

Exercice XIV-1

Exercice XIV-1 : Structures cristallines de l'étain et du fer**Énoncé**

L'étain existe sous deux variétés: étain gris (stable à 273 K) et étain blanc .

- 1- L'étain gris a la structure du carbone diamant, avec une arête $a = 648,9$ pm.
Décrire la maille et déduire le rayon métallique.
Calculer la compacité et la masse volumique de l'étain gris.
- 2- L'étain blanc a comme paramètres de maille $a = b = 583$ pm et $c = 318$ pm.
Justifier qu'il ne peut s'agir d'une structure hexagonale compacte.
On s'intéresse à deux variétés allotropiques du fer qui existent sous la pression atmosphérique :
 - pour $T < 906$ °C, le fer α (Fe_α) ;
 - pour 906 °C $< T < 1390$ °C, le fer γ (Fe_γ) ;
 - Fe_α cristallise dans un système cubique centré (CC), pour lequel l'arête de la maille élémentaire mesure $a_\alpha = 0,287 \cdot 10^{-9}$ m.
 - Fe_γ cristallise dans un système cubique à faces centrées (CFC) dont la maille a pour arête $a_\gamma = 0,347 \cdot 10^{-9}$ m.
- 3- Représenter les mailles élémentaires de type CC et CFC.
Pour la maille CFC, préciser le nombre et la position des sites octaédriques et tétraédriques.
- 4- Calculer la masse volumique des variétés allotropiques Fe_α et Fe_γ .
Le monoxyde de fer, de formule FeO , est un solide ionique qui cristallise dans une structure de type NaCl.
- 5- Décrire et représenter la maille cristalline.
Dans quel type de site se situent les cations ? Quelle est leur coordinence ?

Données numériques générales :

Masses molaires (en $g \cdot mol^{-1}$) :

Fe : 55,85 , Mg : 24,31 , C : 12,00 , Si : 28,09 , Mn : 54,94 , P : 30,97

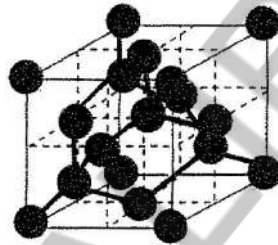
Étain : numéro atomique $Z = 50$ et masse molaire $M = 117,8$ g mol⁻¹ .

Exercice XIV-1

Correction :

- 1a) La structure du carbone diamant est une structure de type C.F.C. avec la moitié des sites T occupés. La coordinence est de 4 ; la tangence se fait selon le $\frac{1}{4}$ de la diagonale du cube. La maille possède en propre $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ (8 au sommet du cube, 6 au centre des faces et 4 dans la moitié des sites tétraédriques) atomes de Sn en propre par maille.

$$\text{Le rayon de Sn vaut : } 2 R_{\text{Sn}} = a \frac{\sqrt{3}}{4} \text{ donc } R_{\text{Sn}} = 140,5 \text{ pm}$$



b) La compacité de la maille vaut :
$$C = \frac{8 \times \frac{4}{3} \times \pi \times R^3}{a^3} = 0,34 ;$$

Il s'agit d'un réseau non compact !

$$\text{La masse volumique vaut : } \rho = \frac{8 \times M_{\text{Sn}}}{N_A \times a^3} = \frac{8 \times 117,8 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23} \times (648,9 \times 10^{-12})^3} = 5727,5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

- 3- Une structure de type h.c. est telle que :

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633 ;$$

$$\text{on trouve ici : } \frac{c}{a} = \frac{318}{583} = 0,545. \text{ Le réseau n'est donc pas compact !}$$

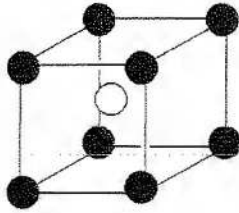
4- **Sites octaédriques :**

- le centre du cube (comptant pour 1) et les milieux des 12 arêtes (comptant chacun pour $\frac{1}{4}$) soit 4 sites octaédriques par maille

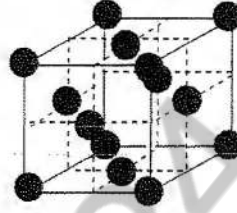
Exercice XIV-1

Sites tétraédriques :

- le centre de chacun des 8 petits cubes contenus dans la maille soit 8 sites tétraédriques par maille



maille C.C.



maille C.F.C.

- 4- Pour Fe_α : Nombre de motifs :

$$\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + 1 = 2 \text{ atomes en propre / maille ;}$$

Masse volumique :

$$\rho_{CC} = \frac{2 * M_{Fe}}{N_A * a_\alpha^3} = 7840 \text{ kg.m}^{-3}$$

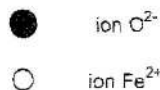
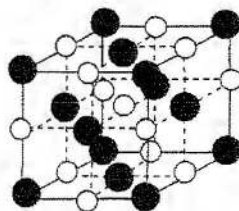
- Pour Fe_γ : Nombre de motifs :

$$\left(8 * \frac{1}{8}\right) + \left(6 * \frac{1}{2}\right) = 4 \text{ atomes par maille ;}$$

Masse volumique :

$$\rho_{CFC} = \frac{4 * M_{Fe}}{N_A * a_\gamma^3} = 8880 \text{ kg.m}^{-3}$$

- 5- Il s'agit d'une structure CFC d'ion O^{2-} , les ions Fe^{2+} occupant les sites octaédriques. On peut inverser le rôle joué par les ions Fe^{2+} et O^{2-} . On peut voir deux structures CFC décalées d'une demi-arête. **Coordinance 6 pour chaque ion**



Exercice XIV-2

Exercice XIV-2 : Chimie du bore**Énoncé**

La chimie du bore est très riche. Cet élément peut s'associer à un grand nombre de métaux pour former des composés de stœchiométrie très variée : TiB_2 , V_3B_2 , Ni_4B_3 , CeB_4 , AsB_6 , BaB_{15} ,..., mais aussi avec d'autres éléments comme l'azote pour donner des composés réfractaires résistant à de hautes températures.

Dans le borure de zirconium, les atomes sont organisés suivant une alternance de plans compacts d'atomes de Zirconium où la figure de base est un triangle équilatéral, et de plans d'atomes de Bore où les atomes en contact avec trois autres atomes forment des hexagones réguliers. Dans les différentes structures les atomes sont assimilés à des sphères.

Les rayons des atomes de Zirconium et de Bore, que l'on notera R_{Zr} et R_B , permettent un empilement où chaque atome de Bore se trouve au contact de 3 atomes de Zirconium du plan inférieur et de 3 autres atomes de Zirconium du plan supérieur.

I-1a Représenter un plan formé par les atomes de Zirconium.

I-1b Représenter un plan formé par les atomes de Bore.

I-1c Représenter l'empilement de deux plans successifs formés par les atomes de Zirconium et de Bore.

I-1d Représenter la maille du borure de zirconium (on prendra comme maille élémentaire un prisme droit à base losange ; on appellera a le côté du losange et c la hauteur du prisme).

I-2a En raisonnant sur l'atomicité de la maille, déterminer la formule du borure de zirconium.

I-2b Quelle relation y-a-t-il entre R_{Zr} et R_B ? En déduire une relation entre a et c .

I-2c Calculer la masse volumique de ce solide. On donne la valeur : $a = 330$ pm.

I-2d Quelle est la taille du gros site d'insertion dans cette structure ?

I-2e Déterminer la compacité de cette structure.

