

PSI2. Quelques révisions de chimie avec exercices corrigés pour le début de la spé.

- Page 2** Atome polyélectronique.
- Page 3** Mendeleiev. Physique atomique et nucléaire.
- Page 4** Emission de lumière.
- Page 5** Schémas de Lewis, construction des molécules, théorie VSEPR.
- Page 8** Cristaux métalliques.
- Page 10** Cristaux ioniques.
- Page 13** Cristaux covalents et moléculaires.
- Page 15** Exercices de cristallographie.
- Page 18** Cinétique chimique. Dosage par spectrophotométrie.
- Page 20** Exercices de cinétique chimique avec solution.

Théorie simplifiée de l'atome polyélectronique. Rappels du secondaire.

Sauf pour l'hydrogène et pour la molécule H_2^+ , on ne connaît pas de solution littérale de l'équation de Schrödinger. Pour avoir des résultats quantitatifs, on peut :

- négliger l'interaction entre électrons. Un électron donné ne verrait donc que le noyau. Cela revient à généraliser les résultats de l'atome hydrogénoïde. Malheureusement, ça ne marche pas.
- prendre un modèle simplifié des interactions. (Règles de Slater , marche parfois).
- résoudre numériquement.
- dégager un modèle semi-empirique simple :

La prise en compte des interactions permet de définir les nombres quantiques entiers n, ℓ, m, m_s :

$$\left(n > 0, 0 \leq \ell < n, -\ell < m < \ell, m_s = \pm \frac{1}{2} \text{ spin haut ou bas} \right)$$

L'énergie d'un électron ne dépend que n et ℓ , donc tous les électrons d'un doublet (n, ℓ) ont la même énergie. Un couple (n, ℓ) donné détermine une **orbitale atomique OA**, n désignant la couche et ℓ la sous-couche et sera notée ns si $\ell = 0$, np si $\ell = 1$, nd si $\ell = 2$, nf si $\ell = 3$.

On a donc les orbitales suivantes : $1s ; 2s ; 2p ; 3s ; 3p ; 3d ; 4s ; 4p ; 4d ; 4f ; 5s ; 5p ; 5d ; \dots$

L'étude expérimentale et théorique des atomes a permis de dégager les résultats suivants :

• **principe d'exclusion de Pauli.** Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas être dans le même état quantique. Ils diffèrent au moins par le spin \uparrow ou \downarrow . Dans ce dernier cas, on les mettra dans la même case $\uparrow\downarrow$. Deux électrons d'un atome ont forcément deux quadruplets différents.

• **principe de stabilité ou règle de Klechkovski.** Les orbitales sont occupées par ordre d'énergie croissante. Or, on peut montrer que l'énergie de l'électron est une fonction croissante de $(n + \ell)$ et de n à $(n + \ell)$ donné.

• **règle de Hund.** On remplit d'abord une OA avec des électrons à spin parallèle.

D'après les résultats précédents, en tenant compte du spin et du principe d'exclusion, il y a donc au maximum $2(2\ell + 1)$ électrons sur une OA soit 2 places pour une orbitale électron s , 6 places pour un orbitale p ; 10 places pour une orbitale d et 14 places pour une orbitale f .

Ordre de remplissage des orbitales, électrons de cœur et de valence :

couche n	l ou sous-couche			
	s (l=0)	p (l=1)	d (l=2)	f (l=3)
n=1	1			
n=2	2	3		
n=3	3	4	5	
n=4	4	5	6	7
n=5	5	6	7	8
n=6	6	7	8	9
n=7	7	8	9	10

évolution de $(n+l)$ selon l'orbitale

soit : $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, \quad 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, \quad 4f, 5d, 6p, 7s, 5f$
 Début du bloc d de Mendeleiev

Début du bloc f de Mendeleiev

Avec au max , 2 électrons sur s , 6 électrons sur p, 10 électrons sur d , 14 électrons sur f.

VOIR TABLEAU DE MENDELEIEV PAGE SUIVANTE

Si : $Z=14 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ou **[Ne]** $3s^2 3p^2$ si on fait le gaz rare précédent
[cœur]valence

Or : $Z=79 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^9$ ou **[Xe]** $6s^2 4f^{14} 5d^9$
[Coeur]valence

	Electrons s		électrons d										électrons p						
période																			
I	${}_1\text{H}$																		${}_2\text{He}$
II	${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$											${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$	
III	${}_{11}\text{Na}$	${}_{12}\text{Mg}$											${}_{13}\text{Al}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{15}\text{P}$	${}_{16}\text{S}$	${}_{17}\text{Cl}$	${}_{18}\text{Ar}$	
IV	${}_{19}\text{K}$	${}_{20}\text{Ca}$	${}_{21}\text{Sc}$	${}_{22}\text{Ti}$	${}_{23}\text{V}$	${}_{24}\text{Cr}$	${}_{25}\text{Mn}$	${}_{26}\text{Fe}$	${}_{27}\text{Co}$	${}_{28}\text{Ni}$	${}_{29}\text{Cu}$	${}_{30}\text{Zn}$	${}_{31}\text{Ga}$	${}_{32}\text{Ge}$	${}_{33}\text{As}$	${}_{34}\text{Se}$	${}_{35}\text{Br}$	${}_{36}\text{Kr}$	
V	${}_{37}\text{Rb}$	${}_{38}\text{Sr}$	${}_{39}\text{Y}$	${}_{40}\text{Zr}$	${}_{41}\text{Nb}$	${}_{42}\text{Mo}$	${}_{43}\text{Tc}$	${}_{44}\text{Ru}$	${}_{45}\text{Rh}$	${}_{46}\text{Pd}$	${}_{47}\text{Ag}$	${}_{48}\text{Cd}$	${}_{49}\text{In}$	${}_{50}\text{Sn}$	${}_{51}\text{Sb}$	${}_{52}\text{Te}$	${}_{53}\text{I}$	${}_{54}\text{Xe}$	
VI	${}_{55}\text{Cs}$	${}_{56}\text{Ba}$	${}_{57}\text{La}$	${}_{58}\text{Ce}$	${}_{59}\text{Pr}$	${}_{60}\text{Nd}$	${}_{61}\text{Pm}$	${}_{62}\text{Sm}$	${}_{63}\text{Eu}$	${}_{64}\text{Gd}$	${}_{65}\text{Tb}$	${}_{66}\text{Dy}$	${}_{67}\text{Ho}$	${}_{68}\text{Er}$	${}_{69}\text{Tm}$	${}_{70}\text{Yb}$	${}_{71}\text{Lu}$	${}_{72}\text{Hf}$	
VII	${}_{87}\text{Fr}$	${}_{88}\text{Ra}$	${}_{89}\text{Ac}$	${}_{90}\text{Th}$	${}_{91}\text{Pa}$	${}_{92}\text{U}$	${}_{93}\text{Np}$	${}_{94}\text{Pu}$	${}_{95}\text{Am}$	${}_{96}\text{Cm}$	${}_{97}\text{Bk}$	${}_{98}\text{Cf}$	${}_{99}\text{Es}$	${}_{100}\text{Fm}$	${}_{101}\text{Md}$	${}_{102}\text{No}$	${}_{103}\text{Lr}$	${}_{73}\text{Ta}$	

Le nom des éléments est basé sur le nombre de protons du noyau appelé numéro atomique ou Z . Comme la réaction chimique est une interaction entre les nuages électroniques, les noyaux, donc les éléments, sont conservés lors d'une réaction chimique.

