

## Atomistique

---

### I - L'élément carbone (Mines-Ponts MP 2006) ★

C :  $1s^2 | 2s^2 2p^2$ , il a donc 4 électrons de valence donc il est tétravalent. L'isotope le plus abondant du carbone est le carbone 12, on rencontre aussi le carbone 13 ou 14. Il y a 6 électrons dans un atome de carbone dans son état fondamental, son noyau comporte donc 6 protons et respectivement 6, 7 ou 8 neutrons pour le carbone 12, 13 ou 14. De par sa structure, le carbone est sur la deuxième ligne (en «  $2s^2$  »), et sur la 14<sup>ème</sup> colonne

Citer deux isotopes du carbone et donner la structure des noyaux. Où se situe le carbone dans la classification périodique (ligne, colonne) ? Citer deux éléments situés sur la même colonne que le carbone.

### II - La famille des alcalino-terreux ★

Les alcalino-terreux sont les éléments béryllium ( $Z=4$ ), magnésium ( $Z=12$ ), calcium ( $Z=20$ ), strontium ( $Z=38$ ), baryum ( $Z=56$ ) et radium ( $Z=88$ ). Donner la configuration électronique des quatre premiers dans leur état fondamental. Quels sont les degrés d'oxydation possibles de ces éléments ? Quels sont les plus stables *a priori* ? Dans quelle colonne de la classification périodique se situe cette famille ? À quel bloc de la classification périodique appartiennent-ils ? Quelle configuration électronique de la couche de valence peut-on prévoir pour le baryum et le radium dans leur état fondamental ?

### III - Le fer : une exception classique ★

Le fer ( $Z=26$ ) présente deux formes ioniques principales : l'ion ferrique avec trois charges positives et l'ion ferreux avec deux charges positives. Donner la configuration électronique de ces deux ions dans leur état fondamental prévue par les règles de Klechkovski. À quel bloc de la classification périodique appartient le fer (justifier) ? La couche de valence de l'ion ferreux est en réalité  $3d^5 4s^1$  et celle de l'ion ferrique  $3d^5 4s^0$ . Expliquer ces différences avec les structures prévues par les règles de Klechkovski.

### IV - Éléments de transition (Mines-Ponts PC 2002) ★

On donne  $Z(\text{Fe})=26$  et  $Z(\text{Cr})=24$ . Qu'appelle-t-on les éléments de transition ? Citer deux caractéristiques (ou propriétés) communes à ces éléments. Rappeler les règles de Klechkovski, Hund et Pauli. En déduire la configuration électronique de l'atome de fer dans son état fondamental. Donner également celle du chrome dans son état fondamental et justifier brièvement son irrégularité. Donner la configuration électronique de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  dans son état fondamental. Quel est le nombre de valence de l'atome de chrome ?

## V - L'argent (d'après Centrale TSI 2004) ★★

L'argent naturel ( $Z=47$ ) existe sous deux formes isotopiques : l'argent 107 (51,83%) de masse  $m=106,90$  uma et l'argent 109 de masse  $M=108,90$  uma. Rappeler la définition de l'unité de masse atomique. Donner la structure du noyau de chacun des isotopes et calculer la masse molaire atomique de l'argent naturel. Donner la configuration électronique de l'argent dans son état fondamental en respectant les trois règles habituelles : à quelle période et colonne de la classification périodique appartient-il ? Le cuivre étant situé au-dessus de l'argent dans la classification périodique, donner sa configuration électronique et en déduire son numéro atomique. En fait, les configurations électroniques du cuivre et de l'argent sont en  $ns^1(n-1)d^{10}$  : expliquer.

