

## EXERCICE 1 : AUTOUR DE L'AZOTE

1. La configuration électronique fondamentale de l'azote s'écrit :  $1s^2 2s^2 2p^3$ .

Les électrons de valence sont ceux appartenant aux *sous-couches caractérisées par le nombre quantique principal le plus grand* et ceux appartenant à des *sous-couches non saturées* (= non entièrement remplies).

**Conclusion** : Pour l'azote, il y a 5 électrons de valence, ceux présents sur les sous-couches 2s et 2p.

2. D'après la question précédente, la configuration électronique de valence de m'azote est  $2s^2 2p^3$ . Elle est donc du type «  $ns^2 np^x$  » avec  $n = 2$  et  $x = 3$ . On en déduit donc que le sodium appartient :

# au **bloc p** car sa *sous-couche 2p est en cours de remplissage* ;

# à la **2<sup>ème</sup> période du tableau périodique** car  $n = 2$  ;

# à la **3<sup>ème</sup> colonne du bloc p** car  $x = 1$ , ce qui correspond aussi à la **15<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique** puisque le bloc p est précédé des 2 colonnes du bloc s et des 10 colonnes du bloc d.

3. • **Cas du phosphore** : les éléments d'une même famille appartiennent à une même colonne du tableau périodique et possèdent donc une configuration électronique de valence du même type, et donc le même nombre d'électrons de valence. On en déduit donc que le phosphore possède autant d'électrons de valence que l'azote, c'est-à-dire **5 électrons de valence**.

• **Cas de l'oxygène** : si l'oxygène est dans la même période que l'azote mais une colonne plus à droite, alors sa configuration électronique de valence est «  $2s^2 2p^4$  ». Ainsi, l'oxygène a un électron de valence de plus que l'azote, c'est-à-dire **6 électrons de valence**.

4. • **Electronégativité** : notée  $\chi$ , l'électronégativité d'un élément caractérise sa capacité à attirer vers lui le doublet d'électrons d'une liaison dans laquelle il est engagé (il s'agit d'une grandeur adimensionnelle et positive).

L'électronégativité augmente de gauche à droite le long d'une période et de bas en haut le long d'une colonne : étant donné que le phosphore se trouve dans la même colonne que l'azote, mais une ligne en dessous, et que l'oxygène se situe dans la même période que l'azote, mais plus à droite, on a alors :

$$\chi(O) > \chi(N) > \chi(P)$$

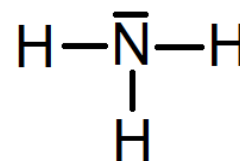
• **Polarisabilité** : notée  $\alpha$ , la polarisabilité traduit la capacité du nuage électronique d'une entité à se déformer sous l'effet d'un champ électrique.

La polarisabilité augmente de droite à gauche le long d'une période et de haut en bas le long d'une colonne. Etant donné la position relative du phosphore, de l'azote et de l'oxygène, on a donc :

$$\alpha(P) > \alpha(N) > \alpha(O)$$

5. • **Représentation de Lewis de  $NH_3$**  :

$$D = \frac{\text{Nombre d'électrons de valence}}{2} = \frac{5 + 3 \times 1}{2} = \frac{8}{2} \quad \text{soit } D = 4 \text{ doublets à répartir.}$$



• **Représentation de Lewis de  $N_2$**  :

$$D = \frac{\text{Nombre d'électrons de valence}}{2} = \frac{5 \times 2}{2} = 5 \quad \text{soit } D = 5 \text{ doublets à répartir.}$$

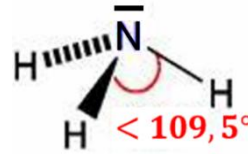


6. La formule VSEPR s'écrit  $AX_mE_n$  où m représente le nombre d'atomes ou groupes d'atomes X liés à l'atome central A et n désigne le nombre de doublets non liants E présents sur l'atome central.

Dans le cas de l'ammoniac, la géométrie autour de l'atome d'azote est du type  $\text{AX}_3\text{E}_1$ , soit de type **pyramidale à base triangulaire**.

**L'angle de liaison  $\widehat{\text{H}\text{N}\text{H}}$  est inférieur à  $109,5^\circ$**  à cause de la présence d'un doublet non liant sur l'atome d'azote. La répulsion entre un doublet non liant et un doublet liant étant plus forte que la répulsion entre deux doublets liants, la présence de ce doublet non liant sur l'atome d'azote force les doublets liants à se rapprocher, réduisant ainsi l'angle de liaison  $\widehat{\text{H}\text{N}\text{H}}$  par rapport à une structure qui serait purement tétraédrique.