Le nombre de nucléons (proton ou neutron) du noyau est noté A et appelé nombre de masse. A généralement une très bonne approximation, la masse molaire d'un élément est $A \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A une valeur donnée de Z , donc d'un élément, peuvent correspondre plusieurs valeurs de A . On obtient ainsi les isotopes notés : ${}_Z^AX$

Exemples Hydrogène, deutérium, tritium radioactif : ${}_1^1\text{H}$, ${}_1^2\text{H}$, ${}_1^3\text{H}$

Sur Terre, le tritium est un élément artificiel, produit par les activités nucléaires militaires et civiles

Carbone : ${}_6^{12}\text{C}$ ultramajoritaire, ${}_6^{13}\text{C}$, ${}_6^{14}\text{C}$ radioactif permettant la datation

Chlore ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ à 75%, ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ à 25% d'où une masse molaire moyenne de $35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Uranium ${}_{92}^{235}\text{U}$ fissile, ${}_{92}^{238}\text{U}$ ultramajoritaire

Généralités chimiques à connaître.

Le bloc s ne comporte que des métaux, électropositifs, réducteurs, conduisant à des cations + où $2+$ et des composés à prédominance ionique. Les alcalins (colonne 1, sauf H) réagissent violemment avec l'eau et le dioxygène. La colonne 2 des alcalino-terreux a un caractère réducteur moins prononcé.

Le bloc d ne comporte que des métaux, de nombre d'oxydation variable. Seuls quelques métaux existent à l'état natif sur Terre : Cu, Ag, Au par exemple. On les trouvera plus souvent sous forme d'oxydes métalliques.

A la différence des deux premiers blocs, le bloc p comporte des non-métaux, et a une chimie plus riche (chimie du carbone par exemple...). La frontière grisée est constituée des semi-conducteurs. Les halogènes de la colonne 17 sont très électronégatifs, fortement oxydants, donnant des monoanions.

La dernière colonne est celle des gaz rares caractérisés par une couche externe complète et une grande stabilité chimique.

Le bloc f contient notamment les terres rares, dont on parle de plus en plus.

Un peu de physique nucléaire.

Défaut de masse : la masse d'un noyau est inférieure à la somme des masses de ses constituants isolés. Du fait de l'équivalence masse-énergie $E = mc^2$, cela signifie que de l'énergie de masse s'est transformée en une autre forme d'énergie.

Le défaut de masse par nucléon (courbe d'Aston) est d'abord une fonction croissante du nombre de masse avant de décroître à partir du Fer. Cette particularité autorise la fusion d'éléments légers (isotopes de H par exemple) ou la fission d'éléments lourds (U ou Pu, par exemple).

On peut exprimer directement les masses en équivalents énergétiques. On a choisi l'eV, correspondant à l'énergie acquise par un quantum de charge accéléré sous une tension de 1V :

$$1 \text{ eV} \equiv 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

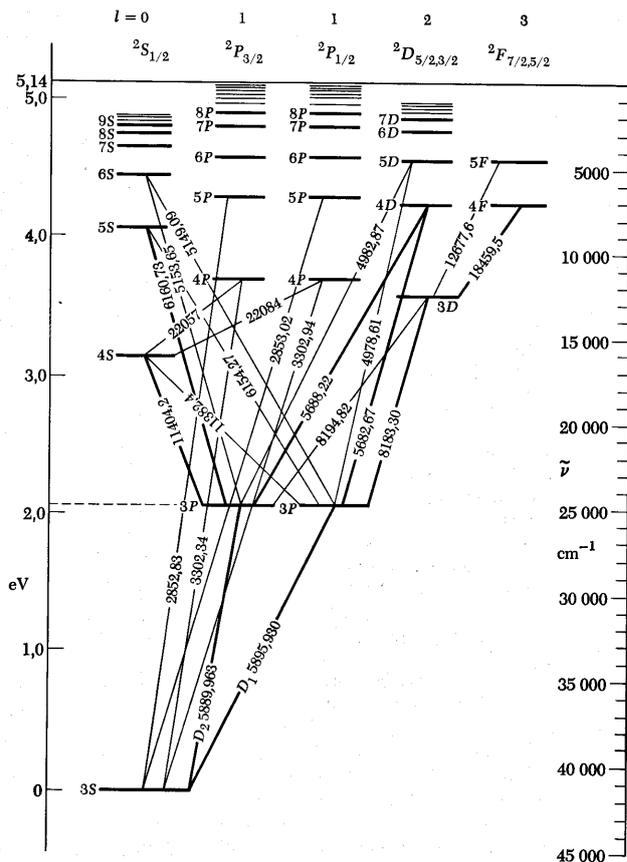
La masse d'un proton est donc d'environ 938 MeV ou $938 \text{ MeV}/c^2$ pour les puristes.

Emission de lumière. Liaison avec l'optique. Désexcitation radiative d'un électron.

De par sa configuration électronique, le sodium Na possède un électron sur sa couche externe 3s. Celui-ci, sous l'effet d'un choc ou de l'absorption d'un photon, peut passer à un état d'énergie supérieur, par exemple un des deux niveaux 3p. L'électron est alors dit **excité**.

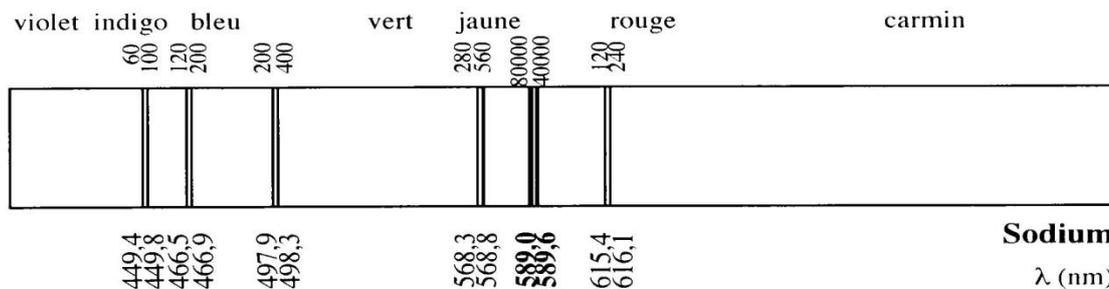
Cet état excité est instable et l'électron va redescendre à son niveau d'énergie le plus bas. Dans le cas d'une désexcitation radiative, un photon est émis.

Sur le dessin ci-dessous, on a dessiné par un trait horizontal certains (pas tous, lisibilité) des états possibles de l'électron externe de l'atome Na et on a aussi figuré quelques transitions possibles entre ces états (longueur d'onde indiqué en Angström ($10^{-10}m$)). L'état d'énergie le plus faible correspond à l'état stable. Les deux transitions 3p → 3s correspondent au doublet jaune du sodium : D₁ à 589 nm et D₂ à 589,6 nm.



- a) A quoi correspond l'origine des énergies ?
- b) Que signifie 5,14 eV ?

Les émissions ou absorptions de lumière correspondent au passage d'un électron (généralement le plus externe donc le moins lié au noyau) d'un niveau à un autre. Toujours avec le sodium :



Schémas de Lewis des atomes pour la réactivité chimique.

Pour la réactivité chimique, les électrons de cœur sont trop liés au noyau pour participer. Si on se limite aux éléments des blocs s et p, les sous-couches d et f sont pleines et ne participent pas non plus à la réactivité chimique. Il reste donc au maximum 8 électrons de valence à prendre en compte sur 4 orbitales (une s et 3 p). En suivant le principe de Hund, la configuration la plus stable correspond à des spins parallèles donc les 4 premiers électrons ne peuvent pas être dans la même orbitale, on complète ensuite les orbitales pour faire des doublets.

On a donc par exemple la représentation suivante, facile à comprendre :

Classification périodique réduite

	→ colonnes périodes ↓	1	2	13	14	15	16	17	18
		1	2	3	4	5	6	7	8
K	1	H							He
L	2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
M	3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
N	4	K	Ca						

Associations des électrons.

