

**Problème III-1 : Atomistique et Théorie de Lewis autour des composés azotés****Énoncé****I-1 L'élément N**

- I-1a** Rappeler les règles de construction, dites d'"Aufbau", donnant la configuration électronique d'un atome.
- I-1b** Donner la configuration électronique de l'atome d'azote dans son état fondamental ainsi que celle de l'oxygène.
- I-1c** Citer un autre élément appartenant à la même colonne du tableau périodique de l'élément azote.  
Donner son numéro atomique et sa configuration électronique.

**I-2 Composés trivalents**

- I-2a** Prévoir par la méthode VSEPR la géométrie de  $NX_3$ , X étant un halogène et N l'atome central.
- I-2b** Comparer les valeurs des angles pour deux structures de type  $NX_3$  avec, deux atomes d'halogène, différents. Justifier.
- I-2c** Est-il possible d'obtenir  $NX_5$  ? Pourquoi ?
- I-2d** Citer un élément de la colonne de l'azote qui pourrait vérifier ce type de formule brute.

**I-3 Les oxydes d'azote : Énoncé****I-3a Monyde d'azote**

- i-** Donner la formule de Lewis principale du monoxyde d'azote.
- ii-** Selon la température, il peut se dimériser en  $N_2O_2$ . Justifier la facilité de cette dimérisation et donner la formule de Lewis probable du dimère.
- iii-** Quelle valeur prévoit la méthode VSEPR pour les angles de liaison dans le dimère ?

**I-3b Monyde de diazote**

Le monoxyde de diazote a pour formule  $N_2O$  et pour squelette N-N-O.

Donner deux formules de Lewis mésomères prépondérantes pour cette molécule. Préciser sa géométrie.

**I-3c Dioxyde d'azote**

- i-* Donner deux formules de Lewis du dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  où N est l'atome central.
- ii-* Justifier qu'il se dimérise facilement. Préciser les différentes structures possibles du dimère.
- iii-* Donner la structure et la géométrie des ions nitrite  $\text{NO}_2^-$  et nitronium  $\text{NO}_2^+$ .
- iv-* Comment évolue l'angle de liaison O-N-O de l'ion nitrite, du dioxyde d'azote et de l'ion nitronium ?

**I-4 Réactivité**

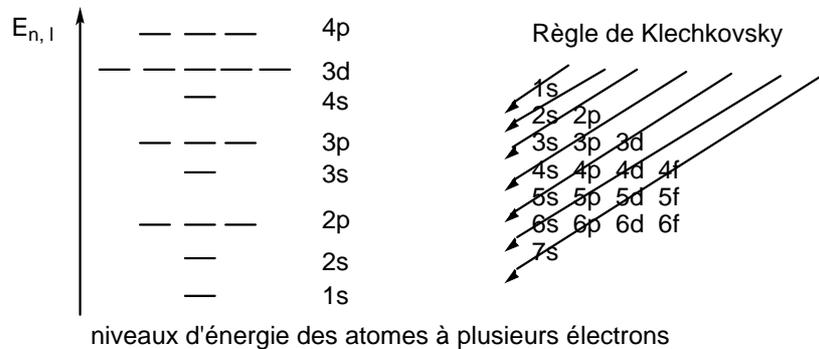
- I-4a** L'ion nitrate peut se protoner : écrire la structure de Lewis de l'ion nitrate et celle du produit formé.
- I-4b** Justifier succinctement la réactivité de l'ion nitrate vis-à-vis d'un proton.
- I-4c** La spectroscopie Infra-Rouge (I.R.) étudie les vibrations de liaisons.  
Combien de types de vibrations N-O peut-on observer pour le produit formé ? Justifier.

**Correction :**

**I-1 L'élément N**

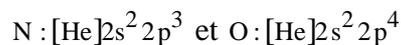
**I-1a** La configuration électronique est la répartition des électrons dans les différentes O.A. de telle sorte à obtenir l'état fondamental, c'est-à-dire l'état de plus basse énergie. Les règles de construction ("*Aufbau*") de la configuration électronique sont exposées ci-dessous. Les O.A. sont remplies :

- Par ordre de niveau d'énergie croissant selon la **règle de Klechkowsky** : croissant selon  $(n+1)$  et à même valeur de  $(n+1)$  selon  $n$  ; un moyen mnémotechnique est le suivant :



- **Règle de Hund** : l'état minimum d'énergie est celui pour lequel le spin est maximum ;
- **Règle d'exclusion de Pauli** : 2 électrons diffèrent par au moins 1 des 4 nombres quantiques c'est-à-dire au plus 2 électrons par O.A.

**I-1b** La configuration électronique de l'atome d'azote dans son état fondamental ainsi que celle de l'oxygène est respectivement :

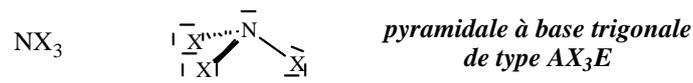


**I-1c** Le phosphore P (ou l'arsenic As, l'antimoine Sb) à la même colonne du tableau périodique de l'élément azote.

Le phosphore P est de numéro atomique 15 et de configuration électronique :  $\text{P} : [\text{Ne}]3s^2 3p^3$ .