I-3 Dans d'autres borures métalliques de formule M_yB , les atomes métalliques M occupent les nœuds d'un réseau cubique faces centrées (cfc) et les atomes de Bore occupent les sites octaédriques (tous ou une partie selon le cas).

Exercice XIV-2

- I-3a** Représenter les sites octaédriques d'une structure cfc. Quelle est la valeur minimale de y ?
- I-3b** Quelle est la valeur minimale de y si le Bore occupe en alternance un centre de maille sur deux.
- I-3c** Quelle inégalité doivent vérifier les rayons des atomes R_B et R_M ?
- I-3d** Montrer que la mesure de la masse volumique permet de déterminer la valeur de y . On exprimera la masse volumique en fonction de y , des masses molaires M_M , M_B , du rayon de l'atome métallique R_M et de la constante d'Avogadro N .
- I-4** Dans le borure d'azote de formule BN, les atomes de Bore et d'Azote sont en alternance stricte et constituent une structure de type graphite avec une longueur de liaison B-N égale à $a = 145$ pm et une distance entre deux plans successifs égale à $c/2 = 334$ pm.
- I-4a** Quelle est l'atomicité du prisme droit à base hexagonale ?
- I-4b** Exprimer le volume de ce prisme en fonction de a et c .
- I-4c** Déterminer la masse volumique de cette variété allotropique du borure d'azote.

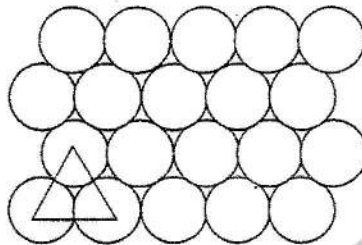
Données :

- Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: Zr : 91,22 ; B : 10,81 ; N : 14,01 ;
- Constante d'Avogadro : $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

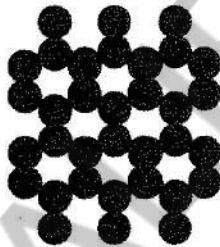
Exercice XIV-2

Correction :

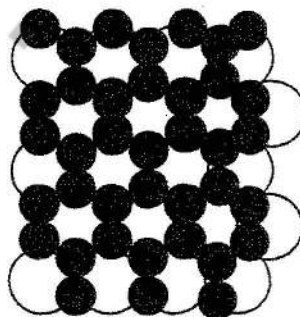
I-1a Plan formé par les atomes de Zirconium :



I-1b Plan formé par les atomes de Bore :

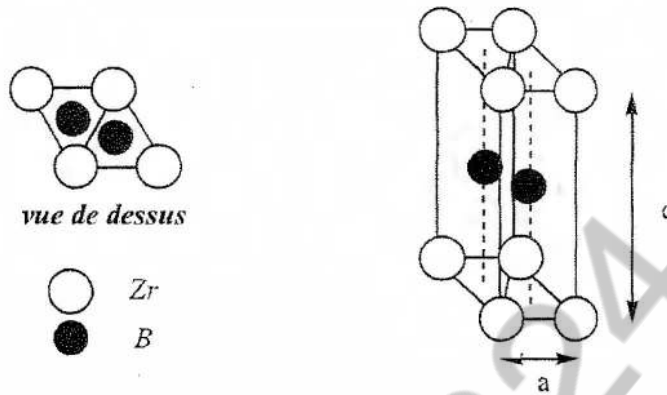


I-1c Représentation de l'empilement de deux plans successifs formés par les atomes de Zirconium et de Bore :



Exercice XIV-2

I-1d Représentation la maille du borure de zirconium en prenant comme maille élémentaire un prisme droit à base losange :



I-2a Il y a $8 \times \frac{1}{8}$ de Zr et 2 B : d'où la formule brute ZrB_2 .

I-2b Il y a contact entre les atomes de Zr : donc :

$$a = 2R_{Zr} ; R_B = 2 \cdot GH = 2 \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a = \frac{a}{\sqrt{3}} ;$$

$$\text{on en déduit : } R_B = \frac{R_{Zr}}{\sqrt{3}} .$$

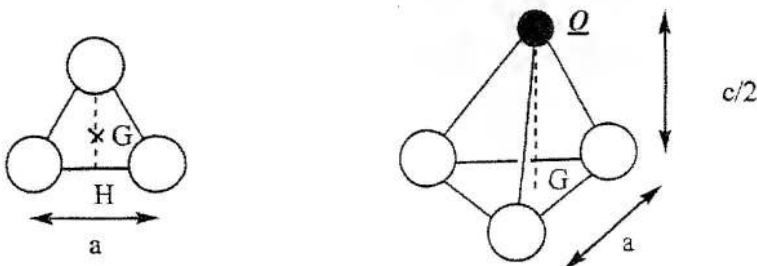
Par ailleurs :

$$\left(\frac{c}{2}\right)^2 + (GH)^2 = OC^2 = (R_B + R_{Zr})^2$$

$$\text{avec } GH = \frac{a}{\sqrt{3}} \text{ soit :}$$

$$\left(\frac{c}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 = R_{Zr}^2 \cdot \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 \cdot \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2$$

$$\text{d'où } c = a \cdot \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}}$$



Exercice XIV-2

Application numérique : $a = 330 \text{ pm}$; $c = 355 \text{ pm}$ et $R_{Zr} = 165 \text{ pm}$; $R_B = 95,3 \text{ pm}$.

I-2c La masse volumique de ce solide vaut :

$$\mu = \frac{2 \cdot M_B + M_{Zr}}{N_A \cdot a^2 \cdot c \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}} = 5606 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

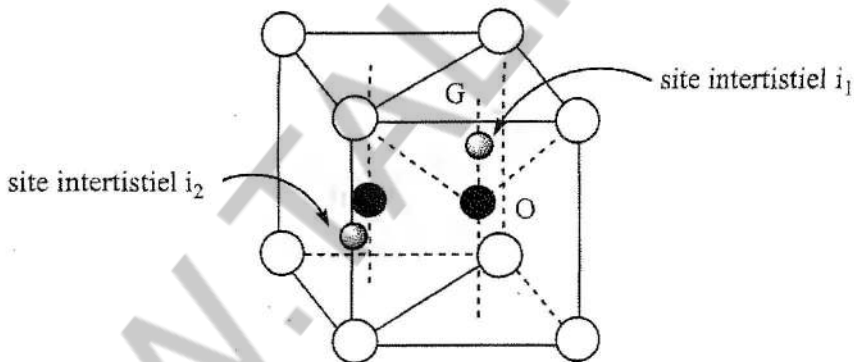
I-2d Il y a deux sites interstitiels, notés i_1 et i_2 .

La taille du site i_1 vaut :

$$\frac{c}{2} = R_B + R_{i_1} + x \text{ et } x^2 + \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 = (R_{i_1} + R_{Zr})^2,$$

on en déduit $R_{i_1} = 32 \text{ pm}$

La taille du site i_2 vaut : $R_{Zr} + R_{i_2} = \frac{c}{2}$ d'où $R_{i_2} = 12,5 \text{ pm}$



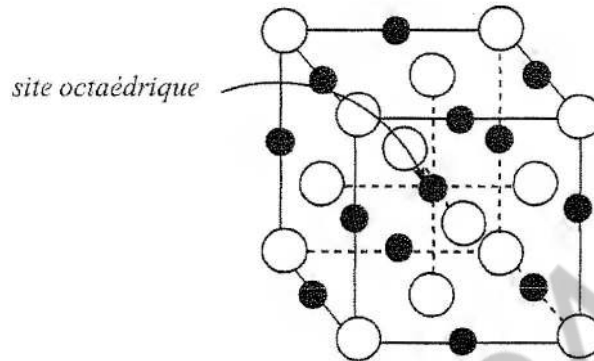
I-2e La compacité de cette structure vaut :

$$C = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_B^3 + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_{Zr}^3}{a^2 \cdot c \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}} = 0,78.$$

Il s'agit d'un réseau compact.