Les électrons seuls (ou célibataires) sont énergétiquement défavorisés et cherchent à s'accoupler : deux électrons d'un même atome pourront former un doublet non liant et deux électrons de deux atomes différents peuvent former un doublet liant entre les deux atomes, c'est la liaison covalente.

Règle de l'octet ou du duet (pour H ou He).

Une interprétation de la remarquable stabilité des atomes de la dernière colonne est que l'atome doit voir une couche de valence pleine à 8 électrons (2 pour H et He). Voir ou croire voir. Un électron mis en commun entre deux atomes pourrait donc compter 2 fois. Une liaison covalente crée donc un électron virtuel pour chaque atome donc 2 électrons virtuels.

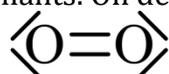
Construction des molécules.

Prenons un exemple, la molécule O₂.

Nombre réel d'électrons de valence : 12

Nombre souhaité d'électron de valence : 16

Il me faut 4 électrons virtuels donc 2 liaisons covalentes ou doublets liants. Il reste 4 électrons sur chaque O qui formeront deux doublets non liants. On dessinera :



Cela marche très bien, trop bien même car c'est en fait faux (mais vous ne pouvez pas le deviner). La molécule de dioxygène possède deux électrons célibataires ce qui contribue d'ailleurs à son fort caractère oxydant.

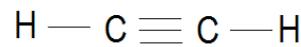
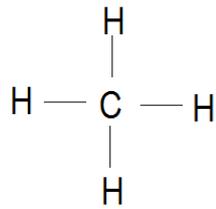
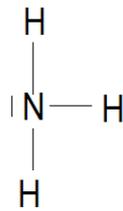
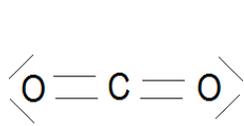
On peut utiliser la même méthode pour construire et justifier la stabilité des molécules usuelles et des ions. Attention : 2 pour H et non 8. Exemples avec :

dichlore Cl₂ ; diazote N₂, ions chlorure et sodium

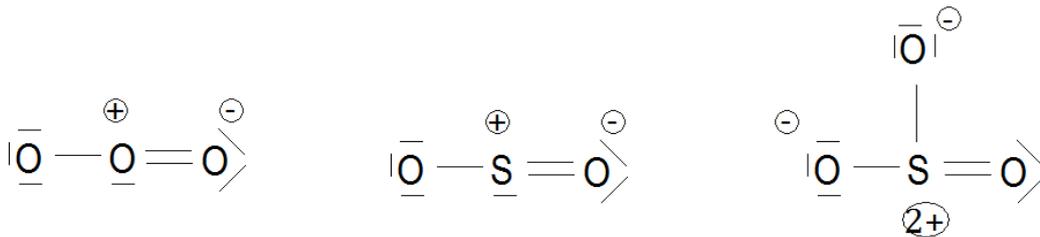
eau H₂O, peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée H₂O₂,

dioxyde de carbone CO₂ et ammoniac NH₃,

A 7 chimie atome cristal molecule cinetique.docx
méthane CH₄, acétylène C₂H₂.



D'autres essais marchent un peu moins bien. Exemples avec l'ozone O₃ (non cyclique), le dioxyde de soufre SO₂ et le trioxyde de soufre SO₃ en supposant S atome central :



On respecte la règle de l'octet, mais la construction n'est pas symétrique (les différentes liaisons SO ne sont pas identiques alors qu'elles le sont dans la réalité). D'autre part, si vous faites le décompte des électrons réels détenus par un atome, vous ne trouvez pas le nombre prévu.

Exemple : le O central de O₃ a seulement 5 électrons de valence et pas 6, celui de droite en a 7. On indique ce problème en ajoutant sur le dessin les charges formelles indiquées.

Vérifiez maintenant avec les deux molécules soufrées.

Dans les trois derniers cas, on a en fait une forme limite possible, mais il en existe plusieurs et la forme réelle est intermédiaire entre les différentes formes limites. On est ici de l'autre côté de la frontière du programme.

Construisez maintenant l'éthane C₂H₆ et l'éthylène C₂H₄.

Forme des molécules dans l'espace.

Théorie VSEPR, Valence Shell Electron Pair Repulsion.

Tout simple : les doublets électroniques liant ou non liant se repoussent mutuellement. Il faut donc les placer dans l'espace de façon à ce qu'ils se voient le moins possible.

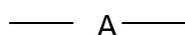
L'atome central est noté A. Les voisins sont notés X quelle que soit sa nature. Chacun des doublets non-liants et de des électrons célibataires de A est noté E. La molécule peut alors être notée :



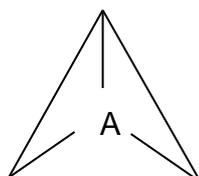
La somme (m+n) définit la forme globale du polyèdre dont le centre est occupé par A. Les doublets liants et non-liants pointent vers les sommets. Un trait représente un doublet liant ou non liant.

Si vous dessinez les doublets non-liants, l'eau est tétraédrique irrégulière car les liaisons ne sont pas identiques. Si vous ne les dessinez pas, la molécule est coudée à environ 109°.

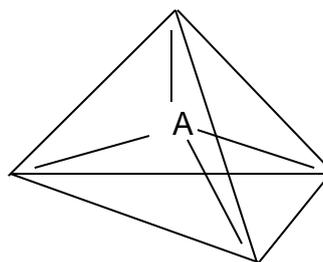
m+n=2
linéaire



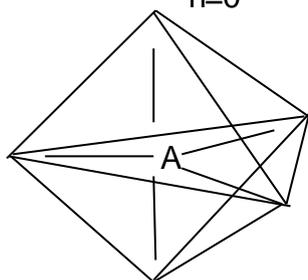
m+n=3
n=0 triangulaire
n=1 coudée 120°



m+n=4
n=0 tétraédrique
n=1 pyramide
n=2 coudée à 109°

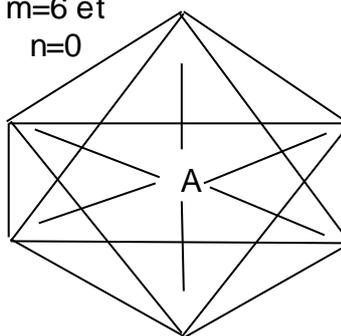


m=5 et
n=0



bipyramide à base triangulaire

m=6 et
n=0



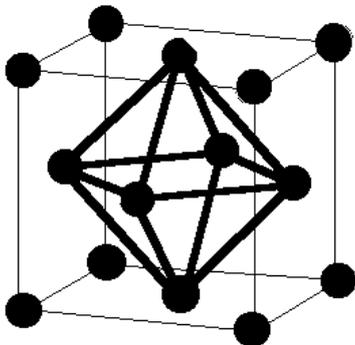
octaèdre

m+n	2	3	4	5	6
forme	linéaire	triangle	tétraèdre	bi-pyramide à base triangulaire	octaédrique
exemples	CO ₂ ,	BCl ₃ O ₃ ,SO ₂	CH ₄ ,PCl ₃ H ₂ O	PCl ₅	SF ₆

Les sites du c.f.c

Le réseau hôte c.f.c est constitué de sphères de rayon r . L'ensemble est compact. A quelle condition peut-on mettre une sphère r' au centre d'un site sans déformer le réseau hôte ?

Les sites octaédriques (O)



4 sites octaédriques

- 1 au centre
- $12 \left(\times \frac{1}{4} \right)$ au milieu de chaque arête

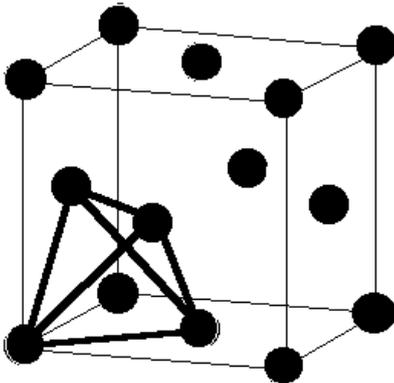
La coordinence du site est 6.

