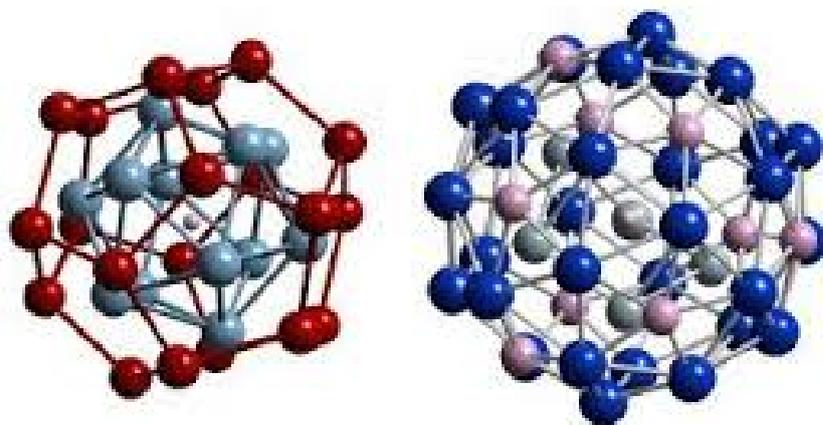

PRÉPARATION À L'AGRÉGATION INTERNE

COURS D'ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE (AM)



Damien Tocqueville - dtocquevillePC@laposte.net

Lycée Baimbridge

2024 / 2025

Structure des molécules	5
Introduction	6
I. Représentation des molécules	6
I.1 Modèle de LEWIS	6
I.2 Règle de l'octet	7
I.3 Charges formelles	9
I.4 Cas des radicaux	10
I.5 Géométrie des molécules	10
II. Polarité des liaisons et des molécules	13
II.1 Cas d'une molécule diatomique	14
II.2 Polarité d'une molécule	15
III. Effets électroniques	16
III.1 Effets mésomères	16
III.1.a Principe	16
III.1.b Conjugaison	20
III.1.c Conséquences de la mésomérie	20
III.2 Effets inductifs	21
III.2.a Principe	21
III.2.b Conséquences des effets inductifs	21
Synthèse	23
Forces intermoléculaires et solvants	24
Introduction	25
I. Interaction entre dipôles électriques	25
I.1 Différents types de dipôles	25
I.1.a Dipôle permanent	25
I.1.b Dipôle induit	26
I.2 Différentes interactions de VAN DER WAALS	26
I.2.a Interaction de KEESOM	27
I.2.b Interaction de DEBYE	28
I.2.c Interaction de LONDON	29
II. Liaison hydrogène	30
II.1 Mise en évidence expérimentale	30
II.2 Caractéristiques	30

III. Solvants	31
III.1 Caractéristiques d'un solvant	31
III.2 Mise en solution	32
III.2.a Solubilité et miscibilité	32
III.2.b Constante de partage	32
III.3 Hydrophobie et hydrophilie	33
Synthèse	35
Solides cristallins	36
Introduction	37
I. L'état cristallin	37
I.1 Propriétés	37
I.2 Différents types de cristaux	38
I.3 Modèle du cristal parfait	38
II. Description du modèle du cristal parfait	38
II.1 Paramètre de maille	38
II.2 Population de la maille	39
II.3 Coordinence au sein de la maille	40
II.4 Compacité de la maille	40
II.5 Masse volumique	41
III. Caractéristiques d'une maille : la maille cubique à faces centrées (cfc)	41
III.1 Population	42
III.2 Coordinence	42
III.3 Relation de contact	42
III.4 Masse volumique	43
III.5 Compacité	44
III.6 Sites interstitiels	44
III.6.a Sites octaédriques	45
III.6.b Sites tétraédriques	46
IV. Cristaux métalliques	47
IV.1 Propriétés des matériaux métalliques	48
IV.2 Propriétés de la liaison métallique	48
IV.3 Rayon métallique	48
IV.4 Alliages	48
IV.4.a Alliage de substitution	49
IV.4.b Alliage d'insertion	50

V. Cristaux ioniques	53
V.1 Propriétés des solides ioniques	53
V.2 Propriétés de la liaison ionique	54
V.3 Rayon ionique	54
V.4 Structures classiques	55
V.4.a Structure de type CsCl	55
V.4.b Structure de type NaCl	56
V.4.c Structure de type blende (ZnS)	57
VI. Cristaux covalents	58
VI.1 Nature de la liaison	58
VI.2 Rayon covalent	58
VII.Cristaux moléculaire	60
VII.1 Nature des liaisons	60
VII.2 Rayon de VAN DER WAALS	60
VIII Conclusion	61
Synthèse	62

STRUCTURE DES MOLÉCULES

Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Modèle de LEWIS de la liaison covalente Liaison covalente localisée ; longueur et énergie de la liaison covalente.</p> <p>Schéma de LEWIS d'une molécule ou d'un ion monoatomique ou polyatomique (étude limitée aux éléments des blocs s et p).</p>	<p>Citer l'ordre de grandeur de longueurs et d'énergies de liaison covalente.</p> <p>Déterminer, pour les éléments des blocs s et p, le nombre d'électrons de valence d'un atome à partir de la position de l'élément dans le tableau périodique.</p> <p>Citer les éléments des périodes 1 à 3 du tableau périodique (nom, symbole, numéro atomique).</p> <p>Établir un ou des schémas de LEWIS pertinent(s) pour une molécule ou un ion.</p>
<p>Liaison covalente délocalisée : mésomérie.</p>	<p>Identifier et représenter les enchaînements donnant lieu à une délocalisation électronique.</p> <p>Mettre en évidence une éventuelle délocalisation électronique à partir de données expérimentales.</p>
<p>Géométrie et polarité des entités chimiques Structure géométrique d'une molécule ou d'un ion polyatomique. Modèle VSEPR. Représentation de CRAM.</p>	<p>Associer qualitativement la géométrie d'une entité à la minimisation de son énergie.</p> <p>Prévoir et interpréter les structures de type AX_n avec $n \leq 4$ et AX_pE_q, avec $p + q = 3$ ou 4.</p>
<p>Électronégativité : liaison polarisée, moment dipolaire, molécule polaire.</p>	<p>Comparer les électronégativités de deux atomes à partir de données ou de leurs positions dans le tableau périodique.</p> <p>Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu.</p> <p>Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique d'une molécule.</p> <p>Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule.</p>

📍 Aux concours ces dernières années :

📄 À l'écrit : pas vraiment de questions sur ce sujet, ce chapitre est plutôt une « boîte à outils ».

🗨️ À l'oral : leçon n° 2 (*Liaisons et interactions*).

Introduction

Dans la nature, les atomes se trouvent peu à l'état isolé. Ils tendent à former des liaisons entre eux, afin de former des molécules. Les électrons de valence jouent alors un rôle clé dans la formation des molécules : c'est en se partageant entre atomes que ces dernières peuvent se former.

Au cours du chapitre précédent, la classification périodique des éléments a été présentée. Grâce à cette classification, il est possible de remarquer des propriétés de réactivité semblables par colonnes (familles) : ces propriétés sont liées aux électrons de valence. Ce nouveau chapitre propose d'approfondir en observant de plus près la structure des molécules.

I. Représentation des molécules

I.1 Modèle de Lewis

Un **schéma de LEWIS** représente une **entité chimique dans un plan**. Cette modélisation ne tient compte que des électrons de valence des atomes assemblés.

La **liaison covalente** entre deux atomes au sein d'une entité chimique résulte de la **mise en commun de deux électrons de valence**. Il y a formation d'un **doublet liant**.

Deux électrons de valence qui ne participent pas aux liaisons forment un **doublet non liant**.

Exemples :

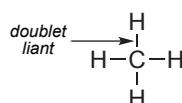


Schéma de LEWIS du méthane

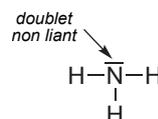


Schéma de LEWIS de l'ammoniac

La liaison entre deux atomes peut être **multiple**. L'**indice de liaison** i_ℓ est le nombre de liaisons covalentes qui existent entre deux atomes : $i_\ell = 1$ pour une **liaison simple**, $i_\ell = 2$ pour une **liaison double** et $i_\ell = 3$ pour une **liaison triple**.

Exemples :

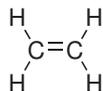


Schéma de LEWIS de l'éthène

$i_\ell = 2$, liaison double



Schéma de LEWIS du diazote

$i_\ell = 3$, liaison triple

La longueur de la liaison diminue avec l'indice de liaison : une liaison simple est plus longue qu'une liaison double, elle même plus longue qu'une liaison triple. Plus l'indice de liaison est grand et plus la liaison est forte.

Exemples :

liaison CC	simple ($i_\ell = 1$)	double ($i_\ell = 2$)	triple ($i_\ell = 3$)
longueur / pm	154	134	120
énergie / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	347	602	836

1.2 Règle de l'octet

Les **gaz nobles** (XVIII^e colonne), sont des entités peu réactives qui existent quasi exclusivement à l'état monoatomique. Ces entités sont stables car **leurs sous-couches de valence sont toutes entièrement remplies**.

Exemple : Ne : $1s^2 2s^2 2p^6$

Un édifice polyatomique se forme pour **minimiser l'énergie** du système d'atomes isolés. Les atomes partagent un ou plusieurs électrons de valence pour tenter d'atteindre la configuration électronique du gaz noble qui les suit dans le tableau périodique.

L'hydrogène H ($1s^1$) cherche ainsi à s'entourer de deux électrons de valence pour atteindre la configuration électronique de l'hélium ($1s^2$) : il suit la **règle du duet**.

Exemple :

Dans le cas du dihydrogène, chaque hydrogène est entouré de 2 électrons.



L'hydrogène ne peut pas être entouré de plus de deux électrons de valence

Propriété : règle de l'octet

Un atome suit la **règle de l'octet** s'il cherche à s'entourer de huit électrons de valence pour atteindre la configuration électronique du gaz noble qui le suit dans le tableau périodique.

Le bore B, le carbone C, l'azote N, l'oxygène O et le fluor F suivent la règle de l'octet : ils cherchent à s'entourer de **huit électrons de valence** pour atteindre la configuration électronique du néon.

Exemple : dans la molécule d'eau H_2O , chaque hydrogène est entouré de 2 électrons. Chaque oxygène est entouré de 8 électrons (configuration électronique de valence du néon).

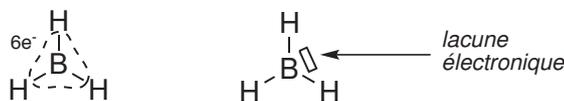


Important

Les **éléments de la deuxième période** ne peuvent pas être entourés de **plus de huit** électrons de valence : ils doivent **respecter la règle de l'octet**.

Il est parfois impossible d'entourer les atomes d'un octet d'électrons. Pour montrer un déficit de deux électrons **par rapport à l'octet**, une **lacune électronique** est ajoutée.

Exemple : le bore n'est entouré que de 6 électrons de valence dans le borane BH_3 . On indique que le bore ne vérifie pas l'octet en ajoutant une lacune électronique.



Définition : valence d'un atome

La **valence d'un atome**, notée ν , au sein d'une entité chimique est le **nombre de liaisons covalentes** qu'il doit engager de sorte à **respecter la règle de l'octet**.

$$\nu = 8 - n_{ev}$$

où n_{ev} est le nombre d'électrons de valence de l'atome.

atome	H	C	N	O	F
n_{ev}	1	4	5	6	7
valence ν	1	4	3	2	1

Lors de la détermination de la valence d'un atome au sein d'une entité, une liaison double compte pour deux et une liaison triple pour trois.

Application 1 : valence

➤ Dans chaque cas, proposer un schéma de LEWIS et indiquer la valence de chaque atome dans l'entité.

1. CO_2

2. H_2O

3. NH_3

4. F_2

Réponse :

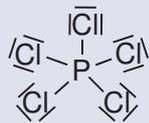
molécule	schéma de Lewis	valence
CO_2	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	4
H_2O	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	2
NH_3	$\text{H}-\text{N}-\text{H}$ H	3
F_2	$\text{F}-\text{F}$	1

À partir de la troisième période de la classification périodique, les atomes peuvent dépasser la règle de l'octet et s'entourer alors de plus de huit électrons. Ce sont des **atomes hypervalents**.

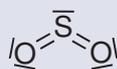
✍ Application 2 : atomes hypervalents

🚩 Proposer un schéma de LEWIS pour le pentachlorure de phosphore PCl_5 et le dioxyde de soufre SO_2 .

Réponse :



pentachlorure de phosphore



dioxyde de soufre

I.3 Charges formelles

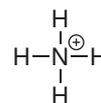
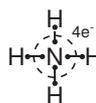
Un atome peut possiblement porter un excès ou un défaut de charge d'électrons par rapport à son nombre d'électrons de valence. Si c'est le cas, une **charge formelle** négative ou positive lui est attribuée.

Exemple :



ion hydroxyde

O : 6 électrons de valence



ion ammonium

N : 5 électrons de valence

Méthode 1 : établir le schéma de Lewis d'une molécule chargée

1. **Répartir** les électrons de la structure entre tous les atomes :

- un **doublet non-liant** compte pour **2 électrons** pour l'atome qui le porte ;
- un **doublet liant** compte pour **1 électron** pour chacun des deux atomes impliqués dans la liaison.

2. **Comparer** le nombre d'électron n_e porté par chaque atome à son nombre d'électrons de valence n_{ev} :

- si $n_e = n_{ev}$: l'atome ne porte **pas de charge** ;
- si $n_e < n_{ev}$: l'atome porte une **charge positive** ;
- si $n_e > n_{ev}$: l'atome porte une **charge négative**.

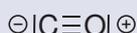
3. **Vérifier** que la somme des charges formelles est bien égale à la charge totale de l'édifice.

Dans certains cas, sur une même entité chimique on trouve **plusieurs charges formelles**.

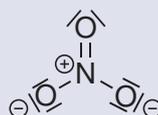
✍ Application 3 : charges formelles

🚩 Proposer un schéma de LEWIS pour le monoxyde de carbone (CO) et l'ion nitrate (NO_3^-).

Réponse :



monoxyde de carbone



ion nitrate

Si la molécule est **neutre** mais que le schéma de LEWIS met en évidence des charges formelles positives et négatives qui **se compensent**, on parle de **zwitterion** ou de **molécule zwitterionique**.

▮ **Exemple** : c'est le cas du monoxyde de carbone CO juste au dessus.