**I-2 Composés trivalents**

**I-2a** N "apporte" 5 électrons de valence et X en "apporte" 7 (soit 21). On a donc 13 doublets. Il faut que chaque atome vérifie la règle de l'octet, écrire un maximum de liens, faire apparaître un minimum de charges et si possible, en accord avec l'électronégativité :



- I-2b** Prenons l'exemple de  $\text{X} = \text{F}$  et  $\text{X} = \text{Cl}$ . Le fluor étant plus électronégatif que le Cl, la densité électronique des doublets liants autour de l'azote est plus petite dans le cas de  $\text{NF}_3$  que dans le cas de  $\text{NCl}_3$ . L'angle de liaison augmente donc de  $\text{NF}_3$  à  $\text{NCl}_3$ .
- I-2c** Il n'est pas possible d'obtenir  $\text{NX}_5$  car l'azote (appartenant à la seconde période de la classification périodique) n'est pas hypervalent.
- I-2d** Le phosphore, appartenant à la même colonne que l'azote et à la 3<sup>ème</sup> période est un élément qui peut être hypervalent : par exemple dans  $\text{PCl}_5$ .

### I-3 Les oxydes d'azote

#### I-3a *Monyde d'azote*

- i-** Il y a 11 électrons de valence (5 "apportés" par N et 6 "apportés" par O), d'où la structure du radical :



- ii-** Il peut se dimériser en  $\text{N}_2\text{O}_2$  très facilement car il s'agit d'une structure radicalaire (nombre impair d'électrons de valence) ; il tend donc à former un lien de telle sorte que l'azote complète sa structure électronique à celle du gaz rare le plus proche. La formule de Lewis probable du dimère est :



- iv-** La théorie VSEPR prévoit des angles de liaison dans le dimère inférieur à  $120^\circ$ .

#### I-3b *Monyde de diazote*

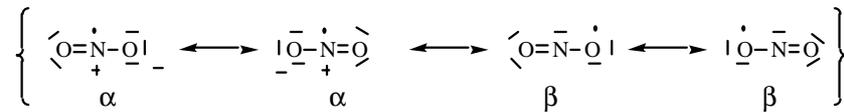
- i-** Le monoxyde de diazote a pour formule  $\text{N}_2\text{O}$  et pour squelette N-N-O. Il y a 16 électrons de valence (soit 8 doublets). Il faut écrire un maximum de liens soit les formes mésomères suivantes :



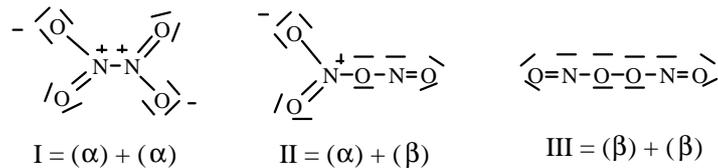
- ii-** La géométrie est donc linéaire, de type  $\text{AX}_2$ .

**I-3c Dioxyde d'azote**

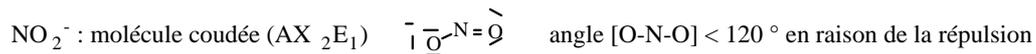
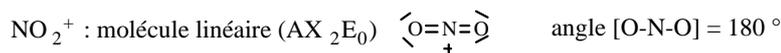
i- Les différentes formes mésomères du radical (nombre impair d'électrons de valence) sont :



ii- Le dioxyde d'azote se dimérise donc facilement afin d'obtenir un nombre pair d'électrons de valence (structure radicalaire très réactive). Les différentes structures du dimère sont :



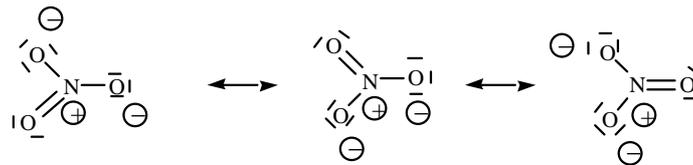
iii- Structures de l'ion nitronium et nitrite :



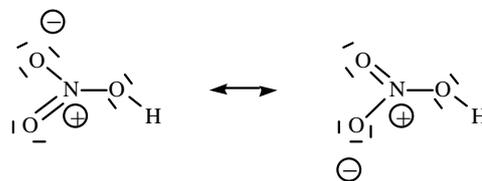
iv- L'angle de liaison O-N-O augmente : ion nitrite (<  $120^\circ$ ) ; dioxyde d'azote (>  $120^\circ$ ) ; ion nitronium ( $180^\circ$ ).

**I-4 Réactivité :**

**I-4a\*** ion nitrate (24 électrons, soit 12 doublets) de géométrie trigonale plane, type  $\text{AX}_3$  :



- acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (24 électrons, soit 12 doublets) de géométrie trigonale plane, type  $\text{AX}_3$  :



**I-4b** L'ion nitrate peut se protoner : il s'agit d'une base de Lewis (doublet non liant sur l'oxygène), le proton étant un acide de Lewis.

**I-4c** En spectroscopie I.R., on observera 2 types de liaisons N-O (une simple : N-OH et une autre entre simple et double N-O).