- L'atome interstitiel E va au plus être tangent aux atomes A du réseau

donc $r + r' < \frac{a}{2}$

- Le réseau c.f.c est compact : $a \cdot \sqrt{2} = 4 \cdot r$ D'où $\frac{r'}{r} \leq \sqrt{2} - 1 = 0,414$

Les sites tétraédriques (T)



8 sites tétraédriques

Diviser la maille en 8 petits cubes. Ils sont au centre de chacun des 8 petits cubes.

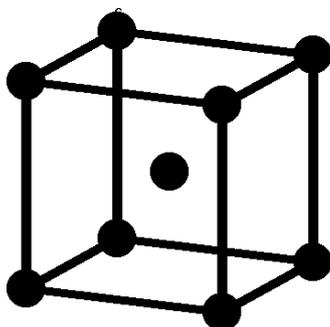
La coordinence du site est 4.

- $r + r' \leq \frac{a\sqrt{3}}{4}$

- Le réseau c.f.c est compact : $a \cdot \sqrt{2} = 4 \cdot r$

D'où $\frac{r'}{r} \leq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,225$

La structure c.c. Exemples: alcalins , Ba, Fe_α. C'est une structure non compacte



Maille: cube
Paramètres de maille : a

Nombre d'atomes par maille en moyenne: 2

- $8 \left(\times \frac{1}{8} \right)$ aux sommets
- 1 (x1) à l'intérieur

Coordinence 8

Les sphères de rayon r sont tangentes uniquement sur la diagonale du cube donc $a \cdot \sqrt{3} = 4 \cdot r$

$$V_{\text{maille}} = a^3 \cdot \text{Compacité} : C = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3}{\frac{64}{3\sqrt{3}} \cdot r^3} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3}{\frac{64}{3\sqrt{3}} \cdot r^3} = \frac{\pi \cdot \sqrt{3}}{8} \approx 68\%$$

CRISTAUX IONIQUES

I) Description

1) Rayon ionique

Les nœuds du réseau sont occupés par les anions et les cations supposés sphériques. On note r et r' leur rayon avec $r' < r$. En général, c'est l'anion qui a le plus grand rayon ionique.

Ion	Zn ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Ag ⁺	K ⁺	F ⁻	Cs ⁺	Cl ⁻	S ²⁻	Br ⁻	I ⁻
R en pm	74	95	99	126	133	136	169	181	184	195	216

2) Règles

- Les ions voisins de charges différentes sont tangents. Ceux de même charge ne le sont pas. Cela est dû à l'interaction coulombienne.
- Un ion s'entoure de préférence du maximum possible d'ions de charge opposée. Il a la **coordinnence maximale**.
- Une maille doit être **électriquement neutre**.

Quelques exemples

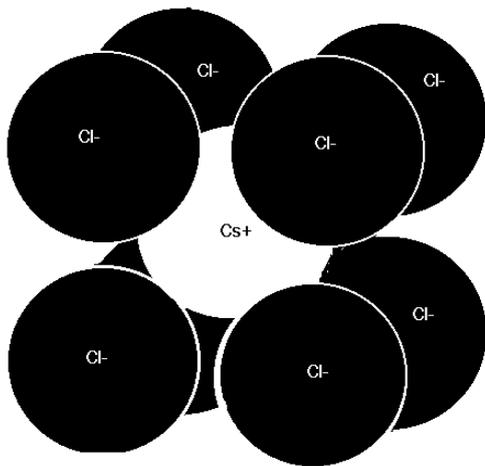
II) Le chlorure de césium

Données:

$$r = r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm} \quad > \quad r' = r(\text{Cs}^+) = 169 \text{ pm}$$

Les anions Cl⁻ forment une **maille cubique** .
Les cations Cs⁺ occupent les **tous les sites cubiques**

Electroneutralité: Dans une maille cubique, il y a un anion Cl⁻ et un site cubique, donc les cations Cs⁺ occupent tous les sites cubiques.



Les ions sont tangents sur la diagonale:

$$2(r + r') = a\sqrt{3} \quad a \text{ étant l'arête du cube} \\ \text{donc } a = 404 \text{ pm.}$$

Il y a un Cs⁺ et un Cl⁻ par maille.

$$\text{La compacité est } C = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r'^3}{a^3} = 68,3 \%$$

Il y a un motif (CsCl) par maille.

La coordinnence:

$$\text{Cl}^- / \text{Cl}^- = \text{Cs}^+ / \text{Cs}^+ = 6$$

$$\text{Cl}^- / \text{Cs}^+ = \text{Cs}^+ / \text{Cl}^- = 8$$

Autres structures identiques: CsBr, CsI, NH₄Cl

III) Le chlorure de sodium

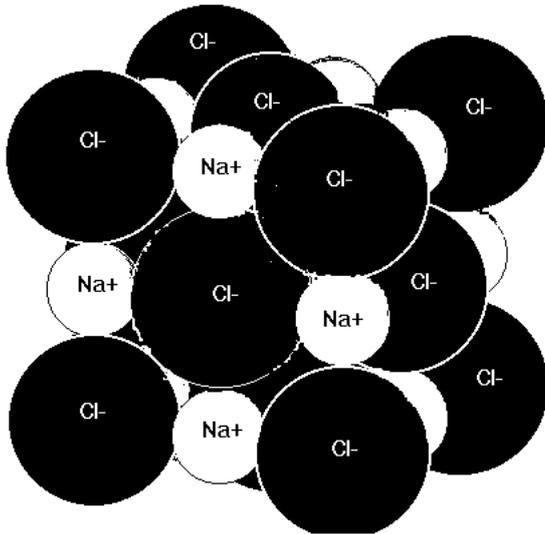
Données:

$$r = r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$$

$$r' = r(\text{Na}^+) = 97 \text{ pm}$$

Les anions Cl^- forment un réseau c.f.c.
Les cations Na^+ occupent **tous les sites octaédriques**.

Electroneutralité: Dans une maille c.f.c, il y a 4 anions Cl^- et 4 sites octaédriques, donc les cations Na^+ occupent tous les sites octaédriques.



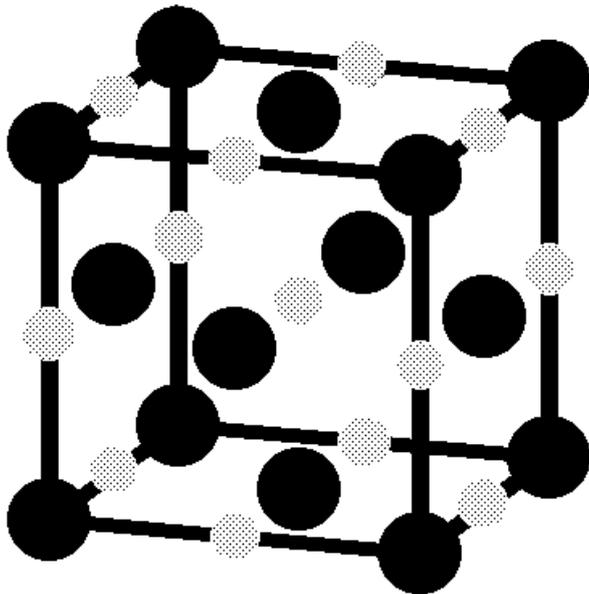
Les ions sont tangents sur une arête
 $2(r + r') = a$ a étant l'arête du cube
 $a = 556 \text{ pm}$.

