

## Correction - TD n°1bis - Révisions - Architecture de la matière

### 1 Autour de l'élément oxygène

1. Les nombres quantiques sont  $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$  et  $m_s$ . Il sont rappelés dans le tableau ci-dessous :

Nom	Symbole	Analogie classique	Intervalle de valeurs
Nombre quantique principal	$n$	Niveau d'énergie de l'électron dans l'atome	1, 2, 3, 4, etc.
Nombre quantique azimutal	$\ell$	Moment angulaire orbital de l'électron	0, 1, 2, ... $n - 1$
Nombre quantique magnétique	$m_\ell$	Projection du moment angulaire orbital sur un axe	$-\ell, \dots, 0, \dots, \ell$
Nombre quantique magnétique de spin	$m_s$	Projection du moment angulaire intrinsèque (spin) de l'électron	$-\frac{1}{2}$ ou $+\frac{1}{2}$

2. Avec  $Z(O) = 8$ , la configuration cherchée est  $1s^2 2s^2 2p^4$  (on utilise la règle de Klechkowski).  
On utilise pour cela les règles de remplissage suivantes :

Règle de Klechkowski (agit sur  $n$  et  $\ell$ ) : dans un atome polyélectronique, les sous-couches électroniques se remplissent par valeurs croissantes de  $n + \ell$ . Quand deux sous-couches différentes ont la même valeur de  $(n + \ell)$ , c'est celle de plus petite valeur de  $n$  qui se remplit en premier.

Cet atome a donc  $\boxed{6}$  électrons de valence.

Rappel : 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 autres sont les électrons de cœur : ils ne participent pas à la réactivité chimique de l'atome. Les électrons de la couche d sont comptés comme électrons de valence seulement si cette couche est incomplète.

#### Remarque

|| Si c'est une sous couche d comme pour les métaux de transition : on ne compte pas les les  $10e^-$  si la couche est pleine).

Le spin de l'oxygène vaut  $S = 1$  car sa configuration électronique fait apparaître deux électrons célibataires (on utilise ici les règles de Hund et de Pauli).

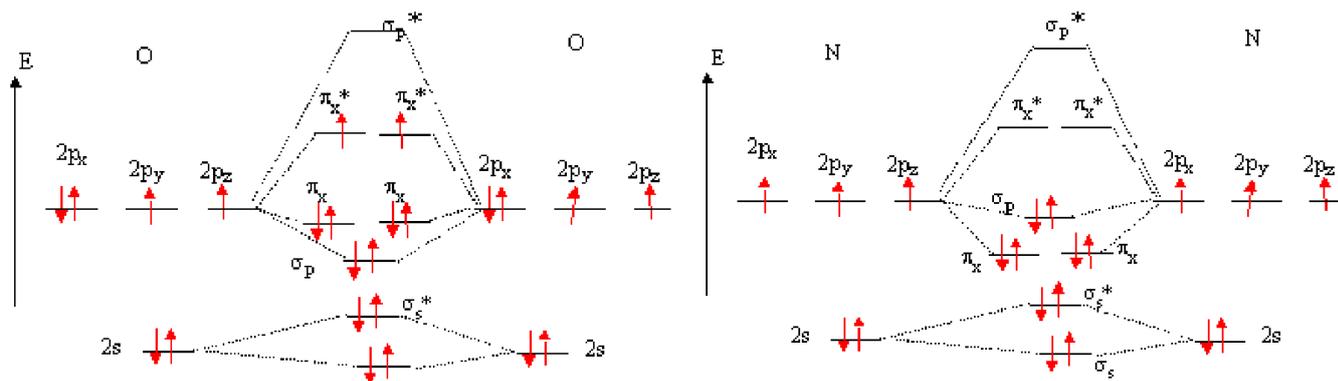
Règle de Hund (agit sur  $m_\ell$ ) : dans une sous-couche donnée, les électrons doivent occuper un maximum d'orbitales atomiques ; des électrons célibataires (non appariés) doivent avoir leur spin parallèle entre-eux (minimisation de l'énergie d'interaction). Voir figure ci-dessous avec  $O_2$  pour en avoir une illustration concrète.

