

TD n°11 Révisions de cristallographie (et autres belles choses...)

ENCPB - Pierre-Gilles de Gennes

1. Cristallographie

1.1 Autour du Chrome

Le chrome cristallise selon une structure cubique centré : la maille est un cube d'arête a , les atomes de chrome occupent les sommets de la maille et le centre de la maille.

1. Définir et déterminer la coordinence d'un atome de chrome dans une telle structure.
2. Déterminer le rayon métallique du chrome sachant que $a = 288,4$ pm.
3. Déterminer la compacité du système. Peut-on qualifier ce dernier de compact ?

La chromite de formule $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$ est le principal minerai du chrome. A l'état cristallin, sa structure fait apparaître un réseau cubique à faces centrées d'ions O^{2-} , avec un ion Fe^{2+} dans 1/8ième des sites tétraédriques et un ion Cr^{t+} (t : entier positif) dans la moitié des sites octaédriques. Le paramètre de maille vaut $a = 419$ pm.

1. Représenter la maille conventionnelle du réseau cubique à faces centrées.
2. Préciser la position et le nombre des sites tétraédriques et octaédriques dans cette maille.
3. Déterminer la formule de la chromite $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$ et le nombre d'oxydation t du chrome dans ce cristal.
4. Calculer la masse volumique de la chromite et l'exprimer en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
5. Dans l'hypothèse d'une tangence systématique cations-anions, déterminer les rayons ioniques des cations.
6. Les rayons ioniques des cations sont $r(\text{Fe}^{2+})=76\text{pm}$ et $r(\text{Cr}^{t+}) = 61,5\text{pm}$. Conclure.

Données :

- Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $0(16,0)$, $\text{Cr}(52,0)$, $\text{Fe}(55,8)$
- Rayon ionique en pm : O^{2-} (140)
- Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

2. Classification périodique et configuration électronique

1. Comment s'appelle la famille des éléments situés sur la première colonne à l'exception de l'hydrogène ? ceux de la deuxième colonne ? ceux de l'avant dernière colonne ?
2. Rappeler les règles permettant d'établir la configuration électronique d'un atome.
3. Donner la configuration électronique du cuivre ($Z = 29$).
4. Donner la configuration électronique du plomb ($Z = 82$).

3. Structure de Lewis et VSEPR

Soient les molécules :

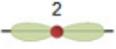
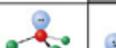


1. Prévoir la structure de Lewis des molécules et préciser si elles sont paramagnétiques.
2. Prévoir la géométrie des molécules ci-dessous et préciser si elles ont un moment dipolaire.

Algorithme pour Lewis :

1. Calculer le nombre d'électrons de valence (électrons situés dans la couche de nombre quantique principal le plus élevé) de chaque atome et en déduire le nombre d'électrons de valence total. Ne pas oublier les charges.
2. En déduire le nombre de doublets et déterminer s'il y aura un électron célibataire.
3. Placer les doublets liants autour de l'atome central.
4. Placer les doublets non liants sur les atomes respectant la règle de l'octet (C, N, O et Cl). Cette règle *doit* être respectée.
5. Placer les doublets non liants sur les autres atomes.
6. Compter les charges excédentaires/déficitaires sur chaque atome. Eventuellement transformer les doublets non liants en doublets liants pour faire disparaître les charges.

Structure VSEPR

Number of Electron Dense Areas	Electron-Pair Geometry	Molecular Geometry				
		No Lone Pairs	1 lone Pair	2 lone Pairs	3 lone Pairs	4 lone Pairs
2	Linear					
3	Trigonal planar					
4	Tetrahedral					
5	Trigonal bipyramidal					
6	Octahedral					

4. Interactions de Van der Waals

- Donner la représentation de Lewis des molécules de chlorométhane CH_3Cl , dichlorométhane CH_2Cl_2 , trichlorométhane CHCl_3 et tétrachlorométhane CCl_4 .
- Rappeler le nom des différentes interactions de Van der Waals possibles entre molécules.
- On donne ci-après le moment dipolaire permanent μ et la température d'ébullition θ_{eb} de ces 4 molécules, qui possèdent une géométrie tétraédrique.

Molécule	$\ \vec{\mu}\ $	θ_{eb}
Chlorométhane	1,9 D	-24°C
Dichlorométhane	1,6 D	40°C
Trichlorométhane	1,1 D	61°C
Tétrachlorométhane	0 D	77°C

Proposez une interprétation au caractère polaire ou non des molécules d'une part, et à l'évolution observée sur θ_{eb} d'autre part. On précise que le chlore est plus électro-négatif que le carbone.