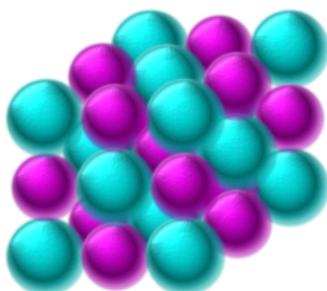




THEME 1



ARCHITECTURE DE LA MATIERE



Chapitres du thème

| | |
|---|----|
| La classification périodique des éléments chimiques | 1 |
| Atomes, molécules et liaisons | 6 |
| Solvant et interactions intermoléculaires | 16 |
| Cristallographie | 30 |

La classification périodique des éléments chimiques

Mots-clés : classification périodique des éléments, nombres quantiques, principe d'exclusion de Pauli, règle de Klechkowski, règle de Hund, configuration électronique.

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. DUNOD (n° 4)
- "La classification périodique, de Lavoisier à Mendeleïev", article CultureSciences Chimie
- Site web Les éléments chimiques
- *Gold book*, IUPAC

Introduction

L'allure de la classification périodique telle qu'on la connaît aujourd'hui est le fruit d'une longue évolution. Elle est motivée par la recherche d'une représentation permettant de traduire les propriétés communes de certains éléments chimiques.

I - Elaboration de la classification périodique des éléments

Capacités exigibles (PCSI, MPSI)

Etablir une configuration électronique et placer un élément dans la CPE à partir de celle-ci.
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.

Capacités exigibles (PCSI)

Citer les éléments des périodes 1 à 3 du tableau périodique (nom, symbole, numéro atomique).

A/ Des tentatives pour classer les éléments chimiques

Article CultureSciences Chimie

Les premières tentatives de classification des éléments remontent au XVIII^e siècle. Lavoisier dresse ainsi un tableau des substances simples classées en cinq catégories. Ces substances simples correspondent à des éléments déjà connus (oxygène, azote, soufre, quelques métaux, ...), des oxydes métalliques (chaux, magnésie, alumine, ...) et la lumière !

La recherche de propriétés communes n'apparaît qu'au XIX^e siècle. Döbereiner proposent ainsi des triades d'éléments avec des propriétés communes : (Sr, Ca, Ba), (Na, Li, K), ... Ce n'est qu'en 1862 que Chancourtois met en évidence une périodicité des propriétés des éléments. Il classe alors les éléments dans une vis tellurique composée de 16 colonnes au sein desquelles les éléments présentent des propriétés communes.

Vers 1870, Lothar Meyer et Dimitri Mendeleïev proposent deux classifications périodiques très proches. Ils classent les éléments chimiques suivant leur masse atomique en disposant sur une même ligne ceux qui ont des propriétés comparables. Pourquoi aujourd'hui ne retient-on que le nom de Mendeleïev ? Certainement parce qu'il a réussi à prédire assez justement les propriétés d'éléments encore non découverts.

Depuis 1870, la CPE a encore évolué : le tableau a été retourné pour que la périodicité apparaisse le long des colonnes et de nouveaux éléments sont venus la compléter. En outre, la CPE actuelle est organisée par numéro atomique croissant, ce qui permet d'expliquer certaines incohérences remarquées par Mendeleïev (la masse atomique du tellure est supérieure à celle de l'iode mais pas son numéro atomique).

B/ Configuration électronique d'un élément

1) Nombres quantiques et règles de construction

Au début du XX^e siècle, les prémices de la mécanique quantique permettent d'expliquer certains phénomènes, notamment les niveaux d'énergie quantifiés des atomes. De la résolution de l'équation de Schrödinger découlent quatre nombres quantiques permettant de décrire la configuration électronique d'un atome :

- n le **nombre quantique principal**. Il s'agit d'un nombre entier strictement positif qui décrit la **couche** dans laquelle se trouvent les électrons. Il permet d'exprimer la quantification de l'énergie des atomes hydrogénoïdes :

$$E_n = -13,6 \text{ eV} \times \frac{Z^2}{n^2} \quad (1)$$

- l le **nombre quantique secondaire** ou **azimutal**. Il prend une valeur entière comprise entre 0 et $n-1$ et indique la **sous-couche** dans laquelle se trouve l'électron :

| | | | | |
|---------------------------------|---|---|---|---|
| Valeur de l | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Nom de la sous-couche | s | p | d | f |

- m_l le **nombre quantique magnétique**. Il prend une valeur entière entre $-l$ et $+l$ et définit la **case quantique** dans laquelle se trouve l'électron.
- m_s le **nombre quantique de spin**. Il vaut $-1/2$ ou $+1/2$ et correspond à l'orientation du moment magnétique de spin de l'électron.

Pour en déduire la configuration électronique d'un élément, on utilise trois règles :

Principe d'exclusion de Pauli – Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas posséder leurs quatre nombres quantiques égaux.

Ce principe implique qu'au sein d'une sous-couche électronique, il y a au maximum $2 \times (2l+1)$ électrons.

Règle de Klechkowski – L'énergie des sous-couches atomiques est une fonction croissante de $n+l$ et, à plusieurs valeurs de $n+l$ égales, de n .

Moyen mnémotechnique pour s'en souvenir à la figure 1.

Règle de Hund – L'état de plus basse énergie au sein d'une sous-couche électronique est celui de plus haut spin.

On cherchera donc à remplir toutes les cases quantiques avant d'apparier les électrons.

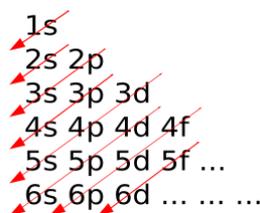


Figure 1 – Moyen mnémotechnique pour se souvenir de la règle de Klechkowski.

Prenons l'exemple du carbone ($Z = 6$). On remplit les sous-couches par ordre d'énergie croissante pour obtenir sa configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^2$. On en déduit le remplissage en cases quantiques :

| | | | | |
|----|----|----|---|--|
| 1s | 2s | 2p | | |
| ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | |

●* **Exception à la règle de Klechkovski** On peut remarquer que les sous-couches entièrement remplies ou à demi-remplies correspondent à des états stables. Or, lorsque l'on progresse dans les sous-couches électroniques, leurs niveaux d'énergie se confondent presque. C'est par exemple le cas des sous-couches $4s$ et $3d$. Ainsi, la configuration électronique la plus stable du chrome ($Z = 24$) est $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ au lieu de $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$.

