1 point)

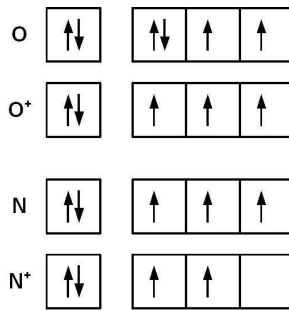
Proposition A : L'énergie de première ionisation de l'azote est anormalement élevée.

Proposition B : L'oxygène est plus électronégatif que l'azote

Proposition C : L'énergie de première ionisation de l'oxygène est anormalement élevée.

Proposition D : Par radioactivité de type beta moins (β^-) un isotope de l'azote peut se transformer en un isotope de l'oxygène de même nombre de masse.

Proposition E : Le rayon atomique de l'azote est supérieur à celui de l'oxygène.



Les schémas de Lewis montrent que O⁺ et N sont particulièrement stables en raison de la sous-couche 2p à 1/2 remplie.

Le passage de N à N⁺ sera donc très difficile et l'énergie de première ionisation de N sera « anormalement » élevée. **Proposition A VRAIE**

Le passage de O à O⁺ sera donc très facile et l'énergie de première ionisation de O sera « anormalement » basse. **Proposition C FAUSSE**

O est situé à droite de N sur la même ligne, le rayon atomique de O est donc plus petit que celui de N **Proposition E VRAIE** et l'électronégativité de O plus élevée que celle de N. **Proposition B VRAIE**

Lors d'une transformation de type β⁻, un électron est éjecté du noyau, un neutron est donc transformé en proton, Z augmente de une unité et A reste constant **Proposition D VRAIE**

Molécule O₂ :

Longueurs moyennes des liaisons	Simple	Double	Triple
OO	1,37 Å°	1,18 Å°	1,07 Å°

Question 12 : Le diagramme qualitatif décrivant la molécule O₂ dans le modèle C.LO.A-O.M est : (2 points)

Proposition A : le diagramme numéro 1

Proposition B : le diagramme numéro 2

Proposition C : le diagramme numéro 3

Proposition D : le diagramme numéro 4

Proposition E : le diagramme numéro 5

Question 13 : Pour la molécule de dioxygène O₂, une seule de ces 5 affirmations est EXACTE. Laquelle ? (1 point)

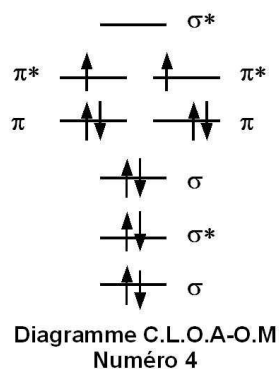
Proposition A : La liaison OO dans O₂ est fortement polarisée.

Proposition B : O₂ est diamagnétique

Proposition C : O₂ est paramagnétique

Proposition D : La longueur prévue pour la liaison OO dans O₂ est de 1,37 Å°

Proposition E : La longueur prévue pour la liaison OO dans O₂ est de 1,07 Å°



Indice de liaison pour O_2 : $(8 - 4) / 2 = 2$

La liaison est double et on doit donc s'attendre à une longueur d'environ 1,18 Å.

Proposition D et E FAUSSES

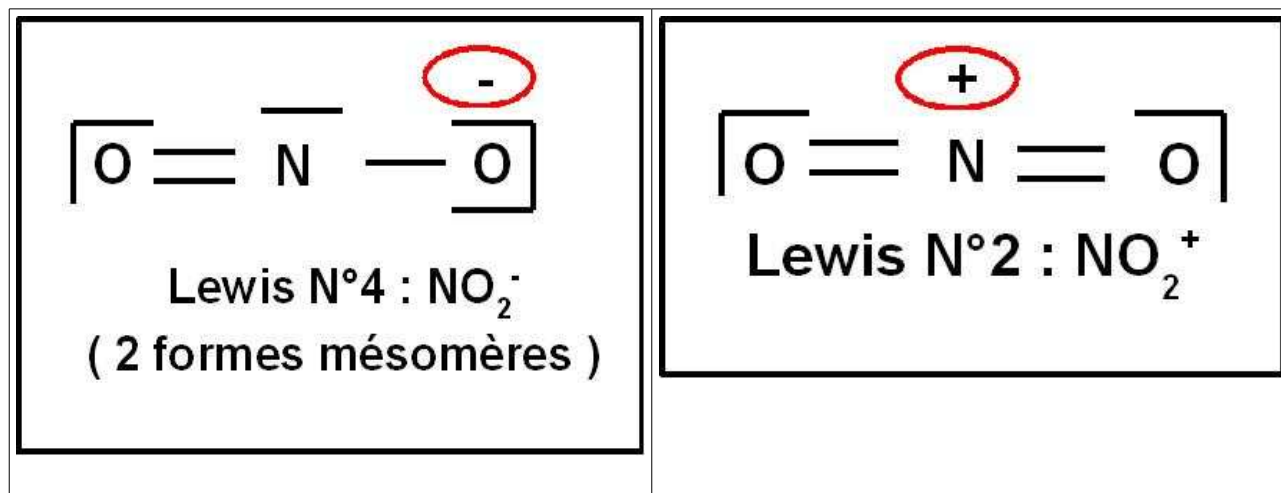
La liaison OO n'est pas polarisée (atomes identiques et pas de charges formelles)