1.4 Cas des radicaux

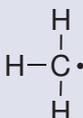
Si le nombre total des électrons de valence d'un édifice polyatomique est impair alors il sera impossible de trouver un schéma de LEWIS qui ne contienne que des doublets liants ou non liants. Un électron célibataire est symbolisé par un point dans le schéma de LEWIS. Une entité chimique qui possède au moins un électron célibataire est appelée **radical**.

✍ Application 4 : radicaux

🚩 Proposer un schéma de LEWIS pour le radical méthyle CH_3 et le monoxyde d'azote NO.

Réponse :

radical méthyle
7 électrons de valence



monoxyde d'azote
11 électrons de valence



1.5 Géométrie des molécules

La méthode VSEPR (*valence shell electron pair repulsion*, théorie de GILLESPIE en 1957) permet de **déterminer la géométrie** autour d'un atome dans une entité chimique.

Définition : principe de la méthode VSEPR

Dans l'entité étudiée, les **doublets d'électrons** (liants et non liants) se positionnent dans l'espace de sorte à **minimiser les interactions électrostatiques répulsives** entre eux.

La méthode VSEPR associe la notation AX_pE_q à l'atome étudié A.

- p est le **nombre d'atomes** ou groupes d'atomes **liés à A**.
- q est le **nombre de doublets non liants** ou d'**électrons célibataires** portés par A.

La somme $p + q$ permet de déterminer la **figure de répulsion** et les angles de référence.

$p + q$	figure de répulsion	angle de référence
2		180°
3		120°
4		$109,5^\circ$
5		120° et 90°
6		90°

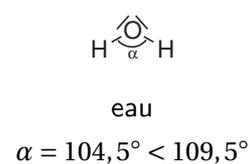
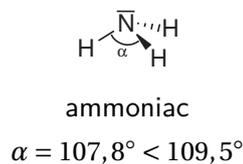
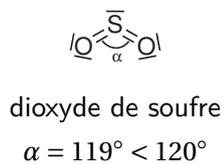
La **géométrie** de l'entité chimique étudiée est obtenue en positionnant les atomes et les doublets non liants (notés « dnl » ci-dessous) autour de A.

AX_pE_q	géométrie	schéma	exemple
AX_2	linéaire	X-A-X	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ dioxyde de carbone
AX_3	trigonale plane		
AX_2E_1	coudée (120°)		
AX_4	tétraédrique		
AX_3E_1	pyramidale à base triangulaire		
AX_2E_2	coudée ($109,5^\circ$)		
AX_6	octaédrique		

Les doublets non liants prennent plus de place que les doublets liants. La répulsion entre deux doublets non liants est donc plus importante que celle entre un doublet liant et un doublet non liant, elle-même plus importante que celle entre deux doublets liants.

À cause des différences de répulsion entre doublets non liants et doublets liants, les angles entre liaisons s'écartent de leur valeur de référence.

Exemple :

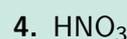


Méthode 2 : déterminer la géométrie autour d'un atome

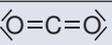
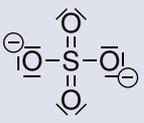
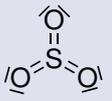
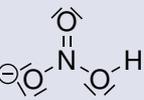
1. **Établir** le schéma de LEWIS de l'entité chimique.
2. **Établir** la notation AX_pE_q pour l'atome étudié A (souvent l'atome central) selon la **méthode VSEPR**.
3. **Déterminer** la **figure de répulsion** à partir de la valeur de $p + q$.
4. **Déterminer** la valeur des **angles de référence** entre liaisons grâce à la figure de répulsion.
5. **Déterminer** la **géométrie** autour de l'atome étudié. Lorsque la question se pose, les doublet non liants doivent être placés le plus loin possible les uns des autres.
6. **Discuter** des **angles** entre les liaisons. Selon la répulsion électroniques, ces angles peuvent être réduits par rapport à la valeur de référence de la figure de répulsion.

✍ Application 5 : géométrie des molécules

➤ Proposer une géométrie pour les molécules suivantes :



Réponse :

entité	schéma de Lewis	modèle VSEPR	géométrie autour de l'atome central
CO_2		AX_2E_0	linéaire
SO_4^{2-}		AX_4E_0	tétraédrique
SO_3		AX_3E_0	trigonal plan
HNO_3		AX_3E_0	trigonal plan

II. Polarité des liaisons et des molécules

Dans un certain nombre de molécules, la répartition des électrons au sein de l'édifice conduit à l'apparition de différences de densités électroniques induisant un **moment dipolaire** responsable de propriétés de ces molécules à l'état liquide ou solide.

II.1 Cas d'une molécule diatomique

Considérons une liaison entre deux atomes A et B, d'électronégativité χ_A et χ_B .

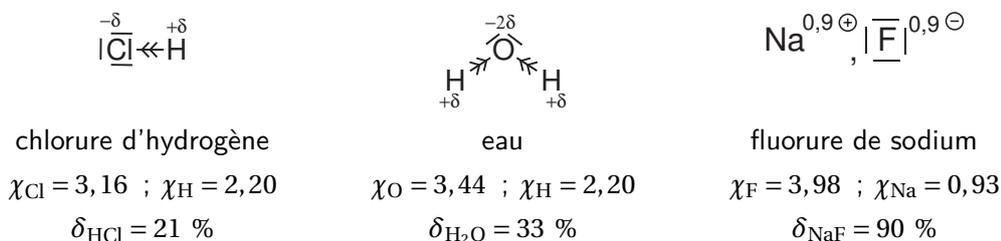
- Si $\chi_A = \chi_B$ alors la liaison est parfaitement **covalente**. La densité électronique est répartie équitablement entre les deux noyaux.

Exemple :



- Si $\chi_A > \chi_B$ alors la liaison est **polarisée**. La liaison n'est plus covalente à 100 %, elle est partiellement ionique. Les atomes de la liaison ont une **charge partielle** $\pm\delta e$. δ est le **pourcentage d'ionicté** et e est la charge élémentaire ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C).

Exemples :



C'est lorsque ces charges apparaissent que le **moment dipolaire** apparaît.

Définition : moment dipolaire

Le **moment dipolaire** $\vec{\mu}$ d'une molécule diatomique ou d'une liaison A–B est défini par :

$$\vec{\mu} = \delta e \overrightarrow{AB}$$

avec :

- $\delta = \frac{q}{e}$ le **pourcentage d'ionicté** de la liaison, exprimé en % ;
- $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C la **charge élémentaire**.

Unité : le norme $\|\vec{\mu}\|$ s'exprime en C·m ou en debye ($1\text{D} = 3,34 \cdot 10^{-30}$ C·m).

Application 6 : pourcentage d'ionicté

🔗 Calculer le pourcentage d'ionicté de la liaison H–F du fluorure d'hydrogène dont le moment dipolaire vaut $\|\vec{\mu}\| = 1,98$ D et de longueur $d = 91,8$ pm.

Réponse :

Par définition du moment dipolaire :

$$\delta = \frac{\|\vec{\mu}\|}{ed}$$

Application numérique : $\delta = \frac{1,98 \times 3,34 \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \times 91,8 \cdot 10^{-12}} = 45 \%$

II.2 Polarité d'une molécule

Propriété : polarité d'une molécule

Pour une molécule possédant plusieurs liaisons, le **moment dipolaire total** est la **somme** des moments dipolaires associés à chaque liaison.

$$\vec{\mu}_{\text{tot}} = \sum_{i \text{ liaisons}} \vec{\mu}_i$$

Deux cas se présentent alors :

- $\mu_{\text{tot}} \neq \vec{0}$: la molécule est dite **polaire** ;
- $\mu_{\text{tot}} = \vec{0}$: la molécule est dite **apolaire**.

Il s'agit donc d'effectuer une **somme vectorielle** des moments dipolaires de chaque liaison. Attention à bien préciser la géométrie, sinon, le résultat ne peut être correct...

Méthode 3 : déterminer si une molécule est polaire ou non

1. **Établir le schéma de Lewis** de la molécule. Déterminer sa **géométrie**.
2. **Identifier les liaisons polarisées** et placer les **moments dipolaires de liaison**. *On considère en général que les liaisons C-H ne sont pas polarisées.*
3. Le **moment dipolaire** de la molécule est égal à la **somme vectorielle** des moments dipolaires de liaison.
4. Si le moment dipolaire de la molécule est non nul, alors la molécule est **polaire**. S'il est nul, alors la molécule est **apolaire**.

Application 7 : polarité

Parmi les molécules suivantes :

▣ indiquer lesquelles sont polaires ,

▣ le cas échéant, représenter la direction et le sens du moment dipolaire total.

1. MgI_2

3. NH_3

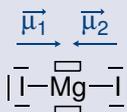
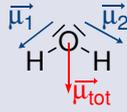
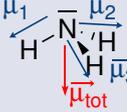
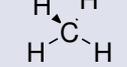
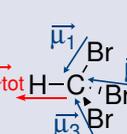
5. BF_3

2. H_2O

4. CH_4

6. $CHBr_3$

Réponse :

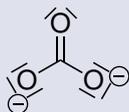
molécule	schéma de Lewis et moment	conclusion
MgI_2		apolaire ($\vec{\mu}_{tot} = \vec{0}$)
H_2O		polaire ($\vec{\mu}_{tot} \neq \vec{0}$)
NH_3		polaire ($\vec{\mu}_{tot} \neq \vec{0}$)
CH_4		apolaire ($\vec{\mu}_{tot} = \vec{0}$)
BF_3		apolaire ($\vec{\mu}_{tot} = \vec{0}$)
$CHBr_3$		polaire ($\vec{\mu}_{tot} \neq \vec{0}$)

III. Effets électroniques

III.1 Effets mésomères

III.1.a Principe

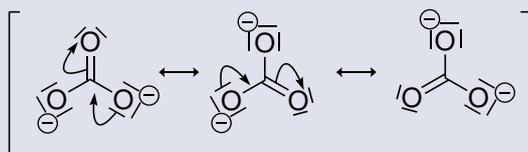
En prenant l'exemple du schéma de LEWIS de l'ion carbonate CO_3^{2-} suivant :



il apparait que les liaisons n'ont pas toutes la même distance.

En revanche, l'expérience montre que les trois liaisons sont de même longueur (129 pm). Cette valeur est intermédiaire entre la longueur C-O (simple) et celle de C=O (double).

Cette observation peut être interprétée par l'existence du déplacement de doublets d'électrons au sein de la molécule :



Définition : formes mésomères

Par un déplacement de doublets d'électrons, l'un « chassant » l'autre, des **formes mésomères** sont obtenues.

Le mouvement d'un doublet d'électron est symbolisé par une **flèche courbe partant du doublet**.

Les formes mésomères sont des formes limites. La structure réelle est intermédiaire entre les différentes formes mésomères. Seuls les électrons des liaisons multiples ou les doublets non-liant) participent à la mésomérie. Les électrons d'une liaison simple ne sont pas impliqués : cela reviendrait à rompre la liaison...

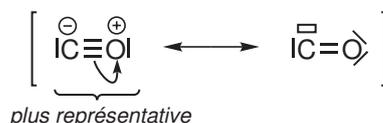
Important

Le squelette de la molécule reste inchangé lors de l'écriture de formes mésomères.

La **molécule est donc la même**, quelques soient les formes mésomères écrites. Cependant, certaines formes mésomères sont **plus représentatives** que d'autres :

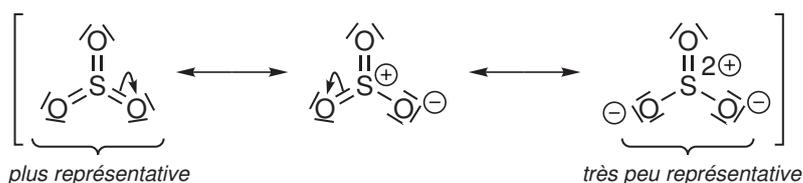
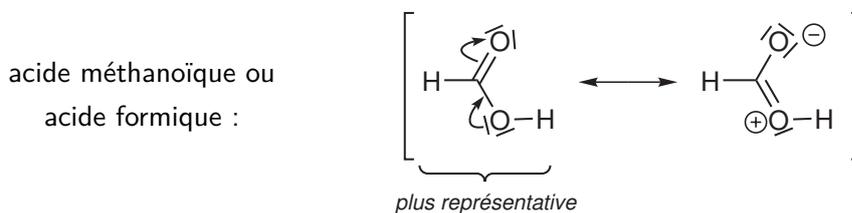
- Une forme mésomère sera plus représentative si elle présente un maximum d'atomes qui respectent la **règle de l'octet**.

Exemple : le monoxyde de carbone.



- Une forme mésomère sera plus représentative si le **nombre de charges formelles est minimisé**.

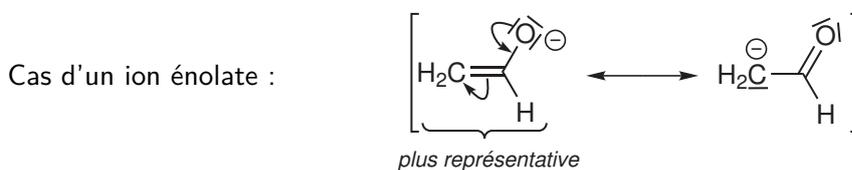
Exemple :



trioxyde de soufre (le soufre peut être hypervalent)

- Une forme mésomère sera plus représentative si les charges formelles sont **en accord avec l'électronégativité** des atomes qui les portent.

Exemple :



- Une forme mésomère sera plus représentative si les charges formelles sont **éloignées**.