Exercice XIV-2

I-3a Représentation des sites octaédriques d'une structure cfc :



Il y a donc en tout 4 sites octaédriques, 1 au centre du cube et 12 comptant pour 1/4 au milieu des arêtes. La formule brute est : MB.

I-3b Si le Bore occupe en alternance un centre de maille sur deux, il y a moitié moins d'atomes de bore dans la maille, donc on a comme formule brute BM_2 .

I-3c On a les relations :

$$R_B + R_M \leq a/2$$

$$\text{avec } 2R_M = a \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\text{d'où } R_B \leq R_M \cdot (\sqrt{2} - 1)$$

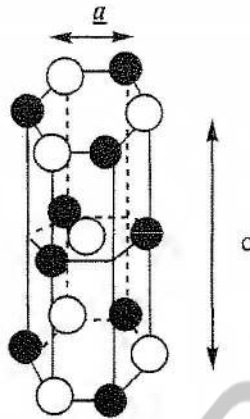
I-3d L'expression de la masse volumique permet de déterminer la valeur de y, une maille contenant

$$4M \text{ et } \frac{4}{y} B :$$

$$\mu = \frac{4 \cdot M_M + \frac{4}{y} \cdot M_B}{N_a \cdot 16 \cdot \sqrt{2} \cdot R_m^3}$$

Exercice XIV-2

I-4a L'atomicité du prisme droit à base hexagonale est de 2 : 6 atomes comptant pour 1/6 et 1 comptant pour 1 ou 6 comptant pour 1/6 et 3 comptant pour 1/3 :



I-4b Le volume du prisme vaut :

$$V = 3 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot c$$

I-4c La masse volumique de cette variété allotropique du borure d'azote vaut :

$$\mu = \frac{2 \cdot M_M + 2 \cdot M_B}{N_A \cdot V} = 2260 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Structure de la glace

Exercice XIV-4 : Structure de la glace

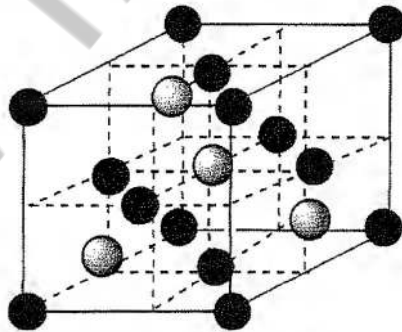
L'eau est solide à température inférieure à 0°C sous 1 bar. C'est un cristal moléculaire.

- 1- Donner deux autres exemples de cristal moléculaire.
- 2- Quelle est la nature des interactions qui expliquent la cohésion d'un cristal moléculaire ?
- 3- Que peut-on dire de la conductivité d'un tel cristal ?
- 4- Une variété de la glace peut être décrite de la façon suivante : les atomes d'oxygène occupent le sommet d'un cube et le milieu des faces d'un réseau cubique à faces centrées et en plus la moitié des sites tétraédriques (construction sur le modèle du diamant, où les atomes d'oxygène occupent les positions du carbone). La plus courte distance entre les deux atomes d'oxygène est de 276 pm. Représenter la maille élémentaire en ne faisant apparaître que les atomes d'oxygène. Calculer la masse volumique de ce cristal.

Structure de la glace

Correction

- 1- Un cristal moléculaire (molécules à l'état solide) est par exemple le diiode (s), l'eau (s), le dioxyde de carbone (s)... A ne pas confondre avec des métaux ou cristaux covalents tels que le carbone graphite ou diamant.
- 2- Les interactions qui expliquent la cohésion d'un cristal moléculaire sont d'origine électrostatique. Il s'agit des forces de Van der Waals :
 - interactions dipôles permanents –dipôles permanents ou forces de Keesom ;
 - interactions dipôles permanents –dipôles induits ou forces de Debye ;
 - interactions dipôles induits –dipôles induits ou forces de London ;
 Il y a de plus possibilité d'avoir des interactions spécifiques par liaison hydrogène.
- 3- La conductivité d'un tel cristal est en général très faible. Il s'agit parfois d'isolant.
- 4- La maille est cubique avec l'occupation suivante des atomes d'oxygène occupant le sommet d'un cube et le milieu des faces d'un réseau cubique à faces centrées et en plus la moitié des sites tétraédriques :



Structure de la glace (seuls les atomes d'oxygène sont représentés)

La tangence est selon le quart de la grande diagonale du cube de longueur :

$$a \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} = 276 \text{ pm}.$$

Structure de la glace

Le nombre de molécules d'eau appartenant en propre à la maille est de 8 :

- 8 au sommet du cube comptant pour 1/8 ;
- 6 au centre des faces comptant pour 1/2 ;
- 4 au centre des cube d'arête $a/2$, un cube sur 2 comptant en propre à la maille.

La masse volumique est donc :

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{8 \times M_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{A}} \cdot a^3} \text{ avec } a = \frac{4}{\sqrt{3}} \times 276$$

On trouve : $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,925 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

La masse volumique de la glace est bien inférieure à celle de l'eau ($1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$), les glaçons flottent au-dessus de l'eau !

Exercice XIV-4 : Etude du potassium

1. Quelle est la configuration électronique du potassium dans l'état fondamental ? Indiquer la place du potassium (K, $Z=19$) dans la classification périodique. Donner le nom d'un autre élément de la même colonne.
2. On rappelle les règles de Slater, permettant d'estimer l'énergie orbitale associée aux nombres quantiques n et l par :

$$\epsilon(n, l) = -13,6 \cdot \left(\frac{Z^* (n, l)}{n^*} \right)^2 \text{ en eV (1 eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J)}$$

La charge effective Z^* est obtenue par la formule : $Z^* = Z - s$ où Z est le nombre réel de protons et s est la constante d'écran obtenue grâce au tableau 1 ci-dessous.

Le nombre quantique apparent n^* est obtenu à partir du nombre quantique principal n grâce au tableau 2.

Tableau 1 : effet d'écran exercé sur l'électron i de la couche α par l'électron j de la couche β , selon les sous-couches respectives où se situent ces deux électrons

écran de j sur i	j : couche $\beta \leq \alpha - 2$	j : couche $\beta = \alpha - 1$	j : couche $\beta = \alpha$ s et p	j : couche $\beta \leq \alpha$ d	j : couche $\beta > \alpha$
i : s et p	1,00	0,85	0,35	0	0
i : d	1,00	1,00	1,00	0,35	0

Tableau 2 : nombre quantique apparent en fonction du nombre quantique principal

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

Montrer que, dans le cas particulier du potassium, l'énergie d'ionisation est égale à $-\epsilon(4,0)$

Evaluer l'énergie d'ionisation pour le potassium. La valeur expérimentale est 4,34 eV.

Commenter.

Etude du potassium

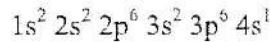
3. Le potassium cristallise dans le réseau cubique centré : décrire ce système.
Calculer la masse volumique et la compacité du potassium solide.

