

Équilibres & architecture de la matière

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-21

Question de cours :

Construction des diagrammes d'orbitales des molécules A_2 : Hypothèses fondamentales et un exemple de votre choix.

Exercice 1.A : Alliage bore zirconium

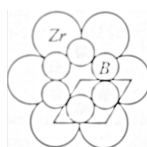


FIGURE 1 – Structure du borure de zirconium

Dans le borure de zirconium, les atomes sont organisés suivant une alternance de plans compacts d'atomes de zirconium ($M_{Zr} = 91.2 \text{ g mol}^{-1}$) où la figure de base est un triangle équilatéral et de plans d'atomes de bore ($M_B = 10.8 \text{ g mol}^{-1}$) où les atomes en contact avec trois autres atomes forment des hexagones réguliers. Chaque atome de bore (R_B) se trouve en contact avec trois atomes de zirconium (rayon R_{Zr}) du plan inférieur et de 3 autres atomes de zirconium du plan supérieur.

- 1 Représenter la maille de borure de zirconium (maille prise droite à base losange ; on notera a le côté du losange et c la hauteur du prisme). Déterminer la formule du borure de zirconium.
- 2 Quelle relation y a-t-il entre R_{Zr} et R_B ? En déduire une relation entre a et c .
- 3 Calculer la masse volumique de ce solide avec $a = 330 \text{ pm}$.
- 4 Déterminer la compacité de la structure. Commenter.

Exercice 2.A : Éthène

Dans cette partie, on construit le diagramme d'orbitales moléculaires (OM) de composés modèles pour rendre compte des propriétés de colorants. Pour cela, on considère différentes molécules ou fragments de molécules.

On considère l'éthylène (C_2H_4), dont on donne les OM : σ^+ , σ^- , π^+ , ... Ces orbitales, appelées orbitales de fragment, sont elles-mêmes combinaisons d'orbitales atomiques (OA) : $1s$ pour les atomes d'hydrogène et $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ pour les atomes de carbone. Le principe de formation des orbitales de fragment est décrit sur la figure ???. On ne tient compte que des orbitales de valence.

- 1 Donner le caractère liant, non liant et antiliant de chaque orbitale de fragment par rapport aux liaisons $C-H$, exceptée n_σ .