Exemple :



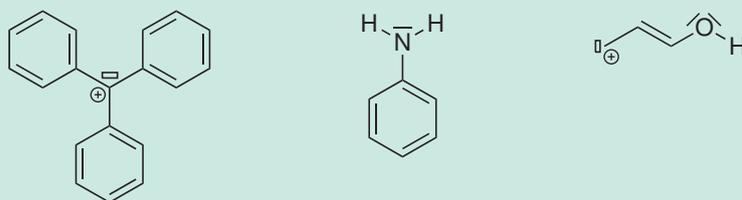
buta-1,3-diène ; la forme mésomère de droite est plus représentative que celle du milieu

Méthode 4 : écrire des formes mésomères d'une entité

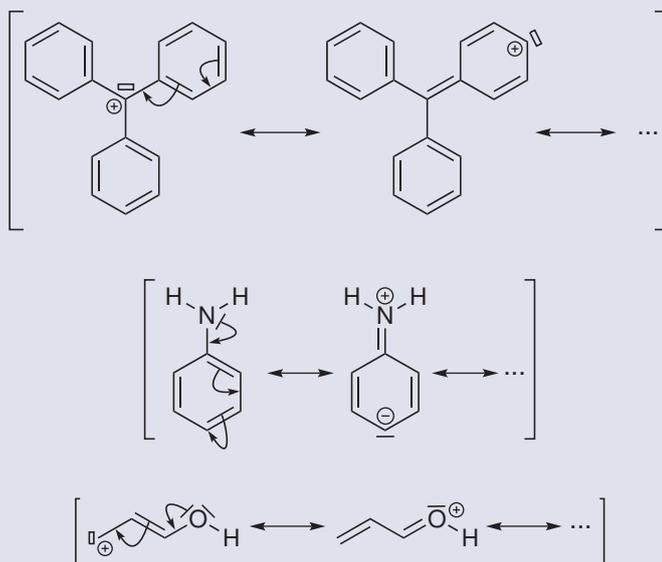
1. Établir le schéma de LEWIS de l'entité.
2. Identifier les doublets d'électrons délocalisables (doublets non liants ou bien doublets d'une liaison multiple).
3. Écrire le déplacement de ces doublets en représentant une **flèche courbe** partant du doublet vers le site hôte.
4. Utiliser des **crochets** [- -] (et non des accolades { - - }!) pour entourer les formes mésomères, alors séparées de la flèche de mésomérie « \longleftrightarrow ».

✍ Application 8 : écriture de formes mésomères

➤ Identifier les enchaînements donnant lieu à une délocalisation électronique dans les entités chimiques suivantes puis écrire une forme mésomère de chacune.



Réponse :

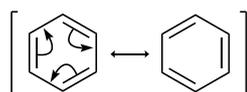


III.1.b Conjugaison

Définition : conjugaison

Une entité chimique est dite **conjuguée** si la délocalisation implique plus de deux atomes. Les électrons sont alors dits **délocalisés**.

Exemple : le benzène.

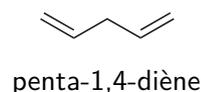
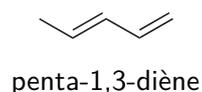


III.1.c Conséquences de la mésomérie

Propriété : stabilité

Plus une entité chimique est **conjuguée**, plus elle est **stable**.

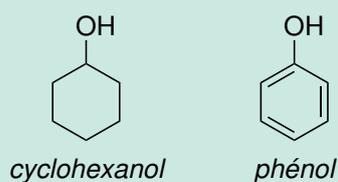
Exemples :



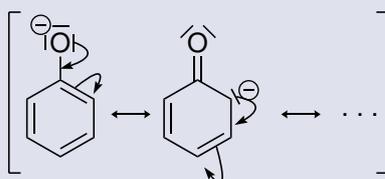
Le penta-1,3-diène est plus stable que le penta-1,4-diène.

Application 9 : acidité relative

Montrer que le phénol est plus acide que le cyclohexanol.



Réponse : Un acide est d'autant plus acide que sa base conjuguée est stable. Ici, la base conjuguée du cyclohexanol n'est pas stabilisée par mésomérie, tandis que la base conjuguée du phénol l'est fortement.



Un substituant a un effet mésomère si sa présence permet d'écrire...des formes mésomères.

effet	mésomère attracteur (-M)	mésomère donneur (+M)
	substituant $-\text{NO}_2$	substituant $-\text{NH}_2$
exemple		
conséquence	diminution de la densité électronique sur le radical éthényle $\text{CH}_2=\text{CH}-$	augmentation de la densité électronique sur le radical éthényle $\text{CH}_2=\text{CH}-$
autres cas	$-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$, $-\text{Ph}, \dots$	$-\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{Ph}, \dots$

III.2 Effets inductifs

III.2.a Principe

Définition : effet inductif

L'**effet inductif** est un effet de **polarisation** de liaisons chimiques due à la **différence d'électronégativité** entre les atomes liés.

effet	inductif attracteur (-I)	inductif donneur (+I)
	substituant $-\text{Cl}$	substituant $-\text{MgBr}$
exemple	$\text{H}_3\text{C}-\overset{+\delta}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{-\delta}{\text{C}}\text{H}-\text{Cl}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{-\delta}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{+\delta}{\text{Mg}}-\text{Br}$
	$\chi_{\text{C}} < \chi_{\text{Cl}}$	$\chi_{\text{C}} > \chi_{\text{Mg}}$
conséquence	diminution de la densité électronique sur le radical éthyle CH_3-CH_2-	augmentation de la densité électronique sur le radical éthyle CH_3-CH_2-
autres exemples	$-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CF}_3$, ...	$-\text{MgCl}$, $-\text{Li}$, ...

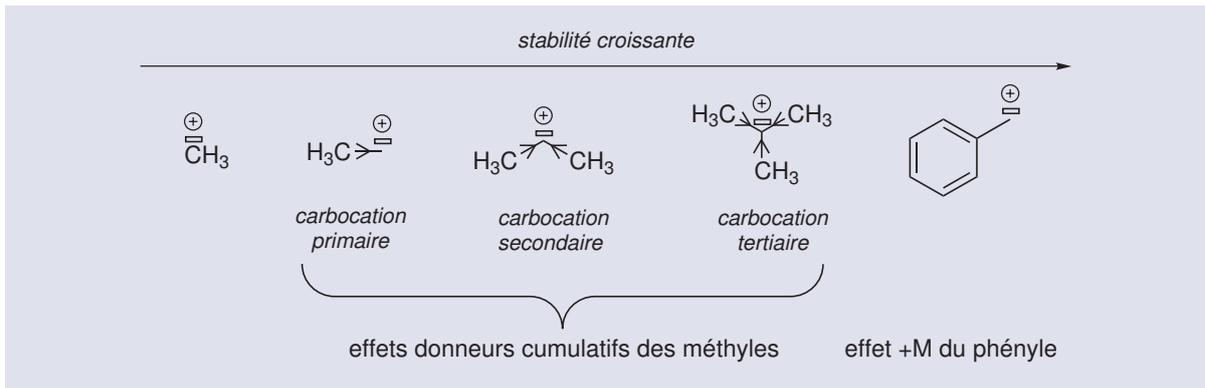
Il existe une exception : les **groupements alkyles** (chaines carbonées). Ce sont des substituants qui exercent un effet inductif donneurs alors qu'il n'y a pas de réelle différence d'électronégativité...

Propriété : effets des groupements alkyles

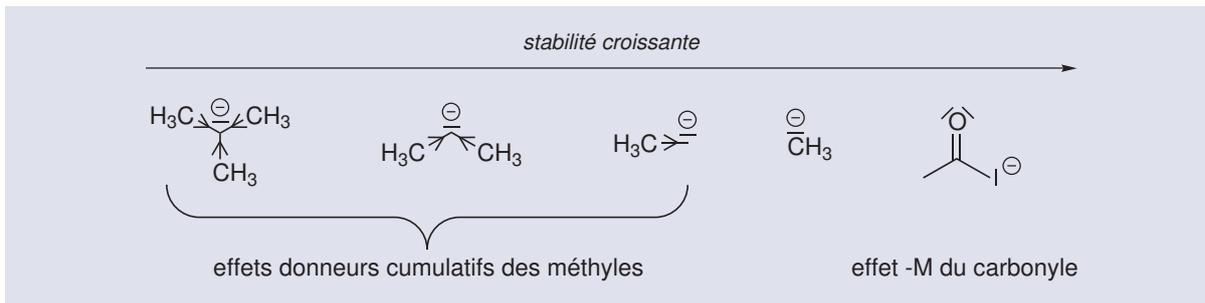
Les **substituants alkyles** ont un **effet donneur** analogue à un **effet inductif donneur +I** mais d'intensité inférieure.

III.2.b Conséquences des effets inductifs

Stabilité comparée des carbocations :



Stabilité comparée des alcènes :



SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- ☞ Énoncer la règle de l'octet.
- ☞ Préciser les éléments qui ne doivent pas dépasser la règle de l'octet et ceux qui le peuvent.
- ☞ Définir la valence d'un atome.
- ☞ Décrire le principe de la méthode VSEPR.
- ☞ Définir le moment dipolaire.
- ☞ Relier le moment dipolaire d'une entité chimique à ceux de ses liaisons.
- ☞ Définir des formes mésomères d'une entité chimique.
- ☞ Définir le phénomène de conjugaison.
- ☞ Relier la conjugaison et la stabilité.
- ☞ Définir l'effet inductif.
- ☞ Décrire l'effet électronique exercé par des groupements alkyles.

Les « savoir-faire »

- Établir le schéma de LEWIS d'une entité chimique (ion polyatomique ou molécule).
- Déterminer la géométrie d'une entité chimique autour d'un atome central.
- Écrire des formes mésomères d'une entité chimiques.
- Discuter de la stabilité d'une molécule (comparée à une autre, par exemple) en utilisant les effets électroniques mésomères et inductifs.

Chapitre AM1

FORCES INTERMOLÉCULAIRES ET SOLVANTS

Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
Interactions entre entités Interactions de VAN DER WAALS, polarisabilité. Liaison hydrogène (interaction par pont hydrogène). Ordres de grandeur énergétiques des interactions entre entités.	Lier la polarisabilité d'un atome à sa position dans le tableau périodique. Lier qualitativement la valeur des énergies d'interactions intermoléculaires à la polarité et la polarisabilité des molécules.
Changements d'état Température de changement d'état de corps purs moléculaires.	Prévoir ou interpréter les températures de changement d'état de corps purs moléculaires par l'existence d'interactions de van der Waals ou de liaisons hydrogène.
Solubilité, miscibilité Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative, caractère protogène. Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique. Séparation d'espèces d'un mélange : extraction par solvant, dissolution, précipitation, lavage. Constante de partage, log P.	Associer une propriété d'un solvant moléculaire à une ou des grandeurs caractéristiques. Interpréter la miscibilité totale, partielle ou nulle de deux solvants. Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique. Déterminer une constante de partage. Réaliser une extraction, un lavage et les interpréter en termes de solubilité, miscibilité, constante de partage, ou log P.
Amphiphilie Espèces chimiques amphiphiles, micelles, structure schématique des membranes cellulaires. Émulsions.	Prévoir le caractère amphiphile d'une entité à partir de sa structure. Interpréter la structure d'une association d'entités amphiphiles (micelle, bicouche, membrane cellulaire). Comparer et interpréter, en lien avec la structure des entités, les propriétés physiques d'espèces chimiques amphiphiles (concentration micellaire critique, solubilité). Décrire la structure d'une émulsion en distinguant phase dispersée et phase continue. Interpréter les propriétés détergentes ou émulsifiantes des espèces chimiques amphiphiles.

📍 Aux concours ces dernières années :

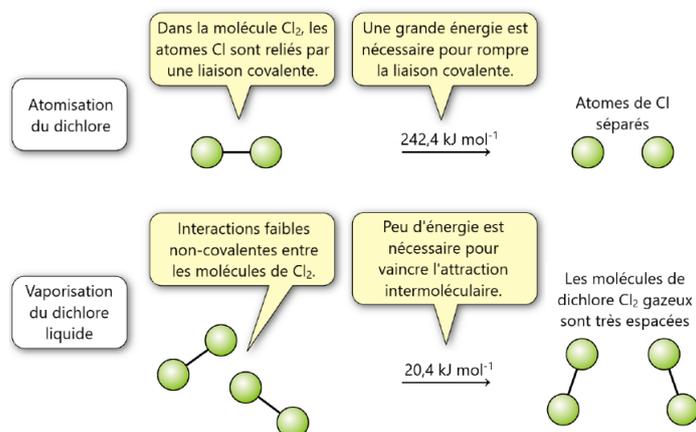
▣ À l'écrit : souvent.

▣ À l'oral : leçon n° 2 (*Liaisons et interactions*) et leçon n° 5 (*Solvants*).

Introduction

Les liaisons covalentes ont été abordées dans le chapitre précédent. Ce sont des liaisons dont l'énergie est de l'ordre de la centaine de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dans ce chapitre, on aborde les liaisons **non-covalentes**. Ces liaisons sont responsables de la cohésion de la matière au sein d'une phase condensée (solide ou liquide). L'énergie nécessaire pour briser ces liaisons est beaucoup plus faible : de l'ordre de la dizaine de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



I. Interaction entre dipôles électriques

I.1 Différents types de dipôles

Les interactions de VAN DER WAALS sont des **interactions faibles** dues à l'interaction entre des dipôles électriques à l'échelle moléculaire.

I.1.a Dipôle permanent

Pour rappel, le dipôle p créé par deux atomes A et B d'électronégativités différentes est modélisé par un moment dipolaire :

$$\vec{\mu} = \delta e \vec{AB}$$

Définition : dipôle permanent

Une molécule possède un **dipôle permanent** si la somme vectorielle des moments dipolaires de ses liaisons ne s'annule pas.

Exemple :

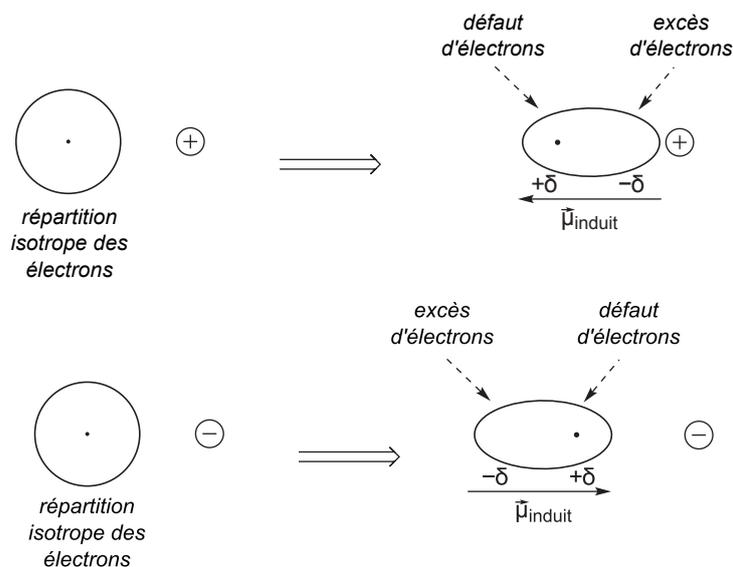
Les molécules d'eau H_2O et d'ammoniac NH_3 possèdent des dipôles permanents (*ie.* elles sont polaires).