2) Electrons de valence et électrons de cœur

Définition – Les **électrons de valence** sont les électrons les plus accessibles d'un atome. Ce sont eux qui sont engagés dans les liaisons chimiques et expliquent la réactivité d'une espèce.

Pour déterminer le nombre d'électrons de valence d'un atome, on cherche la couche de nombre quantique principal le plus élevé (pour le carbone, il s'agit de 2). Les électrons de valence sont les électrons dans les sous-couches d'énergie supérieure ou égale à cette couche (représentés en violet sur les cases quantiques du carbone ci-dessous).

| | | | | |
|----|----|----|---|--|
| 1s | 2s | 2p | | |
| ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | |

Par opposition aux électrons de valence, les autres électrons sont appelés **électrons de cœur** (pour le carbone, il s'agit des électrons de la couche $1s$). Ils sont situés plus proche du noyau de l'atome et ne sont donc pas impliqués dans la formation des liaisons.

C/ Lien entre classification périodique et configuration électronique

Le tableau périodique est organisé par lignes aussi appelées **périodes**. On retrouve donc des propriétés communes entre les éléments d'une même colonne.

Remplissage des trois premières périodes On place les éléments par numéro atomique croissant et en fonction de leur configuration électronique. Le nombre quantique principal n de la couche de valence indique le numéro de la période. Le nombre quantique secondaire indique le bloc dans lequel se situe l'élément (s ou p). Enfin, le nombre d'électrons de la couche de plus haute énergie indique la colonne dans laquelle se situe l'élément.

Remarque – Par convention, on sépare l'hydrogène et l'hélium de la première période pour placer l'hélium en tête de la colonne des gaz nobles.

| | | | | | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| H $1s^1$ | | | | | | | He $1s^2$ |
| Li $2s^1$ | Be $2s^2$ | B $2p^1$ | C $2p^2$ | N $2p^3$ | O $2p^4$ | F $2p^5$ | Ne $2p^6$ |
| Na $3s^1$ | Mg $3s^2$ | Al $3p^1$ | Si $3p^2$ | P $3p^3$ | S $3p^4$ | Cl $3p^5$ | Ar $3p^6$ |

Remplissage des périodes suivantes On suit toujours la configuration électronique, ce qui fait que la sous-couche $3d$ s'insère entre les sous-couches $4s$ et $4p$, de même pour la $4d$.

Le bloc f est mis à part par souci de lisibilité. Il devrait se situer entre les sous-couches $6s$ et $5d$, et $7s$ et $6d$.

On obtient alors la classification périodique comme on la connaît aujourd'hui :

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td> </tr> </tbody> </table> | | | | | | | | | | | | | | | | | | 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 |
| 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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

 Exercice n° 1.1

II - Evolution des propriétés des éléments au sein de la CPE

Capacités exigibles (PCSI, MPSI)

Positionner dans le tableau périodique et reconnaître métaux et non métaux.

Lier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant.

A/ Formation d'ions

Les atomes ont tendance à perdre ou gagner des électrons en fonction de leur place dans le tableau périodique pour être **isoélectroniques** aux gaz nobles, c'est-à-dire avoir le même nombre d'électrons de valence.

Ainsi, les cations associés aux alcalins (1^{re} colonne du tableau) sont de type M^+ , ceux associés aux alcalino-terreux sont de type M^{2+} (2^e colonne du tableau). A l'inverse, les halogènes (avant-dernière colonne) forment des anions de type X^- .

 Exercice n ° 1.2

B/ Métaux et non-métaux

On peut noter des similarités entre les éléments sur une diagonale : le béryllium et l'aluminium présentent tous deux un oxyde amphotère. Ainsi, on peut faire apparaître une séparation diffusion en diagonale du bloc p entre métaux (en bas à gauche de la CPE) et non-métaux (en haut à droite).

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td> </tr> </tbody> </table> | | | | | | | | | | | | | | | | | | 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 |
| 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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Figure 2 – Classification des éléments chimiques du tableau périodique : métaux en violet, métalloïdes en cyan et non métaux en blanc.

 Les **métaux de transition** sont les éléments qui possèdent une sous-couche d partiellement remplie ou dont l'un des cations possède une sous-couche d partiellement remplie. Le zinc, le mercure et le cadmium ne sont donc pas des métaux de transition !

C/ Propriétés d'oxydoréduction

Les métaux du bloc s (alcalins et alcalino-terreux) sont des métaux légers et de très bons réducteurs. Dans le cas des alcalins, ils cèdent facilement un électron pour former le cation M^+ isoélectronique aux gaz nobles. En outre, le caractère réducteur augmente le long de la colonne.

 Caractère réducteur des alcalins.

 Exercice n ° 1.3

Du fait de leur position dans la CPE, les corps purs halogènes X_2 sont d'excellents oxydants. En effet, ils ont tendance à se réduire en l'anion X^- correspondant pour être isoélectroniques des gaz nobles. On remarque également que le caractère oxydant diminue le long de la colonne.

 Evolution du caractère oxydant des halogènes.

Atomes, molécules et liaisons

Mots-clés : électronégativité, moment dipolaire, schéma de Lewis, délocalisation électronique, modèle VSEPR, représentation de Cram.

Bibliographie :

- Burrows, *Chimie*³
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. DUNOD (n° 4)
- Auberlet Delle-Vedove, *Chimie PCSI 1^{re} période*, éd. Nathan
- Cours unisiel de l'université de Bordeaux 1
- *Gold book*, IUPAC
- Site web Les éléments chimiques

Introduction

Si l'on devait définir la chimie, on pourrait dire qu'il s'agit de l'étude des interactions entre électrons conduisant à la formation de liaison. Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques outils du chimiste pour représenter les molécules et plus particulièrement les liaisons entre atomes. On s'attache ainsi à décrire la liaison covalente.

Définition – La **liaison covalente** correspond à une zone de densité électronique élevée entre deux noyaux (vision classique : mise en commun de deux électrons de valence) dont résulte un minimum énergétique ou état d'équilibre correspondant à la distance internucléaire.

