

## I - Structure atomique

## I - 1. Élément chimique

Les propriétés chimiques atomiques ne dépendent que du cortège électronique, donc du nombre de charges  $Z$ . Celui-ci définit donc l'élément chimique et son symbole :  ${}_Z X$  ou  $X$  (par exemple pour l'élément carbone :  ${}_6 C$  ou  $C$ ).

Deux atomes ayant le même nombre de masse  $A$  mais des nombres de protons et de neutrons différents sont dits isobares. On les note  ${}_Z^A X$  et  ${}_Z'^A Y$ . Exemple :  ${}_6^{14} C$  et  ${}_7^{14} N$ .

Deux atomes ayant le même nombre de protons  $Z$  mais des nombres de neutrons différents sont dits isotopes. Ils correspondent au même élément chimique. On les note  ${}_Z^A X$  et  ${}_Z^{A'} X$ . Exemple :  ${}_6^{14} C$  et  ${}_6^{12} C$ .

À l'heure actuelle, on connaît environ 112 éléments chimiques dont 92 sont naturels (de  ${}_1 H$  à  ${}_{92} U$ ).

La masse molaire de l'élément  $M$  est la moyenne des masses isotopiques, pondérée par leur abondance relative :

$$M = \sum_i x_i M_i$$

## I - 2. Nombres quantiques d'un électron dans un atome

En mécanique quantique, on abandonne la notion de trajectoire orbitale déterministe d'un électron autour du noyau atomique. On décrit plutôt l'électron comme un *nuage électronique* correspondant à un maximum de densité de probabilité de présence.

On parle d'*orbitales atomiques*, fonctions solution de l'équation quantique de Shrödinger. Ces solutions sont repérées par des nombres quantiques entiers  $n$ ,  $\ell$  et  $m_\ell$ , qui sont liés par des relations particulières.

a) Nombre quantique principal  $n$ 

C'est l'entier qui définit la quantification de l'énergie de l'électron :  $n \in \mathbb{N}^*$

Pour un atome hydrogénoïde (c'est-à-dire n'ayant qu'un seul électron), on a

$$E(n) = -\frac{13,6Z^2}{n^2} \text{ (en eV)}.$$

C'est cet entier qui va définir le volume de l'orbitale, sa taille.

b) Le nombre quantique secondaire  $\ell$ 

C'est lui qui correspond à la quantification du moment cinétique orbital

$$L_e = r m_e v = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar.$$

Il est nécessairement inférieur à  $n$  :  $0 \leq \ell \leq n-1$

Il détermine la forme de l'orbitale, et lui donne son nom (nomenclature issue de la spectrographie) :

$\ell$	0	1	2	3	4	...
nom	s	p	d	f	g	ordre alphabétique

c) Le nombre quantique tertiaire ou magnétique  $m$ 

Il prend  $2\ell + 1$  valeurs entières entre  $-\ell$  et  $\ell$ ,  $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$

$m_\ell$  n'intervient pas dans l'énergie électronique, il correspond à la quantification de la projection du moment cinétique orbital sur un axe de référence (en général la direction du champ magnétique extérieur).

## d) Case quantique

Tout triplet  $(n, \ell, m_\ell)$  correspond à une case quantique. On les représente de la façon suivante, groupées par mêmes valeurs de  $(n, \ell)$  :

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
1s	2s	2p

Il y a trois cases pour l'orbitale  $2p$  car il y a en réalité trois orbitales, correspondant aux trois valeurs possibles de  $m_\ell$  :  $(-1, 0, +1)$ .

Couche	Triplet	Nom des orbitales
K	$n = 1$ $\ell = 0$ $m_\ell = 0$	1s
L	$n = 2$ $\ell = 0$ $m_\ell = 0$ $\ell = 1$ $m_\ell = -1, 0, 1$	2s 2p <sub>-1</sub> , 2p <sub>0</sub> , 2p <sub>+1</sub>
M	$n = 3$ $\ell = 0$ $m_\ell = 0$ $\ell = 1$ $m_\ell = -1, 0, 1$ $\ell = 2$ $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$	3s 3p <sub>-1</sub> , 3p <sub>0</sub> , 3p <sub>+1</sub> 3d <sub>-2</sub> , 3d <sub>-1</sub> , 3d <sub>0</sub> , 3d <sub>+1</sub> , 3d <sub>+2</sub>
N	$n = 4$ $\ell = 0$ $m_\ell = 0$	4s
	...	

I - 3. Le quatrième nombre quantique :  $m_s$ 

Il existe des expériences non expliquées par cette modélisation avec 3 nombres quantiques, notamment l'expérience de Stern et Gerlach qui montre que la case

5s comporte deux électrons différents, qui doivent donc être distingués.

