

Calculatrices autorisées.
Aucun document autorisé.

Les composés nitrés et oxygénés.

1/ les oxydes d'azote ou composés NO_x

Ces composés se forment principalement au cours des processus de combustion qui libèrent l'azote présent dans le combustible et l'azote présent dans l'air de combustion. Le monoxyde d'azote (NO) rejeté au cours de la combustion s'oxyde rapidement en NO₂. Les véhicules sont aujourd'hui responsables de près de 60 % des émissions de NO_x.

1.1/ le monoxyde d'azote.

1.1.a/ écrire la configuration électronique de ⁷N et de ⁸O. Représentez les électrons de valence dans le formalisme des cases quantiques.

1.1.b/ Sachant qu'il n'y a pas d'interaction s/p, écrire le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de ce composé, en montrant clairement à partir de quelles OA (Orbitales Atomiques) sont formées les OM (Orbitales Moléculaires).

b.1/ Représentez les OM ainsi formées.

b.2/ Ecrire la configuration électronique de ce composé. En déduire l'ordre de liaison et le comparer à la structure de Lewis.

b.3/ Quelle la propriété magnétique du monoxyde d'azote ?

1.1.c/ On donne les valeurs des énergies pour les OM suivantes:

$E(\sigma_z^*) = -10,88 \text{ eV}$, $E(\pi_x^*, \pi_y^*) = -11,88 \text{ eV}$, $E(\pi_x, \pi_y) = -16,60 \text{ eV}$, $E(\sigma_z) = -20,67 \text{ eV}$.

Ecrire la configuration électronique du 1er état excité et calculez la longueur d'onde de l'onde électromagnétique nécessaire pour passer de l'état fondamental au premier état excité.

Donnée : $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

1.2/ le dioxyde d'azote.

Le dioxyde d'azote génère notamment l'odeur perçue dans les rues polluées par la circulation automobile.

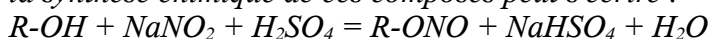
1.2.a/ Ecrire les structures de Lewis possibles (formes mésomères) en considérant que les atomes ne sont pas chargés électriquement. En déduire l'hybride de résonance.

1.2.b/ Dessinez la structure tridimensionnelle du dioxyde d'azote en justifiant votre réponse.

2/ composés de la famille des nitrites d'alkyle : les "poppers".

Les poppers sont des vasodilatateurs qui se présentent sous forme de liquide très volatil contenu dans une fiole. L'ouverture de ces fioles crée un « pop » caractéristique qui leur a donné leur nom de « poppers ». Il sont vendus en sex shop et utilisés à des fins récréatives ainsi que pour leurs effets sur la sexualité.

la synthèse chimique de ces composés peut s'écrire :



2.1 le réactif NaNO_2

2.1.a/ la molécule NaNO_2 se décompose en $\text{Na}^+ + \text{NO}_2^-$. Pourquoi ${}_{11}\text{Na}$ se décompose-t-il en Na^+ ? Justifiez.

2.1.b/ Dessinez la structure de Lewis de l'ion NO_2^- , en écrivant ses formes limites (mésomères) et son hybride de résonance.

2.1.c/ Représentez sa structure tridimensionnelle à l'aide de la méthode VSEPR. Justifiez.

2.1.d/ On donne : $d(\text{N-O}) = 1,29 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. $\alpha(\text{ONO}) = 116,4^\circ$ et $\mu(\text{NO}_2^-) = 0,69 \text{ D}$. $1\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ et $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

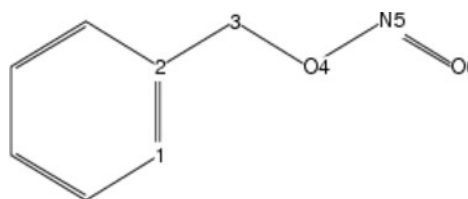
Justifiez la valeur de l'angle observé.

Calculez le moment dipolaire d'une liaison N-O. En déduire la séparation de charge (δ) entre les atomes de cette molécule.

2.2 le réactif H_2SO_4 , un diacide, qui se dissocie en $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

2.2.a/ Dessinez la structure de Lewis et la géométrie de SO_4^{2-} .

2.2.b/ Cette ion est-il polaire ? Justifiez.



2.3 Un poppers : le nitrite de benzyle :

2.3.a/ Complétez la formule de Lewis en écrivant explicitement les atomes d'hydrogène et les doublets non-liants.

2.3.b/ Donnez la nomenclature VSEPR (AX_nE_m) des atomes numérotés de 1 à 6 et en déduire leur état d'hybridation.

2.3.c/ Faites un schéma des orbitales atomiques hybridées sur les atomes O et N dans le motif « -O-N=O ».

2.3.d/ Justifiez la formation de la double liaison $\text{N}_5=\text{O}_6$.