Données :

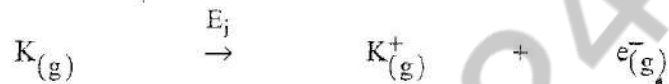
- $\sqrt{3} = 1,7$;
- masse atomique du potassium : $39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- paramètre de maille du potassium : $a = 532 \text{ pm}$;
- Constante d'Avogadro : $N \approx 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Correction

1- La configuration électronique du potassium K est dans l'état fondamental :

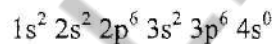


2- L'énergie d'ionisation est par définition l'énergie ou potentiel d'ionisation qui est l'énergie nécessaire à fournir à un atome dans l'état gazeux pour lui arracher un électron, lui-même supposé être dans l'état gazeux. La température est de 0 K, l'énergie cinétique de l'électron éjecté est ainsi nulle :



L'énergie d'ionisation est en général une grandeur positive. Elle est égale à la différence d'énergie électronique entre $K_{(g)}^+$ et K à l'état fondamental.

L'ion $K_{(g)}^+$ a pour configuration électronique dans l'état fondamental :



Les électrons de cœur du potassium et de $K_{(g)}^+$ ont même énergie. On en déduit donc :

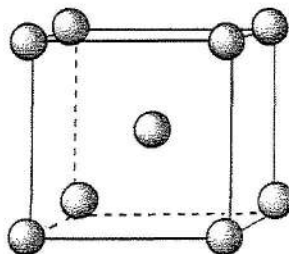
$$E.I. = -\epsilon(4,0)$$

$$\text{avec } \epsilon(4,0) = -13,6 \times \left[\frac{(19 - 8 \times 0,85 - 8 \times 1 - 2 \times 1)}{3,7} \right]^2$$

$$\epsilon(4,0) = -13,6 \times \left[\frac{2,2}{3,7} \right]^2 \approx -4,9 \text{ eV}$$

La précision est de 13%. Le modèle de Slater donne une bonne approximation de l'énergie d'ionisation. La différence es due au fait que le modèle ne tient pas compte du réarrangement des électrons qui s'opère lors de l'ionisation.

3- Le réseau cubique centré est :



Etude du potassium

Le nombre d'atomes appartenant en propre à la maille est :

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

La compacité C est :

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \times \pi \times R_K^3}{a^3} = 0,68$$

car $a\sqrt{3} = 4 \times R_K$, la tangence entre atome étant sur la diagonale du cube

La masse volumique est :

$$\rho = \frac{2 \times M_M}{N_a \times a^3} = \frac{2 \times 39 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23} \times (532 \cdot 10^{-12})^3} = 870 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Problème XVI-2 :

Les hydrures moléculaires : application de la théorie du champ cristallin

- 1) En utilisant la méthode VSEPR, classer par valeur décroissante de l'angle HAH les composés CH_4 , NH_3 , OH_2 , d'une part et NH_3 , PH_3 , AsH_3 et SbH_3 , d'autre part. Justifier la réponse.

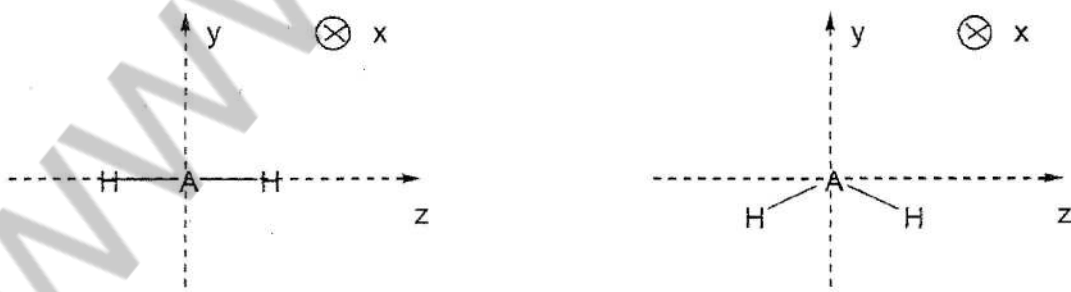
Données : arsenic As ($Z=33$) ; antimoine Sb ($Z = 51$).

- 2) Quelle est la nature des forces assurant la cohésion de ces composés à l'état solide ? Quelles sont les espèces présentes à l'état liquide ? Quelle est la différence essentielle avec la fusion d'un hydrure ionique ?

3) Etude de la structure des composés AH_2 par le modèle du champ cristallin :

Le modèle du champ cristallin est un modèle ionique qui permet de prévoir la levée de dégénérescence des orbitales atomiques d'un élément central lorsque celui-ci est placé dans le champ électrostatique de ses ligands. Dans le cas des composés AH_n , la mise en application de ce modèle repose sur l'**attraction** par les n protons H^+ des électrons p de l'élément central pris sous forme ionique A^{n-} . Il en résulte une stabilisation en énergie des orbitales p .

Dans le cas des molécules AH_2 , deux géométries peuvent être envisagées : une géométrie linéaire ou une géométrie coudée. Elles sont représentées sur la figure suivante, ainsi que le système d'axes retenu.



3.1) Rappeler la forme des orbitales p (on se limitera à la partie angulaire de la fonction d'onde).

3.2) Indiquer un diagramme d'énergie qualitatif pour les orbitales p dans le cas d'une géométrie linéaire.

Exercice

- 3.3) Comment le diagramme précédent est-il modifié dans le cas d'une molécule coudée ?
- 3.4) Quelle géométrie prévoyez-vous, d'après ce modèle, pour la molécule BeH_2 ? Est-ce en accord avec la VSEPR ?
- 3.5) La spectroscopie de photoélectrons est une sonde des niveaux d'énergie occupés. L'étude du spectre de la molécule H_2O conduit à considérer 3 niveaux d'énergie distincts pour les orbitales p, à -12,8, -14,8 et -18,6 eV.

Cette conclusion est-elle compatible avec le modèle de champ cristallin appliqué à H_2O ?

Précisez la géométrie de la molécule et les énergies respectives des orbitales p_x , p_y et p_z .

- 3.6) L'utilisation du modèle du champ cristallin permet surtout d'améliorer la description géométrique de certaines espèces, celle du carbène CH_2 , par exemple. La formation de deux liaisons covalentes CH laisse sur l'atome de carbone deux électrons. Ces deux électrons peuvent être appariés, on parlera alors de carbène singulet, ou non appariés et l'on parlera de carbène triplet.

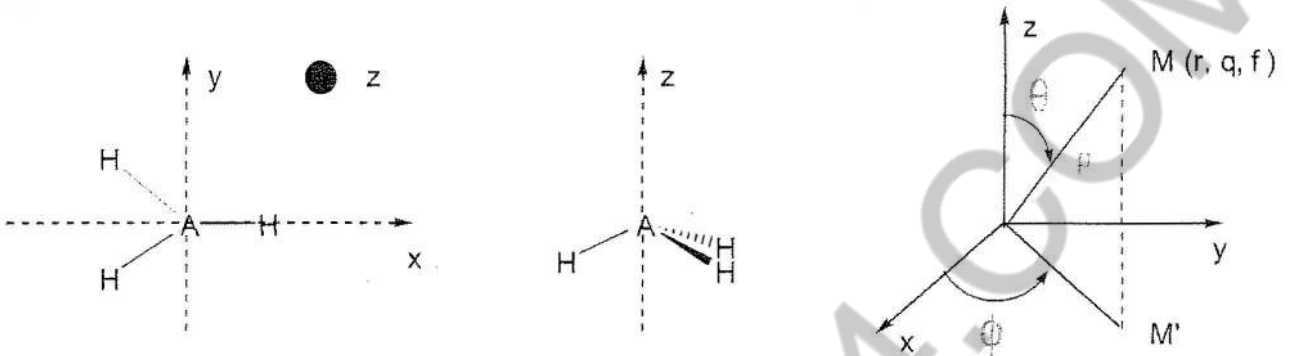
Il a été montré expérimentalement que l'état fondamental de CH_2 est l'état triplet avec un angle HCH de 140° , alors que l'état singulet, caractérisé par un angle HCH de 102° , est un état excité.