On introduit alors le *spin* de l'électron, qui s'interprète comme un moment cinétique propre  $\vec{S}$  qui vient se rajouter au moment cinétique orbital  $\vec{L}$ . Ce spin est quantifié :  $\|\vec{S}\| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ , où  $s$  est le spin de l'électron. La projection de  $\vec{S}$  est également quantifiée par  $m_s$ , nombre quantique magnétique de spin pouvant prendre ses valeurs entre  $-s$  et  $s$ .

Comme il n'y a que deux valeurs possibles pour  $m_s$ , cela impose  $2s + 1 = 2$ , soit

$$s = \frac{1}{2} \text{ et } m_s = \pm \frac{1}{2}$$

L'état d'un électron est donc désormais parfaitement déterminé par la donnée du quadruplet quantique  $(n, \ell, m_\ell, m_s)$ . Il tient deux électrons dans une case quantique (un spin *up* et un spin *down*).

A une valeur de  $n$  correspondent  $2n^2$  états électroniques possibles, car  $\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) \times 2 = 2n^2$ .

## I - 4. Configurations électroniques

La répartition des électrons sur les différentes orbitales sont régies par trois règles de remplissages.

### a) Principe d'exclusion de Pauli

Il est impossible que deux électrons d'un même atome possèdent quatre nombres quantiques identiques.

Par conséquent, une case quantique, déterminée par un triplet  $(n, \ell, m_\ell)$  ☐ peut contenir

un seul électron ☐ dit célibataire  
deux électrons ☐ dits appariés.

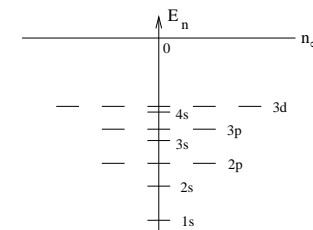
### b) Règle de Klechkowsky

Règle de Klechkowsky

$E_{n,\ell}$  est une fonction croissante de  $(n+\ell)$  et pour deux valeurs semblables de  $(n+\ell)$ , c'est une fonction croissante de  $n$ .

On représente usuellement cette règle "graphiquement" de la façon suivante :

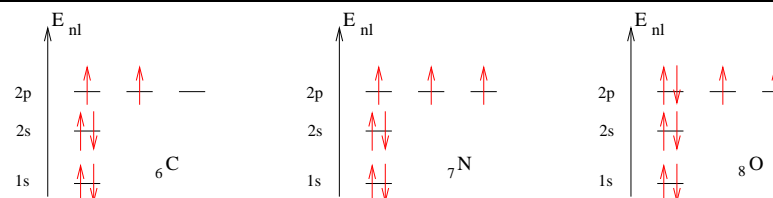
$n = 7$	7s	7p	7d	...
$n = 6$	6s	6p	6d	...
$n = 5$	5s	5p	5d	5f 5g
$n = 4$	4s	4p	4d	4f
$n = 3$	3s	3p	3d	
$n = 2$	2s	2p		
$n = 1$	1s			



### c) Règle de Hund

Principe de remplissage

Les électrons se disposent dans l'ordre des énergies croissantes et pour des niveaux d'énergie dégénérés, en occupant un maximum avec des électrons de spins parallèles.



Si un atome possède des électrons célibataires, il possède un moment magnétique permanent, et il est dit **paramagnétique**.

Si tous ses électrons sont appariés, l'atome ou l'ion est dit **diamagnétique**.

### d) Configurations électroniques

L'énergie de l'atome est la somme des énergies de tous les électrons.

On appelle *état fondamental* la configuration de plus basse énergie (qui respecte les règles de remplissage précédentes).

On appelle *états excités* les autres états, de plus haute énergie (qui doivent toutefois respecter au moins le principe d'exclusion de Pauli).

Les *électrons de valence* sont les électrons de la couche de  $n$  le plus grand, plus éventuellement ceux de la couche  $n-1$  si celle-ci n'est que partiellement remplie.

Les *électrons de cœur* sont les électrons des couches et sous-couches saturées, donc de plus basse énergie, plus liés au noyau. Ils correspondent à la configuration du gaz rare qui précède.

On rencontre parfois des *anomalies de remplissage*, avec des configurations électroniques qui dérogent à la règle de Klechkowski. En effet, par exemple, les couches 4s et 3d sont très proches en énergie et peuvent "s'échanger des élec-

trons" de façon à obtenir certaines couches remplies ou demi-remplies, ce qui correspond à une stabilité particulière.

En revanche, comme la couche  $4s$  est plus volumineuse ( $n$  plus grand), c'est également elle qui est "vidée" en premier. Les électrons  $4s$  étant en moyenne plus éloignés du noyau que les électrons  $3d$ , ils sont plus "faciles" à arracher. C'est ce qui explique que la majorité des métaux de transition donnent des ions  $2+$ .

📖 Exercice 1 : Règles de remplissage

📖 Exercice 2 : Le laiton

## I - 5. Classification périodique

Dans la classification périodique actuelle, les éléments chimiques sont rangés par ordre de numéro atomique croissant.