Principe de Pauli (agit sur  $m_s$ ) : deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ ) identiques à la fois. Conséquence : dans une orbitale atomique ("OA", définie par un triplet  $(n, l, m_l)$ ), les électrons peuvent être au plus 2 : un avec  $m_s = +\frac{1}{2}$ , un avec  $m_s = -\frac{1}{2}$ .

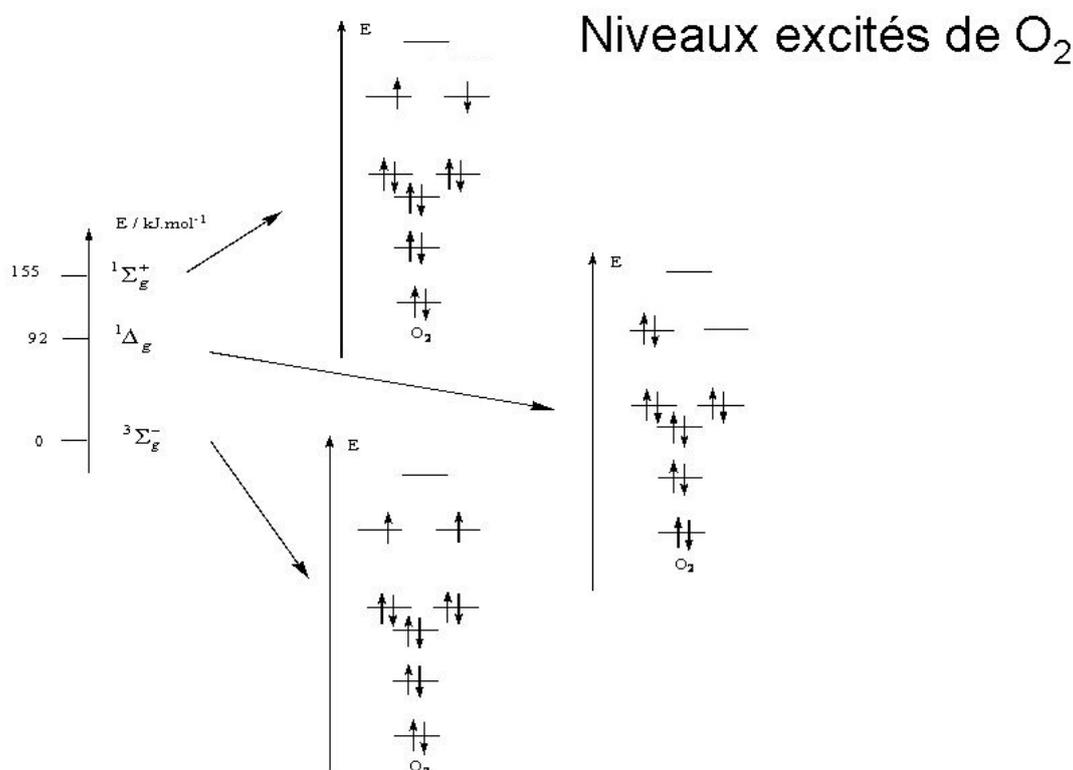
L'élément oxygène est donc paramagnétique - c'est à dire qu'il possède un moment magnétique intrinsèque de spin, et il sera sensible à la présence d'un champ magnétique extérieur.

Remarque

On notera que l'élément oxygène n'est pas stable seul dans la nature, et que sa forme allotropique la plus stable est le dioxygène (la stabilisation apportée par la création de la liaison grâce aux orbitales "liantes" contenant 4 électrons est plus importante que la déstabilisation des deux électrons dans les orbitales "non liantes"), qui est lui-même paramagnétique d'après le diagramme d'orbitales moléculaires ci-dessous. Bien que l'azote N soit aussi paramagnétique, sa forme allotropique la plus stable,  $N_2$ , ne l'est pas (cf vidéo), ce qu'on peut interpréter avec le diagramme orbitale car  $S = 0$ .



