

**ATOMES ET MOLECULES : CORRIGE**

**Quelques valeurs de constantes :**

Energie d'ionisation de l'Hydrogène :  $E_0 = 13,6 \text{ eV} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

Constante de Planck :  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

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

Masse de l'électron :  $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Nombre d Avogadro:  $N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Célérité de la lumière dans le vide :  $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Masse du proton :  $m_p = 1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,00718 \text{ u.m.a}$

Masse du neutron :  $m_n = 1,6747 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,00850 \text{ u.m.a}$

Constante de Rydberg :  $R_H = 1,096 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

**CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS**

PERIODE	Groupe																	
	IA	IIA		III A										VIIIA				
1	1 H 1,01													2 He 4,00				
2	3 Li 6,94	4 Be 9,01											10 Ne 20,18					
3	11 Na 22,99	12 Mg 24,31	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95										
4	19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,39	31 Ga 69,72	32 Ge 72,61	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
5	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 98,91	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,42	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,29
6	55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57 La* 138,91	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,84	75 Re 186,21	76 Os 190,23	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,38	82 Pb 207,20	83 Bi 208,98	84 Po 210,00	85 At 210,00	86 Rn 222,00
7	87 Fr 223,00	88 Ra 226,03	89 Ac** 227,03															
				58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm 144,90	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97	
				90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np 237,05	94 Pu 239,10	95 Am 243,10	96 Cm 247,10	97 Bk 247,10	98 Cf 251,10	99 Es 252,10	100 Fm 257,10	101 Md 258,10	102 No 259,10	103 Lr 260,10	

## 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	

### **Question 12 : (0,5 point)**

Soit la configuration électronique suivante :  $(Ar) 3d^{10} 4s^2 4p^3$

Quelle est l'affirmation exacte ?

**Proposition A** : Il s'agit d'un chalcogène.

**Proposition B** : Il s'agit de l'atome neutre de Germanium Ge

**Proposition C** : Il peut s'agir de l'ion  $Se^{2+}$

**Proposition D** : Il s'agit de l'ion  $Se^-$

**Proposition E** : Il s'agit de l'atome neutre d'arsenic As

(Ar)  $3d^{10} 4s^2 4p^3 \rightarrow$  Colonne 15

Les chalcogènes sont en colonne 16:  $s^2 p^4$

Le Germanium est en colonne 14 :  $4s^2 4p^2$

Le Sélénium Se est en colonne 16  $s^2 p^4$  et  $Se^{2+}$  est en  $4s^2 4p^2$

Le Sélénium Se est en colonne 16  $s^2 p^4$  et  $Se^-$  est en  $4s^2 4p^5$

L'arsenic As est en colonne 14 :  $4s^2 4p^3$

**Proposition E : Il s'agit de l'atome neutre d'arsenic As**

**Question 13** : La charge nucléaire effective  $Z^*$  ressentie par un électron de la couche de valence de l'atome neutre de calcium Ca est de : **(1 point)**

**Proposition A :  $Z^* = 1,75$**

**Proposition B :  $Z^* = 2,85$**

**Proposition C :  $Z^* = 3,65$**

**Proposition D :  $Z^* = 4,3$**

**Proposition E :  $Z^* = 5,85$**

$$Z^* = Z - \Sigma \sigma$$

Ca :  $Z = 20 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

$$Z^* = 20 - 0,35 - 8 * 0,85 - 10 * 1 = 2,85$$

**Proposition B :  $Z^* = 2,85$**

**Question 14 : (0,5 point)**

Quelle est l'affirmation exacte ?

**Proposition A** : Le rayon atomique et l'affinité électronique varient dans le même sens.

**Proposition B** : Le rayon atomique et l'électronégativité varient dans le même sens.

**Proposition C** : L'énergie de quatrième ionisation d'un élément A correspond à l'énergie de la réaction  $A^{2+}(g) = A^{3+}(g) + 1 e^{-}(g)$

**Proposition D** : La charge nucléaire effective  $Z^*$  augmente de gauche à droite sur une ligne de la classification périodique.