- Colonne 1 à 2 (bloc "s", structure en  $ns^1$  ou  $ns^2$ ) : alcalins et alcalino-terreux
- Colonnes 3 à 12 (bloc "d", structure  $ns^2(n-1)d^i$ ,  $i$  allant de 1 à 10): métaux de transition
- Colonnes 13 à 18 (bloc "p", structure  $ns^2np^i$ ,  $i$  allant de 1 à 6) :
  - colonne 16 ( $ns^2np^4$ ) : chalcogènes
  - colonne 17 ( $ns^2np^5$ ) : halogènes
  - colonne 18 ( $ns^2np^6$ ) : gaz nobles
- Le bloc "f" est sorti du tableau pour plus de lisibilité.

### a) Évolution des propriétés physiques

L'énergie d'ionisation ( $EI$ ), nécessaire à arracher un premier électron à un atome (dans son état fondamental gazeux) augmente de gauche à droite et de bas en haut dans la classification périodique.

L'affinité électronique ( $EA$ ), capacité à capter un premier électron supplémentaire, augmente globalement de gauche à droite dans la classification.

L'électronégativité ( $\chi$ ), qui se définit à partir des deux notions précédentes, et qualifie la capacité à attirer des électrons de liaison dans une liaison covalente, augmente de gauche à droite et de bas en haut dans la classification périodique. L'élément le plus électronégatif est le fluor.

### b) Évolution des propriétés chimiques

Les éléments situés à gauche de la classification périodique sont plutôt réducteurs, ont généralement un caractère métallique, et forment des oxydes ioniques basiques.

Les éléments situés à droite du tableau périodique sont plutôt oxydants, non métalliques, et forment des oxydes covalents acides.

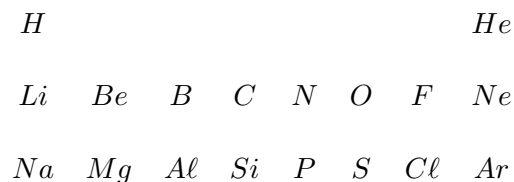


## II - Structure des molécules

Au sein des molécules, les atomes sont liés par une liaison covalente (mise en commun de deux électrons de valence, ou doublet liant).

### II - 1. Structures de Lewis

On considère seulement les électrons de valence



Les atomes usuels se lient majoritairement selon deux règles :

- Règle du duet : L'hydrogène adopte la configuration de l'Hélium ( $He : 1s^2$ ), c'est-à-dire saturé à 2 électrons.
- Règle de l'octet : Pour les atomes de la ligne  $n = 2$ , il y a généralement saturation à 8 électrons ( $C, N, O, F$ )

Mais il existe des exceptions : le monoxyde d'azote a pour formule  $NO$ , il a un nombre impair d'électrons. Dans un tel cas, on s'arrange pour que ce soit l'atome le plus électronégatif qui respecte la règle de l'octet.

Pour les ions, on attribue en général, dans la mesure du possible, la charge négative à l'atome le plus électronégatif.

Il arrive également que, pour faire respecter la règle de l'octet, on doive faire apparaître des charges au sein d'une molécule globalement neutre. On parle de charges *formelles*.

## II - 2. Cas particuliers

### a) Phénomène d'hypervalence

À partir de la couche  $n = 3$ , les sous-niveaux  $3d$  apparaissent, et ils sont proches en énergie, bien que remplis après les niveaux  $3s$  et  $3p$ . La valence maximale n'est plus 4, mais le nombre total d'électrons dans la couche de valence.

On constate un phénomène d'*hypervalence*, par exemple pour le phosphore ( $Z = 15$ ), le soufre ( $Z = 16$ ) ou encore le chlore ( $Z = 17$ ).

Les métaux de transition sont tous les éléments du bloc  $d$  (et  $f$ ), c'est-à-dire pour lesquels la couche  $d$  (ou  $f$ ) est en cours de remplissage. Pour la première ligne, il s'agit de  $Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ . Ils possèdent une structure électronique en  $3d^i 4s^2$ , ou éventuellement  $3d^{i+1} 4s^1$ . Là encore, il y a toujours des orbitales vacantes proches ( $4p$ ), et la valence maximale est donc le nombre d'électrons,  $i + 2$ .

On leur applique alors la *Règle des 18 électrons* (cela correspond à la configuration du krypton  $4s^2 3d^{10} 4p^6$ ).

### b) Liaison covalente délocalisée

Intéressons-nous à  $NO_2^\ominus$ . La formule de Lewis différencie les deux atomes d'oxygène (liaison simple ou double, charge formelle ou non) alors que l'expérience montre qu'ils sont indiscernables. On propose donc deux formes pour la molécule, dites *formes mésomères* ou *formes limites de résonance*. Dans le cas présent, ces deux formes ont un poids statistique identique.

## II - 3. Géométrie VSEPR

La Méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) permet de prévoir la géométrie d'une molécule à partir de sa structure de Lewis. Elle repose sur un principe simple :

La géométrie de la molécule est celle pour laquelle les répulsions entre différentes paires électroniques de valence est minimisée, c'est-à-dire celle pour laquelle les distances entre différents doublets est maximale.