Il y a 4 Na^+ et 4 Cl^- par maille.

La compacité est

$$C = \frac{4 \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r'^3 \right)}{a^3} = 66,7 \%$$

Il y a 4 motifs (NaCl) par maille.



On a représenté sur ce schéma un réseau comportant 1 maille.

On remarque que les ions Na^+ constituent un assemblage c.f.c décalé de celui des Cl^- par une translation d'une demi arête du cube.

La coordinence:

$$\text{Cl}^- / \text{Cl}^- = \text{Na}^+ / \text{Na}^+ = 12$$

$$\text{Cl}^- / \text{Na}^+ = \text{Na}^+ / \text{Cl}^- = 6$$

Autres structures identiques: LiCl , KCl , NH_4I , MgO , CaO , FeO

IV) La blende

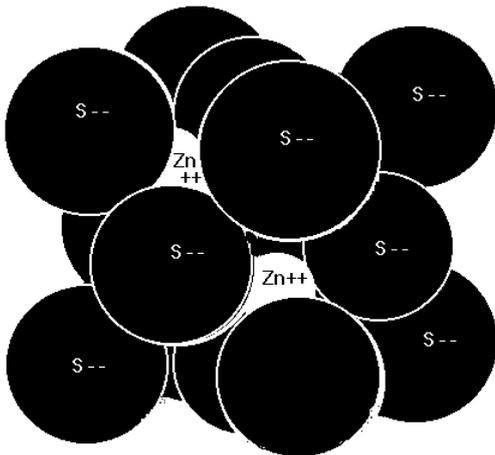
Données:

$$r = r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$$

$$r' = r(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$$

Les anions S^{2-} forment un réseau c.f.c. (**maille cubique F**)
 Les cations Zn^{2+} occupent **un site tétraédrique sur deux**.

Electroneutralité: Dans une maille c.f.c, il y a 4 anions S^{2-} et 8 sites tétraédriques, donc les cations Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques.



Les ions sont tangents sur la diagonale:

$$(r + r') = \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

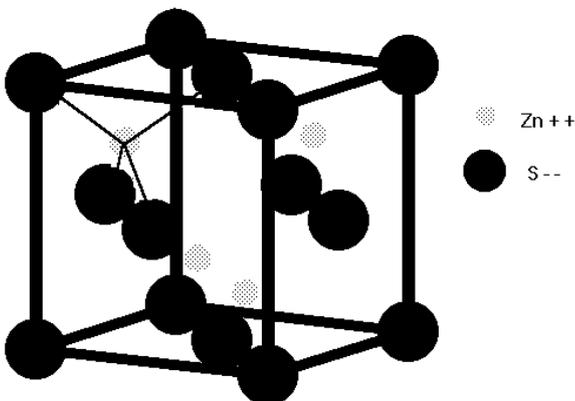
a étant l'arête du cube

$$a = 596 \text{ pm.}$$

Il y a 4 Zn^{2+} et 4 S^{2-} par maille.

La compacité
$$\frac{4 \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r'^3 \right)}{a^3} = 52,6 \%$$

Il y a **4 motifs (ZnS) par maille**.



On a représenté sur ce schéma une seule maille et un site tétraédrique.

On peut inverser Zn^{2+} et S^{2-} (même réseau décalé d'un quart de la grande diagonale)

La coordinence:

$$\text{S}^{2-} / \text{S}^{2-} = \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^{2+} = 12$$

$$\text{S}^{2-} / \text{Zn}^{2+} = \text{Zn}^{2+} / \text{S}^{2-} = 4$$

Nb: Il existe une autre variété allotropique de ZnS appelée Wurtzite à structure hexagonale et à sites tétraédriques demi remplis.

Autres structures identiques: CuF, AgI

Nb : Le diamant et le carbure de silicium (SiC) ont la même structure, mais ce ne sont pas des cristaux ioniques ; ce sont des cristaux covalents.

CRISTAUX COVALENTS

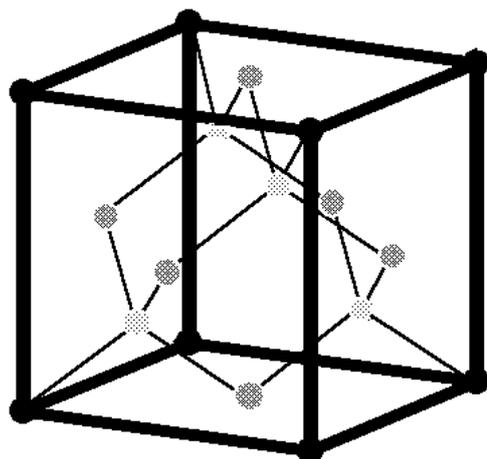
V) Le diamant

1) Une molécule tridimensionnelle

Le diamant est une des variétés allotropiques du carbone ($M = 12 \text{ g.mol}^{-1}$). Chaque atome de carbone **tétraédral** . La liaison covalente C-C a une longueur de $d_{C-C} = 154 \text{ pm}$. Sa structure constitue la structure type des corps simples de la colonne 14 (Si, Ge, Sn) ainsi que d'alliages comme le carborundum (SiC).

2) La maille

Les atomes de carbone occupent simultanément toutes les positions d'un réseau cubique faces centrées et la moitié des sites tétraédriques.



- C sur un sommet
- C au centre d'une face
- C au centre d'un site T

Le carbone a des liaisons tétraédriques. On note le paramètre de maille a (coté) . Calculer :

- La coordinence
- Le nombre d'atomes par maille
- le rayon r d'un atome
- Le paramètre a .
- La compacité.

La structure est-elle compacte?

- La densité

Remarque : On retrouve la même structure que le cristal ionique de la blende, les ions étant remplacés par des atomes de carbone.

3) Propriétés

Rappelons-nous que si la structure avait été compacte, les sites (T) n'auraient pas admis d'atomes plus gros que $0,225 r$; or les sites (T) sont occupés par des atomes de carbone ! Le diamant n'est donc pas une structure compacte. Il est même composé à 66 % de vide.

Les atomes sont reliés entre eux par des liaisons covalentes ($E_{C-C} = 350 \text{ kJ.mol}^{-1}$ forte) ce qui confère au diamant malgré sa faible compacité une très grande solidité qui se manifeste par une exceptionnelle dureté et une température de fusion très élevée ($>3500^\circ\text{C}$).

Tous les électrons sont appariés : le diamant est un isolant.

Sa valeur financière est due à son exceptionnel indice de réfraction.

4) Réponses

coordinence 4 ; 8 atomes par maille;

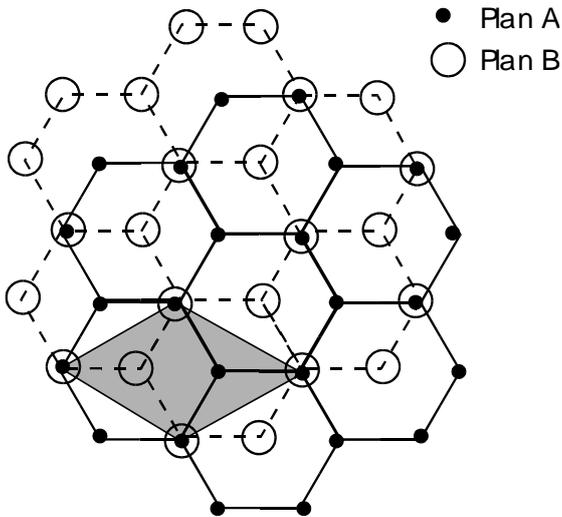
$$r = \frac{d_{C-C}}{2} = 77 \text{ pm}; \quad a = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot d_{C-C} = 356 \text{ pm};$$

$$\text{compacité} = \frac{\pi \cdot \sqrt{3}}{16} = 34\% \neq 74\% \quad \text{non compact}; \quad \text{densité} = 3,54$$

VI) Le graphite

1) Une molécule bidimensionnelle

L'autre variété allotropique du carbone, le graphite donne une structure en feuillets. Les atomes de carbones sont **trigonaux** .