On peut revenir sur la règle de Hund sur l'exemple de  $O_2$  :



- Le fluor appartient à la famille des halogènes (avant-dernière colonne) ; il se trouve sur la même ligne (période) que l'oxygène. La configuration électronique d'un atome de fluor dans l'état fondamental est donc  $1s^2 2s^2 2p^5$  ; il a ainsi 7 électrons de valence, et tend à former  $F^-$  ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ) pour acquérir la configuration électronique du gaz noble le plus proche dans la classification périodique.
- (a) Des isotopes sont des espèces ayant le même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons.

- (b) Un atome de  $^{16}_8\text{O}$  contient 8 protons, 8 électrons,  $16 - 8 = 8$  neutrons ;  $^{17}_8\text{O}$  : même nombre de protons et d'électrons, 9 neutrons ;  $^{18}_8\text{O}$  : même nombre de protons et d'électrons, 10 neutrons.
5. La molécule de  $\text{O}_2$  a  $2 \times 6 = 12$  électrons de valence, soit 6 doublets. De plus,  $\text{O}$  doit vérifier la règle de l'octet. Une formule de Lewis pour cette molécule se trouve figure 1 (a).
6. La molécule de  $\text{O}_3$  a  $3 \times 6 = 18$  électrons de valence, soit 9 doublets. Une formule de Lewis pour cette molécule se trouve Figure 1 (b).

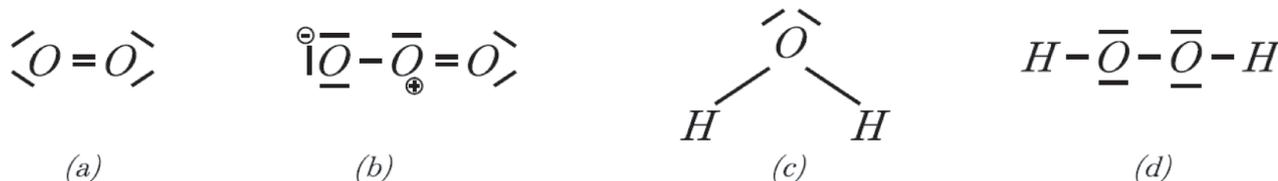


FIGURE 1 –

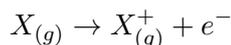
7. Une formule de Lewis pour  $\text{H}_2\text{O}$  ( $N_{e^-,v} = 6 + 2 \times 1 = 8$  soit 4 doublets d'électrons de valence) et  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $N_{e^-,v} = 12 + 2 \times 1 = 14$  soit 7 doublets) se trouvent figure 1 (c) et (d).

## 2 Configuration électroniques

- $[\text{Cl}] = [\text{Ne}]3s^23p^5$  ( $7e^-$  de v.), et  $[\text{Cl}^-] = [\text{Ne}]3s^23p^6 = [\text{Ar}]$  ( $8e^-$  de v.).
- $[\text{Cr}] = [\text{Ar}]3d^54s^1$  ( $6e^-$  de v. - stabilité de la couche  $d$  à moitié pleine par rapport à  $[\text{Ar}]3d^44s^2$ ).
- $[\text{Fe}] = [\text{Ar}]3d^64s^2$  ( $8e^-$  de v.),  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ar}]3d^64s^0$  ( $6e^-$  de v.) et  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ar}]3d^54s^0$  ( $5e^-$  de v.).
- $[\text{Ni}] = [\text{Ar}]3d^84s^2$  ( $10e^-$  de v.) et  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Ar}]3d^8$  ( $8e^-$  de v.).
- $[\text{Cu}] = [\text{Ar}]3d^{10}4s^1$  ( $1e^-$  de v - stabilité de la couche  $d$  pleine par rapport à  $[\text{Ar}]3d^94s^2$ ),  $[\text{Cu}^+] = [\text{Ar}]3d^{10}4s^0$  ( $18e^-$  de v. car tous les  $e^-$  de la couche  $n = 3$  sont présents) et  $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Ar}]3d^94s^0$  ( $9e^-$  de v.).
- $[\text{Ag}] = [\text{Kr}]4d^{10}5s^1$  ( $1e^-$  de v - stabilité de la couche  $d$  pleine par rapport à  $[\text{Kr}]4d^95s^2$ ) et  $[\text{Ag}^+] = [\text{Kr}]4d^{10}5s^0$  ( $18e^-$  de v. car tous les  $e^-$  de la couche  $n = 4$  sont présents).