On a alors les règles de Gillespie :

Paires liantes	Type	Géométrie régulière	Exemple
2	$AX_2$	linéaire	$BeH_2$
3	$AX_3$	trigonale	$AlH_3$
4	$AX_4$	tétraédrique	$CH_4$
5	$AX_5$	bipyramide trigonale	$PCl_5$
6	$AX_6$	octaédrique	$SF_6$

Ces géométries sont modifiées par la présence de doublets non liants sur certains atomes. Les paires non liantes sont plus localisées au voisinage de l'atome, et par conséquent, elles exercent une répulsion plus importante sur les autres doublets électroniques :

$$\text{non liant - non liant} > \text{non liant - liant} > \text{liant - liant}$$

On note  $E$  les doublets non liants, ce qui donne une structure du type  $AX_n E_p$  avec  $n$  doublets liants et  $p$  doublets non liants.

En présence de doublets non liants, on observe une certaine distorsion angulaire,

- due à l'influence des doublets libres :  $\alpha(NH_3) = 107^\circ$  et  $\alpha(H_2O) = 104,5^\circ$  au lieu des  $109^\circ 28'$  du tétraèdre.
- ou due aux différences d'électronégativité :  $\alpha(NH_3) = 107^\circ$  et  $\alpha(PH_3) = 93^\circ$ . Les doublets liants sont plus localisés sur  $N$  que sur  $P$  car  $\chi(N) > \chi(P)$ , la répulsion est donc plus marquée.

On a les géométries suivantes :

Nombre total de paires	Type	Géométrie de la molécule (on ne "voit" que les noyaux)	Exemple
4 tétraédrique	$AX_2E_2$	coudée	$H_2O$
	$AX_3E$	pyramide trigonale	$NH_3$
5 bipyramide trigonale (doublets non liants dans le plan)	$AX_2E_3$	linéaire	$XeF_2$
	$AX_3E_2$	plane en T	$ClF_3$
	$AX_4E$	en bascule	$SF_4$
6 octaédrique	$AX_4E_2$	plan carré	$XeF_4$
	$AX_5E$	pyramide à base carrée	$TeF_5^\ominus$

## II - 4. Conséquence : moment dipolaire

Par définition, on dit qu'une molécule est *polaire* si le barycentre  $G_+$  des charges positives n'est pas confondu avec le barycentre  $G_-$  des charges négatives. On a alors un moment dipolaire  $\vec{\mu} = q\overrightarrow{G_-G_+}$ .

La géométrie des molécules déterminée par la méthode VSEPR nous permet de prévoir l'existence d'un moment dipolaire. Réciproquement, l'existence d'un moment dipolaire permet de valider la géométrie prévue par la théorie.

☞ Exercice 3 : Dérivés du phosphore

## III - Structure cristalline

On se limite ici à l'étude du solide cristallin, d'organisation parfaitement régulière. Les différents types de cristaux sont classés selon la nature de la liaison chimique qui assure la cohésion de l'édifice cristallin.

### III - 1. Bases de la cristallographie

La maille est l'unité de base à partir de laquelle on engendre tout le cristal, par translations dans la direction des trois axes cristallins.

Un nœud est un point où se trouve une entité (atome, ion, molécule) constitutive de la maille cristalline. L'arrangement tridimensionnel de nœuds constitue le réseau cristallin.

La structure cristalline est constitué du réseau et du motif (plus petite entité discernable qui se répète périodiquement).

### III - 2. Assemblage compact de sphères : structures CFC et HC

Lorsqu'on assemble des entités assimilables à des sphères (atomes, ions), il y a deux types d'arrangements compacts possibles.

▷ On procède ainsi :

- ① on commence par ranger les sphères dans un plan (figure 1) qu'on nomme A ;
- ② puis on rajoute un deuxième plan sur le premier (figure 2) qu'on nomme B ;
- ③ pour ajouter un troisième plan, il existe alors deux possibilités :
  - Le troisième plan se superpose exactement sur le premier : on obtient une structure **hexagonale compacte** (figure 3). Ce troisième plan est identique au plan A.
  - Les centres des sphères se superposent aux trous du premier plan, laissés libres par le second. On obtient la structure **cubique faces centrées** (figure 4). Ce troisième plan différent des précédents est nommé C.