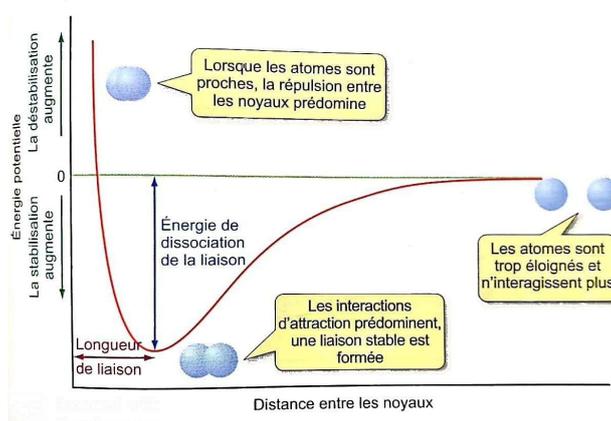


Figure 3 – Evolution de l'énergie potentielle de la liaison en fonction de la distance entre les noyaux (Source : Chimie³ (p. 131)).

2) Moment dipolaire

Définition – Une **liaison polarisée** est une liaison covalente entre deux atomes d'électronégativités différentes.

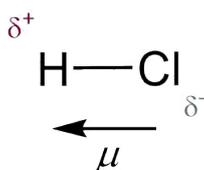
On attribue une **charge partielle** négative (δ^-) à l'atome le plus électronégatif et une charge partielle positive (δ^+) à l'autre atome. δ est également appelé **degré d'ionicté** de la liaison. L'atome le plus électronégatif exerce un **effet inductif attracteur** (noté **-I**) sur l'autre atome ce qui l'appauvrit en électrons. On dit à l'inverse que l'atome le moins électronégatif exerce un **effet inductif donneur** (noté **+I**) sur l'autre atome.

Il existe alors un moment dipolaire, du fait de la séparation des charges, dirigé de l'atome le plus électronégatif vers l'autre atome. Il est noté μ et d'expression :

$$\mu = \delta e l \quad (2)$$

avec e la charge élémentaire et l la longueur de la liaison. L'unité SI du moment dipolaire est le Coulomb mètre (C m) mais on préfère utiliser le Debye (D) en chimie ($1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C m}$).

Dans le cas de la liaison hydrogène-chlore, on attribue au premier atome une charge partielle positive car son électronégativité (2,2) est inférieure à celle du second (3,16). On peut alors dessiner une flèche correspondant au moment dipolaire de l'atome de chlore vers l'atome d'hydrogène. Sachant que le moment dipolaire de cette liaison vaut $\mu = 1,07 \text{ D}$, on peut calculer son degré d'ionicté : $\delta = \frac{\mu}{e l} = 0,16$ ($l = 136 \text{ pm}$).



 Exercice n° 2.2

B/ Longueur et énergie de liaison

Définition – La **longueur d'une liaison** est définie comme la distance moyenne entre les noyaux des deux atomes qui la composent.

Pour un corps pur (constitué d'un unique élément), la moitié de la longueur de liaison est égale au **rayon atomique**.

On peut retenir que l'ordre de grandeur d'une liaison covalente est de 100 pm.

Définition – L'**énergie d'une liaison** correspond à l'énergie à fournir en phase gaz pour rompre homolytiquement la liaison (c'est-à-dire en rendant à chaque atome son électron de valence) : $\text{C-H}_{(g)} \longrightarrow \text{C}_{(g)}^\bullet + \text{H}_{(g)}^\bullet$.

On peut retenir que l'ordre de grandeur d'une énergie de liaison est de 100 kJ/mol.

Puisque la liaison covalente est due à l'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons des atomes, on devine que plus une liaison est forte, plus elle est courte.

On peut noter les valeurs suivantes pour ces liaisons communes :

| Liaison | C–H | C–C | O–H | C–O | O–O |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| E_l (kJ/mol) | 415 | 344 | 463 | 350 | 143 |
| l (pm) | 107 | 154 | 96 | 143 | – |

On remarque qu'une liaison est généralement plus forte lorsqu'elle est polarisée.

En outre, la force d'une liaison augmente avec sa multiplicité :

| Liaison | C–C | C=C | C≡C | C–O | C=O |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| E_l (kJ/mol) | 344 | 615 | 812 | 350 | 724 |
| l (pm) | 154 | 134 | 120 | 143 | 122 |

II - Représentation des molécules dans le plan

Capacités exigibles (PCSI)

Etablir un ou des schémas de Lewis pertinent(s) pour une molécule ou un ion.

Identifier et représenter les enchaînements donnant lieu à une délocalisation électronique.

Mettre en évidence une éventuelle délocalisation électronique à partir de données expérimentales.

A/ Modèle de Lewis

Lewis théorise en 1916 un modèle pour la formation des liaisons. Les atomes d'une molécule obéissent à la règle de l'octet (ou du duet pour les atomes de la première période) en mettant en commun des électrons.

Règle de l'octet – Le nombre maximal de paires d'électrons de valence que peut posséder un élément de la 2^e période est 4.

Cela se voit dans la configuration électronique de valence de ces atomes : $2s^x 2p^y$, limitée à au plus 8 électrons. Les atomes des périodes supérieures peuvent être **hypervalents**, c'est-à-dire dépasser la règle de l'octet.

Règle du duet – Le nombre maximal de paires d'électrons de valence que peut posséder un élément de la 1^{re} période (hydrogène et hélium) est 1.

Cela se voit dans la configuration électronique de valence de ces atomes $1s^x$, limitée à au plus 2 électrons.

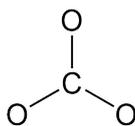
Cette mise en commun des électrons est représentée par un trait entre les deux atomes appelé **doublet liant**. Les paires d'électrons qui ne sont pas impliquées dans les liaisons et qui restent localisées sur les atomes sont appelés **doublets non liants** ou **doublets libres** et représentés par un trait sur l'atome.

Méthode – Etablir un schéma de Lewis pour une molécule ou un ion.

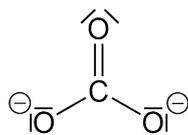
1. Calculer le nombre d'électrons de valence de la molécule ;
2. Prendre en compte la charge de l'ion pour ajouter ou ôter artificiellement des électrons au décompte précédent. Cela nous donne le nombre d'électrons à placer et, en prenant la moitié, le nombre de doublets ;
3. Placer les atomes et les relier par des traits en songeant que la majorité des molécules simples sont symétriques et les atomes d'hydrogène sont forcément terminaux ;
4. Compléter les derniers doublets en prenant en compte la règle de l'octet pour tous les atomes des périodes 2 et 3, et le nombre d'électrons de valence de l'atome. On tâche à attribuer les charges négatives aux atomes les plus électronégatifs et inversement pour les charges positives.