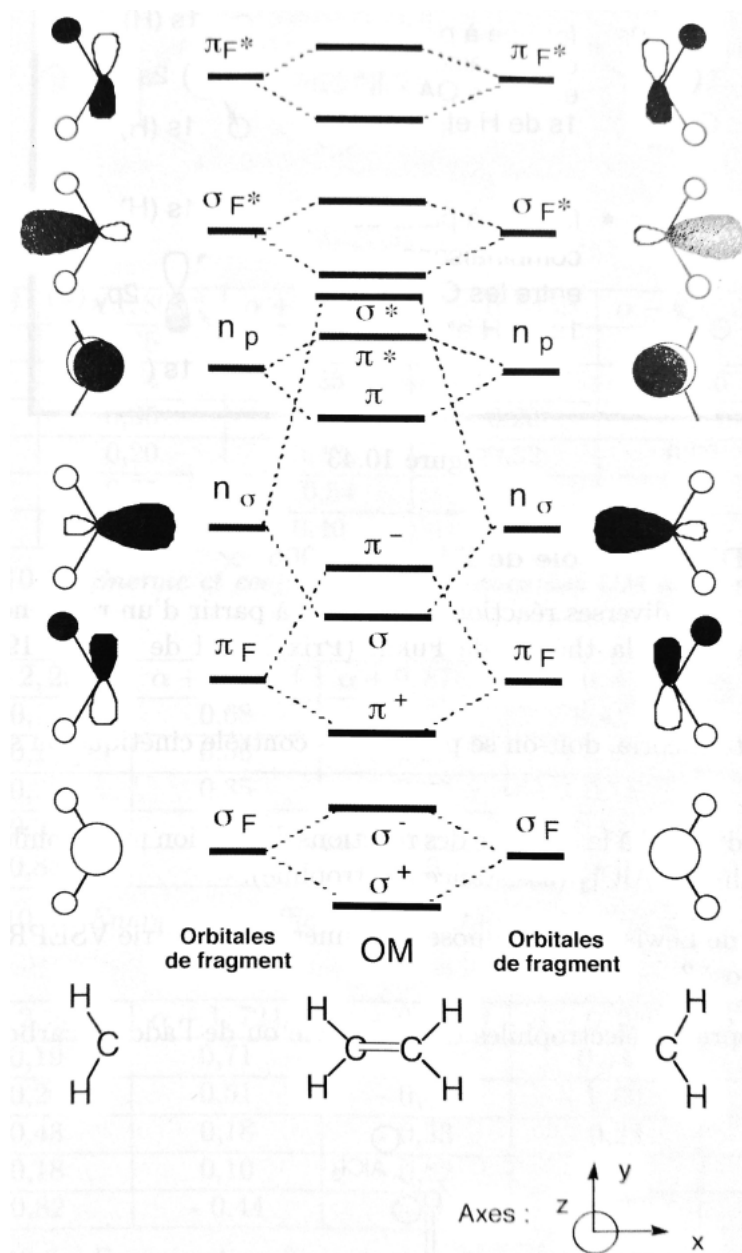


FIGURE 2 – Diagramme d'OM de l'éthène selon la méthode des fragments

- 2 À quelle OA correspond l'orbitale de fragment appelée n_p ?
- 3 Quelles OA doit-on combiner pour obtenir les fragments n_σ . Pourquoi considère-t-on que n_σ est une orbitale non liante ?
- 4 Dessiner l'allure des 7 orbitales moléculaires de C_2H_4 les plus basses en énergie, en y plaçant les électrons de manière adéquate pour l'état fondamental. On adoptera par exemple le même type de représentation que pour les orbitales de fragment.
- 5 Expliquer les différences de dénomination des OM : σ , π et la présence d'un asterix.
- 6 D'après ce qui précède, déduire l'indice de liaison entre les deux atomes de carbone de l'éthylène.
- 7 Que pourrait provoquer une irradiation lumineuse d'énergie proche de la différence entre l'OM la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV) ?

Équilibres & architecture de la matière

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-21

Question de cours :

Construction du tableau périodique & évolution de quelques grandeurs chimiques au sein du tableau périodique. Vous pourrez donner quelques conséquences de ces évolutions.

Exercice 1.B : Etude du monoxyde d'azote (d'après agrégation 2002)

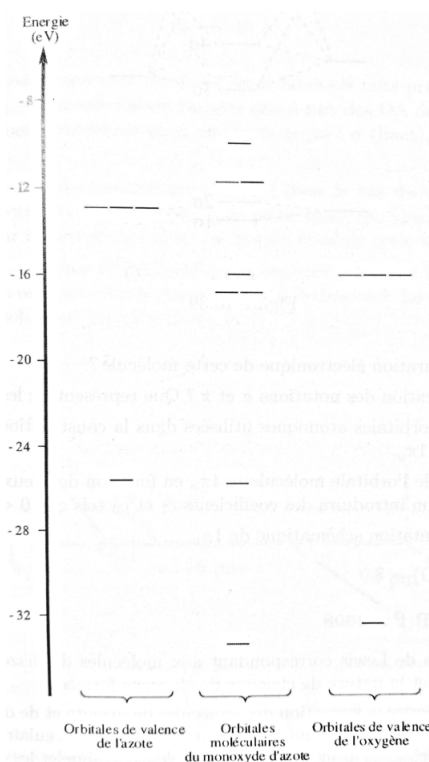


FIGURE 3 – Diagramme d'OM de l'éthène selon la méthode des fragments

Le diagramme d'orbitales moléculaires des espèces de type AB , qui mettent en jeu des éléments de la deuxième période peuvent être construits en utilisant le diagramme corrélé des molécules de type A_2 . Un diagramme corrélé est un diagramme où les interactions $s - p$ sont prises en compte.