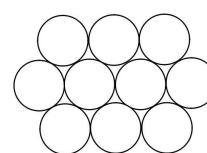


figure 1

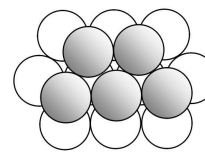


figure 2

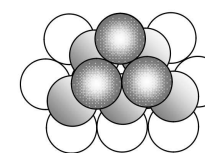


figure 3

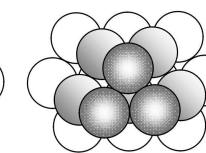


figure 4

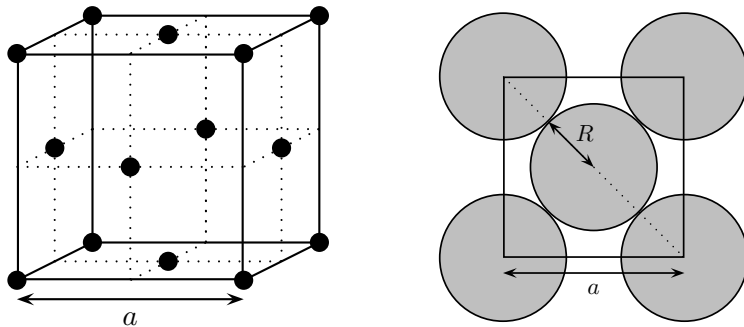
La structure hexagonale (HC) compacte résulte donc de l'empilement successif des plans ABABAB... : on parle d'arrangement AB. La structure cubique faces centrées (CFC) résulte donc de l'empilement successif des plans ABCAB-CABC... : on parle d'arrangement ABC.

### III - 3. Cristaux métalliques : exemple de la structure CFC

Dans les cristaux métalliques, la cohésion de la structure est assurée par la mise en commun d'électrons de valence des atomes métalliques (généralement un électron par atome), délocalisés sur l'ensemble du cristal. On parle de liaison métallique entre ces électrons "libres" et les cations métalliques fixes. L'énergie de cette liaison est de l'ordre de  $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et elle est peu directionnelle.

#### a) Caractéristiques d'une structure CFC

La maille est cubique de côté  $a$ . Les sphères représentant les entités chimiques sont placées aux sommets du cube et au centre des faces.



Le caractère compact de la structure CFC (tangence des atomes selon une diagonale de face) impose la relation  $R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$ .

La population de maille CFC est égale à  $4 = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}$  (8 atomes aux sommets, partagés entre 8 mailles et 6 atomes aux centres des faces, partagés entre 2 mailles).

La compacité  $C$  d'une structure cristalline est la fraction du volume réellement occupé par la matière, soit :  $C = \frac{N \times \text{Volume d'une sphère}}{\text{Volume de la maille}}$ .

Pour la structure CFC la compacité est  $C_{CFC} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74$ .

Remarque : On retrouve la même compacité de 74% pour la structure HC.

La coordination d'un motif au sein d'une structure cristalline est le nombre de plus proches voisins que possède ce motif, à équidistance de ce dernier. Dans la structure CFC, par construction, la coordination vaut **12** (6 voisins dans le plan d'empilement, 3 dans le plan du dessus, 3 dans le plan du dessous).

La masse volumique  $\rho$  d'une structure cristalline peut être calculée par

$$\rho = \frac{\text{Masse des atomes contenus dans la maille}}{\text{Volume de la maille}} = \frac{N \times \text{Masse d'un atome}}{\text{Volume de la maille}}$$

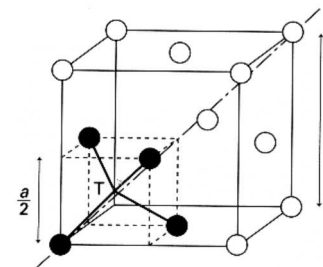
Pour la structure CFC  $\rho_{CFC} = \frac{4M}{a^3 N_A}$ , où  $M$  est la masse molaire de l'atome.

#### b) Sites interstitiels

▷ l'étude des modes d'empilement de particules sphériques montre que la totalité du volume de la maille n'est pas occupée (puisque la compacité est différente de 100 %). Cet espace non occupé par des atomes correspond à de petites cavités appelées **sites interstitiels**.

▷ Ces sites sont de deux natures :

◦ **SITES TÉTRAÉDRIQUES** : ils se trouvent au centre d'un tétraèdre régulier formé par 4 atomes de la structure.



Chacun des centres des 8 petits cubes est donc le centre d'un site tétraédrique. Il y a **8 sites T** appartenant en propre à la maille usuelle CFC.

Le rayon d'un site tétraédrique est égal à

$$r_T = \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) R \simeq 0,225R.$$

◦ **SITES OCTAÉDRIQUES** : ils se trouvent au centre d'un octaèdre formé par 6 atomes de la structure.

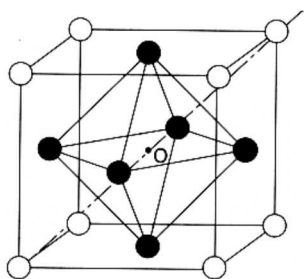


figure 1

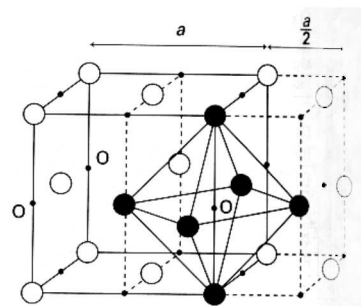


figure 2

Il y a un site octaédrique au centre du cube et un au milieu de chaque arête, soit  $N_O = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ . La structure CFC comprend **4 sites O**.