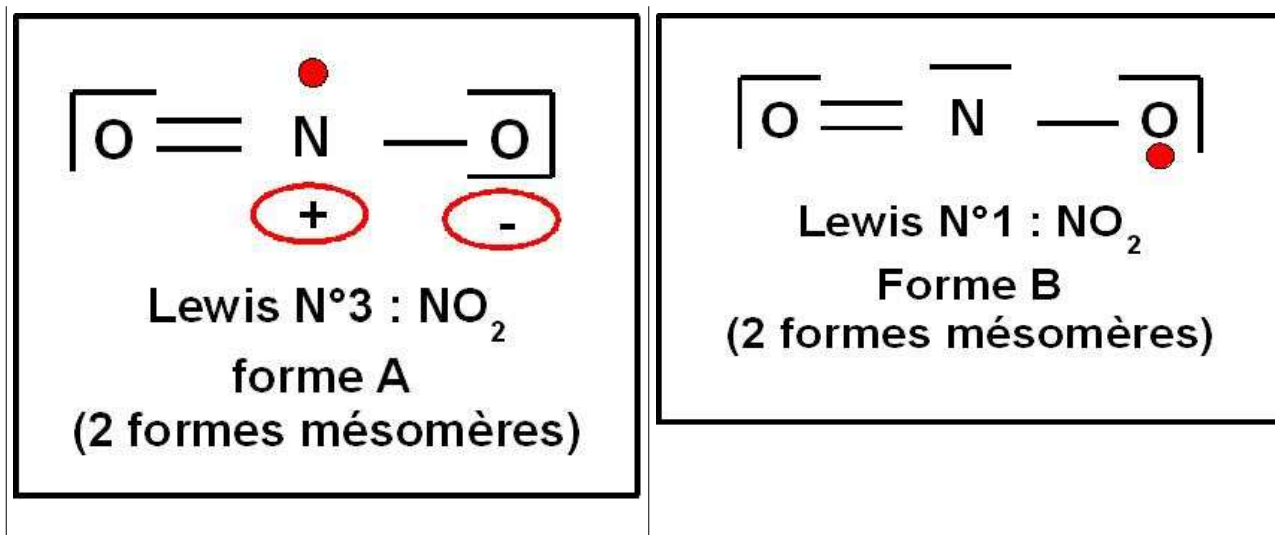
Proposition A FAUSSE

Dans O_2 on trouve deux électrons célibataires sur les niveaux π^* O_2 est donc PARAMAGNETIQUE : **Proposition B FAUSSE** et **Proposition C EXACTE**

Molécules NO_2 et ions moléculaires NO_2^+ et NO_2^-

ATTENTION RAPPEL : Les charges formelles éventuellement portées par les divers atomes ont été volontairement omises sur les schémas de Lewis !





Question 14 : Le schéma de Lewis de l'anion moléculaire NO_2^- est : (1 point)

Proposition A : Le schéma de Lewis N°1

Proposition B : Le schéma de Lewis N°2

Proposition C : Le schéma de Lewis N°3

Proposition D : Le schéma de Lewis N°4

Proposition E : Aucun de ces quatre schémas

Question 15 : Le schéma de Lewis du cation moléculaire NO_2^+ est : (1 point)

Proposition A : Le schéma de Lewis N°1

Proposition B : Le schéma de Lewis N°2

Proposition C : Le schéma de Lewis N°3

Proposition D : Le schéma de Lewis N°4

Proposition E : Aucun de ces quatre schémas

Question 16 : Parmi les quatre schémas de Lewis proposés, deux peuvent à priori convenir pour décrire la molécule neutre NO_2 . Lesquels ? (1 point)

Proposition A : Les schémas de Lewis N°1 et N°4

Proposition B : Les schéma de Lewis N°2 et N°3

Proposition C : Les schémas de Lewis N°2 et N°4

Proposition D : Les schémas de Lewis N°1 et N°3

Proposition E : Les schémas de Lewis N°3 et N°4

Données expérimentales pour la molécule neutre NO₂ :

Molécule	NO ₂
Longueur liaison NO	1,193 Å
Moment dipolaire global	0,316 D = 1,052 10 ⁻³⁰ C.m
Angle ONO	134.1 °

ATTENTION RAPPEL : Les charges formelles éventuellement portées par les divers atomes ont été volontairement omises sur les schémas de Lewis !