Dans un même plan, les atomes forment une nappe hexagonale régulière où ils sont distants de $d_{C-C} = 142 \text{ pm}$. Les plans entre eux sont distants de $d_{p-p} = 335 \text{ pm}$.

La répartition des plans est ABAB mais attention, leur superposition est différente de la structure hexagonale compacte !!

On a représenté la maille en projection grisée.

2) Propriétés

Cette structure lamellaire est beaucoup moins dure que le diamant.

- L'interaction entre atomes d'une même couche est de type covalent, donc très forte (le graphite se sublime à plus de 3400 °C) avec en plus des électrons délocalisés d'où une bonne conductivité électrique dans ces plans.
- les liaisons inter-feuillets sont dues à des forces de type Van der Waals. Les couches peuvent glisser les unes par rapport aux autres. Cela explique la friabilité du graphite ainsi que ses propriétés de clivage et son emploi comme lubrifiant.

CRISTAUX MOLECULAIRES

Le motif est constitué de molécules liées entre par des liaisons de type Van Der Waals. Ces liaisons sont faibles donc se détruisent assez facilement dès que la température augmente.

Exemple typique : la glace qui fond dès la que la température atteint 0°C à la pression atmosphérique.

BILAN FINAL

Les cristaux métalliques sont conducteurs car ils ont un gaz d'électrons libres. Les autres cristaux sont généralement isolants à l'exception notable du carbone graphite et des cristaux semi-conducteurs (Si par exemple).

Sauf pour les cristaux moléculaires, les liaisons sont fortes et la température de fusion est alors élevée.

PSI2. Exercices de cristallographie. Solutions dans le cahier.

A) Soient les paramètres cristallins des mailles cubiques des deux structures cristallines du fer :

$a=0,286$ nm pour le fer α (cc)

$a=0,356$ nm pour le fer γ (cfc)

Calculer le rayon atomique et la densité du fer dans chacune de ces structures.

Fe : $M=55,8$ g.mol⁻¹.

B) Le rayon atomique du sodium est de 0,190 nm. Calculer la densité du sodium métallique de structure cc. Na : $M=23,0$ g.mol⁻¹.

C) L'étain, de masse molaire $M=117,8$ g.mol⁻¹, existe sous deux variétés : étain gris(stable à 273K) et étain blanc.

L'étain gris a la structure du carbone diamant, avec une arête $a=648,9$ pm.

a) Décrire la maille et calculer le rayon métallique.

b) Calculer la compacité et la masse volumique de l'étain gris.

D) Etude du cuivre.

Masses atomiques : cuivre : 63,5 g.mol⁻¹

étain : 118,7 g.mol⁻¹.

Rayon atomique de l'étain : 0,151 nm.

Nombre d'Avogadro : $6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹

Le cuivre cristallise dans le système cfc. Le paramètre de maille est $a = 0,36$ nm.

1) Dessiner la maille. Donner le nombre d'atomes de cuivre dans la maille.

2) Décompter les sites octaédriques et tétraédriques.

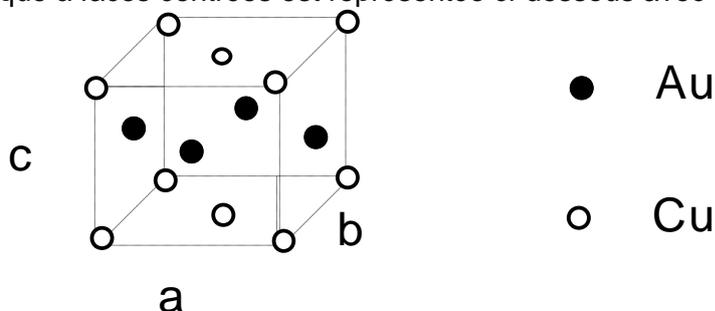
3) Quelle est la masse volumique du cuivre ? Quelle est la compacité du cristal ?

4) Quelle condition doit vérifier le rayon d'un atome étranger qui pourrait se loger dans un site tétraédrique ou octaédrique ?

5) L'étain peut être incorporé au cuivre pour former du bronze de pourcentage en atomes de cuivre : 97% et en atomes d'étain : 3%. Y-a-t-il substitution ou insertion ? Quels sont les pourcentages en masse ?

E) Etude d'un alliage cuivre-or.

La maille cubique à faces centrées est représentée ci-dessous avec $a=b \neq c$:



Données : $R_{Cu}=128$ pm ; $R_{Au}=147$ pm ; $M(Cu)=63,55$ g.mol⁻¹ ; $M(Au)=197$ g.mol⁻¹.

La tangence des atomes a lieu suivant les diagonales des faces de la maille.

a) Quelles sont les valeurs de a et de c en fonction de R_{Cu} et R_{Au} ?

b) Quels sont les nombres d'atomes de cuivre et d'or dans la maille ?

c) Quelle est la fraction massique de l'or dans cet alliage ? On exprimera cette fraction en carats.

Un carat est la quantité d'or contenue dans un alliage, exprimée en vingt-quatrième de la masse totale.

d) Quelle est la masse volumique de cet alliage ?

F) Etude de FeO.

L'oxyde de fer FeO a la même structure que NaCl. Décrire cette structure. L'arête de la maille est $a=430$ pm et le rayon de l'ion Fe^{2+} est $r^+=75$ pm. En déduire le rayon r^- de l'ion O^{2-} . Calculer la compacité et la masse volumique de la structure.

Masses molaires : Fe : 56 g.mol⁻¹.

O : 16 g.mol⁻¹.

G) L'uranium.

L'uranium possède trois variétés allotropiques entre la température ambiante et sa température de fusion (1132°C). La phase α est une structure cubique centrée stable à partir de 775°C.

On donne à 1% près:

Masse molaire de l'uranium $M = 238 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Nombre d'Avogadro $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

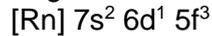
Paramètre a de la maille : $a = 350 \text{ pm}$.

1) Dessiner une maille conventionnelle. Calculer alors le rayon atomique R de l'atome d'uranium.

2) Calculer le nombre d'atomes par mailles, la coordinence et la compacité.

3) Calculer la masse volumique de l'uranium.

4) La configuration électronique de l'atome d'uranium dans l'état fondamental est :



Qu'est Rn ? Quelle est sa configuration électronique, en supposant les règles usuelles valides ? Pour l'uranium, a-t-on le remplissage attendu ? Sous quel nombre d'oxydation peut-on s'attendre à trouver U ? U va donner avec F un composé gazeux de formule Uf_n . Quelle valeur peut-on donner à n ? A quoi peut servir Uf_n ?

H) Structure de l'uranite.

1. On considère un réseau cubique à faces centrées (CFC) dont les noeuds sont occupés par des atomes de rayon r .

Rappeler la position, le nombre de sites tétraédriques par maille et la dimension de ces sites (exprimée en fonction de r).

2. L'uranite UO_2 est un cristal ionique constitué d'ions U^{4+} (de rayon 114 pm) et d'ions oxydes O^{2-} (de rayon 124 pm). Les ions U^{4+} forment un réseau CFC et les ions O^{2-} occupent les sites tétraédriques du réseau précédent.

a. Vérifier que la structure cristalline respecte la formule de l'uranite.

b. Déterminer l'arête de la maille et la coordinence de chacun des ions dans cette structure.

c. Calculer la masse volumique de l'uranite.