## VI - Les halogènes (Mines-Ponts PSI 2004) ★★

Le chlore a pour numéro atomique  $Z=17$ . Que signifie ce  $Z$  ? Donner la configuration électronique du chlore dans son état fondamental. On donne ci-dessous les énergies de première ionisation EI en kilojoules par mole des éléments de la ligne du chlore :

Atome	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
EI	496	738	577	786	1012	1000	1251	1520

Justifier l'évolution générale de ces valeurs et discuter des anomalies apparentes. Quel est le numéro de la colonne des halogènes ? Donner la configuration électronique du brome ( $Z=35$ ) dans son état fondamental. Même question pour l'ion bromure (que va-t-il être ?) Les atomes d'halogène sont-ils fortement ou faiblement électro-négatifs ? En déduire une conséquence directe de ce phénomène.

## VII - Le manganèse (Centrale MP 2000) ★

Donner la configuration électronique du manganèse ( $Z=25$ ). À quel groupe appartient cet élément ? Pourquoi ? Quels sont ses degrés d'oxydation accessibles ? Quels sont les plus stables *a priori* ?

## VIII - Dérivés fluorés du Bismuth (Centrale MP 1999) ★★

On rappelle que le fluor a pour numéro atomique  $Z=9$ . Le bismuth ( $Z=83$ ) appartient à la sixième ligne et la quinzième colonne de la classification périodique. Il donne avec le fluor deux composés de formules  $\text{BiF}_3$  et  $\text{BiF}_5$ . Préciser la configuration électronique de la couche de valence du bismuth. Montrer la compatibilité des formules des deux dérivés fluorés avec les structures électroniques des atomes de bismuth et de fluor. Donner les représentations de Lewis ainsi que les structures géométriques des deux composés fluorés.

## IX - Chlorure d'Aluminium (Centrale PSI 2002) ★★

Le chlorure d'aluminium a pour formule  $\text{AlCl}_3$ . Donner sa formule de Lewis et préciser, en la justifiant, sa géométrie. On donne  $Z(\text{Al})=13$  et  $Z(\text{Cl})=17$ . Écrire une formule de Lewis du chlorure d'aluminium dans laquelle l'atome d'aluminium vérifie la règle de l'octet. En solution dans le benzène, cette molécule se combine avec l'ion chlorure pour engendrer un ion complexe tétrachloroaluminate. Pourquoi ? Quelle est la géométrie de cet édifice ? On observe aussi que le chlorure d'aluminium tend, dans d'autres conditions, à engendrer une molécule de formule  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  dans laquelle tous les atomes vérifient l'octet. Proposer une formule de Lewis pour cette molécule.

## X - Ion Carbure (Centrale TSI 2006) ★★

Un assemblage utilisant uniquement le carbone est l'ion carbure  $\text{C}_2^{2-}$ . Donner sa formule de Lewis. La réaction de l'eau avec le carbure de calcium  $\text{CaC}_2$  donne en quantités de matière égales de l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et un composé ( $A$ ) ne contenant que du carbone et de l'hydrogène. Écrire l'équation bilan de cette réaction et préciser la formule de Lewis du composé ( $A$ ) obtenu. De quel type de réaction s'agit-il ? Quelle est l'entité échangée ?

## XI - Moments dipolaires (Centrale TSI 2006) ★ ★ ★

### A. Moment dipolaire d'une liaison

Lorsque deux atomes différents sont reliés par une liaison covalente, le doublet de liaison peut être plus attiré par un atome que par l'autre. Il en résulte une charge partielle sur chacun des atomes de la liaison et donc un moment dipolaire. On donne les longueurs des liaisons et les normes  $p$  des moments dipolaires à l'état gazeux des halogénures d'hydrogène HX (X=F, Cl, Br, I). On précise que ces derniers atomes sont placés dans cet ordre dans la classification périodique, et on rappelle qu'un Debye vaut  $1D = 3,336 \cdot 10^{-30}$  C.m.

Molécule	HF	HCl	HBr	HI
Longueur en nm	0,092	0,128	0,142	0,162
$p$ en Debye	1,82	1,07	0,79	0,38

Calculer la charge partielle de chaque atome en l'exprimant en fonction de la charge élémentaire  $e$ . Donner une définition de l'électronégativité ou une relation définissant cette propriété. Décrire rapidement l'évolution de cette propriété dans la classification périodique. Quel est l'élément le plus électronégatif? Indiquer sa position (ligne et colonne) dans la classification périodique.