**Proposition E** : Le rayon d'un cation  $A^{+}$  est toujours plus élevé que le rayon de covalence de son atome neutre d'origine A.

$$Z^* = Z - \Sigma \sigma$$

Quand on passe d'un élément au suivant, on ajoute un proton et un électron (généralement dans le même groupe de Slater).

Quand on passe d'un élément au suivant,  $Z$  augmente d'une unité et  $\sigma$  augmente de 0,35.

$Z^*$  augmente donc de  $1 - 0,35 = 0,65$ .

**Proposition D** : La charge nucléaire effective  $Z^*$  augmente de gauche à droite sur une ligne de la classification périodique.

Un atome « gros » à ses électrons « loin » du noyau, il les attire donc « peu » et est « peu électronégatif ». Son affinité électronique est faible.

Un atome « petit » à ses électrons « près » du noyau, il les attire donc « fortement » et est « fortement électronégatif ». Son affinité électronique est forte.

Le rayon atomique et l'affinité électronique varient donc en sens inverse.

Le rayon atomique et l'électronégativité varient donc en sens inverse.

L'énergie de quatrième ionisation est l'énergie de la réaction  $A^{3+}(g) = A^{4+}(g) + 1 e^{-}(g)$

Quand on passe de l'atome neutre à un cation on enlève un électron de valence, l'effet d'écran diminue et  $Z^*$  augmente.

$R$  varie comme  $n^2/Z^*$ , si  $n$  est constant comme  $Z^*$  augmente,  $n^2/Z^*$  diminue et le rayon diminue. Si  $n$  varie il ne peut que diminuer et  $R$  diminue aussi

Le rayon d'un cation  $A^{+}$  est donc toujours plus petit que le rayon de covalence de son atome neutre d'origine A

L'Aluminium Al a une masse molaire atomique de  $26,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , cet élément ne possède qu'un seul isotope stable.

**Question 15 :** Quelle est l'affirmation exacte? (0,5 point)

**Proposition A :** L'isotope  $^{28}\text{Al}$  est un émetteur radioactif de type  $\beta^+$ .

**Proposition B :** L'isotope  $^{29}\text{Al}$  est l'isotope stable de l'aluminium.

**Proposition C :** L'isotope  $^{26}\text{Al}$  est un émetteur en modulation de fréquence.

**Proposition D :** L'isotope stable de l'aluminium possède 15 protons dans son noyau.

**Proposition E :** L'isotope stable de l'aluminium possède 14 neutrons dans son noyau.

La masse molaire d'un élément est sensiblement égale au nombre de masse de son isotope le plus stable si celui-ci est nettement majoritaire (cas général, sauf rares exceptions). Ici il n'y a qu'un seul isotope stable et on ne peut donc pas hésiter.

$$A = Z + N$$

Ici  $M = 26,98$  soit  $A = 27$ , l'isotope stable est donc  $^{27}\text{Al}$

Pour Al :  $Z=13$  et donc  $N = 14$ .

$^{28}\text{Al}$  possède 15 neutrons, par rapport à l'isotope stable il possède un excès de neutrons, un neutron va donc se transformer en proton, il y aura éjection d'électricité négative :  $\beta^-$

La proposition C est là pour amuser la galerie...

**Proposition E :** L'isotope stable de l'aluminium possède 14 neutrons dans son noyau.

**Question 16 :** L'énergie de troisième ionisation de l'aluminium est de : (2 points)

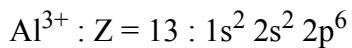
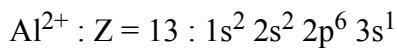
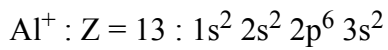
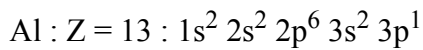
**Proposition A :** 5 eV