La molécule de tétrachlorure de méthane CCl_4 et de dioxyde de carbone CO_2 ne possèdent pas de dipôle permanent (*ie.* elles sont apolaires).

I.1.b Dipôle induit

Propriété : dipôle induit

En présence d'un champ électrique extérieur \vec{E}_{ext} , dû à la présence d'une charge ou d'un **dipôle** électrique), une entité chimique voit son nuage électronique se déformer. Il se crée ainsi un **dipôle induit** (appelé également **dipôle instantané**).



Définition : polarisabilité

La **polarisabilité**, notée α , est la **capacité** d'une entité chimique à **déformer son nuage électronique** sous l'effet d'un **champs électrique** extérieur.

Autrement dit, il s'agit du **coefficient de proportionnalité** entre le champ électrique extérieur \vec{E}_{ext} et le moment dipolaire induit $\vec{\mu}_{\text{induit}}$.

$$\vec{\mu}_{\text{induit}} = \alpha \vec{E}_{\text{ext}}$$

Exemples : polarisabilités relatives (normalisées par rapport à l'hélium).

élément	He	Ne	Ar	Kr	F	Cl	Br	I
polarisabilité relative	1	2	9	14	3	12	17	28

I.2 Différentes interactions de van der Waals

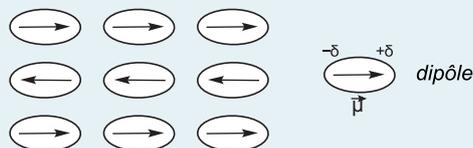
Les **interactions** (ou forces) de VAN DER WAALS sont des **interactions attractives**, résultat de l'interaction des moments dipolaires de deux entités. Il en existe **trois types** :

- Interaction de **KEESOM** : dipôle permanent/dipôle permanent.
- Interaction de **DEBYE** : dipôle permanent/dipôle induit.
- Interaction de **LONDON** : dipôle induit/dipôle induit.

I.2.a Interaction de Keesom

Définition : interaction de Keesom

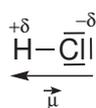
Deux molécules polaires sont en interaction de Keesom. Les deux molécules s'orientent pour que les charges partielles de signes opposés soient à proximité.



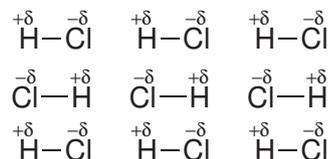
Ordre de grandeur de l'énergie d'interaction : 1 à 2 kJ·mol⁻¹.

Exemple :

Le chlorure d'hydrogène HCl est une molécule polaire ($\chi_{\text{H}} < \chi_{\text{Cl}}$, $\mu = 1,11$ D). Deux molécules de HCl sont en interaction de Keesom.



chlorure d'hydrogène



Exemple :

Deux molécules de propanone ($\chi_{\text{C}} < \chi_{\text{O}}$, $\mu = 2,9$ D) sont en interaction de Keesom.



L'expression mathématique de l'énergie d'interaction $\mathcal{E}_{\text{KEESOM}}$ entre deux molécules A et B distantes de d est :

$$\mathcal{E}_{\text{KEESOM}} = -K_{\text{KEESOM}} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{RT d^6}$$

Application 10 : lien avec le moment dipolaire

Expliquer les résultats suivants.

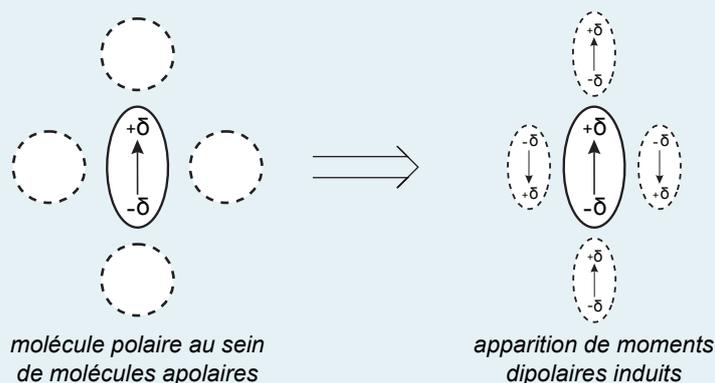
molécule			
μ / D	0	1,7	2,9
$T_{\text{éb}}$ / °C	170	173	181

Réponse :

La position relative des atomes de chlore modifie la valeur du moment dipolaire des isomères du dichlorobenzène. Plus il est important et plus les interactions de Keesom sont fortes ce qui donne plus de cohésion à la matière et élève ainsi la température d'ébullition.

I.2.b Interaction de Debye**Définition : interaction de Debye**

Une molécule polaire et une molécule apolaire polarisable sont en interaction de DEBYE. La molécule polaire induit le moment dipolaire des molécules apolaires.



L'interaction de DEBYE est d'autant plus forte que le moment dipolaire de la molécule polaire est grand et que la polarisabilité de la molécule apolaire est élevée.
Ordre de grandeur de l'énergie d'interaction : 1 à 2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exemples : L'eau est une molécule polaire ($\chi_{\text{H}} < \chi_{\text{O}}$, $\mu = 1,85 \text{ D}$). Le benzène est une molécule apolaire polarisable. Une molécule d'eau et une molécule de benzène sont en interaction de Debye.



L'acétone, molécule polaire ($\chi_{\text{C}} < \chi_{\text{O}}$, $\mu = 2,9 \text{ D}$), et le diiode, molécule apolaire, sont en interaction de Debye.



L'expression mathématique de l'énergie d'interaction $\mathcal{E}_{\text{DEBYE}}$ entre les molécules A et B, distantes

de d , est :

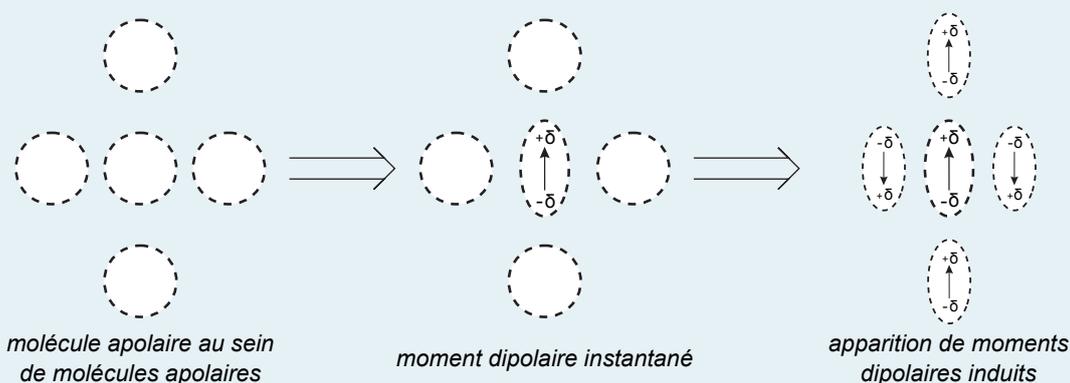
$$\mathcal{E}_{\text{DEBYE}} = -K_{\text{DEBYE}} \frac{\mu_A^2 \alpha_B}{d^6}$$

I.2.c Interaction de London

Définition : interaction de London

Deux molécules apolaires polarisables sont en interaction de London. L'interaction de LONDON est en général la plus forte des interactions de VAN DER WAALS.

Le moment dipolaire instantané d'une molécule apolaire induit un moment dipolaire au sein d'une molécule apolaire voisine. Celle-ci va, à son tour, induire un moment dipolaire au niveau d'une molécule voisine, et ainsi de suite...



Ordre de grandeur de l'interaction : environ $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exemple : Le diiode I_2 et le cyclohexane sont deux molécules apolaires (ces molécules sont symétriques). Il existe des interactions de London entre molécules de diiode, entre molécules de cyclohexane et – si elles sont en mélange – entre molécules de diiode et de cyclohexane.



diiode



cyclohexane

L'expression mathématique de l'énergie d'interaction $\mathcal{E}_{\text{LONDON}}$ entre deux molécules A et B distantes de d est :

$$\mathcal{E}_{\text{LONDON}} = -K_{\text{LONDON}} \frac{\alpha_A \alpha_B}{d^6}$$

Application 11 : lien avec la polarisabilité

Expliquer les résultats suivants.

	dichlore Cl_2	dibrome Br_2	diiode I_2
rayon de van der Waals / pm	180	190	195
état physique à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 1 bar	gaz	liquide	solide

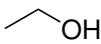
Réponse :

La taille des halogènes augmente du chlore Cl à l'iode I. La polarisabilité des dihalogènes augmente donc dans le même sens. Ainsi, les interactions de London entre deux molécules du même dihalogène sont de plus en plus fortes, ce qui justifie la cohésion de plus en plus grande des états physiques de Cl₂ à I₂.

II. Liaison hydrogène

II.1 Mise en évidence expérimentale

Comparons les propriétés physiques de deux **isomères**¹ : l'éthanol et le diméthyléther.

isomère	μ / D	$T_{\text{éb}} / ^\circ\text{C}$		
éthanol	1,66	78	éthanol	diméthyléther
diméthyléther	1,30	-25		

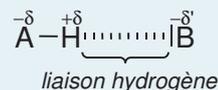
Ces deux molécules ont des moments dipolaires relativement proches. En revanche, les températures d'ébullition sont très, très différentes!

L'éthanol doit donc présenter à l'état liquide des interactions intermoléculaires supplémentaires que les seules interactions de VAN DER WAALS : on parle alors de **liaisons hydrogène**.

II.2 Caractéristiques

Définition : liaison H

Une **liaison hydrogène** (ou liaison H) résulte de l'interaction attractive entre un hydrogène relié à un atome A très électronégatif (F, O, N) et un atome B électronégatif porteur d'un doublet non-liant.

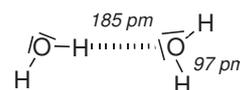


L'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de 10 à 40 kJ·mol⁻¹. L'interaction est optimale si les trois atomes A, H et B sont alignés.

La liaison hydrogène est plus faible et donc plus longue qu'une liaison covalente.

Exemple :

Dans l'eau liquide, à 25 °C :



1. Deux isomères sont deux molécules possédant la même formule moléculaire mais des formules semi-développées différentes.

Définition : molécule protique (ou protogène)

Une molécule possédant un atome d'hydrogène capable d'engager des liaisons hydrogène est **protique** (ou **protogène**). Dans le cas contraire, elle est **aprotique**.

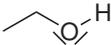
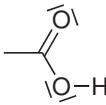
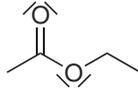
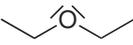
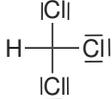
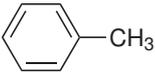
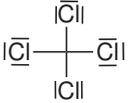
III. Solvants

Une **solution** est constituée d'un **solvant** (espèce très majoritaire) et de **solutés** (espèces minoritaires). Le choix du solvant est fondamental pour :

- **dissoudre** une espèce chimique;
- mettre en œuvre une **réaction**;
- réaliser une **extraction**, etc...

III.1 Caractéristiques d'un solvant

Il y a trois types de solvant : les solvants polaires protiques, les solvants polaires aprotiques et les solvants apolaires aprotiques.

Les solvants polaires protiques			
 eau 1,85 D	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ méthanol 1,70 D	 éthanol 1,69 D	 acide éthanoïque 1,68 D
Les solvants polaires aprotiques			
 diméthylsulfoxyde 3,90 D	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ acétonitrile 3,45 D	 acétone 2,85 D	 éthanoate d'éthyle 1,88 D
 tétrahydrofurane 1,75 D	 dichlorométhane 1,55 D	 diéthyléther 1,30 D	 chloroforme 1,15 D
Les solvants apolaires aprotiques			
 toluène 0,43 D	 pentane 0,00 D	 cyclohexane 0,00 D	 tétrachlorométhane 0,00 D

III.2 Mise en solution

III.2.a Solubilité et miscibilité

Définition : miscibilité

Deux solvants sont **miscibles** s'ils peuvent se mélanger en ne formant qu'une **seule phase**.

L'analyse des interactions non-covalentes dans le mélange de deux solvants A et B permet d'interpréter leur miscibilité ou leur non-miscibilité. A et B sont miscibles si les interactions A/B sont plus favorables que les interactions A/A et B/B.

Propriété : règles (empiriques) de miscibilité

- Les **solvants polaires** sont plutôt miscibles avec les **solvants polaires**.
- Les **solvants apolaires** sont plutôt miscibles avec les **solvants apolaires**.

Exemples :

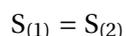
L'eau et le cyclohexane ne sont **pas miscibles**. L'eau est un solvant **polaire protique** alors que le cyclohexane est un solvant **apolaire aprotique**. Les interactions eau/eau et cyclohexane/cyclohexane sont plus favorables que les interactions eau/cyclohexane.

L'eau et l'éthanol sont **miscibles**. Ce sont tous deux des solvants **polaires protiques**. Il peut s'établir des **liaisons hydrogène** entre les deux molécules.

Le cyclohexane et l'éthanol sont miscibles dans le cas du mélange d'une faible proportion de l'un dans l'autre (**miscibilité partielle**). La chaîne carbonée hydrophobe de l'éthanol engage des liaisons de London avec le cyclohexane.

III.2.b Constante de partage

Lorsqu'un soluté S, dans une ampoule à décanter par exemple, peut passer d'un solvant 1 à un solvant 2, la transformation (physique) peut être modélisée par la réaction d'équation suivante :



Dans ce cas, une constante thermodynamique d'équilibre (voir cours de thermodynamique...) peut être définie et exprimée par la relation de GÜLDBERG et WAAGE :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{a(S_{(2)})_{\text{éq}}}{a(S_{(1)})_{\text{éq}}} = \frac{[S_{(2)}]_{\text{éq}}}{[S_{(1)}]_{\text{éq}}}$$

Cette constante thermodynamique d'équilibre porte un nom et elle est souvent tabulée.