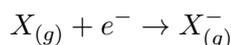
## 3 Évolution des propriétés des éléments dans la classification périodique

- L'énergie de première ionisation**, notée  $EI(1)$  correspond à l'énergie qu'il faut fournir à l'atome gazeux pour lui arracher un électron, l'atome et l'ion obtenu étant dans leur état fondamental :



Les gaz rares sont stables et donc réticents à céder un électron. En revanche, les alcalins cèdent facilement un électron pour adopter la configuration du gaz rare le plus proche. Dans une ligne, l'évolution est globalement monotone de l'alcalin vers le gaz rare ( $EI(1)$  augmente). Dans une colonne,  $EI(1)$  diminue avec  $Z$  car il est plus facile d'arracher des électrons de nombre quantique élevé car ils sont plus loin du noyau.

**L'électroaffinité (ou affinité électronique)** notée  $EA$  correspond à l'opposé de l'énergie nécessaire pour qu'un élément gazeux capte un électron :



Les gaz rares sont stables et donc réticents à capter un électron. En revanche, les halogènes captent facilement un électron pour adopter la configuration du gaz rare le plus proche. Dans une ligne, l'évolution est globalement monotone et  $EA$  augmente de la gauche vers la droite.

2. Notée  $\chi$ , c'est une grandeur sans dimension qui traduit la capacité d'un élément à attirer les électrons dans un doublet de liaison.

Un élément attracteur est dit **électronégatif** et possède une valeur de  $\chi$  élevée (comme F). Un élément donneur est dit **électropositif** et la valeur de  $\chi$  est faible (comme He).

La liaison entre deux atomes est dite à *caractère ionique* si la différence d'électronégativité entre les deux éléments est grande (comme dans  $Li_2O$  ou  $HCl$  par exemple).

La liaison entre deux atomes est dite à *caractère covalent* si la différence d'électronégativité entre les deux éléments est faible (comme dans  $NO_2$ ,  $CO_2$  ou  $C_2H_6$ ).

### Remarque

|| Le Krypton et le Xénon possèdent une électronégativité non nulle bien qu'ils soient des gaz rares, car ils peuvent former des composés "stables" avec O, et F. Ce n'est pas le cas de He, Ne et Ar.

- 3.



L'oxydant capte les électrons et le réducteur les cède. Le pouvoir oxydant est mesuré par un potentiel standard redox  $E_0$ , couplé à l'électronégativité. Les métaux alcalins et alcalinoterreux sont très réducteurs. Les métaux de transition, les éléments de la colonne 13 et du bas de la colonne 14 sont plutôt réducteurs. Les éléments du haut de la colonne 15 et de la colonne 16 sont plutôt oxydants. Le dioxygène et les halogènes sont très oxydants. Ceci est cohérent avec le fait que leur configuration a tendance à se rapprocher de celle du gaz rare le plus proche.

## 4 Formule de Lewis

Exercice corrigé en classe.

## 5 Cristallographie

### 5.1 Généralités

1. **Cristaux métalliques** (ex : Fe (plusieurs variétés allotropiques :  $Fe_{\alpha}$  :  $CC$  ou  $Fe_{\gamma}$  :  $CFC$ ),  $Cu...$ ) : liaison métallique, due aux interactions entre les électrons libres et les cations métalliques. Propriétés : température de fusion élevée, dureté, conductivité thermique et électrique élevée - réflectivité optique importante.

**Cristaux ioniques** (ex :  $CsCl$  ( $C * 2$ ),  $NaCl$  ( $CFC * 2$ ),  $ZnS$  ( $CFC + 4$  sites tétraédriques),  $CaF_2$  ( $CFC + 8$  sites tétraédriques) ...) : liaison ionique, due aux interactions entre les anions et les cations. Propriétés : température de fusion moins élevée, dureté, solubilité dans un solvant polaire (ex :  $NaCl$  dans l'eau).

**Cristaux covalents** (ex : diamant ( $CFC + 4$  sites tétraédriques), graphite (hexagones en feuillets)...) : liaison covalente, due aux interactions entre les électrons de valence des atomes d'électronégativité proche. Propriétés : température de fusion élevée, dureté, faible conductivité électrique.