**Proposition B :** 11 eV

**Proposition C :** 28 eV

**Proposition D :** 136 eV

**Proposition E :** 958 eV



Troisième ionisation :  $\text{Al}^{2+} = \text{Al}^{3+} + e^-$

$$E.I.3 = E \text{Al}^{3+} - E \text{Al}^{2+}$$



$$E \text{Al}^{2+} = 2 E_1 + 8 E_2 + E_3$$

$$E \text{Al}^{3+} = 2 E_1 + 8 E_2$$

$$E.I.3 = E \text{Al}^{3+} - E \text{Al}^{2+} = - E_3$$

Calcul de  $E_3$  :

$$E = -E^0 Z^{*2} / n^2$$

$$Z^* = 13 - 8 \cdot 0,85 = 4,2$$

$$E_3 = -13,6 \cdot 4,2^2 / 3^2 = -26,7 \text{ eV}$$

$$E.I.3 = 26,7 \text{ eV}$$

La valeur expérimentale est donc 28 eV avec un écart de 5% ce qui est très correct.

Proposition C : 28 eV

**Question 17** : Quelle est l'affirmation exacte ? (0,5 point)

**Proposition A** : L'aluminium est un alcalinoterreux

**Proposition B** : L'ion le plus stable de l'aluminium est  $\text{Al}^{2+}$ .

**Proposition C** : L'aluminium est un élément de transition.

**Proposition D** : Dans son état fondamental l'atome d'aluminium possède trois électrons célibataires.

Proposition E : L'ion  $\text{Al}^{3+}$  possède la structure électronique d'un gaz rare.

Situé en colonne 13 l'aluminium n'est pas un alcalinoterreux (colonne 2).

L'ion le plus stable de Al est  $\text{Al}^{3+} : 1s^2 2s^2 2p^6$  qui possède comme les gaz rares une structure électronique à 8 électrons très stable.

Les éléments de transition sont les éléments des blocs d ou f. Al faisant partie du bloc p n'est donc pas un élément de transition.

Al :  $Z = 13 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$  possède un seul électron célibataire à l'état fondamental.

**Proposition E** : L'ion  $Al^{3+}$  possède la structure électronique d'un gaz rare.

**Question 18** : Quelle est l'affirmation exacte ? (0,5 point)

**Proposition A** : L'aluminium est un atome plus électronégatif que le gallium Ga.

**Proposition B** : Le rayon atomique de l'aluminium est plus important que celui du soufre S.

**Proposition C** : Le rayon atomique de l'aluminium est plus important que celui du gallium Ga.

**Proposition D** : L'aluminium est un atome plus électronégatif que le bore B.

**Proposition E** : L'aluminium et le soufre forment un composé ionique de formule  $Al_3S_2$

L'électronégativité varie en sens inverse du rayon atomique.

Le rayon atomique varie comme  $n^2/Z^*$ .

Sur une même ligne  $n$  est constant et  $Z^*$  augmente de gauche à droite,  $n^2/Z^*$  diminue donc de gauche à droite,  $R$  diminue donc de gauche à droite et l'électronégativité augmente donc de gauche à droite.

Sur une colonne  $n^2$  augmente de haut en bas,  $Z^*$  diminue très légèrement de haut en bas, l'effet de  $n^2$  l'emporte sur celui de  $Z^*$  et le rayon atomique augmente donc de haut en bas alors que l'électronégativité diminue de haut en bas.

Al et Ga sont dans la même colonne et Al est situé plus haut que Ga :  $X_{Al} > X_{Ga}$  et  $R_{Al} < R_{Ga}$

Al et S sont dans la même ligne et S est situé plus à droite que Al :  $X_S > X_{Al}$  et  $R_{Al} > R_S$

D'après leur positions dans la classification pour obéir à la règle de l'octet on prévoit les ions stables de Al et S :