Une représentation spatiale de l'ammoniac est donc :



7. Le moment dipolaire de liaison est une grandeur physique vectorielle notée  $\vec{p}$ , qui caractérise une liaison covalente polarisée. Il s'exprime en coulombs-mètre ( $\text{C} \cdot \text{m}$ ).

Ce vecteur est colinéaire à la liaison, orienté de l'atome portant la charge partielle négative vers l'atome portant la charge partielle positive. Sa norme se calcule à l'aide de la relation suivante :

$$\boxed{p = \delta \cdot e \cdot d} \quad \text{avec :} \quad \begin{array}{l} \# \delta : \text{le pourcentage d'ionicité de la liaison ;} \\ \# e : \text{la charge élémentaire en « C » ;} \\ \# d : \text{longueur de liaison en « m » .} \end{array}$$

8. • Pourcentage d'ionicité de la liaison N - H :  $\delta_{\text{NH}} = \frac{p_{\text{NH}}}{\ell_{\text{NH}} \cdot e}$ .

$$\text{AN} \rightarrow \delta_{\text{NH}} = \frac{1,31 \times \frac{1}{3} \times 10^{-29}}{101 \cdot 10^{-12} \times 1,60 \cdot 10^{-19}} \quad \text{soit } \delta_{\text{NH}} = \mathbf{0,27}$$

La liaison N-H possède donc **27 % de caractère ionique**.

• Pourcentage d'ionicité de la liaison P - H :  $\delta_{\text{PH}} = \frac{p_{\text{PH}}}{\ell_{\text{PH}} \cdot e}$ .

$$\text{AN} \rightarrow \delta_{\text{PH}} = \frac{0,20 \times \frac{1}{3} \times 10^{-29}}{142 \cdot 10^{-12} \times 1,60 \cdot 10^{-19}} \quad \text{soit } \delta_{\text{PH}} = \mathbf{0,029}$$

La liaison P-H possède donc **2,9 % de caractère ionique**.

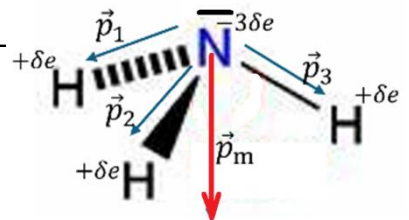
• Interprétation : D'après la question 4.,  $\chi(\text{N}) > \chi(\text{P})$  : on en déduit donc que **la différence d'électro-négativité entre l'azote et l'hydrogène est plus grande qu'entre le phosphore et l'hydrogène**.

Or, le caractère ionique d'une liaison est d'autant plus prononcé que les atomes liés ont une grande différence d'électro-négativité : le caractère ionique de la liaison NH est donc plus fort que celui de la liaison PH.

9. L'azote étant plus électro-négatif que l'hydrogène, chaque liaison N-H est polarisée  $^{-\delta}\text{e}\text{N}-\text{H}^{+\delta}\text{e}$ .

On a représenté sur la molécule d'ammoniac ci contre les 3 moments dipolaires de liaison  $\vec{p}_1$ ,  $\vec{p}_2$  et  $\vec{p}_3$ .

On constate alors que le vecteur moment dipolaire  $\vec{p}_m$  de la molécule, défini par  $\vec{p}_m = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \vec{p}_3$  **n'est pas nul**. L'ammoniac est donc une molécule **POLAIRE**.



10. Représentation de Lewis de  $\text{NO}_2^+$  :

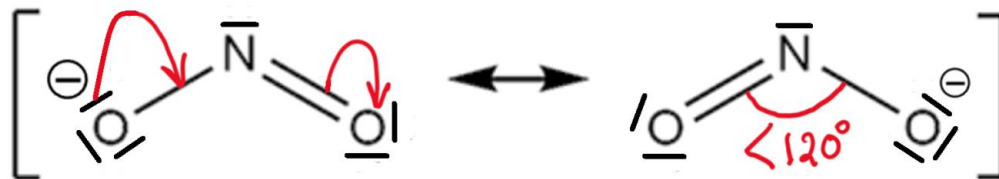
$$D = \frac{\text{Nombre d'électrons de valence}}{2} = \frac{5 + 2 \times 6 - 1}{2} \quad \text{soit } D = 8 \text{ doublets à répartir.}$$

La géométrie autour de l'atome d'azote est du type  $\text{AX}_2\text{E}_0$ , soit de type **linéaire** avec un angle de liaison  $\widehat{\text{ONO}} = 180^\circ$ .