Le rayon d'un site octaédrique est égal à  $r_O = (\sqrt{2} - 1) R \simeq 0,414R$ .

Exercice 4 : Le plomb

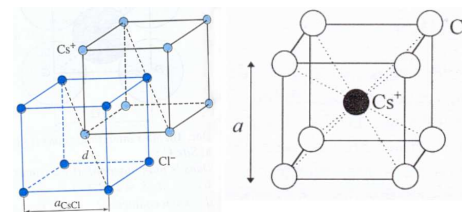
Exercice 5 : Alliage de lithium et aluminium

### III - 4. Cristaux ioniques : CsCl, NaCl, ZnS

Les interactions électrostatiques attractives entre anions et cations (de charge opposée) sont responsables de la cohésion des cristaux ioniques. À ces interactions attractives s'ajoutent des interactions répulsives à très courte distance dues au principe d'exclusion de PAULI. La somme de ces deux interactions peut être décrite en terme de liaison ionique. Cette liaison a une énergie de l'ordre de  $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , elle justifie les températures de fusion élevée pour les solides ioniques ( $\text{NaCl} : 801^\circ\text{C}$ ), les propriétés de dureté mécanique et la grande solvabilité en milieu polaire.

Les différents cristaux ioniques sont regroupés en plusieurs types, caractérisés par des coordinences différentes. Le plus favorable est la plus élevée, mais il faut pour cela que les anions entourant les cations ne soient pas trop gros, car la tangence entre cation et anion assure la cohésion du cristal. Si le cation est trop petit par rapport aux anions, on a uniquement une tangence anionique, ce qui est défavorable, et le système opte pour un cristal de coordinence plus faible, mais assurant la tangence entre ions opposés.

#### a) Structure du type chlorure de césium (CsCl)



Les anions forment un réseau hôte cubique, les cations occupent les centres des cubes.

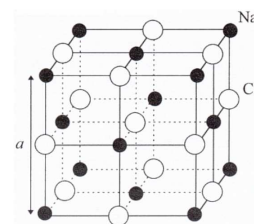
Coordinance : 8 – 8.

Population :  $\begin{cases} N_c = 1 \\ N_a = 8 \times \frac{1}{8} = 1. \end{cases}$

Condition de stabilité :

$$0,732 \simeq \sqrt{3} - 1 \leq \frac{r_c}{r_a} < 1$$

#### b) Structure du type chlorure de sodium (NaCl)



Les anions forment un réseau hôte CFC, les cations en occupent les sites octaédriques.

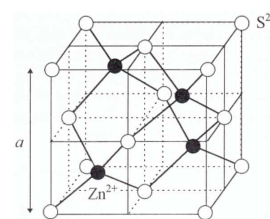
Coordinance : 6 – 6.

Population :  $\begin{cases} N_c = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \\ N_a = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4. \end{cases}$

Condition de stabilité :

$$0,414 \simeq \sqrt{2} - 1 \leq \frac{r_c}{r_a} < 0,732$$

#### c) Structure du type blende (ZnS)



Les anions forment un réseau hôte CFC, les cations en occupent un site tétraédrique sur 2.

Coordinance : 4 – 4.

Population :  $\begin{cases} N_c = 4 \\ N_a = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4. \end{cases}$

Condition de stabilité :

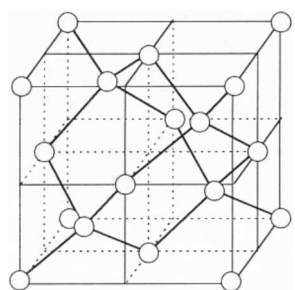
$$0,225 \simeq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{r_c}{r_a} < 0,414$$

Exercice 6 : La cuprite

### III - 5. Cristaux covalents : diamant et graphite

Dans les cristaux covalents, les nœuds du réseau sont occupés par des atomes ou des groupements d'atomes, liés entre eux par des liaisons covalentes ; ces dernières assurent la cohésion du cristal. La liaison covalente a une énergie de l'ordre de  $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Elle est fortement directionnelle. Les cristaux covalents sont donc durs et de température de fusion élevée.

#### a) Structure diamant du carbone



Dans la structure diamant du carbone, les atomes de carbone décrivent un assemblage CFC et occupent un site tétraédrique sur deux. Bien sûr, la structure CFC est "éclatée" puisqu'on insère dans un site tétraédrique un atome de la même taille que ceux qui forment le site. La longueur d'une liaison simple carbone/carbone est  $\ell = 1,54 \text{ \AA}$ . La masse molaire du carbone est  $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Coordinance : 4 (environnement tétraédrique du carbone covalent)

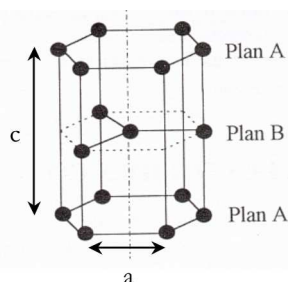
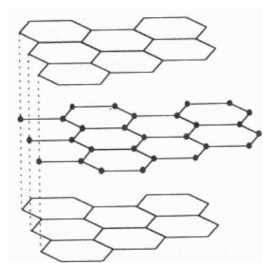
Population :  $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ .