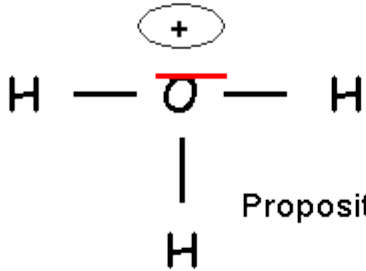
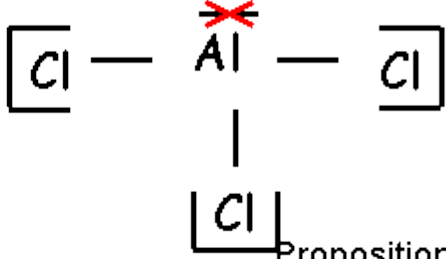
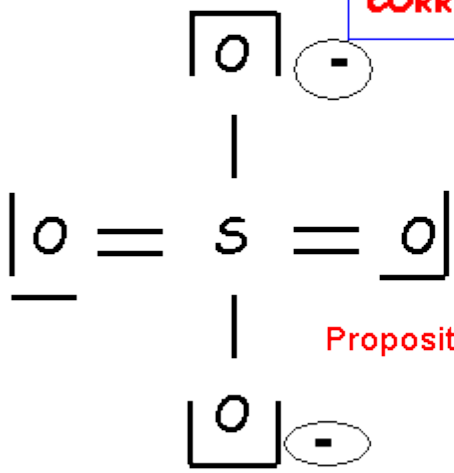
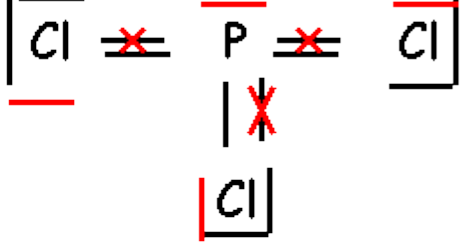
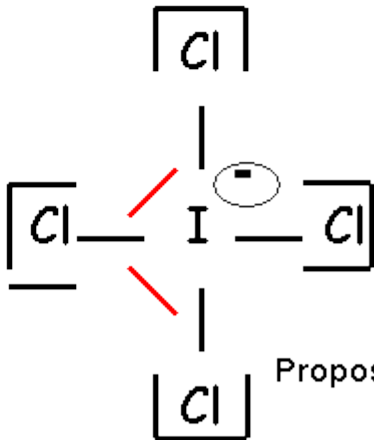
Al donne l'ion  $Al^{3+}$  ; S donne l'ion  $S^{2-}$  : le composé ionique a pour formule  $Al_2S_3$ .

**Remarque** : Ici, il y avait deux propositions exactes, cette question a donc été annulée pour ne pas pénaliser ceux qui ne s'en seraient pas aperçus.

Soient les molécules ou ions suivants :  $\text{AlCl}_3$   $\text{SO}_4^{2-}$   $\text{ICl}_4^-$   $\text{H}_3\text{O}^+$   $\text{PCl}_3$

Question 19 : (1 point)

Parmi les schémas de Lewis suivants quel est le seul correctement écrit :

 <p>Proposition A</p>	 <p>Proposition B</p>
 <p>Proposition C</p> <p><b>CORRECT</b></p>	 <p>Proposition D</p>
	 <p>Proposition E</p>