- 1 Sur différents schémas, représenter les orbitales moléculaires résultant de l'interaction entre les orbitales suivantes : $2s - 2s$, $2p - 2p$ et $2s - 2p$. En vous appuyant sur des arguments que vous préciserez, expliquer quelles orbitales interagissent entre elles.

- 2 Préciser le type d'orbitale moléculaire obtenu dans chacun des cas.
- 3 Expliquer pourquoi il est possible d'avoir une représentation satisfaisante de la structure électronique du dioxygène avec un diagramme d'orbitale non corrélé alors qu'un diagramme corrélé est nécessaire pour la molécule de N_2 .
- 4 Dans le cas de la molécule de monoxyde d'azote, effectuer en vous appuyant sur la figure, le remplissage des différents niveaux pour les atomes d'azote, d'oxygène et pour la molécule NO . Montrer que la molécule obtenue possède un spin total non nul. Quelle propriété physique présente cet état ?

Exercice 2.B : Modèle de Slater (inspiré de E3A 2003)

- 1
 - a Rappeler la règle de Hund.
 - b Donnez la configuration électronique de l'atome d'oxygène et de l'atome de soufre.
 - c Positionner ces deux éléments dans la classification périodique.
 - d Comparez leur électronégativité.
- 2
 - a Comparer les rayons atomiques de l'oxygène et du soufre
 - b Pouvez-vous définir la polarisabilité d'un élément ?
 - c Interpréter les données de polarisabilité .
- 3
 - a Définissez la charge effective Z^* d'un noyau, vue par un électron de valence.
 - b Donnez l'expression du rayon atomique d'un élément en fonction du nombre quantique principal n , Z^* et du rayon de Bohr a_0 .
 - c En rappelant l'expression de l'énergie électrostatique de deux charges en interaction (énergie Coulombienne), montrez que l'énergie électrostatique E d'un électron périphérique à une distance ρ du noyau est proportionnelle à $(Z^*)^2$. On admet ensuite que l'énergie totale E_{tot} de l'électron (énergie orbitale) est alors égale à $\frac{1}{2} \cdot E$. Donnez l'expression de E_{tot} en fonction de n , Z^* et de a_0 .
 - d Calculer les charges effectives Z_O^* et Z_S^* pour l'oxygène et le soufre. On indique que pour un électron occupant une orbitale ns et np l'écrantage σ_i dû à un électron d'une couche n' est : L'écrantage σ total est la somme des écrantages dus à chacun

n'	$< n - 1$	$= n - 1$	n	$> n$
σ_i	1.00	0.85	0.35	0.00

FIGURE 4 – Constantes d'écran de Slater.

des autres électrons. La charge effective est la charge réelle à laquelle on retranche l'écrantage total.

- e À l'aide des résultats précédents, pouvez-vous évaluer le rapport des énergies de première ionisation des deux éléments, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour arracher l'électron externe ? Comparez avec les données expérimentales.

Atome	Numéro atomique	Polarisabilité (m^3)	Énergie de première ionisation (eV)
O	8	$3.92 \cdot 10^{-30}$	13.6
S	16	$10.3 \cdot 10^{-30}$	10.4

FIGURE 5 – Données de l'oxygène et du soufre.

Équilibres & architecture de la matière

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-21

Question de cours :

Types de cristaux : origine de la cohésion et conséquences sur leurs propriétés.

Exercice 1.C : Étude d'un électrolyte solide

Une pile à combustible est fabriquée grâce à un électrolyte solide, la zircone ZrO_2 , isolant électronique, tout en étant conducteur par diffusion des ions O_2^- de la cathode vers l'anode. Ce solide ionique a la même structure que la fluorine CaF_2 : les ions Zr^{4+} constituent un sous-réseau cubique à face centrées, de paramètre de maille a , au sein duquel les ions O^{2-} occupent la totalité des sites tétraédriques.