- Montrer que la méthode VSEPR appliquée aux états singulet et triplet ne permet pas de rendre compte de la variation importante de l'angle HCH.
- Dans le cadre du modèle du champ cristallin appliqué à une molécule CH_2 coudée, préciser pour chacun des états singulet et triplet la répartition des électrons p.
- Il est nécessaire à ce stade d'introduire deux paramètres énergétiques : δ , la différence d'énergie entre les orbitales p_x et p_y , et P , l'énergie d'appariement de deux électrons (δ et P sont deux grandeurs positives). Exprimer la différence d'énergie $\Delta E = E_T - E_S$ entre les états singulet et triplet.
- Comment le modèle du champ cristallin vous permet-il de justifier la différence de géométrie entre états singulet et triplet ?

4) Etude de la structure des composés AH_3 par la méthode du recouvrement angulaire :

Deux types de géométries seront considérées ici : une géométrie plane ou une géométrie pyramidale représentées sur la figure ci après :

Exercice



- 4.1) Toujours dans le modèle du champ cristallin, préciser l'éclatement des orbitales p dans le cas d'une géométrie plane ; on admet que les orbitales p_x et p_y demeurent dégénérées.
- 4.2) Indiquer comment le diagramme d'énergie précédent est modifié pour une molécule pyramidale.
- 4.3) Le modèle du champ cristallin reste un modèle qualitatif. L'énergie relative des orbitales peut être évaluée par le modèle du recouvrement angulaire. Dans ce modèle, un ligand repéré par ses coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) (cf figure précédente) stabilise les orbitales p_x , p_y et p_z respectivement de $k \cdot \sin^2\theta \cdot \cos^2\phi$, $k \cdot \sin^2\theta \cdot \sin^2\phi$ et $k \cdot \cos^2\theta$, où k est une constante dépendant de la nature du ligand. La stabilisation totale d'une orbitale s'obtient en additionnant les contributions des différents ligands.
- Evaluer, en fonction de k , la stabilisation en énergie des orbitales p dans le cas d'une molécule AH_3 plane.
 - La géométrie pyramidale peut être considérée comme résultant d'une distorsion de la géométrie plane : les liaisons AH forment alors chacune un angle α avec le plan (x,y) .
Exprimer la stabilisation en énergie des orbitales p en fonction de k et α .
 - Déduire des deux questions précédentes la géométrie du radical CH_3 .

Correction :

- 1) Le méthane, CH_4 , est de géométrie tétraédrique car de type AX_4 , soit un angle valenciel de $109,4^\circ$.

L'ammoniac, NH_3 , est de géométrie pyramidale car de type AX_3E , soit un angle de 107° , le doublet non-liant générant de fortes répulsions sur les doublets liants.

L'eau, H_2O a une géométrie coudée car de type AX_2E_2 , soit un angle valenciel de 104° , en raison des fortes répulsions des 2 doublets non-liants entre eux.

Plus l'atome central est électronégatif, plus la répulsion entre les doublets liants est importante car l'atome central attire à lui les électrons des liaisons chimiques. Ces derniers ont donc tendance à se repousser. On observera donc une diminution de l'angle valenciel puisque l'électronégativité décroît en passant de l'azote à l'antimoine Sb :

	HNH azote	HPH phosphore	HAsH arsenic	HSbH antimoine
angle	107,3	93,3	91,8	91,3

- 2) Les principales forces assurant la cohésion des composés à l'état solide des composés moléculaires sont :

- les forces attractives d'origine électrostatique de Van der Waals, interactions dipôle permanent et dipôle permanent (force de Keesom), interactions dipôles permanents et dipôles induits (force de Debye) et interactions dipôles induits et dipôles induits (force de London) ;
- les interactions spécifiques par liaison hydrogène dès l'instant où un hydrogène est lié à un atome plus électronégatif.

Ces interactions attractives sont beaucoup moins importantes que celles existant dans les cristaux ioniques d'origine coulombienne. La température de fusion d'un hydrure ionique est donc nettement plus importante que celle des solides moléculaires.

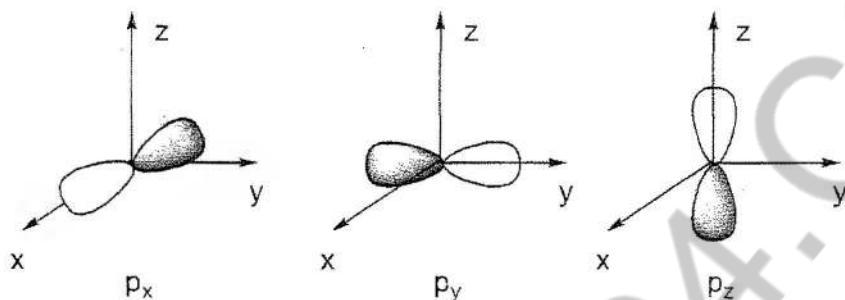
3) **Etude de la structure des composés AH_2 par le modèle du champ cristallin :**

- 3.1) Les orbitales p sont des fonctions à symétrie de révolution axiale (autour des axes xx' , yy' et zz'). Il s'agit de 2 lobes de signe opposé. La fonction s'annule en changeant de signe dans plan

Théorie du champ cristallin et applications

Exercice

(YZ pour l'orbitale p_x , XZ pour l'orbitale p_y et XY pour l'orbitale p_z), ces plans étant alors nommés surface nodale :



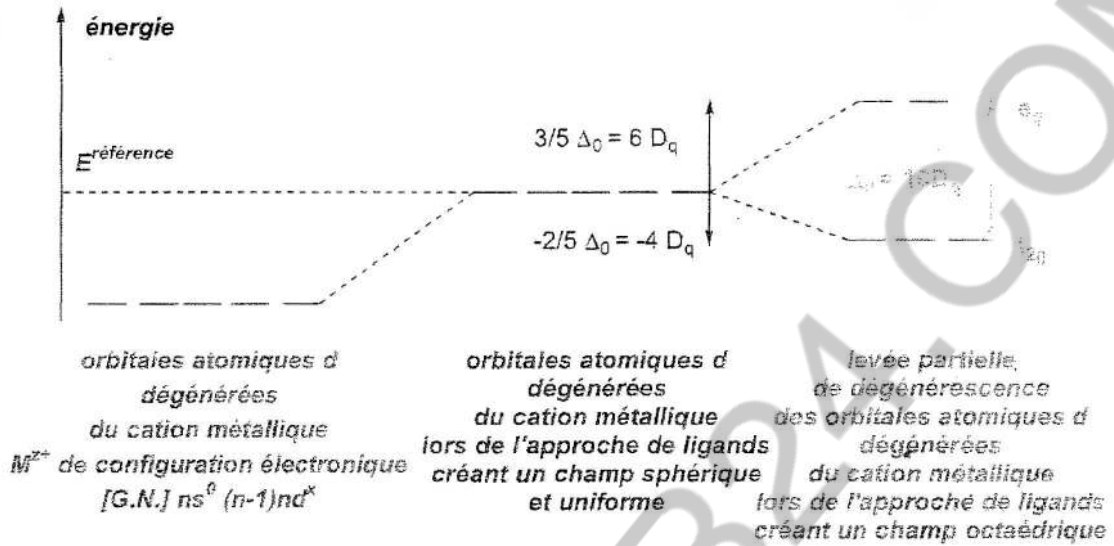
Allure des orbitales p

3.2) Le modèle du champ cristallin, appliqué aux complexes des métaux de transition et leurs ions, est basé sur les répulsions électroniques générés par l'approche des ligands sur les électrons de valence du métal de transition ou de son cation. Il y a alors déstabilisation uniforme et en bloc des niveaux énergétiques des orbitales atomiques des électrons de valence du métal de transition ou de son cation lorsqu'on suppose que le champ créé par les ligands est sphérique et uniforme. En champ octaédrique, les orbitales atomiques pointant dans la direction d'approche des ligands, soient d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont particulièrement déstabilisées (on considère que leur déstabilisation est identique). Elles constituent les niveaux e_g .