On suit cette méthode pour l'exemple de l'anion bicarbonate CO_3^{2-} .

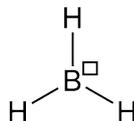
1. Le carbone apporte 4 électrons de valence, les trois atomes d'oxygène en apportent chacun 6. Cela en fait 22 au total ;
2. La charge négative apporte deux électrons supplémentaires au précédent décompte. On a finalement 24 électrons pour former 12 doublets ;
3. On place l'atome de carbone au centre pour respecter une symétrie centrale et les trois atomes d'oxygène autour : On a placé 3 doublets liants. Il reste 9 doublets à placer ;



4. L'oxygène est plus électronégatif que le carbone (3,44 vs. 2,55). On attribue donc les charges négatives à deux des atomes d'oxygène. Puis, on complète les doublets autour de ces oxygènes pour respecter l'octet et 6 électrons de valence : 3 doublets libres et le doublet liant déjà dessiné. On vient de placer 6 doublets, il reste à en placer 3. Pour respecter le nombre d'électrons de valence du carbone, on augmente la multiplicité de la liaison carbone-oxygène et on ajoute deux doublets libres au dernier atome d'oxygène :

**Remarques** – Ecart à la règle de l'octet.

- Si dans une représentation de Lewis un atome possède moins de 4 doublets de valence, chaque doublet en moins est représenté par une **lacune électronique** (\square). C'est le cas de BH_3 :

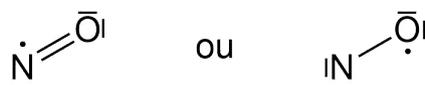


- Si le nombre d'électrons de valence de la molécule (en prenant en compte la charge) est impair, on a affaire à un **radical**. L'électron non apparié est représenté par un point. C'est le cas de NO :



B/ Délocalisation électronique

Le modèle de Lewis permet certes d'appréhender la structure d'un grand nombre de molécules et l'indice d'une liaison (nombre d'électrons prenant part à la liaison, permettant de conclure sur son caractère simple, double ou triple). Cependant, pour certaines molécules, il existe plusieurs représentations de Lewis possibles. Ainsi, on pourrait placer le radical soit sur l'atome d'azote, soit sur l'atome d'oxygène dans la structure de NO :

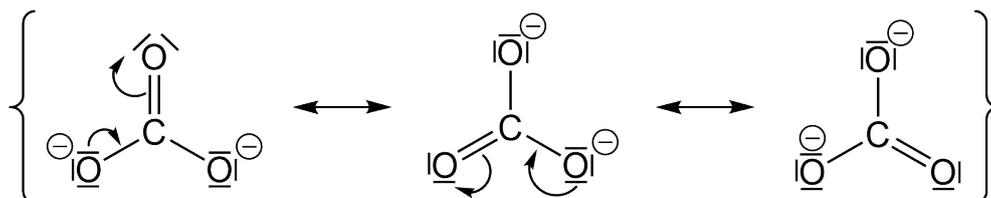


Il ne faut pas oublier que les électrons sont des objets quantiques ! Leur position n'est pas déterminée avec certitude d'après le principe d'Heisenberg et ils sont parfois délocalisés sur une partie de la molécule. On parle alors de **délocalisation électronique**.

1) Formes mésomères

On appelle **formes mésomères** les différentes représentations de Lewis d'une même molécule. On les représente entre accolades avec une double flèche (\leftrightarrow) entre les structures et en décrivant le mouvement des électrons par des flèches.

Ainsi, on pourrait attribuer les charges négatives aux différents atomes d'oxygène de l'ion carbonate indifféremment comme ceci :



On peut classer énergétiquement les formes mésomères suivant deux critères :

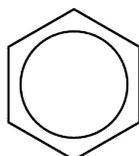
1. La forme la plus stable est celle dont tous les atomes respectent la règle de l'octet ;

Remarque – Si les atomes de la 2e et 3e période peuvent posséder moins de 4 doublets, il est impossible de dépasser la règle de l'octet.

2. La forme la plus stable possède le moins de charges formelles ;
3. Les charges formelles sont cohérentes avec les électronégativités des atomes.

Il faut garder à l'esprit que ces formes mésomères sont des représentations de la molécule. La réalité est une combinaison de toutes les formes mésomères, bien qu'elle penche plus vers la forme mésomère la plus stable.

Dans l'exemple du benzène, on peut représenter la délocalisation totale des électrons par un anneau plutôt que des liaisons doubles localisées :



2) Influence sur les propriétés de la molécule

Dans une molécule présentant de la délocalisation électronique, on observe que la longueur et l'énergie des liaisons est intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double.

Exemple – Dans le benzène, toutes les liaisons ont la même longueur $l = 140$ pm, intermédiaire entre celle d'une liaison simple (154 pm) et celle d'une liaison double (134 pm).

En outre, lorsque les électrons sont délocalisés sur une grande partie de la molécule, on observe une absorption dans l'UV-visible. Ainsi, de nombreux colorants organiques présentent de nombreuses liaisons C=C conjuguées.

Enfin, la mésomérie modifie la densité électronique autour des atomes. Ainsi, un atome sur lequel les doublets électroniques se rabattent a un **effet mésomère attracteur** (noté **-M**, c'est le cas des cétones, acides carboxyliques, ...). A l'inverse, les atomes qui apportent des doublets électroniques au reste de la molécule ont un **effet mésomère donneur** (noté **+M**, c'est le cas des alcools, des amines, ...). Ces effets mésomères se cumulent avec les effets inductifs. Pour tous les éléments sauf les halogènes, ce sont les effets mésomères qui priment.

III - Représentation des molécules dans l'espace

Capacités exigibles (PCSI)

Associer qualitativement la géométrie d'une entité à la minimisation de son énergie.

Prévoir et interpréter les structures de type AX_n avec $n \leq 4$ et AX_pE_q , avec $p + q = 3$ ou 4.

Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique d'une molécule.

Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule.

A/ Modèle VSEPR

Le **modèle VSEPR** (Valence Shell Electron Pair Repulsion) permet de prévoir la géométrie 3D d'une molécule. Il repose sur le fait que les doublets (liants et libres) correspondent à de la densité électronique et sont donc de même charge. Pour minimiser l'énergie de la molécule, ils se repoussent ainsi le plus possible afin de réduire les interactions électrostatiques répulsives.