Données :

masse molaire atomique: O : $16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; U : $238 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

nombre d'Avogadro $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

PSI2. Rappels de cinétique chimique élémentaire.**A. Vitesse de réaction d'une réaction chimique.**1) Définition.

A l'équation-bilan $\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma C + \delta D$

on associe l'avancement de réaction ξ défini par : $\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{dn_D}{dt}$.

La vitesse de réaction est définie par : $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ où V est le volume réactionnel.

Prop: si V=cte, alors : $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$.

Prendre en compte l'équilibre chimique définit deux vitesses de réactions. A l'équilibre, ces deux vitesses sont égales.

2) Ordre.

L'expérience ou une modélisation correcte du processus montre que parfois, on peut mettre v sous la forme : $v = k[A]^a \cdot [B]^b$

a: ordre partiel par rapport à A. a+b : ordre global.

k : constante de vitesse.

3) Cinétique d'ordre 1.

Supposons que la réaction $A \rightarrow B$ soit d'ordre 1. Soit $v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A]^1$.

On suppose qu'à l'état initial t=0, $[A](0)=a_0$ et $[B](0)=0$.

On résout alors en $[A](t) = a_0 \exp[-kt]$ et $[B](t) = a_0(1 - \exp[-kt]) = b_\infty(1 - \exp[-kt])$

Prop : le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale et vaut $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

Supposons qu'on vous donne le tableau [A] ou [B] en fonction du temps. Comment reconnaître une cinétique d'ordre 1 ? (Absolument fondamental à maîtriser).

B. Réaction complexe ou élémentaire.

Une équation-bilan est un bilan macroscopique de matière. Elle ne prétend correspondre à une quelconque réalité microscopique. La description de cette réalité microscopique est appelée MECANISME : ensemble de réactions élémentaires censées décrire le bilan macroscopique.

La réaction élémentaire décrit par contre un processus microscopique réel. Du fait des lois statistiques, les probabilités de rencontre à plus de deux molécules sont extrêmement faibles, en conséquence, une réaction élémentaire sera soit monomoléculaire (évolution d'une molécule) soit bimoléculaire (interaction entre deux molécules).

Prop1 : une réaction élémentaire suit la loi de Van't Hoff : l'ordre par rapport à chaque réactif est sa molécularité.

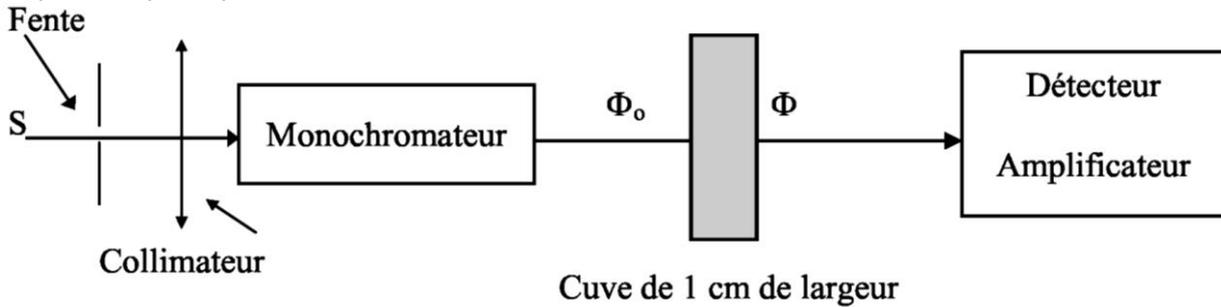
Prop2 : pour une réaction élémentaire (et parfois pour d'autres), la constante de vitesse suit la loi d'Arrhénius : $k(T) = A \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$

T : température absolue

E_a : énergie d'activation en J.mol⁻¹.

PSI2. Cinétique par spectrophotométrie.

Un spectrophotomètre permet d'étudier quantitativement les solutions colorées. Si une solution est colorée, c'est qu'elle contient au moins un composant qui absorbe certaines longueurs d'onde dans le visible. Le schéma de principe d'un spectrophotomètre est le suivant :



S est une source de lumière à spectre continu, un monochromateur réglable sélectionne une longueur λ . La solution colorée reçoit alors le flux incident $\Phi_o(\lambda)$. Le flux sortant est noté $\Phi(\lambda)$.

On définit l'absorbance par $A = \log_{10}[\Phi_o(\lambda)/\Phi(\lambda)]$, nombre sans dimension positif par définition. Un bon spectrophotomètre est capable de mesurer des absorbance jusqu'à 3.

Le Détecteur Amplificateur est un dispositif sensible au flux lumineux (cellule photoélectrique, capteur CCD, photomultiplicateur) et on admettra que sa réponse est $S = \log_{10}[\Phi_D(\lambda)/\Phi(\lambda)]$.

Les fonctions $\Phi_D(\lambda)$ et $\Phi_o(\lambda)$, dépendent respectivement du détecteur et de la source S et ne sont pas connues.

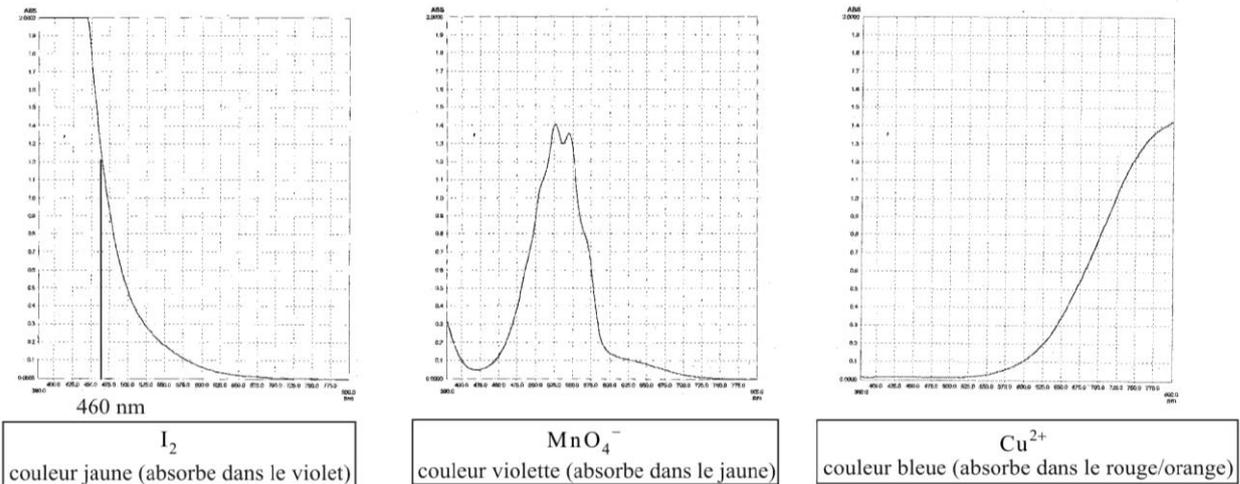
On admettra les propriétés suivantes :

a) A une longueur d'onde donnée, toute substance (k) traversée par la lumière a une absorbance partielle A_k . L'absorbance totale est la somme des absorbances partielles.

b) A une longueur d'onde donnée, l'absorbance d'une molécule X dissoute dans la cuve de longueur L est proportionnelle à L et à [X]. On écrit $A(X, \lambda) = \epsilon(X, \lambda) \cdot L \cdot [X]$.

Cette relation constitue la **loi de Beer-Lambert** et est valable si $[X] < c_{max} \approx 10^{-2} M$.

Choix de la longueur d'onde.



Les courbes ci-dessus montrent les spectres d'absorption de molécules ou ions. On remarquera les complémentarités entre la couleur absorbée et la couleur visible. Pour suivre la molécule I_2 , on peut prendre $\lambda = 460 nm$. En effet, si l'absorption est trop importante, on ne mesure rien.