Compacité :  $C = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \simeq 0,34$ .

Masse volumique :  $\rho = \frac{8M(\text{C})}{a^3 N_A} = 3,51 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Dans la structure du diamant, tous les électrons de valence du carbone sont mobilisés dans des liaisons covalentes, le diamant n'est donc que très faiblement conducteur.

#### b) Structure graphite du carbone



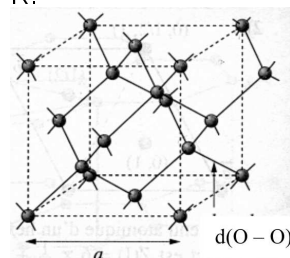
Le carbone graphite possède une structure en feuillets de type AB. Dans un plan, chaque atome de carbone forme trois liaisons covalentes, conduisant ainsi à une

structure hexagonale en nids d'abeille. Les plans interagissent faiblement par des liaisons de VAN DER WAALS attractives.

- Les liaisons de VAN DER WAALS étant beaucoup plus faibles que les liaisons covalentes, les plans peuvent facilement glisser les uns sur les autres : le graphite est fragile et possède donc des propriétés lubrifiantes.
- Le carbone est tétravalent. Comme les électrons de valence sont engagés dans trois liaisons seulement, il reste donc un électron célibataire par atome de carbone. Ces électrons célibataires sont délocalisés au sein d'un plan et libres de se déplacer à l'intérieur de celui-ci, conduisant à une conduction anisotrope : le graphite est conducteur parallèlement aux plans, isolant perpendiculairement à ceux-ci.

### III - 6. Cristaux moléculaires : exemple de la glace diamant

Il existe de nombreuses variétés allotropiques de la glace. Nous allons décrire ici la structure de la glace de type diamant, ou glace cubique  $I_c$  (*cubic ice*). Elle s'observe sous de très faibles pressions dans l'intervalle de température 148-188 K.



Les positions occupées par les atomes d'oxygène des molécules d'eau correspondent à celles à celles des atomes de carbone de la structure du diamant.

Cette variété est par conséquent dénommée « glace diamant ». Sur la figure ci-contre on n'a représenté que les atomes d'oxygène. Sur la figure suivante, on a représenté et les atomes d'hydrogène et les atomes d'oxygène. Chaque atome d'hydrogène est orienté vers un atome d'oxygène. Les pointillés figurent une liaison hydrogène.

La longueur  $a$  du côté de la maille cubique de la glace  $I_c$  est  $a = 635 \text{ pm}$ . La masse molaire de l'eau est  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On peut en déduire la masse volumique de la glace  $I_c$  :

$$\rho = \frac{8M(\text{H}_2\text{O})}{a^3 N_A} = 931 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$



## Structure de l'atome

## 1 - Règles de remplissage

En rappelant les règles, donner la configuration électronique de  ${}^7\text{N}$ ,  ${}^{15}\text{P}$ ,  ${}^{22}\text{Ti}$ ,  ${}^{46}\text{Pd}$ ,  ${}^{53}\text{I}$

## 2 - Le laiton

Le laiton (cuivre jaune dans le langage courant) est un alliage de cuivre ( $Z = 29$ ) et de zinc ( $Z = 30$ ) avec éventuellement d'autres métaux à l'état de traces, de teneur massique en cuivre comprise entre 50% et 90%.

1. Le cuivre possède deux isotopes stables, l'isotope 63 et l'isotope 65. Connaissant la masse molaire du cuivre,  $M = 63,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , déterminer l'abondance relative de chacun des isotopes (on considèrera que la masse molaire est égale au nombre de masse de l'isotope).
2. Écrire la structure électronique des atomes de cuivre Cu et de zinc Zn dans leur état fondamental. Les règles de remplissage sont-elles respectées pour ces deux atomes ?
3. Le principe de détermination de la teneur en cuivre du laiton se base sur une oxydation des deux métaux et sur le dosage des ions obtenus : les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ . Le dosage de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est basé sur une réaction avec les ions iodure  $\text{I}^-$  en vue de former le diiode  $\text{I}_2$ .  
Donner la configuration électronique de l'atome d'iode et de l'ion iodure ( $Z = 53$ ).
4. En déduire l'explication de la stabilité de cet ion.

## Structure des molécules

## 3 - Composés du phosphore

L'élément phosphore, avec sa possibilité d'étendre ses couches de valence, intervient dans une vaste chimie, tant organique que minérale.