On en déduit trois formes limites appelées **figures de répulsion** : linéaire, triangulaire plane et tétraédrique.

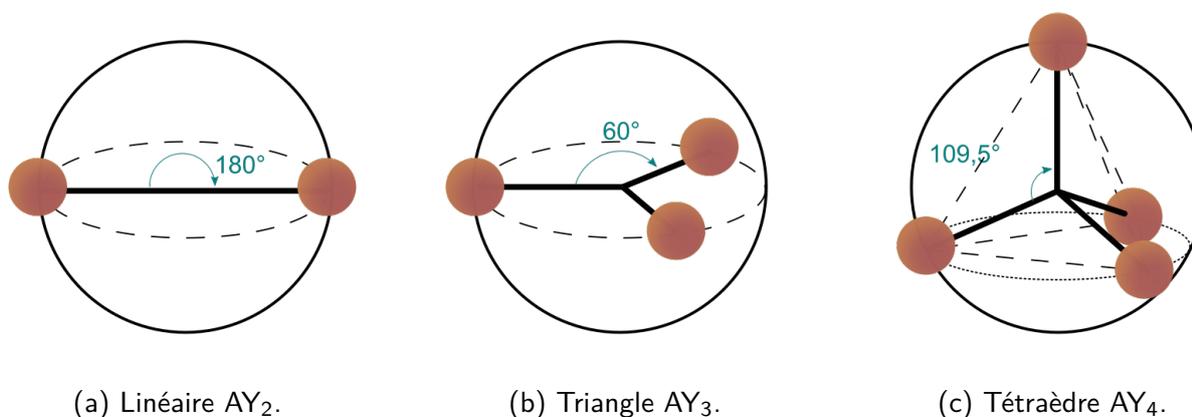


Figure 4 – Figures de répulsion à connaître.

On note la molécule suivant le formalisme suivant : AX_nE_m où n représente le nombre d'atomes voisins de A et m le nombre de doublets libres de E. A partir de cette formule, on se ramène à une

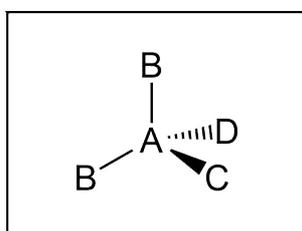
formule simplifiée AY_{n+m} pour déterminer la figure de répulsion. On en déduit alors la géométrie des différentes molécules en utilisant le tableau 1.

 Animation PhET pour visualiser en 3D les figures de répulsion et les géométries des molécules.

B/ Représentation de Cram

Pour mieux visualiser la géométrie dans l'espace d'une molécule, les chimistes utilisent la **représentation de Cram**.

On représente par un trait simple A–B les liaisons entre atomes qui se situent dans le plan de la feuille. Pour lier les atomes situés au-dessus du plan de la feuille (plus proche de nous), on fait partir un triangle plein de l'atome dans le plan vers l'atome au-dessus du plan (liaison A–C). Enfin, pour lier les atomes en-dessous du plan, on fait partir un triangle hachuré de l'atome dans le plan vers l'atome en-dessous du plan (liaison A–D).



Remarque – Cette représentation ne s'applique qu'aux liaisons simples. On se débrouille ainsi toujours pour que les liaisons multiples se trouvent dans le plan de la feuille.

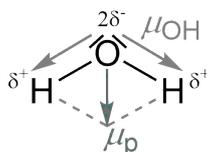
 Exercices n° 2.3 et 2.4

C/ Polarité d'une molécule

A l'échelle de la molécule, il peut exister un **moment dipolaire permanent** μ_p , si le barycentre des charges négatives et celui des charges positives ne sont pas confondus. Une telle molécule est dite **polaire**. Pour déterminer le moment dipolaire permanent, il suffit de sommer (dans l'espace) les moments dipolaires de toutes les liaisons de la molécule. Il est alors dirigé du barycentre des charges négatives vers celui des charges positives.

On devine assez bien qu'une molécule constituée de liaisons polarisées mais entièrement symétrique possède un moment dipolaire permanent nul et est donc **apolaire**. De même, si une molécule ne possède que des liaisons non polarisées, elle est nécessairement apolaire.

Exemple – La molécule d'eau est de type AX_2E_2 selon le modèle VSEPR. Elle est donc de géométrie coudée. On représente donc son moment dipolaire permanent ainsi :



 Exercices n° 2.5, 2.6 et 2.7

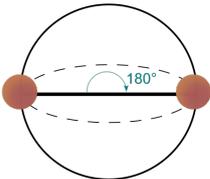
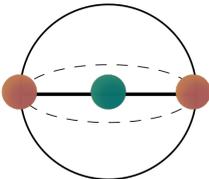
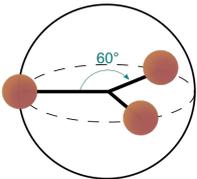
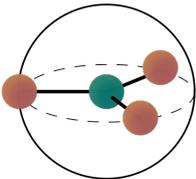
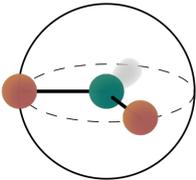
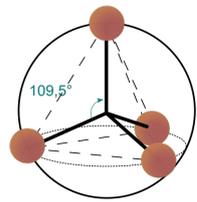
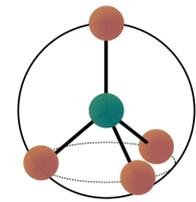
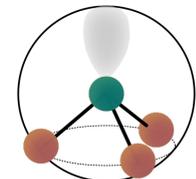
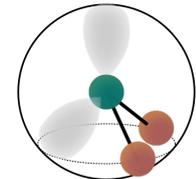
| Formule | Figure de répulsion | Géométrie | Exemples |
|-----------|---|---|----------------------------|
| AX_2 | Linéaire | Linéaire | CO_2 |
| |  |  | |
| AX_3 | Triangle | Triangulaire | BH_3 , NO_3^- , $HCOH$ |
| |  |  | |
| AX_2E | | Coudée | NO_2 , SO_2 |
| | |  | |
| AX_4 | Tétraèdre | Tétraédrique | CH_4 |
| |  |  | |
| AX_3E | | Pyramidale à base triangulaire | NH_3 |
| | |  | |
| AX_2E_2 | | Coudée | H_2O |
| | |  | |

Tableau 1 – Géométries prévues par le modèle VSEPR pour AX_nE_m où $n + m < 4$.