Par conservation du barycentre énergétique, les orbitales atomiques d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} constituent les niveaux t_{2g} et sont stabilisées de manière uniforme. Le diagramme est donc le suivant :

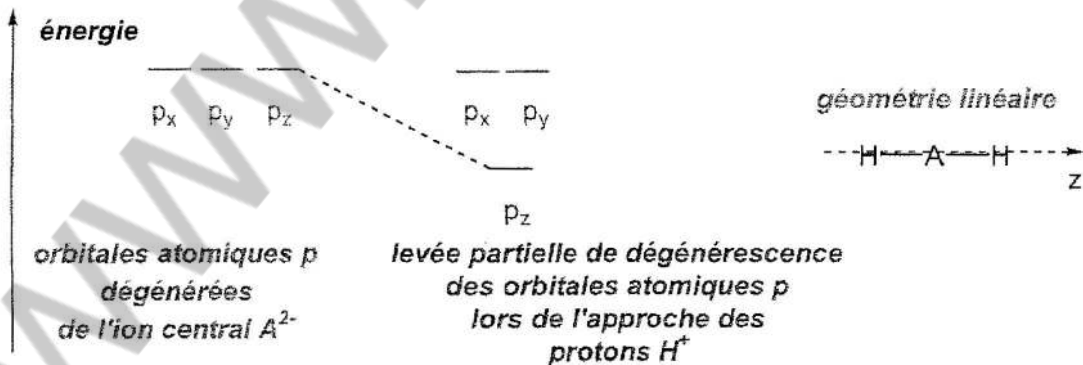
Théorie du champ cristallin et applications

Exercice



Théorie du champ cristallin appliquée aux complexes octaédriques des métaux de transition et de leur cation

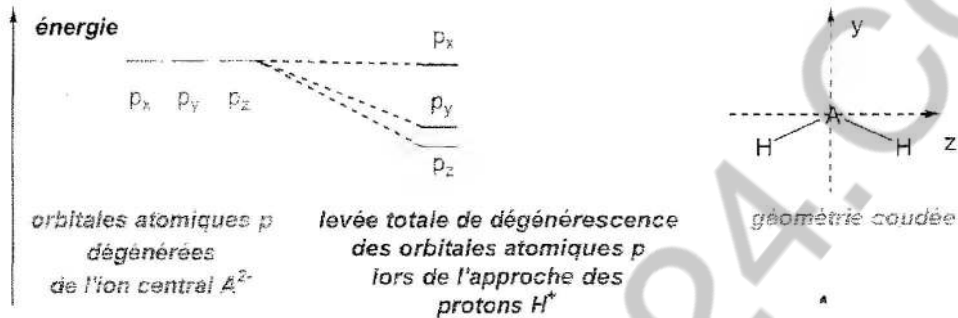
Dans le cas présent, lors de l'approche des protons H^{\oplus} des électrons de valence de l'ion A^{2-} , il y a stabilisation des orbitales atomiques des électrons de valence de l'ion central A^{2-} , notamment celles qui pointent dans la direction d'approche des ligands, soit l'orbitale p_z , l'axe internucléaire étant l'axe zz' , alors que les orbitales p_x et p_y , perpendiculaires à l'approche des ligands ne sont pas affectées, d'où le diagramme :



Théorie du champ cristallin appliquée aux molécules AH_2 linéaire

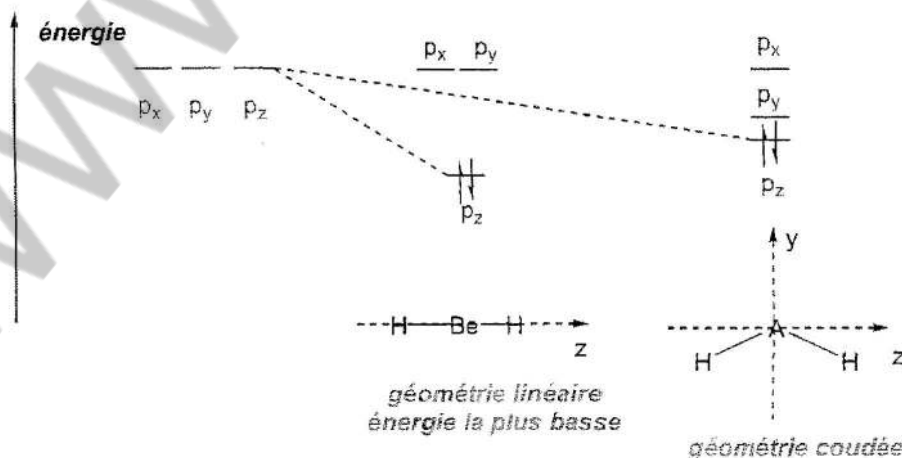
Exercice

- 3.3) Dans le cas d'une géométrie coudée, l'orbitale p_y sera cette fois stabilisée par l'approche des protons alors que l'orbitale p_x ne sera toujours pas affectée par cette même approche. On en déduit le diagramme suivant :



Théorie du champ cristallin appliquée aux molécules AH_2 coudée

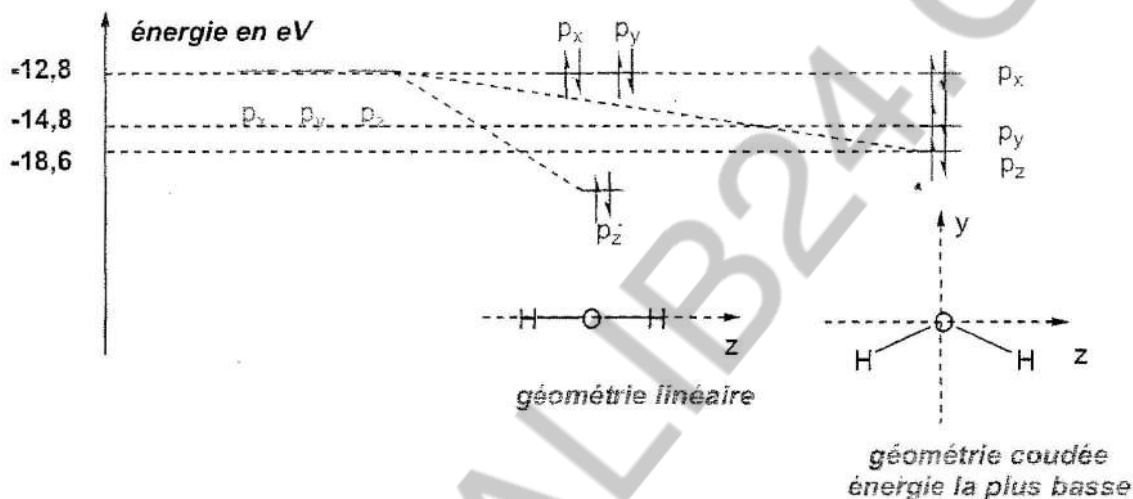
- 3.4) Pour la molécule BeH_2 , la géométrie de la molécule prévue par la théorie VSEPR est linéaire puisque de structure de type AX_2 . Par application de la théorie du champ cristallin, il est possible de retrouver ce résultat. En effet, l'ion Be^{2-} a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$ soit 2 électrons dans les orbitales p. Une géométrie de type linéaire conduit à une très forte stabilisation d'une orbitale p qui pointe directement dans la direction d'approche des protons (soit la $2p_z$ si l'axe internucléaire est zz'). Pour une géométrie coudée, la stabilisation de l'orbitale $2p_z$ est moins importante que pour la géométrie précédente, puisque cette orbitale ne pointe plus directement dans la direction d'approche des protons. Le remplissage du diagramme conduit à l'occupation de cette orbitale par 2 électrons, de plus basse énergie pour la géométrie linéaire :