**Question 20 : (0,5 point)**

Quelle est l'affirmation exacte

**Proposition A** :  $\text{PCl}_3$  possède une géométrie de type  $\text{AX}_3$

**Proposition B** :  $\text{H}_3\text{O}^+$  possède une géométrie de type  $\text{AX}_3$

**Proposition C** :  $\text{AlCl}_3$  possède une géométrie de type  $\text{AX}_3$

**Proposition D** :  $\text{ICl}_4^-$  possède une géométrie de type  $\text{AX}_4$

**Proposition E** :  $\text{SO}_4^{2-}$  possède une géométrie de type  $\text{AX}_4\text{E}_2$

**$\text{PCl}_3$  possède une géométrie de type  $\text{AX}_3\text{E}$**

**$\text{H}_3\text{O}^+$  possède une géométrie de type  $\text{AX}_3\text{E}$**

**$\text{AlCl}_3$  possède une géométrie de type  $\text{AX}_3$**

**$\text{ICl}_4^-$  possède une géométrie de type  $\text{AX}_4\text{E}_2$**

**$\text{SO}_4^{2-}$  possède une géométrie de type  $\text{AX}_4$**

**Question 21 : (0,5 point)**

Quelle est l'affirmation exacte

**Proposition A** : Dans  $\text{PCl}_3$  l'atome de phosphore porte une charge formelle positive

**Proposition B** : Dans  $\text{H}_3\text{O}^+$  l'atome d'oxygène est hybridé  $\text{sp}^2$

**Proposition C** : Dans  $\text{AlCl}_3$  les angles  $\text{ClAlCl}$  valent approximativement  $109^\circ$ .

**Proposition D** : Dans  $\text{ICl}_4^-$  l'atome d'iode possède 2 doublets libres

**Proposition E** : Dans  $\text{SO}_4^{2-}$  l'atome de soufre possède un doublet libre

**Dans  $\text{PCl}_3$  l'atome de phosphore ne porte aucune charge formelle.**

**Dans  $\text{H}_3\text{O}^+$  l'atome d'oxygène est hybridé  $\text{sp}^3$**

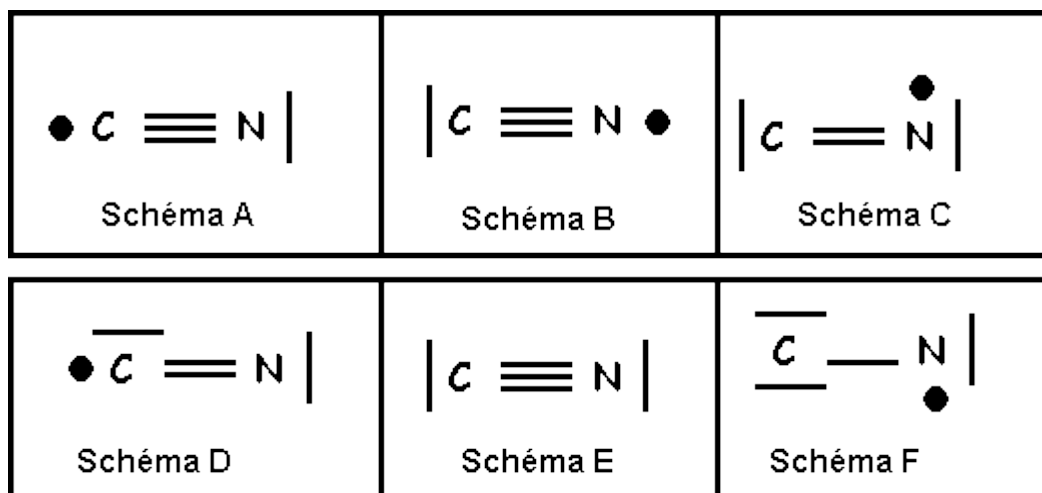
**Dans  $\text{AlCl}_3$  les angles  $\text{ClAlCl}$  valent approximativement  $120^\circ$ .**

Dans  $\text{ICl}_4^-$  l'atome d'iode possède 2 doublets libres

Dans  $\text{SO}_4^{2-}$  l'atome de soufre ne possède pas de doublet libre.

### Molécule CN

[Modèle de Lewis](#)



**Question 22** : Quelle est l'affirmation exacte ? (0,5 point)

**Proposition A** : Le schéma E est une représentation possible de CN.

**Proposition B** : Le schéma F est une représentation possible de CN.

**Proposition C** : CN est intermédiaire entre les représentations B et C

**Proposition D** : CN est intermédiaire entre les représentations A et C

**Proposition E** : CN est intermédiaire entre les représentations D et E



**Méthode rapide :**

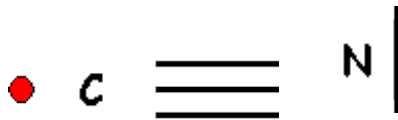
1) Si on considère C comme atome central :

C = 4 électrons

N est supposé faire son nombre de liaison « normal », il fait donc trois liaisons et possède un doublet libre.

C utilise donc trois électrons et lui reste donc 1 électron célibataire.

Il n'apparaît aucune charge formelle C et N possédant leur nombre « normal » d'électrons. On obtient finalement le schéma A.