1. Déterminer les structures des dérivés chlorés suivants pour lesquels la liaison P–Cl présente le caractère d'une simple liaison :



2. On considère l'ion phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  et l'oxychlorure de phosphore  $\text{POCl}_3$ . Donner, pour chaque espèce, une formulation de Lewis, puis préciser sa structure spatiale selon le modèle VSEPR.
3. Les associations du phosphore avec l'élément hydrogène peuvent conduire à des espèces neutres ou chargées. Décrire les espèces suivantes :  $\text{PH}_2^-$ ,  $\text{PH}_3$  et  $\text{PH}_4^+$ .  
Préciser la stéréochimie du phosphore dans ces trois composés.
4. Analyser l'évolution de l'angle de valence X–P–X dans la série :



## Structures cristallines

## 4 - Structure cristalline du plomb

Le plomb (Pb), de masse molaire  $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , cristallise dans un réseau cubique à faces centrées de paramètre de maille  $a = 495,0 \text{ pm}$ . On mesure une masse volumique  $\rho = 11,34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

1. Quelles sont les liaisons qui assurent la cohésion du cristal ? En donner les caractéristiques principales.
2. Dessiner la maille éclatée correspondant à cette structure.
3. Calculer le rayon atomique  $R$  du plomb.
4. Donner la position, le nombre et calculer le rayon des sites interstitiels.

## 5 - Alliage lithium-aluminium

Le lithium, de masse molaire  $M(\text{Li}) = 6,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , possède à température ambiante, une structure cubique centrée (CC) caractérisée par une occupation du centre et des huit sommets du cube. L'atome du centre de la maille est tangent aux atomes situés aux sommets. Le paramètre de maille est  $a = 350 \text{ pm}$ .

1. Dessiner la maille éclatée correspondant à cette structure.
2. Déterminer la population d'une maille ainsi que la coordinence de la structure CC.

- Quelle est la relation entre la paramètre de maille  $a$  et le rayon métallique  $R$  d'un atome de lithium ?
- Déterminer la compacité de la structure CC. La structure est-elle compacte ? Citer les deux structures compactes que vous connaissez.
- Calculer la masse volumique  $\rho(\text{Li})$  du lithium. En déduire une utilisation possible de ce métal.
- Déterminer la masse  $m$  d'aluminium qu'il convient de remplacer, à volume constant, par du lithium dans un alliage de substitution constituant la coque d'un avion pour permettre de transporter un voyageur supplémentaire et ses bagages, soit 100 kg au total, sans consommer plus de carburant. On donne  $\rho(\text{Al}) = 2,70 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

## 6 - La cuprite

La cuprite,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , cristallise dans le système cubique : les ions  $\text{O}^{2-}$  constituent un réseau c.c. et les ions  $\text{Cu}^+$  occupent le milieu de 4 des 8 demi-diagonales du cube.

- Quel est le contenu de la maille ?
- Calculer la coordinence de chaque ion.
- Calculer le paramètre cristallin, la densité de la cuprite valant  $d = 6,0$ . On donne  $M(\text{Cu}_2\text{O}) = 143,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Éléments de réponse

- ${}_{22}\text{Ti} = [{}_{18}\text{Ar}]3d^24s^2$  ;  ${}_{46}\text{Pd} = [{}_{36}\text{Kr}]4d^{10}$  ;  ${}_{53}\text{I} = [{}_{36}\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$
- $x_{63} = 70 \%$  et  $x_{65} = 30 \%$  ; le cuivre est une exception à la règle de Klechkowski mais le zinc la respecte, l'ion iodure a la même configuration électronique que le xénon.
- $\text{PO}_4^{3-}$  est un tétraèdre régulier ;  $\text{OPCl}_3$  un tétraèdre déformé ;  $\text{PH}_2^-$  est coudée.
- $R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 173,9 \text{ pm}$  ;  
 $r_{\text{O}} = (\sqrt{2} - 1)R = 72,05 \text{ pm}$  ;  
 $r_{\text{T}} = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)R = 39,09 \text{ pm}$
- (b)  $N = 2$ ; coordinence de 8  
 (c)  $a\sqrt{3} = 4R$   
 (d)  $C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \simeq 0,68$  : la structure CC non compacte, contrairement aux structures CFC et HC telles que  $C \simeq 0,74$   
 (e)  $\rho(\text{Li}) = \frac{2M(\text{Li})}{a^3N_{\text{A}}} = 538 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ; ce métal léger pourrait être utilisé dans l'industrie aéronautique et spatiale mais ce serait très dangereux compte tenu de son caractère fortement réducteur (forte réactivité, caractère explosif).  
 (f)  $m = \frac{m_{\text{p}}}{1 - \frac{\rho(\text{Li})}{\rho(\text{Al})}}$  avec  $m_{\text{p}} = 100 \text{ kg}$ ; AN :  $m = 125 \text{ kg}$ .
- coordinence 2-4 ;  $a = \sqrt[3]{\frac{2M(\text{Cu}_2\text{O})}{\rho N_{\text{A}}}} = 429 \text{ pm}$