Prévision de la géométrie linéaire de BeH_2 par la théorie du champ cristallin

Exercice

- 3.5) Dans le cas de l'eau, l'ion O^{2-} a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6$ soit 6 électrons dans les orbitales 2p. L'énergie électronique la plus basse est obtenue dans la théorie du champ cristallin pour une structure coudée, puisque 2 orbitales 2p sont stabilisées alors qu'une seule l'est dans une géométrie linéaire. L'eau est donc à géométrie coudée d'après cette théorie :



Prévision de la géométrie coudée de OH_2 par la théorie du champ cristallin

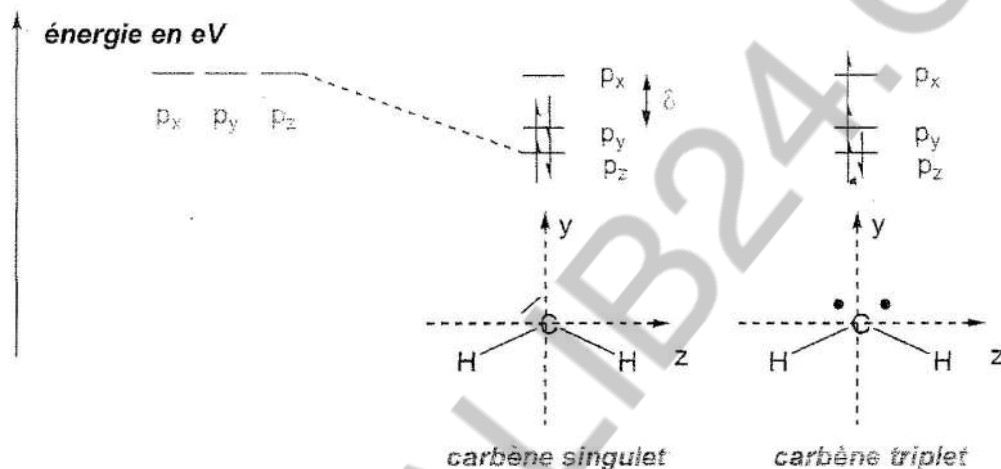
Ce résultat est bien sûr confirmé par la spectroscopie de photoélectrons qui met en évidence 3 niveaux distincts pour les orbitales p, l'orbitale $2p_z$ d'énergie $-18,6$ eV, l'orbitale $2p_y$ d'énergie $-14,8$ eV et l'orbitale $2p_x$ d'énergie $-12,8$ eV. A partir de ces valeurs d'énergie, il est possible de calculer l'énergie électronique de chacune de géométrie et de montrer à nouveau que l'énergie la plus faible est obtenue pour une géométrie coudée :

$$E_{\text{coudée}}^{e-} = 2 \times (-18,6) + 2 \times (-14,8) + 2 \times (-12,8) = -92,4 \text{ eV}$$

- 3.6) Pour le carbène, la géométrie est de type AX_2E dans l'état singulet où 2 électrons sont appariés dans un doublet non-liant, soit un angle valenciel inférieur à 120° puisque la géométrie de base est de type AX_3 , soit trigonale plane, le doublet non-liant générant des répulsions importantes sur les doublets d'électrons liants, l'angle valenciel est inférieur à cette valeur.
- Dans l'état triplet, la géométrie est de type $AX_2(E_{1/2})_2$, 2 électrons occupant 2 orbitales distinctes, soit une géométrie de base de type AX_4 , avec un angle valenciel voisin de 109° . On est assez loin des valeurs expérimentales.

Exercice

- 3.7a L'application du modèle du champ cristallin au carbène CH_2 de géométrie coudée conduit aux diagrammes suivants, l'ion O^{2-} étant de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^4$, soit 4 électrons dans les orbitales $2p_z$ et $2p_y$ à spins opposés dans l'état singulet et 2 électrons dans l'orbitale $2p_z$ à spins opposés et 1 électron dans les orbitales $2p_y$ et $2p_x$, à spins parallèles :



Etude du carbène singulet et triplet dans la théorie du champ cristallin

- 3.7b La différence d'énergie entre les états singulet et triplet vaut :

$$\Delta E = E_T - E_S = \left(2 \times \epsilon_{2p_z} + \epsilon_{2p_y} + \epsilon_{2p_x} \right) - \left(2 \times \epsilon_{2p_z} + 2 \times \epsilon_{2p_y} \right)$$

$$\text{avec } \epsilon_{2p_x} = \epsilon_{2p_y} + \delta$$

$$\text{d'où } \Delta E = E_T - E_S = \delta - P$$

- 3.7d Dans l'état singulet, si l'angle valenciel diminue, l'énergie de l'orbitale $2p_y$, ϵ_{2p_y} , occupée par 2 électrons, diminue alors que celle de la $2p_z$, ϵ_{2p_z} , occupée par 2 électrons, augmente, la diminution de l'orbitale $2p_y$ pouvant compenser éventuellement l'augmentation de l'orbitale $2p_z$.