11. **Représentation de Lewis de  $\text{NO}_2^-$** :  $D = \frac{\text{Nbrc d'e}^- \text{ de valence}}{2} = \frac{5 + 2 \times 6 + 1}{2}$  soit  $D = 9$  doublets

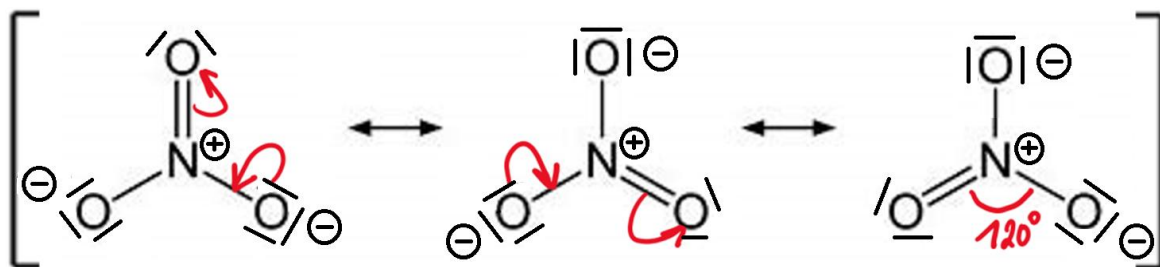
Deux formules mésomères sont représentatives pour cet ion, dans lequel s'opère une délocalisation de type  $n - \sigma - \pi$ :



La géométrie autour de l'atome d'azote est du type  $\text{AX}_3\text{E}_1$ , soit de type **pyramidale à base triangulaire**, avec un **angle de liaison  $\text{HNH}$  inférieur à  $120^\circ$**  à cause de la présence du doublet non liant sur l'atome d'azote qui force les doublets liants à se rapprocher, réduisant ainsi l'angle de liaison  $\text{HNH}$  par rapport à une structure qui serait purement triangulaire (même justification que pour l'ammoniac, voir question 7.).

12. **Représentation de Lewis de  $\text{NO}_3^-$** :  $D = \frac{\text{Nbrc d'e}^- \text{ de valence}}{2} = \frac{5 + 3 \times 6 + 1}{2}$  soit  $D = 12$  doublets

Trois formules mésomères sont représentatives pour cet ion, dans lequel s'opère une délocalisation de type  $n - \sigma - \pi$ :



La géométrie autour de l'atome d'azote est du type  $\text{AX}_3\text{E}_0$ , soit de type **triangulaire**, avec un **angle de liaison  $\text{HNH}$  strictement égal à  $120^\circ$** .

13. • **Cas de l'ion nitronium  $\text{NO}_2^+$** : Dans cet ion, les deux liaisons  $\text{N}=\text{O}$  sont des liaisons strictement doubles. Elles ont donc nécessairement la même longueur  $\ell_1$ .

Le raisonnement est un peu différent pour les ions nitrite et nitrate : pour ces deux ions, aucune des formes mésomères prises individuellement ne décrit correctement la répartition des doublets électroniques ; la répartition réelle est une moyenne entre les différentes formes mésomères. Ainsi :

- **Cas de l'ion nitrite  $\text{NO}_2^-$** : chaque liaison est une fois double et une fois simple, c'est pourquoi on peut considérer que toutes les liaisons  $\text{N}/\text{O}$  de cet ion ont la même longueur  $\ell_2$ .
- **Cas de l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$** : chaque liaison est une fois double et deux fois simple, c'est pourquoi on peut considérer que toutes les liaisons  $\text{N}/\text{O}$  de cet ion ont la même longueur  $\ell_3$ .

14. D'après les remarques faites à la question 13., on constate que les liaisons  $\text{N}/\text{O}$  :
- # ont un **caractère purement double** dans l'ion nitronium  $\text{NO}_2^+$  (longueur  $\ell_1$ ) ;
  - # sont **intermédiaires** entre une liaison simple et une liaison double pour les ions nitrite  $\text{NO}_2^-$  et nitrate  $\text{NO}_3^-$  avec un **caractère double plus prononcé pour l'ion nitrite** (longueur  $\ell_2$ ) **que pour l'ion nitrate** (longueur  $\ell_3$ ).