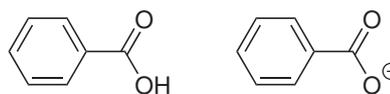
Définition : constante de partage

La **constante de partage** (notée P), est le rapport des **concentrations** d'un soluté S dans deux solvants non miscibles en contact :

$$P = \frac{[S]_{\text{solvant 2}}}{[S]_{\text{solvant 1}}}$$

Exemple : L'acide benzoïque est impliqué dans un couple acide-base avec l'ion benzoate ($pK_a = 4,2$). Sa constante de partage entre l'eau et l'éther diéthylique ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) dépend du pH :

	pH = 2	pH = 7,5
$P = \frac{[S]_{\text{éther}}}{[S]_{\text{eau}}}$ à 25 °C	12	6

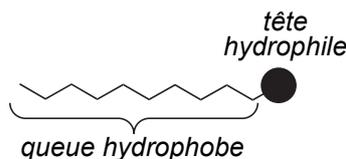


Acide benzoïque / ion benzoate

- À pH < 4,2, la forme neutre prédomine : le cycle hydrocarboné C_6H_5 lui confère plus d'affinité avec l'éther qu'avec l'eau.
- À pH > 4,2, la forme anionique prédomine : elle engage des interactions ion-dipôles avec l'eau, ce qui diminue sa concentration dans l'éther.

III.3 Hydrophobie et hydrophilie

Des entités chimiques **amphiphiles** possèdent à la fois un fort caractère **hydrophile** et un fort caractère **hydrophobe**. Elles possèdent une tête hydrophile, généralement ionique, et une queue hydrophobe (ou **lypophile**). On les appelle aussi **tensioactifs**.



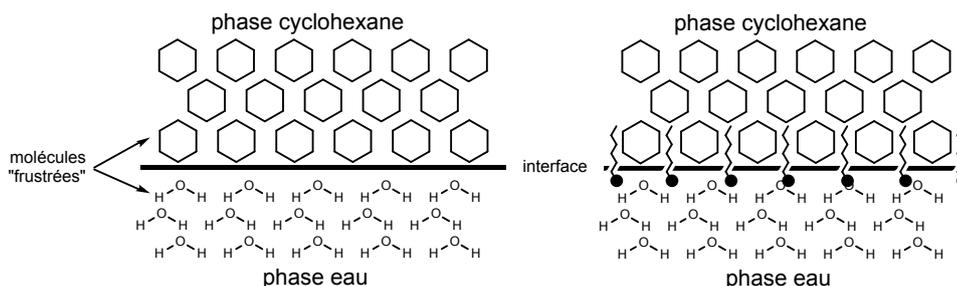
Exemples : l'ion nonadécanoate et l'ion hexadécyltriméthylammonium sont amphiphiles.



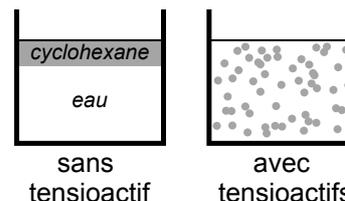
Les tensioactifs ont une propriété **émulsifiante** (ou **détergente**) car ils permettent de **stabiliser les interfaces** entre une phase hydrophile et une phase hydrophobe. En effet, sans tensioactif, les deux phases s'organisent de sorte à minimiser la surface de contact au niveau de laquelle les interactions sont les moins favorables (les molécules hydrophiles sont « frustrées » d'être au contact de molécules hydrophobes et *vice versa*).

Les tensioactifs se placent à l'**interface** : leur partie hydrophile du côté de la phase aqueuse et leur partie hydrophobe du côté de la phase organique. Il n'y a donc plus de molécules « frustrées ».

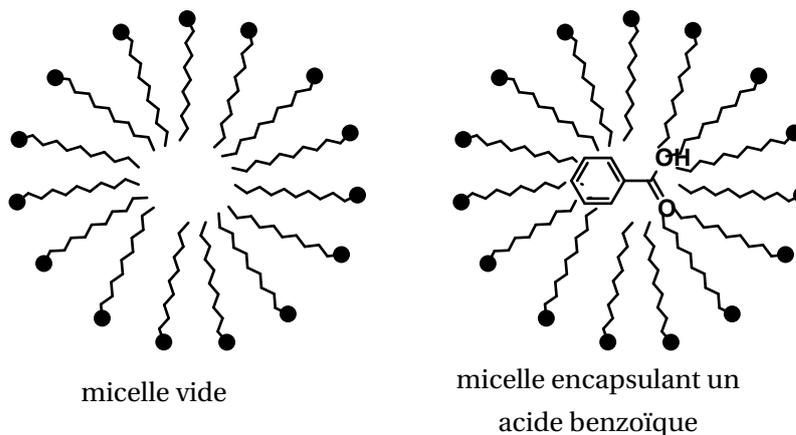
Exemple :



La stabilisation de l'interface conduit à une augmentation de la surface de contact entre les deux phases : il peut y avoir formation d'une **émulsion** qui est la suspension de gouttelettes d'un liquide (**phase dispersée**) dans l'autre liquide (**phase continue**).



Lorsque la concentration en espèces chimiques amphiphiles dépasse une limite appelée **concentration micellaire critique**, elles s'assemblent pour former des **micelles**. Ces micelles sont des objets supramoléculaires dont la surface est hydrophile (leur conférant une forte solubilité aqueuse) et le cœur hydrophobe (ce qui permet d'y loger des molécules hydrophobes).



SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- ☞ Définir un dipôle permanent.
- ☞ Expliquer l'origine d'un dipôle induit.
- ☞ Définir la polarisabilité.
- ☞ Décrire l'interaction de KEESOM et donner un ordre de grandeur de l'énergie d'interaction.
- ☞ Décrire l'interaction de DEBYE et donner un ordre de grandeur de l'énergie d'interaction.
- ☞ Décrire l'interaction de LONDON et donner un ordre de grandeur de l'énergie d'interaction.
- ☞ Décrire la liaison hydrogène et donner un ordre de grandeur de l'énergie d'interaction.
- ☞ Citer les caractéristiques d'un solvant.
- ☞ Définir la miscibilité de deux solvants.
- ☞ Citer les règles de miscibilité.
- ☞ Définir la constante de partage d'un soluté entre deux solvants.

Les « savoir-faire »

- 🔗 Description complète des différents types de dipôles.
- 🔗 Description complète des différents types d'interactions entre les différents dipôles.
- 🔗 Expliquer, à l'aide de la structure des molécules impliquées, des différences de changement d'état entre molécules isomères.
- 🔗 Expliquer la miscibilité ou non de deux solvants.

SOLIDES CRISTALLINS

Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Modèle du cristal parfait Solides amorphes, cristallins, semi-cristallins, polycristallins ; variétés allotropiques.</p> <p>Description du modèle du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique.</p>	<p>Illustrer l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins.</p> <p>Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie. Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.</p>
<p>Rayons métallique, covalent, de VAN DER WAALS ou ionique et évolution dans le tableau périodique.</p> <p>Modèles d'empilement compact de sphères identiques.</p> <p>Maille conventionnelle CFC et ses sites interstitiels.</p> <p>Limites du modèle du cristal parfait.</p>	<p>Relier le rayon métallique, covalent, de VAN DER WAALS ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée. Citer l'ordre de grandeur de ces rayons. Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques. Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement. Localiser et dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité. Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.</p>
<p>Métaux et alliages Cohésion et propriétés physiques des métaux.</p> <p>Alliages de substitution et d'insertion.</p>	<p>Positionner dans le tableau périodique et reconnaître métaux et non métaux. Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux. Citer des exemples d'alliage et leur intérêt par rapport à des métaux purs. Prévoir la possibilité de réaliser des alliages de substitution ou d'insertion selon les caractéristiques des atomes mis en jeu.</p>

📍 Aux concours ces dernières années :

▣ À l'écrit : parfois.

- * 2024 (interne)
- * 2023 (interne et externe)
- * 2022 (externe)

▣ À l'oral : leçon 27e (Modélisation des solides).

Introduction

L'état solide est un état condensé de la matière. Une solidification brutale (trempe) permet de figer les entités chimiques et d'obtenir un **solide amorphe**, un verre. Une solidification lente permet d'obtenir des cristaux. Nous étudions, dans ce chapitre, les **solides cristallins**.

Certains composés chimiques peuvent cristalliser sous différentes **variétés cristallines** ou **formes allotropiques**. On parle de **polymorphisme cristallin**. Il est possible d'observer des **transitions allotropiques** en changeant la température ou la pression.

Les propriétés macroscopiques des solides cristallins sont très diverses. Certains sont malléables (plomb), d'autres durs (diamant). Certains sont bons conducteurs électriques (cuivre), d'autres isolants (carboglace). Certains sont solubles dans l'eau (chlorure de sodium), d'autres non (fer).

L'objectif de ce chapitre est de développer le **modèle du cristal parfait** : les entités chimiques sont organisées de manière régulière dans toutes les directions de l'espace. Il est possible de prévoir la **nature des interactions** dans un solide à partir des positions relatives des éléments dans la classification périodique. Les **caractéristiques des interactions** entre les entités chimiques dans un assemblage parfait peuvent alors être reliées aux propriétés macroscopiques du solide étudié.

Cependant, le cristal parfait n'existe pas. Un cristal présente des **défauts**. La confrontation des résultats obtenus par modélisation aux mesures expérimentales montre que le modèle du cristal parfait a des **limites**.

I. L'état cristallin

I.1 Propriétés

Les trois états de la matière sont l'état gazeux, l'état liquide et l'état solide. Pour chaque état, l'ordre régnant au sein de la matière est résultant de la compétition entre deux types de forces antagonistes :

- l'**agitation thermique**, qui tend à éloigner les entités les unes des autres ;
- les **interactions intermoléculaires** qui permettent la cohésion de la matière.

Pour l'état solide, il existe deux catégories limites d'organisation :

- l'état **amorphe**, dans lequel les entités sont désordonnées ;
- l'état **cristallin**, au sein duquel le solide, alors appelé **cristal**, possède un enchainement de motifs parfaitement ordonnés.

Propriété : ordre dans un cristal

Dans un **solide cristallin**, les entités possèdent un **ordre à longue distance**.

I.2 Différents types de cristaux

La nature de la **liaison entre deux éléments** chimiques dépend de leur **position relative dans la classification** périodique des éléments. Ainsi, il existe quatre grands types de solides cristallisés :

- les cristaux **métalliques**;
- les cristaux **moléculaires**;
- les cristaux **ioniques**;
- les cristaux **covalents**.

I.3 Modèle du cristal parfait

Afin d'étudier l'état cristallin, il convient de théoriser un modèle **idéal** appelé **modèle du cristal parfait**. Il s'agit d'un état dans lequel l'ordre est maximal.

Définition : cristal parfait

Un **cristal parfait** est un ensemble d'entité (ions, atomes ou molécules) empilées **périodiquement** dans l'espace, de **dimension infinie** et **sans défauts**.

En pratique, ce modèle n'est valable qu'au « zéro absolu » ($T = 0$ K). En effet, à plus haute température, le solide possède des défauts qui viennent mettre en défaut ce modèle.

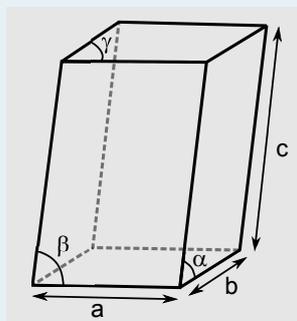
II. Description du modèle du cristal parfait

II.1 Paramètre de maille

Dans un cristal parfait, les entités chimiques sont disposées régulièrement, l'ordre est total. Le **motif**, plus petite unité chimique qui se répète périodiquement, est placé sur chaque nœud du **réseau**. Un cristal parfait peut se décrire comme un assemblage de **mailles parallélépipédiques**.

Définition : Paramètres de maille

Une **maille** est définie par six **paramètres de maille** : a , b , c , α , β , γ .



La répétition à l'infini de la maille, par **translation** dans les trois directions de l'espace, permet de reconstruire le cristal. L'étude du cristal peut se réduire à l'étude de la maille. Un réseau peut cependant être décrit par une infinité de mailles. La maille dite « conventionnelle » est celle qui présente le plus d'éléments de symétrie.

II.2 Population de la maille

Les entités chimiques peuvent être partagées entre plusieurs mailles :

- une entité sur un sommet est partagée par 8 mailles ;
- une entité sur une arête est partagée par 4 mailles ;
- une entité sur une face est partagée par 2 mailles ;
- une entité à l'intérieur de la maille n'est pas partagée.

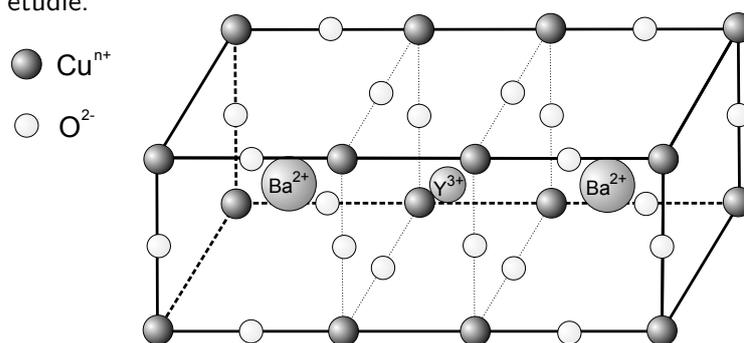
Définition : population d'une entité dans une maille

La **population** est égale au nombre d'entités chimiques appartenant **en propre** à la maille.

Propriété : population selon la position

position dans la maille	au sommet	sur une arête	sur une face	intérieure
fraction dans la maille	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1

Exemple : La maille suivante est de type perovskite (les rayons ne sont pas représentés à 100 %). On cherche à déterminer les populations des ions et à en déduire la formule du supraconducteur étudié.



On compte :

$$1 \times 1 = 1 \quad \text{ion } \text{Y}^{3+}$$

$$2 \times 1 = 2 \quad \text{ions } \text{Ba}^{2+}$$

$$8 \times \frac{1}{8} + 8 \times \frac{1}{4} = 3 \quad \text{ions } \text{Cu}^{n+}$$

$$12 \times \frac{1}{4} + 8 \times \frac{1}{2} = 7 \quad \text{ions } \text{O}^{2-}$$

La formule du supraconducteur est $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

II.3 Coordinence au sein de la maille

Définition : coordinence

La **coordinence** d'une entité, notée entre [], est égale au **nombre de ses plus proches voisins**.