D/ Planéité des structures délocalisées

Si le modèle VSEPR permet de déterminer la géométrie autour d'un atome, il ne permet de justifier que les parties d'une molécule sur lesquelles il y a une délocalisation électronique sont planes. Ainsi, les cycles aromatiques comme le benzène sont des hexagones plans. La justification de cette géométrie sera donnée plus tard, dans le thème sur la chimie orbitale.

Solvant et interactions intermoléculaires

Mots-clés : solvant, permittivité relative, proticité, miscibilité, solubilité, solvation, amphiphilie, émulsion, polarisabilité, interactions de van der Waals, liaisons hydrogène, essorage, filtration, recristallisation, extraction liquide-liquide, constante de partage, évaporateur rotatif, CCM.

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. DUNOD (n° 4)
- Durupthy, HPrépa *Chimie PC*, chap. 15
- Burrows, *Chimie*³
- Atkins, *Physical chemistry*, chap. 18
- Bonardet, *L'indispensable en état solide*
- Larpent, *Techniques de l'ingénieur*, "Tensioactifs", réf. K342 V1
- Bernard, *Techniques expérimentales en chimie*
- *Physique-Chimie 2^{de}*, Lelivrescolaire
- *Gold book*, IUPAC

Introduction

Au sein des phases condensées tout comme en solution, les molécules sont reliées entre elles par diverses interactions de faible énergie. Nous allons voir dans ce cours que la structure des molécules permet de prévoir la nature des interactions qu'elles engagent.

I - Le solvant

Capacités exigibles (PCSI)

Associer une propriété du solvant moléculaire à une ou des grandeurs caractéristiques.
Interpréter la miscibilité totale, partielle ou nulle de deux solvants.

A/ Propriétés du solvant

Définition – Le **solvant** est une phase liquide ou solide qui contient au moins une autre substance appelée soluté. La quantité de matière des solutés doit être beaucoup plus petite que celle du solvant.

Les propriétés du solvant sont définies par trois paramètres-clés :

- le **moment dipolaire** μ . Deux molécules ayant des moments dipolaires proches vont interagir favorablement. Un bon solvant permet donc de solvater une espèce. Un solvant présentant un important moment dipolaire est de plus **ionisant** : il peut exacerber la polarité des molécules qu'il solvate jusqu'à les ioniser.

L'eau est un solvant très polaire : $\mu = 1,85$ D. Le cyclohexane est un solvant apolaire : $\mu = 0$ D.

- la **permittivité relative** ϵ_r . En solution, les ions sont soumis à une force de Coulomb modulée par la constante diélectrique du solvant $\epsilon = \epsilon_r \times \epsilon_0$ (puisque l'on ne se situe pas dans le vide) :

$$\vec{F} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\vec{e}_r}{r^2} \quad (3)$$

Plus cette constante est grande, moins l'interaction entre les deux ions est forte. Le solvant peut alors séparer deux ions de charges opposées. On dit qu'il est **dissociant**.

L'eau est le solvant le plus dissociant : $\epsilon_r = 78,5$. L'acétate d'éthyle est un solvant polaire ($\mu = 1,78$ D) mais peu dissociant : $\epsilon_r = 6,0$.

- la **proticité** (ou caractère protogène). Elle traduit la capacité d'un solvant à donner des protons. Les solvants protiques développent des liaisons H avec les molécules solvatées accepteuses de protons. Cette interaction stabilisante permet donc une meilleure solvation des molécules. L'eau est un solvant protique. L'acétone ($\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$) ne l'est pas.

B/ Solubilité et miscibilité

En chimie, l'adage "qui se ressemble s'assemble" est on ne peut plus vrai. Ainsi, deux espèces qui ont des moments dipolaires, des permittivités relatives et le même caractère protogène vont interagir fortement.

Il est nécessaire d'introduire quelques termes de vocabulaire pour décrire les interactions entre un solvant et une autre molécule :

Définitions – La **solubilité** est la concentration en soluté d'une **solution saturée**, concentration maximale que peut avoir ce soluté dans le solvant considéré.

La **miscibilité** est l'équivalent de la solubilité appliquée à deux solvants (deux liquides dans des proportions proches).

●* La **dissolution** est le mélange de deux phases aboutissant à la formation d'une unique phase homogène.

On notera que la miscibilité tout comme la solubilité augmentent avec la température.

II - Mise en solution d'une espèce

Capacités exigibles (PCSI)

Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.

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 (CMC, solubilité).

Décrire la structure d'une émulsion en distinguant phase dispersée et phase continue.

Interpréter les propriétés détergentes ou émulsifiantes des espèces chimiques amphiphiles.

Définition – La **solvation** consiste en la création d'interactions stabilisantes entre le solvant et les solutés. Il s'agit généralement d'interactions électrostatiques, de van der Waals, voire de liaisons H. Les solutés sont alors dits **solvatés**.

A/ Dissolution d'une espèce ionisable

On se place dans un solvant polaire et dissociant, par exemple l'eau. On considère la dissolution du chlorure de sodium : $\text{NaCl}_{(s)} = \text{Na}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$.

1) Mécanisme de dissolution

Dans l'eau, on observe un mécanisme de dissolution en trois étapes :

1. **ionisation** : $\text{NaCl}_{(s)} = (\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$. Il y a création d'une paire d'ions grâce au caractère polaire du solvant ;
2. **dissociation** : $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-) = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Les ions sont séparés par le caractère dissociant du solvant ;
3. **solvatation** : $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- = \text{Na}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$.

On parle d'**hydratation** pour désigner la solvatation dans l'eau. Un composé qui se dissout bien dans l'eau est appelé **hydrophile**. Un composé insoluble dans l'eau est appelé **hydrophobe**.

Remarques – En réalité, on ne peut isoler les intermédiaires créés au cours des étapes 1 et 2. L'équation-bilan de la dissolution est : $\text{NaCl}_{(s)} = \text{Na}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$. Dans un autre solvant, l'indice de phase n'est pas "aq" mais "solv".