Question 17 : Le seul schéma de Lewis de la molécule neutre NO₂ permettant de rendre compte des données expérimentales est : (2 points)

Proposition A : Le schéma de Lewis N°1

Proposition B : Le schéma de Lewis N°2

Proposition C : Le schéma de Lewis N°3

Proposition D : Le schéma de Lewis N°4

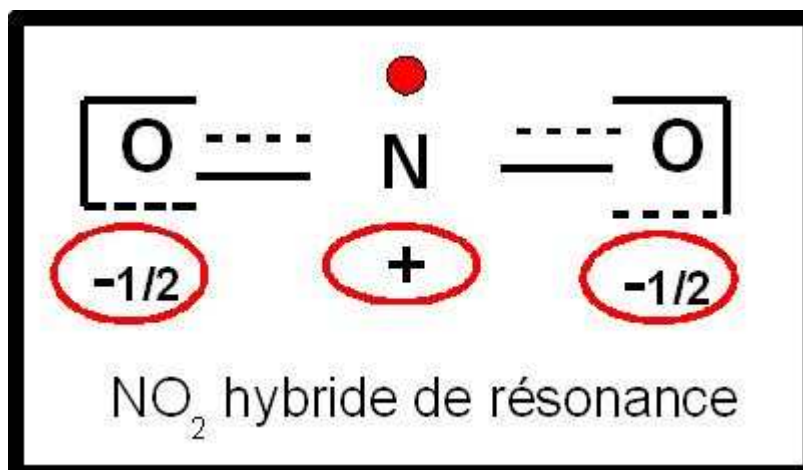
Proposition E : N'importe lequel de ces quatre schémas, car tous conviennent.

Le schéma N°1 est de type AX₂E et l'angle devrait être inférieur à 120°.

Le schéma N°3 est intermédiaire entre AX₂ (180°) et AX₂E (120°) et correspond donc bien à l'angle expérimental de 134°.

On peut dire également que NO₂ (134°) est intermédiaire entre NO₂⁺ (180°) et NO₂⁻ (120°)

La longueur des liaisons en raison de l'existence de deux formes mésomères devrait être intermédiaire entre simple et double liaison. La présence de charges opposées sur N et O les polarisent fortement et diminue leur longueur, finalement on est très proche d'une double liaison.



Question 18 : A partir des données expérimentales, évaluer le moment dipolaire partiel d'une liaison NO dans la molécule **NO₂** (2 points)

Proposition A : $\mu_{\text{NO}} = 0,405 \text{ D} = 1,35 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Proposition B : $\mu_{\text{NO}} = 0,685 \text{ D} = 2,28 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Proposition C : $\mu_{\text{NO}} = 0,845 \text{ D} = 2,81 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Proposition D : $\mu_{\text{NO}} = 1,845 \text{ D} = 6.14 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Proposition E : $\mu_{\text{NO}} = 2,124 \text{ D} = 0,35 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

$$\mu_{1,2}^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 \cos \alpha$$

$$|\text{ci } \mu_1 = \mu_2$$

$$\mu_{1,2}^2 = \mu_1^2 + \mu_1^2 + 2 \mu_1 \mu_1 \cos \alpha$$

$$\mu_{1,2}^2 = 2 \mu_1^2 + 2 \mu_1^2 \cos \alpha$$

$$\mu_{1,2}^2 = 2 \mu_1^2 (1 + \cos \alpha)$$

$$\mu_1^2 = \mu_{1,2}^2 / [2 (1 + \cos \alpha)]$$

$$\mu_1^2 = 0.316^2 / [2 (1 + \cos 134.1)] = 0,164$$

$$\mu_1 = 0,405 \text{ D} = 1,35 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

Question 19 : Evaluer le pourcentage d'ionicité d'une liaison NO à partir des données expérimentales pour la molécule **NO₂** (1 point)

Proposition A : $\%_{\text{NO}} = 3 \%$

Proposition B : $\%_{\text{NO}} = 7 \%$

Proposition C : $\%_{\text{NO}} = 15 \%$

Proposition D : $\%_{\text{NO}} = 25 \%$

Proposition E : $\%_{\text{NO}} = 33 \%$

$$\%I = 100 \delta / e = 100 \mu / d / e = 100 * 1,35 \cdot 10^{-30} / 1,193 \cdot 10^{-10} / 1,6 \cdot 10^{-19} = 7,07 \%$$

Question 20 : Evaluer le moment dipolaire global du cation **NO₂⁺** (1 point)