II.4 Compacité de la maille

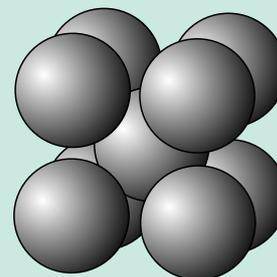
Définition : compacité

La compacité \mathcal{C} d'une structure correspond au taux d'occupation de la maille. Elle peut se calculer à partir des rayons R_i des entités chimiques (supposées sphériques) dont les populations sont p_i , et du volume V de la maille :

$$\mathcal{C} = \frac{\sum_i p_i \left(\frac{4}{3} \pi R_i^3 \right)}{V}$$

Application 12 : calcul de compacité

Le césium cristallise selon une maille cubique centrée de paramètre de maille $a = 617$ pm, représentée ci-contre. On y trouve un atome sur chaque sommet du cube et un atome en son centre.



Réponse : Il y a $8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2$ atomes de césium de rayon $R_{\text{Cs}} = 265$ pm par maille. La compacité est :

$$\mathcal{C} = \frac{2 \left(\frac{4}{3} \pi R_{\text{Cs}}^3 \right)}{a^3} = 66 \%$$

II.5 Masse volumique

Propriété : calcul de masse volumique

La **masse volumique** ρ peut se calculer à partir des masses molaires M_i des entités chimiques dont les populations sont p_i et du volume V de la maille :

$$\rho = \frac{\sum_i p_i M_i}{\mathcal{N}_A V} \quad (\text{en } \text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

$\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ est le nombre d'AVOGADRO.

Application 13 : calcul de masse volumique

La masse molaire du césium vaut $M_{\text{Cs}} = 132,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. En reprenant la maille de l'application 12, dont le paramètre de maille vaut $a = 617 \text{ pm}$, calculer la masse volumique du césium.

Réponse : Il y a $8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2$ atomes de césium au sein de la maille. La masse volumique s'écrit donc :

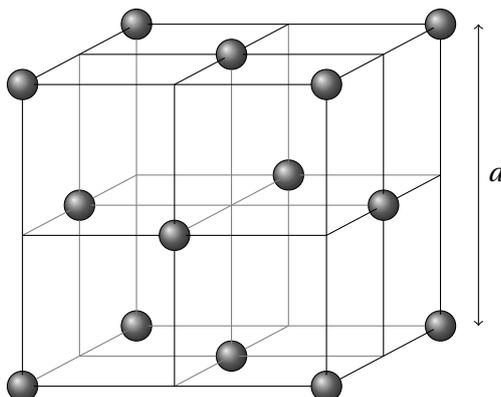
$$\rho_{\text{Cs}} = \frac{2M_{\text{Cs}}}{\mathcal{N}_A a^3} = \frac{2 \times 132,9 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (617 \cdot 10^{-12})^3} = 1,88 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

III. Caractéristiques d'une maille : la maille cubique à faces centrées (cfc)

La maille cfc est la seule maille rigoureusement au programme. Elle se compose :

- d'un atome à chaque sommet du cube;
- d'un atome au centre de chaque face.

Les paramètres de maille sont $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$. Le volume de la maille est $V = a^3$.



III.1 Population

Il faut prendre garde au décompte des motifs situés sur des sommets, arêtes ou faces de la mailles qui sont partagés en plusieurs mailles (*cf.* partie II.2, page 39).

Le détail du calcul de la population donne :

$$\text{Réponse : } \mathcal{N} = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{faces}} = 4 \text{ atomes par maille}$$

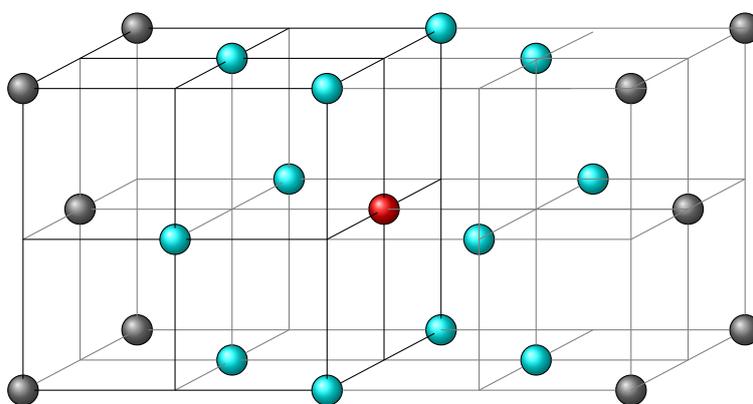
Conclusion : population de la maille cfc

Au sein de la maille **cubique à faces centrées**, il y a **4 entités** en propre.

III.2 Coordination

Pour pouvoir bien identifier tous les plus proches voisins, il est parfois nécessaire de représenter une ou plusieurs mailles voisines.

Si l'on s'intéresse à l'atome placé en rouge, « à cheval » sur deux mailles, on remarque que les atomes représentés en bleus sont les plus proches voisins de l'atome rouge. Il suffit de les compter pour avoir la valeur de la coordination.



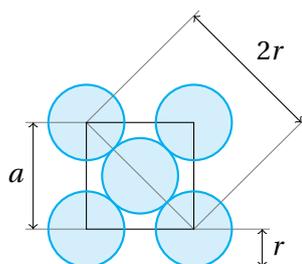
Conclusion : coordination de la maille cfc

La **coordination** dans la maille cubiques à faces centrées est de **[12]**.

III.3 Relation de contact

Déterminer une relation de contact dans une maille correspond à déterminer le lien entre le rayon de l'atome de la maille, noté ici r et le paramètre de maille a .

Pour cela, il faut utiliser le fait que les atomes sont tangents selon la demi-diagonale d'une face :



D'après le théorème de PYTHAGORE dans le triangle rectangle correspondant à la moitié d'une face :

$$(2r)^2 = a^2 + a^2$$

Ainsi, la relation entre a et r est directement déduite.

Conclusion : relation de contact dans la maille cfc

Le contact entre les sphères dures de rayon r a lieu sur la demi-diagonale d'une face de la maille de paramètre a :

$$a\sqrt{2} = 4r$$

III.4 Masse volumique

La masse volumique ρ d'une maille cubique de paramètre a contenant \mathcal{N} motifs de masse molaire M s'écrit :

$$\rho = \frac{\mathcal{N} m_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{\mathcal{N} M_{\text{atome}}}{\mathcal{N}_A a^3}$$

Sachant que dans la maille cubique à faces centrées, la population est de 4 entités par maille (cf. page).

Conclusion

La masse volumique d'une entité cristallisant dans une maille cubique à face centrées s'exprime comme :

$$\rho = \frac{4M}{\mathcal{N}_A a^3}$$

Unité : $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Application 14 : masse volumique de l'argent

L'argent ($M_{\text{Ag}} = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) cristallise au sein d'une maille cfc de paramètre de maille $a = 407 \text{ pm}$.

➤ Calculer la masse volumique de l'argent.

Réponse :

$$\rho = \frac{4 \times 107,9 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (407 \cdot 10^{-12})^3} = 10,6 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

III.5 Compacité

Le calcul de la compacité (cf. II.4 , page 40) se simplifie grâce à la relation de contact :

$$C = \frac{4 \times \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{a^3} = \frac{4 \times \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 74 \%$$

Cette valeur est la valeur maximale qui puisse exister. En effet, il s'agit de la valeur typique des empilements compacts.

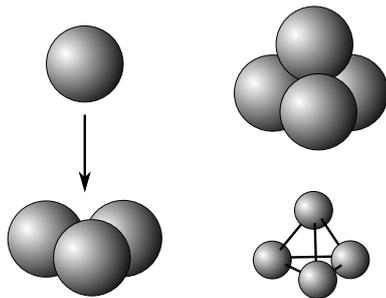
Conclusion : compacité de la maille cfc

La maille cubique à faces centrées est issue d'un **empilement compact**. Sa **compacité** est donc **maximale maximale** (74 %).

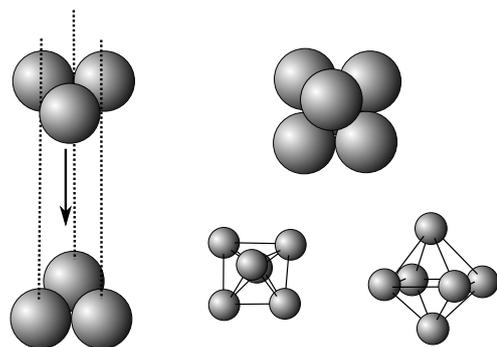
III.6 Sites interstitiels

La structure cfc présente donc 26 % de vide. Il existe des interstices dans lesquels on peut introduire de petites entités chimiques. Entre deux plans compacts, on peut identifier

des sites **tétraédriques** :



et des sites **octaédriques** :



Les rayons sont représentés à 100 % ou à 50 % sur les figures ci-dessus.

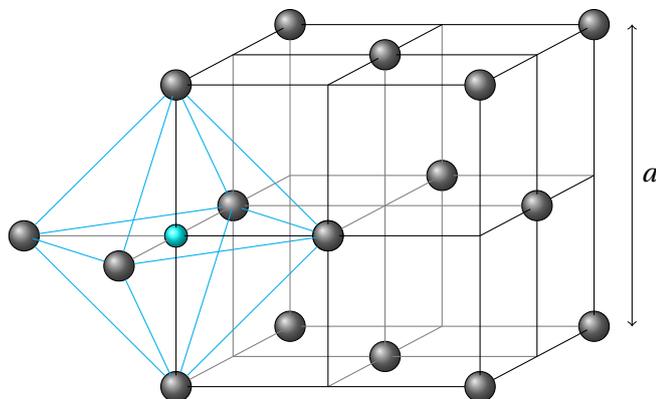
Définition : site interstitiel

Un **site interstitiel** est une **zone vide de la maille cristalline** pouvant accueillir un atome, une molécule ou un ion.

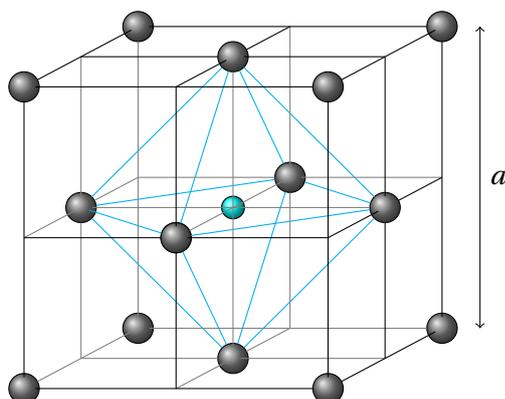
III.6.a Sites octaédriques

Au sein de la maille cfc se trouvent des sites octaédriques sur deux positions :

- au centre de chaque arête;



- au centre du cube.



Calcul du nombre de sites tétraédriques : le site au centre du cube appartient à la seule maille étudiée tandis que les sites au centre des arêtes appartiennent à quatre mailles.

$$\mathcal{N}_{\text{octa}} = 12 \times \underbrace{\frac{1}{4}}_{\text{arêtes}} + \underbrace{1 \times 1}_{\text{centre}} = 4 \text{ sites octaédriques}$$

Conclusion

La maille cubique à faces centrées compte **quatre sites octaédriques**.

Définition : habitabilité

Le **rayon d'habitabilité** d'un site interstitiel est la **taille maximale d'une sphère** pouvant s'insérer dans ce site interstitiel sans déformer la structure hôte.

➤ Le paramètre de maille a , le rayon d'habitabilité r_{octa} du site octaédrique et le rayon r des sphères dures de la structure hôte sont reliés par la relation suivante :

$$a = 2r_{\text{octa}} + 2r$$

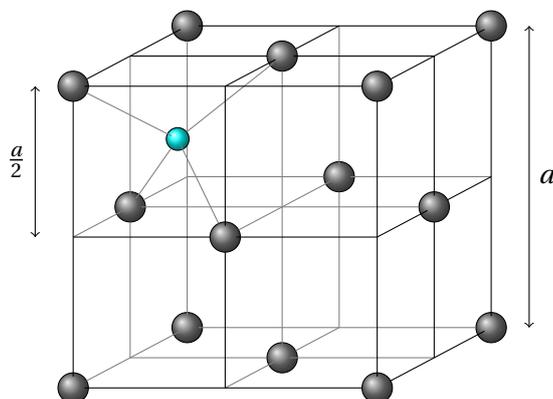
Or, il a été établi précédemment un lien entre a et r *via* la relation de contact :

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} \quad \text{donc} \quad \frac{4r}{\sqrt{2}} = 2r_{\text{octa}} + 2r$$

$$r_{\text{octa}} = r(\sqrt{2} - 1)$$

III.6.b Sites tétraédriques

Les sites tétraédriques sont situés au centre de chaque huitième de cube (donc de cubes d'arête $a/2$):

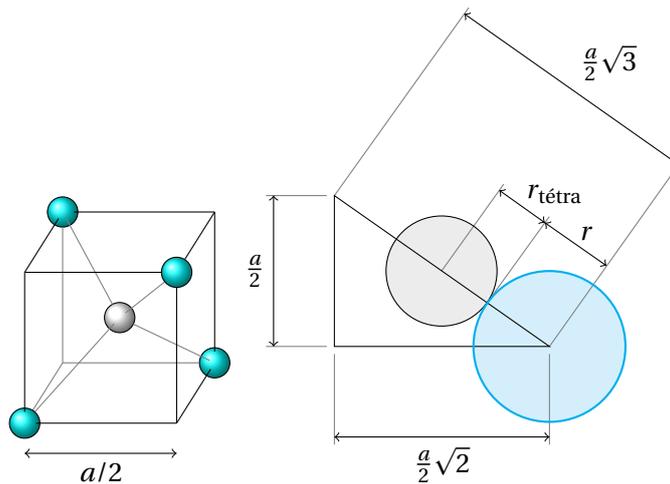


Calcul du nombre de sites tétraédriques : chaque site tétraédrique n'appartient qu'à la seule maille étudiée.

Conclusion

La maille cubique à faces centrées compte **huits sites tétraédriques**.