2) Electrolyte

On peut quantifier la capacité d'un composé à être dissocié en utilisant la notion d'**électrolyte**. Un **électrolyte fort** est un composé dont la dissolution conduit totalement à des ions solvatés. C'est le cas du nitrate d'ammonium : $\text{NH}_4\text{NO}_3_{(s)} \longrightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$. Un **électrolyte faible** est un composé dont la dissolution conduit à un équilibre entre des ions solvatés et le composé non dissocié solvaté. C'est l'exemple de l'acide éthanoïque : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$.

3) Sphère de solvatation

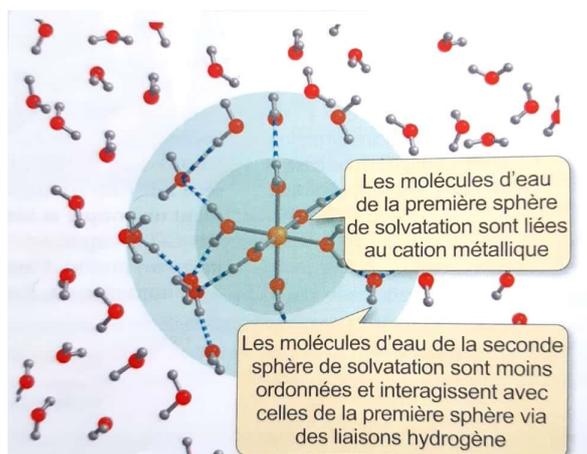


Figure 5 – Hydratation d'un cation métallique (Source : *Chimie*³ (p. 265)).

La réorganisation des molécules de solvant autour de l'ion est appelée **sphère de solvatation**.

Elle est d'autant plus grande que la densité de charge sur l'ion est grande. Ainsi, la sphère de solvatation autour de l'ion lithium (de très faible rayon ionique) est bien plus grande que celle de l'ion sodium (de plus grand rayon ionique).

La sphère de solvatation peut être composée de plusieurs couches (figure 5). La première sphère de solvatation est directement liée à l'ion. La seconde sphère de solvatation est liée aux molécules de solvant de la première. Elle est beaucoup plus dynamique que cette dernière.

B/ Solvatation d'une espèce non ionisable

La dissolution d'une espèce non ionisable revient à sa solvatation. Elle est possible si et seulement si le solvant possède les mêmes caractéristiques physico-chimiques que l'espèce considérée.

Par ailleurs, si l'espèce considérée est ionisable mais que le solvant est non dissociant, on ne retrouve qu'une étape de solvatation lors de la mise en solution de l'espèce (et éventuellement une ionisation si le solvant est polaire).

C/ Mise en solution d'une espèce insoluble

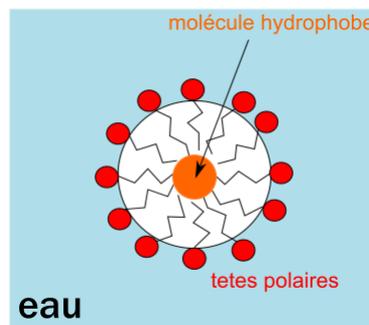
 *Tech Ingé, réf. K342 V1*

Pour de multiples raisons, il peut être nécessaire de mettre en solution une espèce insoluble. Pour cela, on peut utiliser des tensioactifs, molécules présentant un caractère amphiphile.

Définitions – Une molécule **amphiphile** est composée de deux régions distinctes : une polaire et une apolaire.

Les **tensioactifs** sont composés d'une tête polaire et hydrophile (généralement chargée), et une longue chaîne apolaire et hydrophobe.

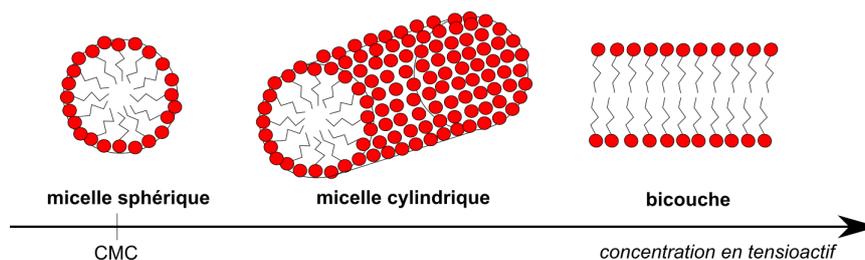
Considérons le cas d'une molécule organique à mettre en solution dans l'eau. On utilise un tensioactif qui va entourer la molécule avec ses chaînes carbonées pour former une sphère appelée **micelle** dont la surface au contact avec l'eau correspond aux têtes polaires. Il s'agit d'une propriété **détergente** (pouvoir nettoyant) des tensioactifs.



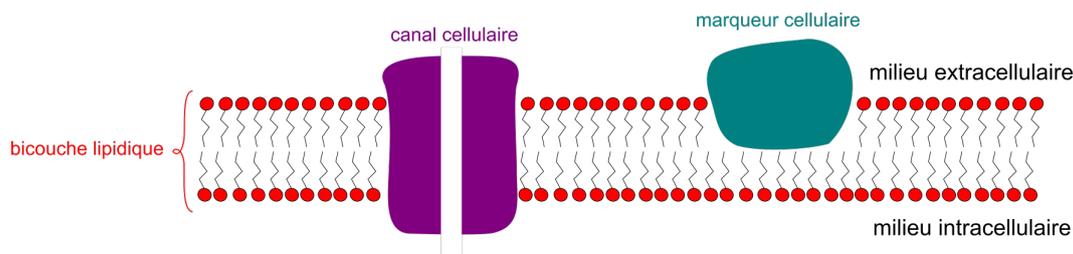
Cet auto-assemblage apparaît au-delà d'une certaine concentration en tensioactif, appelée **concentration micellaire critique (CMC)**. La CMC augmente d'autant plus que le tensioactif est polaire (notamment ionique) et diminue si la chaîne carbonée est plus longue donc plus hydrophobe. On comprend par ailleurs que la solubilité d'un tensioactif dans l'eau est d'autant plus grande que sa chaîne carbonée est courte car les interactions défavorables, dites hydrophobes, entre la chaîne apolaire et l'eau sont compensées par les interactions entre la tête polaire et l'eau.