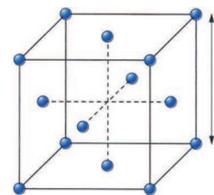
**Cristaux moléculaires** (ex : glace (hexagonal)...) : liaison de Van Der Waals ou liaison hydrogène, due aux interactions entre les molécules. Propriétés : liaison moins forte, température de fusion faible, faible dureté, caractère isolant.

type de cristal	origine des interactions	exemples	Conséquences sur	
			la force des liaisons	la conductivité
cristaux métalliques	liaison métallique (e <sup>-</sup> libres/cations métal)	Fe (Fe <sub>2</sub> :CC, Fe <sub>3</sub> :CFC) Cu: ... ↑ variété allométrique	T <sub>fus</sub> élevée dureté importante	conductivité thermique élevée réflectivité importante (miroir)
cristaux ioniques	liaison ionique (entre anions/cations)	CsCl (cuboïque) NaCl (cfc) ZnS (cfc + 4 sites T)	T <sub>fus</sub> moins élevée dureté " solubilité dans solvant polaire (sel dans l'eau)	faible (peu de mouvement d'électrons car matériau isolant). ↓ sel.
cristaux covalents	liaison covalente (entre e <sup>-</sup> de valence d'atomes d'électronégativité proche)	diamant (cfc + 4 sites) graphite (feuillets en $\square$ )	T <sub>fus</sub> élevée dureté importante	conductivité faible (diamant transparent et isolant)
cristaux moléculaires	liaison de Van Der Waals ou liaison hydrogène (entre molécules)	glace (hexagonal) ↓ forme des flocons	T <sub>fus</sub> faible dureté faible	conductivité faible isolants.

- L'ordre de grandeur des énergies de liaisons est de  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . L'ordre de grandeur de la distance interatomique est de  $100 \text{ pm} = 1 \text{ \AA}$ .
- Pyrite : structure cubique assez complexe (cfc pour  $\text{Fe}^{2+}$  et bâtonnets  $\text{S}_2^{2-}$  en interstion).  
Flocon de glace : structure hexagonale  
Sel : cubique (cfc pour  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  imbriqués)  
Gallium ( $T_{\text{fus}} \simeq 30^\circ$ ) : monoclinique (parallélépipède penché). C'est un cas très particulier de métal, tout comme le mercure. La raison pour laquelle il n'est pas solide à température ambiante est compliquée et ne peut être abordée dans le cadre du programme.  
Gypse : orthorhombique (parallélépipède avec côtés  $a \neq b \neq c$ ).

## 5.2 Or, cuivre et alliages

Aide pour visualiser la maille c.f.c. et les sites interstitiels : Animation 3D (lien à cliquer)



- La représentation en perspective de la maille cubique faces centrées (c.f.c.) figure ci-contre.
- Le motif de ce cristal métallique est le suivant :
  - 1 atome à chaque sommet (en commun avec 8 mailles) ;
  - 6 atomes au milieu des faces du cube (en commun avec 2 mailles).
 Le nombre d'atomes par maille est donc  $N_{Au} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  :  $N_{Au} = 4$ .
- Il y a contact entre les atomes d'une diagonale de face du cube (il s'agit d'un cristal métallique) donc  $4R = a\sqrt{2}$ . La coordinence est de 12.

On en déduit  $R_{Au} = \frac{a_{Au}}{2\sqrt{2}} = 145 \text{ pm}$ .

4. La compacité est :  $\mathcal{C} = \frac{\text{volume atomes } \in \text{ maille}}{\text{volume maille}} = \frac{N \times V_{\text{ion}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{16}{3} \pi \left( \frac{\sqrt{2}}{4} \right)^3$

soit :  $\mathcal{C} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \sim 74\%$

On rappelle que cette valeur de compacité est la plus importante pour un système composé d'atomes identiques. Elle est de 68% pour le système cubique centré).

5. La masse volumique est :  $\rho = \frac{N \times m_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{N \times M / N_A}{V_{\text{maille}}} : \rho = \frac{4 \times M}{N_A a^3}$ .