L'atome inséré est tangent de l'atome hôte selon la grande diagonale d'un huitième de maille (cube d'arête $a/2$) :



Le paramètre de maille a , le rayon d'habitabilité $r_{\text{tétra}}$ du site tétraédrique et le rayon r des sphères dures de la structure hôte sont reliés par la relation suivante :

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2r + 2r_{\text{tétra}}$$

Or, il a été établi précédemment un lien entre a et r via la relation de contact :

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} \quad \text{donc} \quad \frac{2\sqrt{2}r \times \sqrt{3}}{4} = 2r + 2r_{\text{tétra}}$$

$$r_{\text{tétra}} = r \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right)$$

IV. Cristaux métalliques

Dans la classification périodique des éléments, une ligne brisée sépare les **métaux** des **non métaux**. À la limite se trouvent des éléments aux propriétés intermédiaires, appelés **métalloïdes**.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	* Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	* Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb			
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No			

IV.1 Propriétés des matériaux métalliques

Un **métal** est un élément qui possède les caractéristiques suivantes :

- bonne **conduction électrique** ($\approx 10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$);
- bonne **conduction thermique** ($\approx 10^2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);
- pouvoir **réflecteur** (éclat métallique);
- **malléabilité**;
- pouvoir **réducteur** (les métaux forment des oxydes métalliques);
- propriétés **magnétiques** éventuelles.

IV.2 Propriétés de la liaison métallique

Étant de bons réducteurs, les atomes métalliques sont peu liés à leurs électrons de valence. Ainsi, il forment facilement des cations.

Propriété

Un cristal métallique peut être considéré comme un **cristal de cations métalliques** baignant dans un gaz d'électrons libres.

Ces électrons sont délocalisés sur l'ensemble du cristal, ce qui explique les très bonnes conductivités électrique et thermique des métaux.

Propriété

La **liaison métallique** est **non directionnelle** et l'énergie de cohésion est **relativement forte** ($\approx 500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$);

IV.3 Rayon métallique

Définition : rayon métallique

Le **rayon métallique** est la demi-distance d'équilibre entre deux cations voisins d'un métal.

Ordre de grandeur : $\approx 150 \text{ pm}$.

IV.4 Alliages

Les métaux peuvent être miscibles à l'état solide et former des **alliages**, appelés aussi **solutions solides**.

Définition : alliage

Un **alliage** est un cristal métallique contenant au moins **deux types d'atomes** différents.

L'intérêt des alliages est qu'ils permettent de modifier les propriétés physiques (électriques, mécaniques, magnétiques, ...) ou chimiques (résistance à la corrosion, ...) des métaux.

IV.4.a Alliage de substitution

Définition : alliage de substitution

Un **alliage de substitution** formé à partir d'un métal A est obtenu lorsqu'un ou plusieurs atomes de A sont **remplacés** par des atomes d'un **autre atome B**.

Exemples :

- Le laiton est un alliage cuivre-zinc ($R_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$, $R_{\text{Zn}} = 134 \text{ pm}$).
- Le bronze est un alliage cuivre-étain ($R_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$, $R_{\text{Sn}} = 145 \text{ pm}$).
- L'alliage étain-plomb est utilisé pour la soudure ($R_{\text{Sn}} = 145 \text{ pm}$, $R_{\text{Pb}} = 154 \text{ pm}$).
- L'or 18 carats est un alliage or-cuivre-argent contenant 75 % d'or ($R_{\text{Au}} = 144 \text{ pm}$, $R_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$, $R_{\text{Ag}} = 144 \text{ pm}$).

Tous les atomes ne peuvent pas former des alliages d'insertion : ils faut qu'ils soient compatibles. Les critères de compatibilité concernent en particulier la taille des atomes.

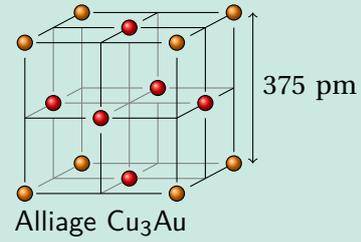
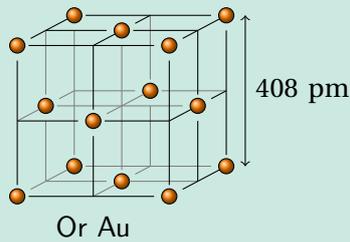
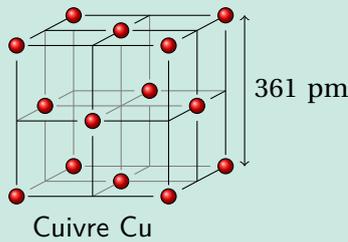
Propriété : règles de Hume-Rothery

Pour qu'un alliage de substitution se forme entre deux éléments métalliques A et B, il faut :

- qu'ils présentent la **même structure cristalline** ;
- que **leurs rayons métalliques soient proches** (écart inférieur à 15 %).

Application 15 : alliage or-cuivre

Les mailles du cuivre, de l'or et de l'alliage Cu_3Au sont représentées ci-après.



1. Vérifier que les conditions pour la formation d'un alliage d'insertion sont satisfaites.
2. Retrouver par un décompte la stœchiométrie de l'alliage.
3. Déterminer la masse volumique de l'alliage.

Données : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Au}} = 197,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Réponse :

1. Les deux atomes cristallisent dans une maille cubique à faces centrées. D'après la relation de contact, a et r sont proportionnels. Ainsi :

$$\frac{a_{\text{Au}} - a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Au}}} = 0,11 < 0,15$$

Les deux conditions sont donc respectées.

2. Les atomes de cuivre se trouvent au milieu de chacune des six faces du cube et appartiennent donc chacun à deux mailles. En propre, ils sont donc au nombre de 3. Les atomes d'or se trouvent sur chacun des huit sommets du cube et appartiennent donc chacun à huit mailles. En propre, ils sont donc au nombre de 1. Il y a bien trois fois plus d'atomes d'or que de cuivre, d'où le respect de la stœchiométrie.
3. La masse volumique est définie par la relation suivante :

$$\rho = \frac{3M_{\text{Cu}} + M_{\text{Au}}}{N_A a^3}$$

Application numérique : $\rho = \frac{3 \times 63,5 \cdot 10^{-3} + 197,0 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (375 \cdot 10^{-12})^3} = 12,2 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

IV.4.b Alliage d'insertion

Définition : alliage d'insertion

Un **alliage d'insertion** dans un métal A est obtenu lorsqu'un autre métal B vient occuper tout ou une partie des **sites interstitiels** de la structure cristalline de A.

Exemple :

- L'**acier** est un alliage fer-carbone avec moins de 2 % de carbone ($R_{\text{Fe}} = 126 \text{ pm}$, $R_{\text{C}} = 70 \text{ pm}$);
- La **fonte** est un alliage fer-carbone avec plus de 2 % de carbone;
- L'hydrure de zirconium permet le stockage du dihydrogène par insertion d'ions hydrure ($R_{\text{Zr}} = 160 \text{ pm}$, $R_{\text{H}^-} = 37 \text{ pm}$).

De la même façon que l'alliage de substitution, il faut que les atomes insérés respectent une condition en terme de rayons pour pouvoir former un alliage. Seulement, cette fois, la condition porte sur la taille du site interstitiel.

Propriété : règle de Hume-Rothery

Pour qu'une atome B puisse s'insérer dans une structure hôte A par alliage d'insertion, il faut que le **rayon métallique de B** soit **plus petit** que le **rayon d'habitabilité** du site occupé.

Ainsi, les éléments insérés sont généralement des éléments chimiques de petite taille : hydrogène, bore, carbone, ...

Application 16 : alliage d'insertion

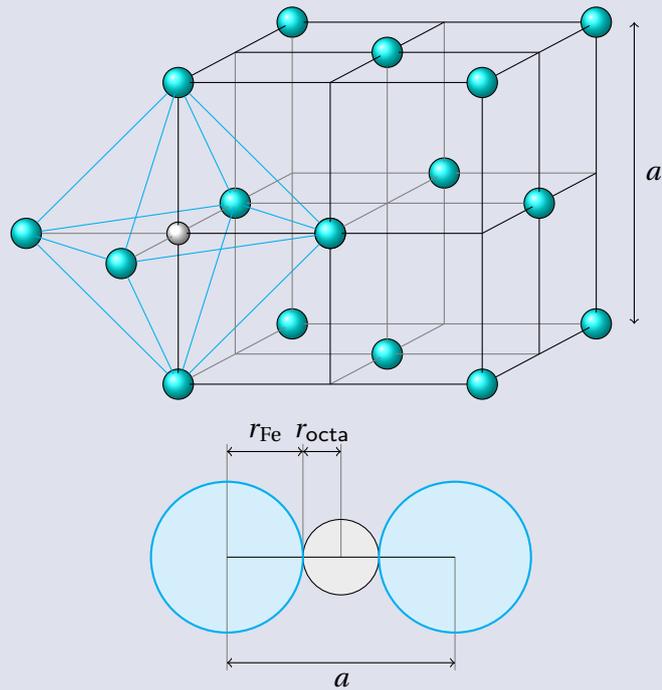
L'acier est un alliage de fer contenant du carbone inséré. Le fer γ cristallise selon la structure cubique à faces centrées et possède un rayon métallique égal à $r_{\text{Fe}} = 126 \text{ pm}$. Le carbone a pour rayon $r_{\text{C}} = 70 \text{ pm}$.

1. Expliquer pourquoi l'acier ne peut être un alliage de substitution.
2. Calculer le rayon d'habitabilité des sites interstitiels du fer γ .
3. Indiquer la nature des sites dans lesquels le carbone peut s'insérer. Indiquer des conséquences éventuelles que cela peut avoir sur la structure cristalline du fer.

Réponse :

1. Les rayons métalliques sont trop différents pour que le carbone puisse remplacer un atome de fer dans la structure hôte.
2. Les sites interstitiels sont les sites octaédriques et tétraédriques.

- Sites octaédriques :



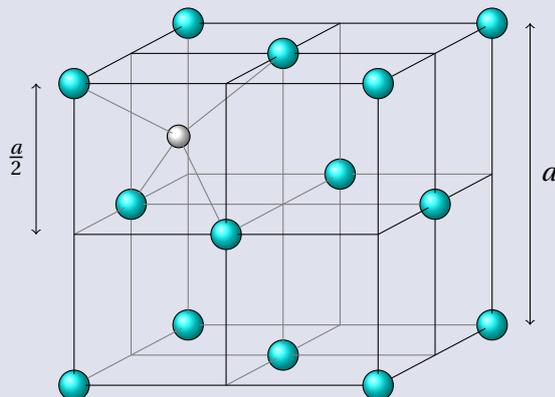
Il y a contact entre atome de fer (de rayon r) et atome inséré dans le site octaédrique (de rayon r_{octa}) sur l'arête a d'une maille.

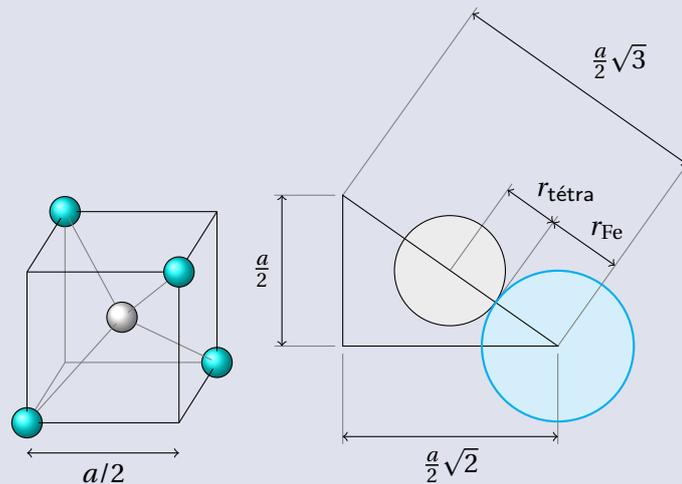
$$a = r_{\text{Fe}} + 2r_{\text{octa}} + r_{\text{Fe}} \quad \text{donc} \quad \frac{4}{\sqrt{2}} r_{\text{Fe}} = 2(r_{\text{Fe}} + r_{\text{octa}}) \quad \text{soit} \quad 2\sqrt{2}r = 2(r_{\text{Fe}} + r_{\text{octa}})$$

$$r_{\text{octa}} = (\sqrt{2} - 1) r_{\text{Fe}}$$

Application numérique : $r_{\text{octa}} = 52 \text{ pm}$

- Sites tétraédriques :





Il y a contact entre atome de fer (de rayon r_{Fe}) et atome inséré dans le site tétraédrique (de rayon $r_{\text{tétra}}$) sur la grande diagonale du cube d'arête $a/2$ (huitième de maille).

$$a \frac{\sqrt{3}}{2} = r_{\text{Fe}} + 2r_{\text{tétra}} + r_{\text{Fe}} \quad \text{donc} \quad \frac{2\sqrt{2}r_{\text{Fe}} \cdot \sqrt{3}}{4} = r_{\text{Fe}} + r_{\text{tétra}}$$

$$r_{\text{tétra}} = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) r_{\text{Fe}}$$

Application numérique : $r_{\text{tétra}} = 28 \text{ pm}$

3. Au vu des réponses précédentes, le carbone a un rayon métallique plus important que les rayon d'habitabilité des sites tétraédriques et octaédriques du fer. En revanche, il est plus probable, vu son rayon, qu'il s'insère dans un site octaédrique. Cela aura néanmoins pour conséquence de déformer la structure hôte.

V. Cristaux ioniques

V.1 Propriétés des solides ioniques

Au sein d'un cristal ionique, les entités sont des éléments ayant des électronégativités assez éloignées. Les motifs sont alors des ions : **cations** et **anions**.

Propriété : électroneutralité d'un cristal ionique

Au sein d'un cristal ionique, l'**électroneutralité** impose la **stœchiométrie**.

Exemple : le chlorure de sodium NaCl est un cristal ionique, constitué de cations sodium Na^+ et d'anions chlorure Cl^- .

Les solides ioniques ont plusieurs propriétés en lien avec leur structure cristalline :

- Propriétés **mécaniques** : matériaux **fragiles** (faible résistance à la traction), **cassants** et de dureté variable.
- Propriétés **électriques** : les solides ioniques sont des **isolants électriques**. Ils ne conduisent le courant qu'à l'état fondu ou en solution aqueuse.
- Propriétés **chimiques** : généralement **solubles** dans les solvants polaires et dissociants comme l'eau.
- Propriétés de **changement d'état** : les températures de fusion des solides ioniques sont généralement **élevées**.

▮ **Exemple** : $T_{\text{fus}}(\text{NaCl}) = 801 \text{ }^\circ\text{C}$.

V.2 Propriétés de la liaison ionique

Au sein d'un cristal ionique, la liaison résulte d'un **équilibre entre plusieurs interactions** entre les cations et les anions dans la structure :

- interaction **cation-cation** : répulsive.
- interaction **anion-anion** : répulsive.
- interaction **cation-anion** : attractive.

Propriété

L'**énergie de cohésion** de la liaison ionique est de **quelques centaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$** .