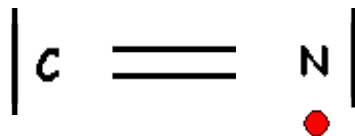
2) Si on considère N comme atome central :

N = 5 électrons

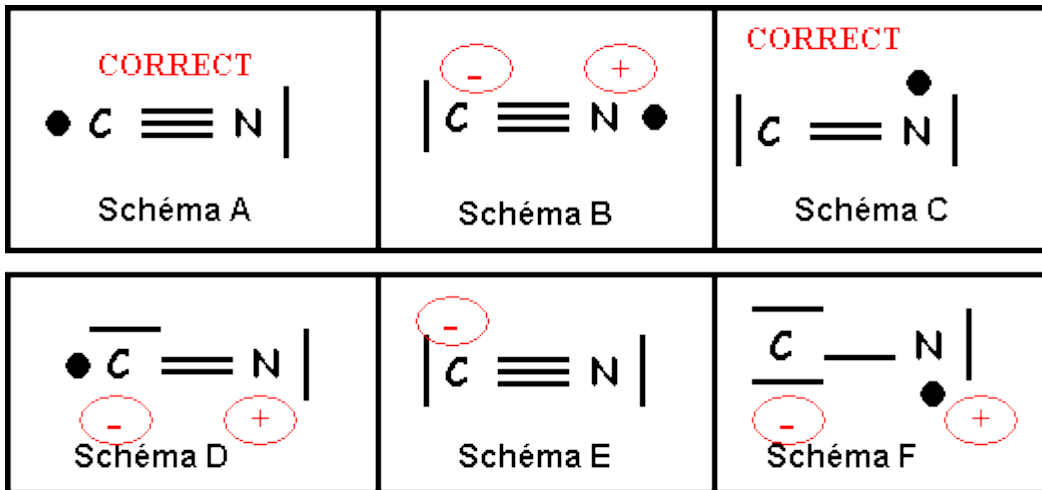
C est supposé faire son nombre de liaison « normal », il fait donc deux liaisons et possède un doublet libre.

N utilise donc deux électrons et lui reste donc 3 électrons, soit un doublet libre et un électron célibataire.

Il n'apparaît aucune charge formelle C et N possédant leur nombre « normal » d'électrons. On obtient finalement le schéma C.



Tous les autres schémas proposés sont de toute manière incorrects puisque les charges formelles portées par les atomes n'y figurent pas.



Proposition D : CN est intermédiaire entre les représentations A et C

Modèle C.L.O.A-O.M :

**Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques - Orbitales Moléculaires**

Question 23 : Dans le modèle C.L.O.A-O.M, l'indice de liaison pour CN est de : **(1,5 point)**