On a donc :  $\rho_{Au} = \frac{4 \times M_{Au}}{N_A a^3} = 1,9 \cdot 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

On trouve bien un résultat supérieur à la masse volumique de l'or.

6. (a) Les sites  $O$  se trouvent au centre de la maille c.f.c. et sur chaque milieu d'arrête (par translation). Vus d'un site  $O$ , les 6 atomes les plus proches forment un octaèdre.

La représentation des sites  $O$  figure ci-contre.

Le nombre de sites  $O$  par maille est donc :

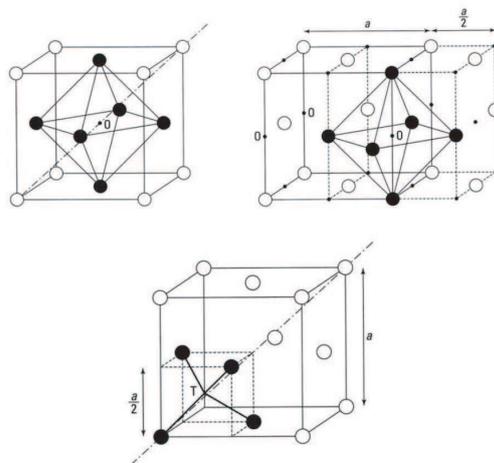
$$1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4.$$

La représentation des sites  $T$  figure ci-contre.

Vus d'un site  $T$ , les 4 atomes les plus proches forment un tétraèdre.

Le nombre de sites  $T$  par maille est :

$$8 \times 1 = 8.$$



- (b) Assimilons un site  $O$  à une sphère de rayon  $r_O$  :  $\begin{cases} a = 2R + 2r_O \\ 4R = a\sqrt{2} \end{cases}$

$$\Rightarrow r_O = (\sqrt{2} - 1) R \simeq 0,41R.$$

Assimilons un site  $T$  à une sphère de rayon  $r_T$  :  $\begin{cases} 2(R + r_T) = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2} \times \sqrt{2}\right)^2} = \frac{a}{2} \sqrt{3} \\ 4R = a\sqrt{2} \end{cases}$

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

### Remarque

Les valeurs données ici sont indicatives seulement : il existe beaucoup d'exceptions, surtout si le modèle atomique sphérique est faux ; c'est le cas en particulier avec des liaisons ioniques. Pour des liaisons métalliques comme dans le cas de l'or ou du cuivre, cela reste assez bien vérifié.

7. La maille (I) contient :  $\begin{cases} N_{Au} = 8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} = 2 \text{ atomes d'or;} \\ N_{Cu} = 4 \times \frac{1}{2} = 2 \text{ atomes de cuivre.} \end{cases}$  Il s'agit donc de  $Au_2Cu_2$ .

La maille (II) contient :  $\begin{cases} N_{Au} = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ atome d'or;} \\ N_{Cu} = 6 \times \frac{1}{2} = 3 \text{ atomes de cuivre.} \end{cases}$  Il s'agit donc de  $AuCu_3$ .

Remarque

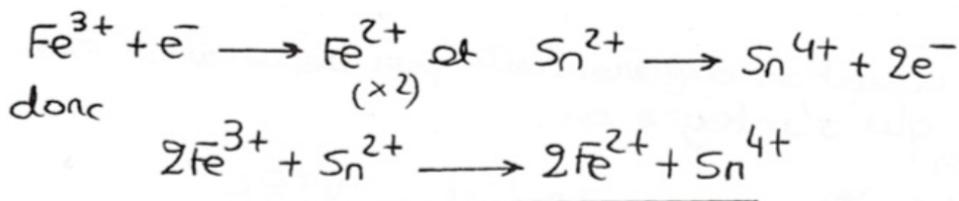
Le second alliage d'or sera beaucoup plus rouge, et le premier davantage jaune.

L'or est un métal trop mou et ductile pour en faire des bijoux à l'état pur. On doit donc l'utiliser en alliage. On qualifie la quantité d'or présente dans un bijou par son nombre de **carats**. Un carat correspond à 1/24<sup>ème</sup> de masse d'or, c'est à dire que de l'or 18 carats contient 18g d'or pur dans 24g de métal.