Les cations et les anions sont fixes dans le cristal : la conductivité électrique est donc médiocre.

La **force relativement élevée de l'énergie de cohésion** explique par ailleurs les **températures de fusion** importantes.

V.3 Rayon ionique

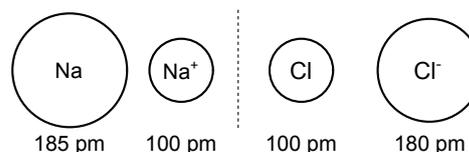
Définition : rayon ionique

Dans le modèle du cristal parfait, les ions monoatomiques sont assimilés à des **sphères dures** de rayon r , appelé **rayon ionique**. Souvent, le rayon ionique du cation est noté r_+ et celui de l'anion r_- .

Ordre de grandeur : $\approx 150 \text{ pm}$

Un cation possède un ou plusieurs électrons de moins que l'atome. Le **rayon d'un cation** est donc plus petit que celui de l'atome.

Un anion possède un ou plusieurs électrons de plus que l'atome. Le **rayon d'un anion** est donc plus grand que celui de l'atome.



V.4 Structures classiques

De façon générale, il n'y a **ni contact entre anions, ni entre cations** dans la maille représentant un solide ionique. La condition de non-contact entre anions est plus contraignante car les anions sont plus gros que les cations.

Propriété : contact dans un cristal ionique

Dans un cristal ionique, la **distance la plus courte entre deux voisins** correspond à une **tangence anion-cation**.

V.4.a Structure de type CsCl

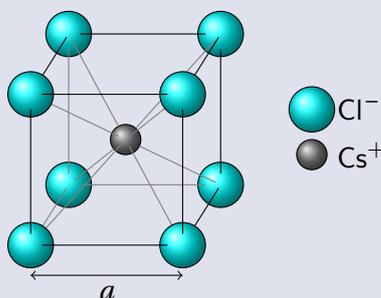
✍ Application 17 : structure CsCl

La structure de chlorure de césium CsCl est définie comme :

- une structure cubique simple d'ions chlorure Cl^- ;
 - un ion césium Cs^+ au centre de la maille
1. Représenter la maille CsCl en perspective.
 2. Déterminer la population de la maille.
 3. Déterminer la coordinence cation/anion.
 4. Indiquer la direction selon laquelle se fait la tangence anion-cation. En déduire la relation entre le paramètre de maille a ainsi que r_+ et r_- .
 5. Calculer la plus petite distance entre deux anions dans la structure. En déduire l'inégalité portant sur le rapport r_+/r_- .

Réponse :

1. La maille CsCl est représentée ci-après :



2. Les anions chlorures sont situés sur les sommets de la maille et appartiennent chacun à un huit cubes. Ils comptent donc pour un huitième.

$$\mathcal{N}_{\text{Cl}^-} = 1 \text{ anion par maille}$$

Le cation césium est situé au centre de la maille : il n'appartient donc qu'à cette maille et compte donc pour un.

$$\mathcal{N}_{\text{Cs}^+} = 1 \text{ cation par maille}$$

3. La coordinence cation/anion est de [8].
4. La tangence anion-cation se fait selon la demi-diagonale du cube :

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = r_- + r_+$$

5. La distance la plus courte entre deux anions est sur l'arête du cube :

$$2r_- < a \quad \text{donc} \quad 2r_- < \frac{2}{\sqrt{3}}(r_- + r_+)$$

$$\frac{r_+}{r_-} > \sqrt{3} - 1$$

V.4.b Structure de type NaCl

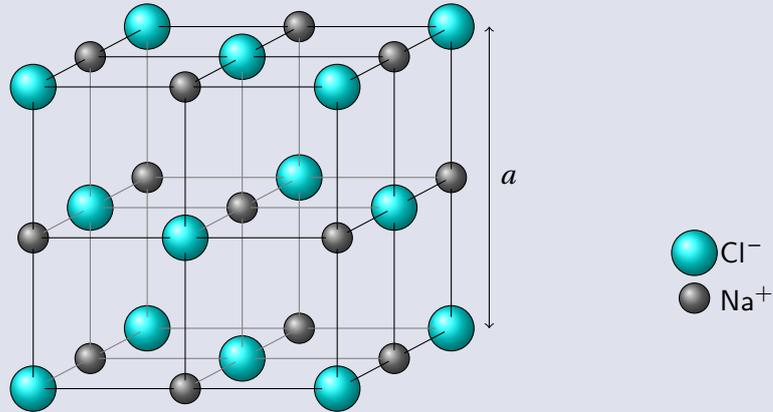
Application 18 : structure NaCl

La structure NaCl est définie comme :

- une structure cubique à faces centrées d'ions chlorures Cl^- ;
 - un ion sodium Na^+ dans chaque site octaédrique.
1. Représenter la maille CsCl en perspective.
 2. Déterminer la population de la maille.
 3. Déterminer la coordinence cation/anion.
 4. Indiquer la direction selon laquelle se fait la tangence anion-cation. En déduire la relation entre le paramètre de maille a ainsi que r_+ et r_- .
 5. Calculer la plus petite distance entre deux anions dans la structure. En déduire l'inégalité portant sur le rapport r_+/r_- .

Réponse :

1. La maille NaCl est représentée ci-après :



2. Les ions chlorure Cl⁻ sont situés aux huit sommets du cube (comptant donc pour 1/8) et au centre de chaque face (comptant donc pour 1/2).

$$\mathcal{N}_{\text{Cl}^-} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ anions par maille}$$

Les ions sodium Na⁺ sont situés sur les arêtes du cube (comptant donc pour 1/4) et au centre du cube (compte donc pour 1).

$$\mathcal{N}_{\text{Na}^+} = 12 \times \frac{1}{4} + 1 \times 1 = 4 \text{ cations par maille}$$

3. La coordinence cation/anion est de [6].

4. La tangence anion-cation se fait sur la demi-arête du cube :

$$r_- + r_+ = \frac{a}{2}$$

5. La distance la plus courte entre deux anions est sur la diagonale du cube :

$$2r_- < \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad \text{donc} \quad 4r_- < \frac{2}{\sqrt{2}}(r_- + r_+)$$

$$\frac{r_+}{r_-} > \sqrt{2} - 1$$

V.4.c Structure de type blende (ZnS)

Voir exercices de TD.

VI. Cristaux covalents

Les éléments qui possèdent des sous-couches de valence np incomplètes ont tendance à vouloir former des liaisons covalentes (mise en commun de paires d'électrons). Un cristal covalent peut être décrit comme une macromolécule covalente.

VI.1 Nature de la liaison

Définition : solide covalent

Les atomes d'un **solide covalent** sont reliés entre eux par des **liaisons covalentes**. Un solide covalent peut être considéré comme une molécule de taille infinie.

La **liaison covalente est forte et dirigée**. L'**énergie de cohésion**, de l'ordre de $-700 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, est importante en valeur absolue.

En général, ils sont de mauvais conducteurs thermiques et électriques : cela s'explique principalement par une structure rigide au sein de laquelle il est difficile pour les électrons de se déplacer librement. Il existe néanmoins un cas particulier, le **graphite**.

Le matériau covalent est également **cassant** ce qui s'explique principalement par la forte **directionnalité** des liaisons empêchant alors toute malléabilité.

VI.2 Rayon covalent

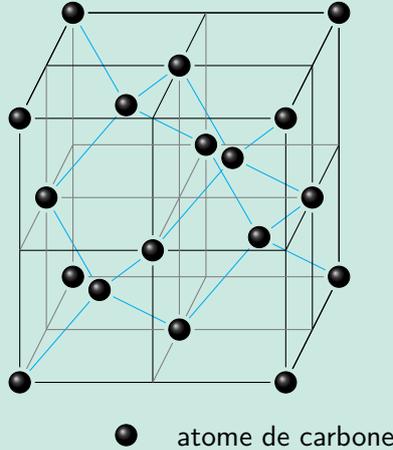
Définition : rayon covalent

Le **rayon covalent** est la demi-distance d'équilibre entre **deux atomes** liés entre eux par une **simple liaison covalente**.

Ordre de grandeur : centaine de pm.

Application 19 : carbone diamant

La variété allotropique **diamant** du carbone est un cristal covalent d'une dureté exceptionnelle. C'est un isolant électrique car ses électrons restent localisés entre deux atomes de carbone. L'indice de réfraction du diamant est très élevé ($n = 2,42$) ce qui explique sa brillance et donc son utilisation en joaillerie.



1. Déterminer la population de la maille de diamant.
2. Relier le paramètre de maille $a = 357$ pm au rayon covalent du carbone r_C .
3. Calculer la masse volumique de la structure.
4. Calculer la compacité de la structure.

Réponse :

1. Il s'agit d'une structure cfc avec, en plus, quatre sites tétraédriques appartenant en propre à la maille. La population est donc de 8.
2. Le contact s'effectue sur la grande diagonale d'un huitième de cube (d'arête $a/2$) :

$$2r_C = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

3. La masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{8M_C}{N_A a^3} = 3,50 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

4. La compacité est le taux d'occupation de la maille :

$$C = \frac{8 \times \left(\frac{4}{3} \pi r_C^3 \right)}{\left(\frac{a}{\sqrt{3}} \right)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \approx 34 \%$$

VII. Cristaux moléculaire

Dans les cristaux moléculaires, le motif est une **molécule**.

VII.1 Nature des liaisons

La cohésion au sein des cristaux moléculaire est assurée par des liaisons **non covalentes**.

Propriété : cohésion au sein d'un cristal moléculaire

Dans un **cristal moléculaire**, la cohésion entre les molécules est assurée par des **liaisons faibles**, telles que des **liaisons hydrogène** ou des **liaisons de van der Waals**.

Les liaisons intermoléculaires, contrairement aux liaisons covalentes, sont à longue portée. Ainsi, la densité des cristaux moléculaires est faible.

L'énergie de cohésion étant **faible** (en valeur absolue), la température de **fusion** ou de **sublimation** des cristaux moléculaire est plutôt **faible**. Les cristaux moléculaires sont fragiles.

⚠ Attention, si des liaisons hydrogène sont mises en jeu, les températures de changement d'état peuvent être plus élevées.

Exemples :

cristal	formule moléculaire	température de changement d'état
carboglace	CO _{2(s)}	T _{sub} = -78 °C
diiode	I _{2(s)}	T _{sub} = 114 °C
glace	H ₂ O _(g)	T _{fus} = 0 °C

VII.2 Rayon de van der Waals

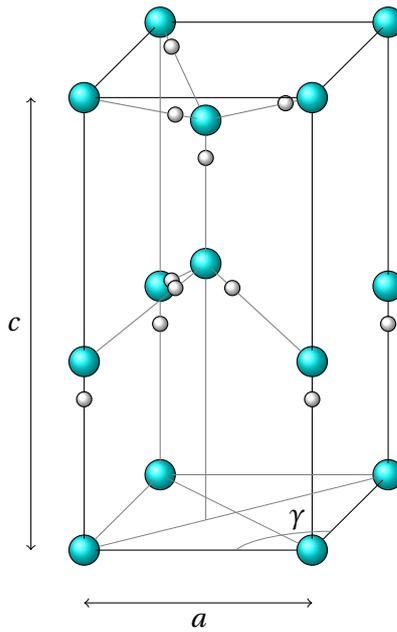
Définition : rayon de van der Waals

Le **rayon de van der Waals** correspond à la moitié de la plus courte distance à laquelle peuvent s'approcher les noyaux de deux atomes identiques appartenant à deux molécules différentes.

Ordre de grandeur : ≈ 200 pm.

En général, le modèle d'une forme sphérique ne s'adapte pas bien à une molécule. Ainsi, il est fréquent d'indiquer la position de chaque atome de la molécule au sein d'une maille.

Exemple : pour la glace, on place à la fois les atomes d'hydrogène et ceux d'oxygène explicitement au sein de la maille (ici, une maille hexagonale compacte).



VIII. Conclusion

type de solide	exemple	caractéristiques
métallique	Na, Cu, Fe	malléable, ductile, brillant, grande T_{fus}
ionique	NaCl	dur, cassant, isolant électrique, grande T_{fus}
covalent	B, C, P	dur, rigide, cassant, très grande T_{fus}
moléculaire	H ₂ O	cassants, fragiles, basse T_{fus}

SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- ☞ Définir le modèle du cristal parfait.
- ☞ Dénombrer et représenter les paramètres d'une maille.
- ☞ Définir la population d'une maille. Indiquer la population selon la position de l'entité dans la maille.
- ☞ Définir la coordinence d'une entité dans une maille.
- ☞ Définir la compacité d'une maille.
- ☞ Exprimer la masse volumique d'une maille à l'aide des grandeurs de la maille.
- ☞ Maille cubiques à faces centrées : population, coordinence, relation de contact et compacité.
- ☞ Définir un site interstitiel.
- ☞ Cas de la maille CFC : position et nombre des deux types de sites interstitiels.
- ☞ Définir le rayon d'habitabilité.
- ☞ Donner l'ordre de grandeur de l'énergie de cohésion d'un cristal métallique.
- ☞ Donner l'ordre de grandeur du rayon métallique.
- ☞ Définir un alliage, un alliage de substitution et un alliage d'insertion.
- ☞ Énoncer les critères pour qu'un atome s'insère ou se substitue à un autre lors de la formation d'un alliage.
- ☞ Donner l'ordre de grandeur de l'énergie de cohésion d'un cristal ionique.
- ☞ Définir et donner l'ordre de grandeur du rayon ionique.
- ☞ Énoncer la propriété de contact d'un cristal ionique.
- ☞ Définir un solide covalent. Définir et donner l'ordre de grandeur du rayon covalent.
- ☞ Donner l'ordre de grandeur de l'énergie de cohésion d'un cristal covalent.
- ☞ Définir le rayon de VAN DER WAALS.
- ☞ Donner l'ordre de grandeur de l'énergie de cohésion d'un cristal moléculaire.

Les « savoir-faire »

- 🔗 Quatre types de cristaux : noms, entités concernées, rayon caractéristique (définition et ordre de grandeur) pour chaque cristal.
- 🔗 Maille cubiques à faces centrées : relation de contact, population, coordinence, masse volumique, compacité.
- 🔗 Sites interstitiels dans la maille cubiques à faces centrées : localisation (avec schéma), population et condition sur les rayons pour l'insertion d'un atome dans chaque site.