Or, la longueur de liaison diminuant avec la multiplicité de la liaison, on a alors :  $\ell_1 < \ell_2 < \ell_3$ .

## EXERCICE 2 : DOSAGE PAR ETALONNAGE DE LA BETADINE®

1. • Il faut compléter la fonction `title()` avec le **titre du graphique** : on propose :  
« Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration en quantité de matière de diiode ».

- Il faut compléter la fonction xlabel() avec la **légende de l'axe des abscisses**.

"Concentration en quantité de matière (ou concentration molaire) en diode (en mol·L<sup>-1</sup>)"

*Remarque* : il faudrait compléter la fonction ylabel() avec la **légende de l'axe des ordonnées** et on proposerait ici « Absorbance (sans unité) ».

- La fonction mean() permet de calculer la valeur moyenne de l'argument qui lui est passé : ici, on en déduit donc que la ligne 11) permet de calculer la **valeur moyenne de « k »**.
  - La fonction std() permet de calculer l'écart-type du premier argument qui lui est passé : ici, on en déduit donc que la ligne 12) permet de calculer l'**écart-type sur toutes les valeurs de « k »**.
  - La ligne 13) divise l'écart-type précédent par la racine carrée du nombre de valeurs de « k ». On en déduit que la ligne 13) permet de calculer l'**incertitude-type sur la valeur moyenne de « k »**.

- D'après la ligne 10) du programme,  $k = A / C$ . On en déduit donc que  $C = \frac{A}{k}$ , relation qu'on peut utiliser pour déterminer la concentration en quantité de matière C de la solution analysée.

Or, la solution analysée est de la Bétadine qui a été diluée 100 fois ; pour remonter à la concentration  $C_{exp}$  de la Bétadine avant dilution, il suffira alors de multiplier  $C_{diluée}$  par 100, ce qui conduit donc à la

relation :  $C_{exp} = 100 \times \frac{A}{k}$ .

**AN**  $\rightarrow C_{exp} = 100 \times \frac{0,200}{4,9 \times 10^2}$  soit  **$C_{exp} = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$**

- Cette concentration  $C_{exp}$  a été obtenue par un calcul. On obtient donc son incertitude-type en utilisant les relations de propagation des incertitudes. On a alors :

$$u(C_{exp}) = C_{exp} \times \sqrt{\left(\frac{u(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{u(k)}{k}\right)^2} \quad \text{avec} \quad u(A) = \frac{\text{précision du spectrophotomètre}}{\sqrt{3}}$$

Or, d'après l'énoncé, précision du spectrophotomètre = 0,01 A. On a donc :

$$u(C_{exp}) = C_{exp} \times \sqrt{\left(\frac{0,01 A}{A \sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{u(k)}{k}\right)^2} \quad \text{soit} \quad u(C_{exp}) = C_{exp} \times \sqrt{\left(\frac{0,01}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{u(k)}{k}\right)^2}$$

**AN**  $\rightarrow u(C_{exp}) = 4,1 \cdot 10^{-2} \times \sqrt{\left(\frac{0,01}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{4,9}\right)^2}$  soit  **$u(C_{exp}) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$**

- La concentration en quantité de matière en diode dans la solution de Bétadine® s'écrit :

$$C_{exp} = (4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- L'écart normalisé s'exprime par la relation :  $E_N = \frac{|C_{exp} - C_{ref}|}{\sqrt{u(C_{exp})^2 + u(C_{ref})^2}}$

Étant donné que l'incertitude-type  $u(C_{ref})$  n'est pas fournie par l'énoncé, on la considère comme négligeable par rapport à l'incertitude-type  $u(C_{exp})$  associée à la valeur de concentration obtenue expérimentalement. Il vient alors :

$$E_N = \frac{|C_{exp} - C_{ref}|}{u(C_{exp})}$$

**AN**  $\rightarrow E_N = \frac{|4,1 - 4,2| \cdot 10^{-2}}{0,4 \cdot 10^{-2}}$  soit  **$E_N = 0,3$** .

Cet écart normalisé étant inférieur à 2, on en déduit que **la valeur expérimentale est compatible avec la valeur de référence**, ce qui indique que les données mentionnées sur le flacon sont fiables.