Proposition A : 1

Proposition B : 1,5

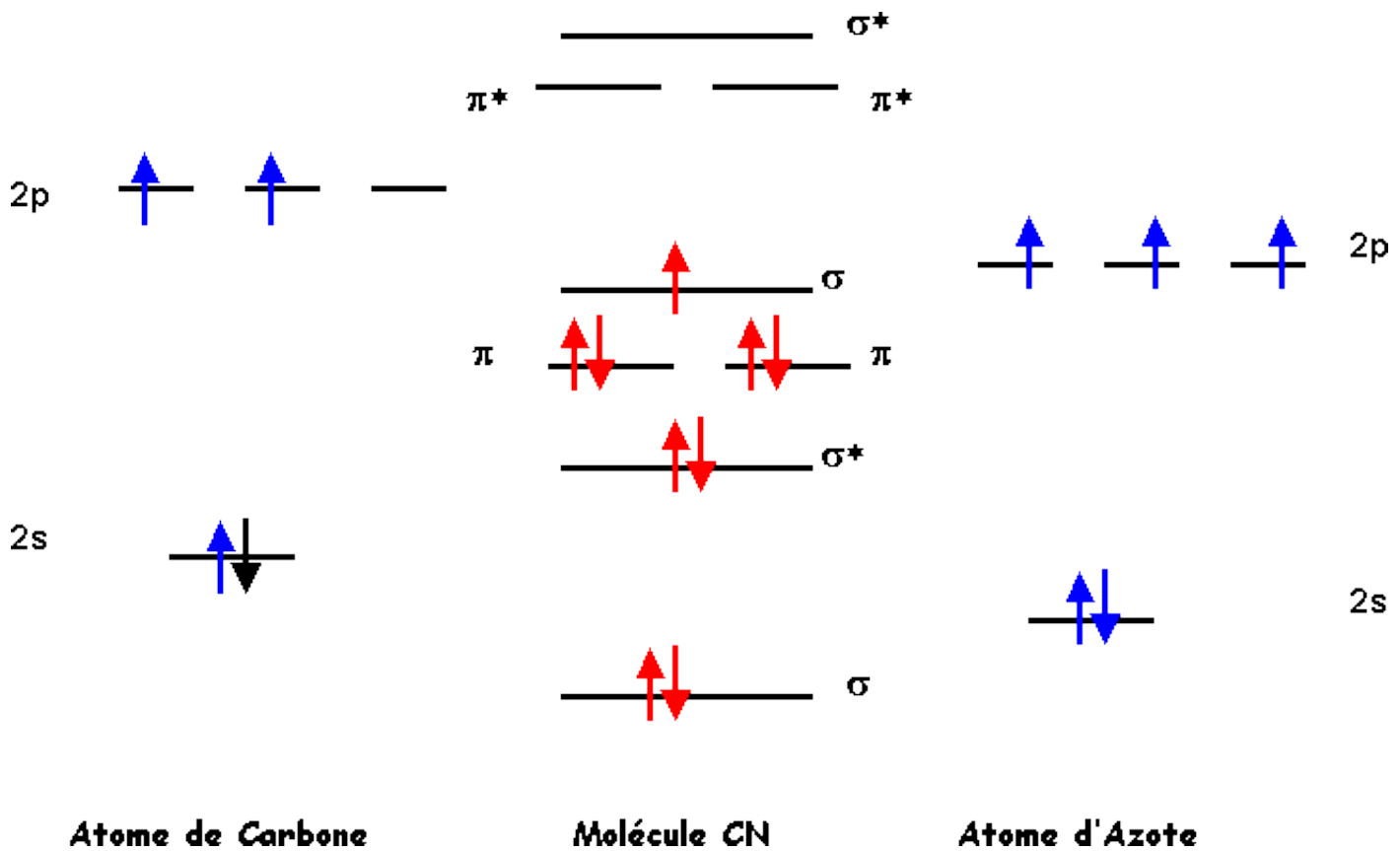
Proposition C : 2

Proposition D : 2,5

Proposition E : 3

$$n_l = 1/2 (n - n^*) = (7 - 2) / 2 = 2,5$$

Remarque : que CN soit ou non avec interaction sp ne change rien à l'indice de liaison.



**Question 24** : Le modèle C.L.O.A-O.M, prévoit que : (0,5 point)

**Proposition A** : Dans l'anion  $\text{CN}^-$  la longueur de liaison est plus élevée que dans CN.

**Proposition B** : Dans le cation  $\text{CN}^+$  la longueur de liaison est plus élevée que dans CN.

**Proposition C** : Le cation  $\text{CN}^+$  est plus stable que CN.

**Proposition D** : L'anion  $\text{CN}^-$  est moins stable que CN.

**Proposition E** : Dans CN les électrons peuvent facilement se transformer en isotopes radioactifs.

**CN<sup>-</sup>** : On ajoute un électron liant :

- L'indice de liaison augmente d'une ½ liaison.
- La longueur de liaison diminue.
- La molécule est stabilisée

**Proposition A** : Dans l'anion  $\text{CN}^-$  la longueur de liaison est plus élevée que dans CN. **FAUSSE**

**Proposition D** : L'anion  $\text{CN}^-$  est moins stable que CN. **FAUSSE**

**CN<sup>+</sup>** : On enlève un électron liant :

- L'indice de liaison diminue d'une  $\frac{1}{2}$  liaison.
- La longueur de liaison augmente.
- La molécule est déstabilisée

**Proposition B** : Dans le cation  $\text{CN}^+$  la longueur de liaison est plus élevée que dans CN. **VRAIE**

**Proposition C** : Le cation  $\text{CN}^+$  est plus stable que CN. **FAUSSE**

**Proposition E** : Dans CN les électrons peuvent facilement se transformer en isotopes radioactifs. **Evidemment FAUSSE**

<http://www2.univ-reunion.fr/~briere>