Dans l'échelle de Pauling, l'électronégativité de l'hydrogène vaut 2,1 et celle de l'iode 2,5. Indiquer les signes des charges partielles sur les atomes d'halogénure d'hydrogène HX. Représenter le vecteur moment dipolaire correspondant. Commenter l'évolution dans la série HF à HI des charges partielles obtenues à la question 1.

### B. Moment dipolaire global d'une molécule

Une molécule de plus de deux atomes peut posséder un moment dipolaire global, par addition vectorielle des moments dipolaires de chacune de ses liaisons. Écrire la formule de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone. Cette molécule est linéaire, est-elle polaire? Écrire la formule de Lewis de l'eau, est-elle linéaire?

La molécule de méthanal  $H_2CO$  présente l'enchaînement HCH avec O lié au carbone central. Écrire sa formule de Lewis. Cette molécule a une structure plane et des angles de liaisons voisins de  $120^\circ$ . Calculer le moment dipolaire du méthanal sachant que les moments dipolaires relatifs aux liaisons CH et CO valent respectivement dans cette structure 0,4 D et 2,3 D. On donne les électronégativités dans l'échelle de Pauling : 2,5 pour C et 3,5 pour O.

## XII - Échelles d'électronégativité (ENS BCPST 2005) ★ ★ ★

Proposer une structure de Lewis pour le monoxyde de carbone. Sachant que le moment dipolaire électrique du monoxyde de carbone est de 0,13 D, en déduire la charge portée par chaque atome. Quel est le pourcentage d'ionité de la liaison ? Donner une structure de Lewis de l'ion carbonate  $CO_3^{2-}$ . En déduire sa géométrie en utilisant la méthode VSEPR. La définition de l'électronégativité d'un élément M selon Mulliken est donnée par la relation

$$\chi_M = \frac{1}{2}(E_i + A_e)$$

où  $E_i$  et  $A_e$  sont en électron-Volts et représentent respectivement l'énergie de première ionisation et l'affinité électronique. Écrire les réactions mises en jeu dans ces deux dernières transformations. Dans la suite, on utilise l'échelle de Mulliken-Jaffé, qui généralise celle de Mulliken. Lors d'une variation de charge, l'énergie électronique d'un atome suit approximativement la loi

$$E_{\text{atome}} = aq + 0,5bq^2$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes et  $q$  représente la charge (pas nécessairement entière) portée par l'atome (par exemple, pour un cation  $M^+$ ,  $q=1$ ). L'énergie d'un atome neutre ( $q=0$ ) sert alors de référence prise égale à zéro. Exprimer  $E_i$  et  $A_e$  en fonction des constantes  $a$  et  $b$ . La définition de Mulliken-Jaffé de l'électronégativité (notée alors  $\chi_{MJ}$ ) est

$$\chi_{MJ} = \frac{d E_{\text{atome}}}{dq}$$

Montrer que pour  $q=0$ ,  $\chi_{MJ} = \chi_M$ . Dans le cadre de ce modèle, lors de la transformation d'une liaison covalente entre deux atomes, les charges portées par les atomes s'ajustent de telle sorte que l'électronégativité des atomes qui participent à la liaison soit la même. En déduire la charge portée par chaque atome pour la molécule de monoxyde de carbone.

*Application numérique :*

$$a_O = 13,05 \text{ eV/electron} ; b_O = 15,50 \text{ eV/electron}^2 ; a_C = 9,45 \text{ eV/electron} \text{ et } b_C = 11,50 \text{ eV/electron}^2.$$

En appliquant le même principe, calculer les charges partielles portées par chacun des atomes dans la molécule de dioxyde de carbone.

On donne la distance internucléaire dans CO : 113 pm et  $1D = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C.m.}$