Suivant les métaux ajoutés, les couleurs de l'alliage sont différentes : or blanc (or, argent et palladium), or jaune (or, cuivre, argent).

## 6 Cinétique chimique - Oxydation de l'étain par le fer

1. C'est une réaction d'oxydoréduction



2. Il y a dégénérescence de l'ordre :  $[\text{Fe}^{3+}] \approx [\text{Fe}^{3+}]_0$   
et donc :

$$v = k [\text{Fe}^{3+}]^a [\text{Sn}^{2+}]^b = k_{\text{app}} [\text{Sn}^{2+}]^b$$

loi de vitesse s'écrit :  $-\frac{d[\text{Sn}^{2+}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{Sn}^{2+}]^b$

(a) si  $b \neq 1$  on intègre par la méthode des variables séparables et :

$$\int_{[\text{Sn}^{2+}]_0}^{[\text{Sn}^{2+}]_0/2} \frac{d[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]^b} = -k_{\text{app}} \int_0^{\tau_{1/2}} dt = -k_{\text{app}} \tau_{1/2}$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{1-b} [\text{Sn}^{2+}]_0^{1-b} \left\{ \frac{1}{2^{1-b}} - 1 \right\} = -k_{\text{app}} \tau_{1/2}$$

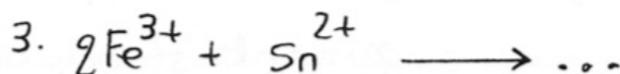
et donc  $\tau_{1/2}$  dépend de  $b$ .

(b) si  $b = 1$  l'équation différentielle devient

$$\frac{d[\text{Sn}^{2+}]}{dt} + k_{\text{app}} [\text{Sn}^{2+}] = 0 \quad \text{donc :}$$

$$[\text{Sn}^{2+}](t) = [\text{Sn}^{2+}]_0 e^{-k_{\text{app}} t} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{\text{app}}}$$

C'est donc le seul cas où le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale. c.q.f.d.



$t=0$  :  $2C$        $C$   
 $t$  :  $2C-2x$        $C-x$        $x$  avancement volumique

On en déduit que,  $\forall t$   $[\text{Fe}^{3+}](t) = 2[\text{Sn}^{2+}](t)$ .

$$\text{Loi de vitesse : } -\frac{d[\text{Sn}^{2+}]}{dt} = k [\text{Fe}^{3+}]^a [\text{Sn}^{2+}]$$

$$= 2^a k [\text{Sn}^{2+}]^{1+a}$$

--- équation différentielle par séparation des variables qui s'intègre en :

$$\int_{[Sn^{2+}]_0}^{[Sn^{2+}](t)} \frac{d[Sn^{2+}]}{[Sn^{2+}]^{1+a}} = -2^a k \int_0^t dt = -2^a k t$$

$$\Rightarrow \frac{1}{-a} \{ [Sn^{2+}]^{-a}(t) - [Sn^{2+}]_0^{-a} \} = -2^a k t$$

$$\text{donc } \frac{1}{[Sn^{2+}](t)^a} - \frac{1}{[Sn^{2+}]_0^a} = 2^a a k t$$

4. Au temps de demi-réaction :  $[Sn^{2+}] = [Sn^{2+}]_0/2$   
et donc :

$$\frac{1}{([Sn^{2+}]_0/2)^a} (2^a - 1) = 2^a a k \tau_{1/2}$$

d'où en passant au log :

$$\ln(\tau_{1/2}) = -a \ln [Sn^{2+}]_0 + C_{ste}$$

On peut faire une régression linéaire sur les valeurs du tableau, en prenant  $C_0$  comme unité de concentration et  $\tau_0$  comme unité de temps : on obtient :

$$a = 2 \text{ avec un coefficient de corrélation } |r| = 0,9999 > 0,99.$$

5) a et b sont égaux aux coefficients stoechiométriques (la réaction suit la loi de Van't Hoff).

6) la loi d'Arrhénius  $k = A \exp(-E_a/RT)$  permet de montrer que la vitesse de réaction augmente avec la température.