Exemple de manip : suivi temporel d'une réaction chimique.

La réaction entre l'eau oxygénée et les ions iodure en milieu acide est une relation lente qu'on peut suivre par spectrophotométrie :



car seul le diiode est coloré.

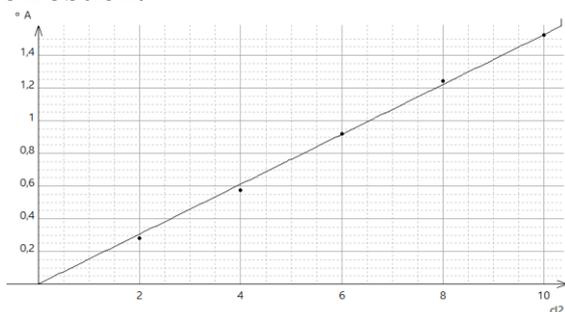
Cette réaction, avec des conditions expérimentales bien choisies, est une cinétique d'ordre 1. On mélange les réactifs à l'instant t=0 et on suit l'absorbance A=A(t) de la solution en fonction du temps t à la longueur d'onde λ=460nm.

La première manipulation consiste à faire le 0 avec une cuve uniquement remplie d'eau ou d'une solution de référence, ce qui permet d'éliminer l'absorption due à l'eau, à la cuve et aux éventuelles autres molécules actives présentes.

Vérification éventuelle de la loi de Beer-Lambert.

[I ₂] en mmol.L ⁻¹	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
A mesurée	0,281	0,576	0,918	1,245	1,523

On obtient :



La régression linéaire donne une pente de : Δ=0,153 L.mol⁻¹.

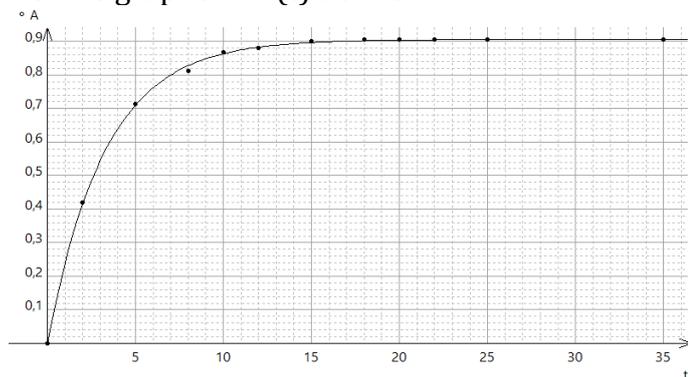
Application éventuelle : si maintenant, on mesure l'absorbance A=0,621 d'une solution de diiode, on va maintenant pouvoir évaluer sa concentration, ici environ 4,2 mmol.L⁻¹.

Suivi temporel de la formation du diiode.

On mesure :

t en min	0	2	5	8	10	12	15	18	20	22	25	35
A	0	0,419	0,713	0,812	0,868	0,888	0,900	0,905	0,905	0,905	0,905	0,905

Dont le graphe A=A(t) donne :



Une modélisation A(t)=A₀(1-exp(-kt)) permet de vérifier la cinétique d'ordre 1 et d'obtenir :

$$k \approx 0,31 \text{ min}^{-1}.$$

PSI2. Exercices de cinétique chimique. Solutions dans le cahier.

A) L'équation d'état d'un système gazeux peut s'écrire : $P = ([?])RT$ où P désigne la pression totale, T la température en K, R est la constante des gaz parfaits et [?] est la somme des concentrations de toutes les espèces gazeuses.

L'arseniure d'hydrogène AsH_3 est un gaz qui, chauffé, se décompose facilement en dihydrogène et arsenic. Cette réaction est du premier ordre par rapport à AsH_3 .

Pour étudier cette décomposition, on enferme du AsH_3 dans un récipient indilatable et la température est maintenue constante. La pression initiale est $P_0 = 760$ mm de Hg et la concentration initiale en AsH_3 est c_0 ; on atteint $P_1 = 874$ mm de Hg au bout de $t_1 = 3$ heures.

1) En admettant que cette expérience est conduite à une température où As est solide et sans effet sur H_2 , expliquer pourquoi la pression a augmenté dans le récipient, et pourquoi elle continuera de s'élever jusqu'à une valeur limite P_∞ que l'on précisera.

2) Etablir la formule reliant la concentration x en AsH_3 au temps t . En déduire la formule donnant la pression totale P du mélange gazeux au temps t. En déduire la constante de vitesse k de la réaction.

3) Calculer alors $t_{1/2}$ et la pression correspondante.

B) Dissociation de N_2O_5 . Le pentoxyde de diazote, dissous dans CCl_4 se décompose selon :



A $45^\circ C$, on obtient les résultats suivants:

t(s)	0	215	436	642	873	1112	1514	2137
$[N_2O_5]$ en mol.L ⁻¹	2,17	1,9	1,652	1,455	1,26	1,09	0,845	0,573

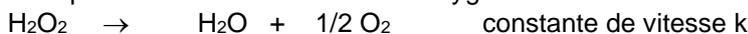
Montrer que cette réaction suit une cinétique d'ordre 1, dont on calculera la constante de vitesse.

C) La réaction de dissociation $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + 1/2 O_2$ est d'ordre 1. La constante de vitesse k, mesurée en fonction de la température θ , donne :

$\theta(^\circ C)$	25	35	55	65
$10^5 k (s^{-1})$	1,72	6,65	75	240

Calculer l'énergie d'activation de cette réaction, et le temps de demi-réaction à $30^\circ C$.

D) On étudie la cinétique de la dismutation de l'eau oxygénée :



La réaction est suivie en dosant H_2O_2 au cours du temps. A $t=0$, $[H_2O_2]_0 = a_0 = 1$ mol.l⁻¹. On obtient :

t (heures)	0.5	1	2	4	6
$[H_2O_2]$ en mol.l ⁻¹	0.794	0.629	0.396	0.156	0.062

On suppose que l'ordre de la réaction est 1. En déduire alors $[H_2O_2]$ au cours du temps. Le résultat du calcul est-il compatible avec les mesures effectuées ? Si oui, calculer k.

E) Soit la réaction $A+B \rightarrow C$. On mesure V_0 , vitesse initiale de formation de C, pour différentes valeurs des concentrations initiales de A et B. On a trouvé :

Expérience n°	$[A]_0$ (mol.L ⁻¹)	$[B]_0$ (mol.L ⁻¹)	$10^3 V_0$ (mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)
1	0,1	0,1	2
2	0,2	0,2	8
3	0,1	0,2	8

Déterminer les ordres partiels et la constante de vitesse.

F) Soit la réaction chimique $A \rightarrow B$.

A l'instant $t=0$, on verse 1mmol de A dans un récipient d'eau. On dilue alors pour porter le volume total à $V=1L$. On suit l'évolution de $[B]$ en fonction du temps et on mesure :

Temps écoulé en heures	4	8	12	20	30	40	50	60
$[B]$ en mmol.L ⁻¹	0,014	0,026	0,040	0,066	0,097	0,127	0,156	0,184

1) En supposant une cinétique d'ordre 1, exprimer $[B](t)$.

2) Comment une régression linéaire permet-elle de vérifier la cinétique d'ordre 1 et de calculer la constante de vitesse ? Vérifier et calculer k.

3) L'expérience précédente a été conduite à $\theta=60^\circ C$. Par ailleurs, on sait que k suit la loi d'Arrhénius avec l'énergie d'activation $E_a=60kJ.mol^{-1}$.

Calculer la valeur de k_1 à $\theta_1=20^\circ C$, calculer son temps de demi-réaction et justifier alors la conduite de l'expérience à $60^\circ C$.