- 1 Représenter la maille élémentaire dans un schéma en perspective en plaçant les ions zirconium aux sommets du cube.
- 2 Évaluer le nombre de Zr^{4+} et O^{2-} permettant de décrire la maille.
- 3 Définir le sous-réseau formé par les ions O^{2-} ainsi que son paramètre de maille en fonction de a .
- 4 Donner une nouvelle représentation de la structure ZrO_2 en plaçant maintenant les ions O^{2-} aux sommets d'un cube.
- 5 Préciser les coordinences cations/anions, anions/cations, anions/anions et cations/cations de cette structure.
- 6 Comparer les tailles respectives des sites tétraédriques et octaédriques de la structure cubique à faces centrées. Quelle remarque s'impose compte tenu de la structure de la zircone ?
- 7 Calculer le nombre de site octaédriques par maille conventionnelle et conclure. La phase étudiée jusqu'ici n'est stable qu'au-dessus de 2700 °C. Une méthode de stabilisation consiste à insérer 9 % d'oxyde d'yttrium $\text{YO}_{3/2}$ au sein de la zircone, ce qui donne un composé de formule $(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{YO}_{3/2})_{0.09}$, noté Y_9SZ , de paramètres de maille a' .
- 8 Comment expliquez-vous la différence de valeur entre a et a' ?
- 9 Déterminer la masse volumique ρ' du composé stabilisé.

Données : — Rayons ioniques : $R(\text{Zr}^{4+}) = 79 \text{ pm}$; $R(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$; $R(\text{Y}^{3+}) = 92 \text{ pm}$
— Paramètres de maille : $a(\text{ZrO}_2) = 508 \text{ pm}$; $a'(\text{Y}_9\text{SZ}) = 514 \text{ pm}$
— Masse molaire : $M(\text{Zr}) = 91.2 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{Y}) = 88.9 \text{ g mol}^{-1}$

Exercice 2.C : Diagramme d'orbitale de CO (inspiré de l'agrégation externe 2001)

- 1 Donner le schéma de Lewis de la molécule CO.
- 2 Est-il conforme aux électronégativités relative du carbone et de l'oxygène.

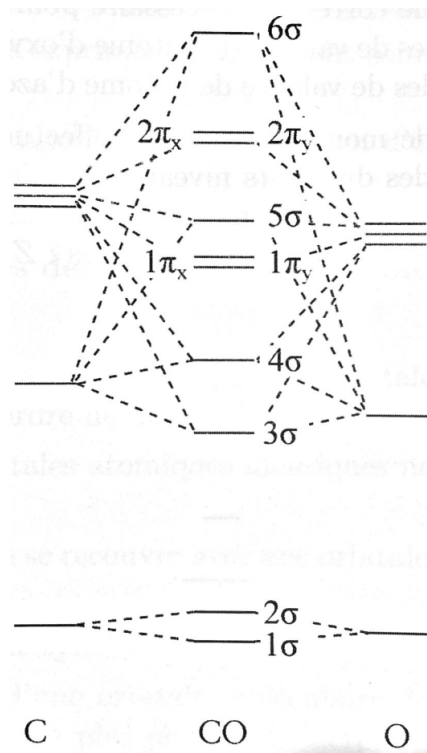


FIGURE 6 – Diagramme d'OM de CO

On donne l'allure du diagramme énergétique des orbitales moléculaires de la molécule CO . L'axe z est l'axe interatomique.

- 3 Quelle est la configuration électronique de cette molécule
- 4 Quelle est la signification de σ et π ? Que représentent les indices x et y .
- 5 Donner le nom des orbitales atomiques utilisées dans la construction des orbitales moléculaires 5σ , $1\pi_x$ et $1\pi_y$.
- 6 Écrire l'expression de l'orbitale moléculaire $1\pi_x$ en fonction des deux orbitales atomiques qui la constituent (on introduira des coefficients c_1 et c_2 tels que $0 < c_1 < c_2$).
- 7 Donner une représentation schématique de $1\pi_x$.