Théorie du champ cristallin et applications

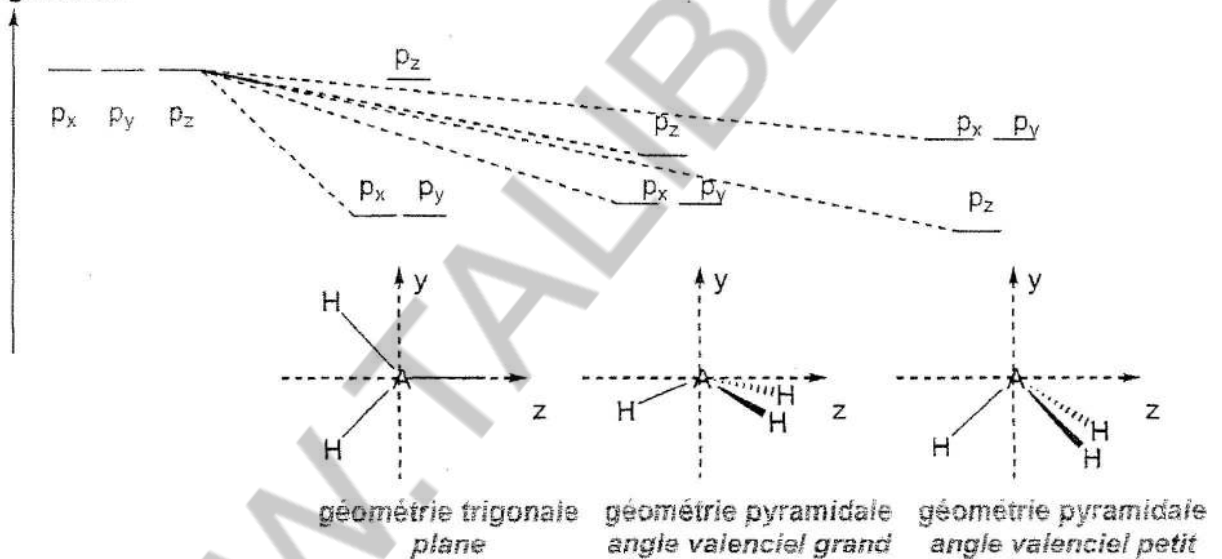
Exercice

Dans l'état triplet, si l'angle valenciel augmente, l'énergie de l'orbitale $2p_z$, ϵ_{2p_z} , diminue alors que celle de la $2p_y$, ϵ_{2p_y} , augmente. Cette dernière orbitale étant remplie à 1 électron, globalement, l'énergie électronique diminue lorsque l'angle augmente.

4) Etude de la structure des composés AH_3 par la méthode du recouvrement angulaire :

- 4.1) Dans le modèle du champ cristallin, l'orbitale $2p_z$ perpendiculaire au plan de la molécule n'est pas affectée par l'approche des protons alors que les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ sont stabilisées tout en demeurant dégénérées. On en déduit le diagramme suivant :

énergie en eV



Etude de molécule AH_3 dans la théorie du champ cristallin

- 4.2) Dans le cas d'une molécule pyramidale, l'orbitale $2p_z$ est d'autant plus stabilisée que l'angle valenciel diminue, les protons pointant alors dans la direction de l'axe z . On obtient 2 types de diagramme en fonction de l'angle valenciel.

- 4.3a) Dans le cas d'une molécule AH_3 plane, l'angle θ vaut 90° et l'angle ϕ vaut 0° , 120° et 240° .

On obtient les valeurs suivantes pour les énergies des orbitales $2p$:

$$\epsilon_{2p_x} = -\frac{3}{2} \cdot k ; \epsilon_{2p_y} = -\frac{3}{2} \cdot k ; \epsilon_{2p_z} = 0$$

Exercice

- b- La géométrie pyramidale étant considérée comme résultant d'une distorsion de la géométrie plane, les liaisons AH forment alors chacune un angle α avec le plan (x,y), soit $\theta = \frac{\pi}{2} + \alpha$.

On obtient alors les niveaux d'énergie :

$$\epsilon_{2p_x} = \epsilon_{2p_y} = -\frac{3}{2} \cdot k \cdot \cos^2 \alpha ; \epsilon_{2p_z} = -3 \cdot k \cdot \sin^2 \alpha$$

On montre alors que lorsque α tend vers $\frac{\pi}{2}$, l'orbitale $2p_z$ passe en dessous des orbitales $2p_x$ et $2p_y$.

- c- Pour une géométrie trigonale plane, l'énergie électronique du radical CH_3^\bullet est (l'ion C^- a une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^3$, soit 5 électrons dans les orbitales 2p) :

$$E_{\text{trigonale plane}}^{e^-} = 2 \times \epsilon_{2p_x} + 2 \times \epsilon_{2p_y} + 1 \times \epsilon_{2p_z} = -6 \cdot k$$

Pour une géométrie pyramidale et une configuration $(2p_x)^2 (2p_y)^2 (2p_z)^1$, l'énergie électronique du radical CH_3 est :

$$E_{\text{pyramidale}}^{e^-} = 2 \times \epsilon_{2p_x} + 2 \times \epsilon_{2p_y} + 1 \times \epsilon_{2p_z} = -6 \cdot k \cdot \cos^2 \alpha - 3 \cdot k \cdot \sin^2 \alpha$$

Cette énergie est supérieure à celle trouvée pour une géométrie trigonale plane.

Pour une géométrie pyramidale et une configuration $(2p_z)^2 (2p_x)^2 (2p_y)^1$, l'énergie électronique du radical CH_3 est :

$$E_{\text{pyramidale}}^{e^-} = 2 \times \epsilon_{2p_z} + 2 \times \epsilon_{2p_x} + 1 \times \epsilon_{2p_y} = -3 \cdot k \cdot \sin^2 \alpha - \frac{9}{2} \cdot k \cdot \cos^2 \alpha$$

Cette énergie est supérieure à celle trouvée pour une géométrie trigonale plane.

TD : Cristallographie

Enoncés et éléments de réponses

Structure du carbone solide

Le carbone solide existe dans la nature sous deux structures cristallines différentes : le graphite et le diamant.

- 1- Représenter la maille cristalline du diamant.
 - 2- Définir et calculer la coordinence et le nombre d'atomes par maille.
 - 3- Donner la relation liant le paramètre de maille noté a et le rayon r d'un atome de carbone.
 - 4- En déduire la compacité du diamant (la valeur numérique devra être calculée).
 - 5- Calculer la masse volumique du diamant.
 - 6- Le diamant contient-il des sites permettant d'accueillir des atomes supplémentaires ? Si oui, combien sont-ils et où se situent-ils ?
 - 7- Exprimer la densité du graphite en fonction de la longueur de liaison l_1 carbone-carbone dans les feuillets et de la distance l_2 entre les feuillets. Sachant que la densité du graphite est proche de 2,3 et que $l_1 = 0,142 \text{ nm}$, en déduire une valeur approximative de l_2 .
- Données : $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; Nombre d'Avogadro : $6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$; Rayon de l'atome de carbone : $r = 8.10^{-11} \text{ m}$.

SOLUTION

- 1- Les atomes de C occupent une cfc avec la moitié des sites tétraédriques occupés
- 2- La coordinence d'un atome est le nombre d'atomes les plus proches à cet atome. Chaque atome est entouré de 4 atomes proches \rightarrow coordinence égale à 4.
Nombre d'atomes par maille = $4 \times 1/4 + 6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 8$ atomes par maille.
- 3- Les atomes sont tangents selon la grande diagonale du cube (site tétraédrique) $\rightarrow 2r = a\sqrt{3}/4$.

4- La compacité est : $C = \frac{8(4\pi/3)r^3}{a^3}$ et $2r = a\sqrt{3}/4 \rightarrow C = 0,34$.

5- La masse volumique est : $\rho = \frac{8M_C}{N_A a^3} = 3,2 (\text{Kg.m}^{-3})$.

- 6- Sites tétraédriques : les centres des 4 tétraédres vides soit 4 par maille.
Sites octaédriques : un au centre du cube et 12 au milieu des arêtes soit 4 par maille.

7- $\rho_{\text{graphite}} = d_{\text{graphite}} \times \rho_{\text{eau}} = 2,3.10^6 (\text{g.m}^{-3})$ et le nombre d'atomes par maille est égale à $1 \times 1/1 + 2 \times 1/2 + 4 \times 1/4 + 8 \times 1/8 = 4$.

Sachant que $\rho = \frac{4M_C}{N_A V}$ et $V = 2l_2 \times l_1^2 \sqrt{3}/2 \rightarrow$

$$l_2 = \frac{8 \times M_C}{\sqrt{3} \times N_A \times d \times l_1^2} = 1,992 (\text{nm.})$$