Proposition A : $\mu_{\text{NO}_2^+} = 0,405 \text{ D} = 1,35 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Proposition B : $\mu_{\text{NO}_2^+} = 0,685 \text{ D} = 2,28 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Proposition C : $\mu_{\text{NO}_2^+} = 0,845 \text{ D} = 2,81 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

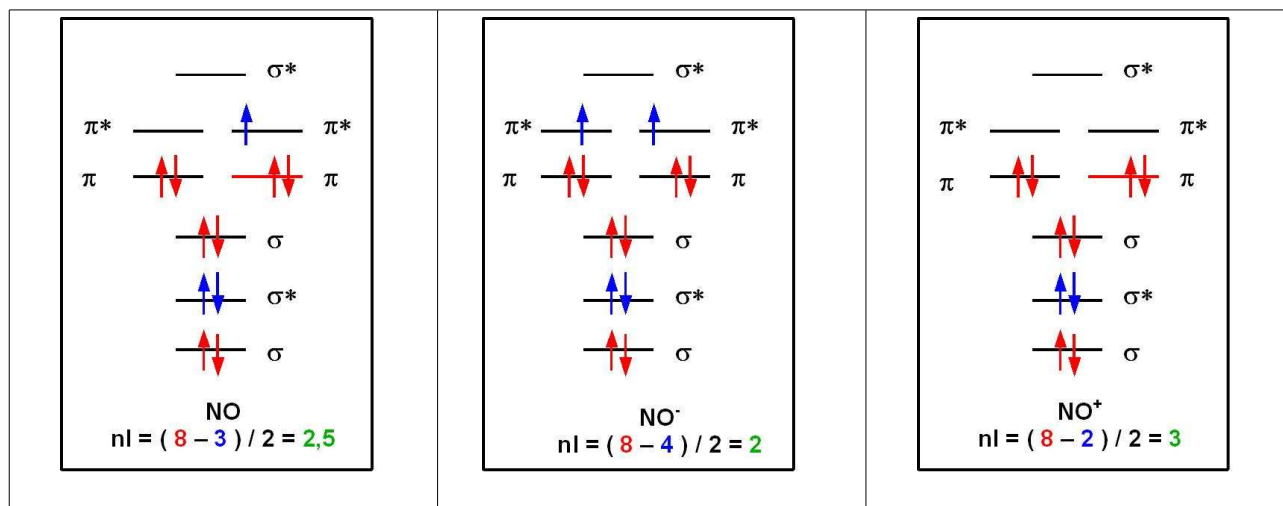
Proposition D : $\mu_{\text{NO}_2^+} = 1,845 \text{ D} = 6.14 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Proposition E : $\mu_{\text{NO}_2^+} = 0 \text{ D} = 0 \text{ C.m}$

Annulation des deux vecteurs opposés NO₂⁺ étant linéaire AX₂.

Molécule NO

Question 21 : Sachant que le diagramme qualitatif décrivant la molécule NO dans le modèle C.LO.A-O.M est le diagramme N°5, évaluer la longueur de la liaison NO dans cette molécule : **(2 points)**



Longueurs moyennes des liaisons	Simple	Double	Triple
NO	1,41 Å°	1,21 Å°	1,10 Å°

Proposition A : $d_{NO} = 1,41 \text{ Å}^\circ$

Proposition B : $d_{NO} = 1,31 \text{ Å}^\circ$

Proposition C : $d_{NO} = 1,21 \text{ Å}^\circ$

Proposition D : $d_{NO} = 1,15 \text{ Å}^\circ$

Proposition E : $d_{NO} = 1,10 \text{ Å}^\circ$

$$nl = (n - n^*) / 2 = (8 - 3) / 2 = 2,5$$

Intermédiaire entre double liaison et triple liaison soit $1,15 \text{ Å}^\circ$

Question 22 : Sachant que le diagramme qualitatif décrivant la molécule NO dans le modèle C.LO.A-O.M est le diagramme N°5, classer les longueurs des liaisons NO dans la molécule neutre NO, le cation NO⁺ et l'anion NO⁻ **(2 points)**

Proposition A : $dNO < dNO^+ < dNO^-$

Proposition B : $dNO^+ < dNO^- < dNO$

Proposition C : $dNO^- < dNO^+ < dNO$

Proposition D : $dNO^- < dNO < dNO^+$

Proposition E : $dNO^+ < dNO < dNO^-$

voir indices de liaison

RECAPITULATION GRILLE MAITRE

Question	Réponse	Points
1	D	2
2	D	5
3	D	1
4	E	2
5	A	2
6	B	2
7	C	2
8	E	2
9	B	2
10	C	3
11	C	1
12	D	2
13	C	1
14	D	1
15	B	1
16	D	1
17	C	2
18	A	2
19	B	1
20	E	1
21	D	2
22	E	2
		40