 *Mesure de la CMC du dodécylsulfate de sodium.*

Lorsque l'on augmente encore la concentration en tensioactif, les micelles s'allongent en cylindres puis forment des **bicouches** :



Ces bicouches ont une importance fondamentale en biologie cellulaire car on les retrouve dans les membranes plasmiques. Elles permettent ainsi d'incorporer des protéines transmembranaires plutôt hydrophobes servant de marqueurs ou de canaux pour la cellule.



D/ Emulsions

Définition – Une **émulsion** est un système colloïdal dans lequel des gouttes de liquide sont dispersées dans un autre liquide appelé **phase continue** (les deux liquides sont donc immiscibles).

L'émulsion est notée H/E si la phase dispersée est organique (H = huile, E = eau). Sinon, elle est notée E/H.

Il s'agit d'un état métastable qui peut se former si les liquides ont des densités proches. Pour casser une émulsion, il suffit de lui apporter un peu d'énergie en agitant légèrement ou en ajoutant du solvant.

Par ailleurs, il est possible de stabiliser une émulsion en utilisant des tensioactifs. On utilise alors leur propriété **émulsifiante** qui diminue la tension interfaciale. Pour stabiliser une phase dispersée hydrophobe dans une phase continue aqueuse, on privilégiera un tensioactif plus hydrophile. C'est l'inverse pour les émulsions de type eau dans l'huile.

Pour prédire la solubilité nulle, partielle ou totale d'une espèce en solution, il est nécessaire d'introduire les différents types d'interactions faibles entre ces molécules.

III - Interactions de faible énergie

Capacités exigibles (PCSI)

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 à la polarisabilité des molécules.

Prévoir et interpréter les températures de changement d'état de corps purs moléculaires par l'existence d'interactions de van der Waals ou de liaisons hydrogène.

Les interactions de faible énergie (1 à 50 kJ/mol) s'exercent à courte distance entre atomes ou molécules et n'impliquent pas d'échange d'électrons. Elles sont rompues ou formées au cours des changements d'état physique.

A/ Interactions de van der Waals

📖 Atkins, chap. 18.

Définition – Les **interactions de van der Waals** sont des interactions attractives entre entités moléculaires (ou entre groupes au sein d'une même entité moléculaire) autres que celles dues à la formation d'une liaison ou de l'interaction électrostatique entre espèces ioniques. Une interaction de van der Waals évolue en $\frac{1}{r^6}$ où r est la distance entre les molécules.

1) Interaction dipôle - dipôle ou de Keesom

Il existe une énergie potentielle d'interaction coulombienne entre deux dipôles ponctuels séparés d'une distance r . Moyennée sur le nombre de molécules, d'orientations inconnues, la valeur de cette énergie potentielle d'interaction devrait être nulle (si les molécules considérées étaient totalement libres dans leur rotation). Or, leur rotation est limitée par l'orientation des autres molécules. Il persiste alors une énergie d'interaction moyenne non nulle :

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2k_B T}. \quad (4)$$

Cette énergie d'interaction est appelée **interaction de Keesom** et est la première interaction de van der Waals. Elle provient donc de l'**interaction moyenne entre deux dipôles permanents**.

Cette interaction est **attractive** (signe $-$) et bien en $\frac{1}{r^6}$. De plus, la dépendance en la température satisfait l'idée que, à température élevée, l'agitation thermique compense de plus en plus l'orientation mutuelle des molécules en rotation et diminue l'interaction de Keesom.

Il s'agit de la seule interaction de van der Waals dépendante de la température. Elle permet d'expliquer la différence de températures d'ébullition entre le butane ($T_{eb} = -95^\circ\text{C}$) et l'acétone ($T_{eb} = 56^\circ\text{C}$) par exemple. En effet, le butane est apolaire donc l'énergie associée à l'interaction de Keesom est très faible. Sa température d'ébullition est donc inférieure à celle de l'acétone, une molécule polaire.

2) Polarisabilité d'une molécule

Avant de pouvoir introduire les deux autres interactions de van der Waals, il est nécessaire de définir une propriété fondamentale d'une molécule.

Définition – La **polarisabilité** traduit la capacité de déformation de la densité électronique d'une molécule par un champ électrique (par exemple induit par un ion).

Elle peut être mesurée expérimentalement comme le rapport du moment dipolaire induit par le champ électrique sur celui-ci :

$$\alpha = \frac{\mu_{ind}}{E} \quad (5)$$

La polarisabilité d'une molécule est d'autant plus grande qu'elle possède des atomes volumineux. En effet, leurs électrons de valence sont éloignés du noyau et donc plus sensibles aux champs électriques extérieurs. Cette propriété augmente donc de haut en bas d'une colonne de la CPE et diminue le long d'une ligne.

3) Interaction dipôle - dipôle induit ou de Debye

Une molécule possédant un moment dipolaire μ_1 peut induire un moment dipolaire μ'_2 dans une molécule polarisable proche.

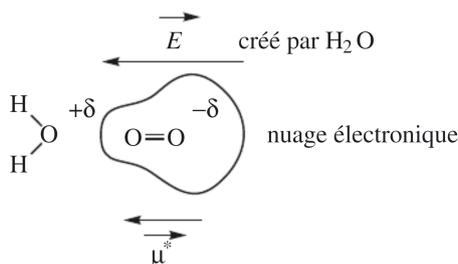


Figure 6 – Induction d'un moment dipolaire sur une molécule de dioxygène par une molécule d'eau (Source : Fosset (p. 370)).

Le potentiel d'interaction coulombienne entre le dipôle et le dipôle induit vaut alors :

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{\mu_1^2 \alpha'_2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (6)$$

α'_2 correspond au volume de polarisabilité de l'espèce polarisable 2.

Cette interaction est appelée **interaction de Debye**. Il s'agit bien d'une interaction de van der Waals par sa dépendance en $\frac{1}{r^6}$ et son caractère attractif.

L'interaction de Debye permet notamment d'expliquer la relative solubilité de gaz apolaires dans l'eau : $s(\text{O}_2) = 4,89 \text{ mL}/100 \text{ g d'eau}$, $s(\text{N}_2) = 2,3 \text{ mL}/100 \text{ g d'eau}$ à 0°C .

Pendant, ces deux interactions n'expliquent pas pourquoi des molécules apolaires s'attirent même en l'absence de moment dipolaire permanent. Par exemple, le benzène existe à l'état liquide à température ambiante ou encore on peut condenser du dihydrogène ou de l'argon à basse température.

4) Interaction dipôle induit - dipôle induit ou de London

L'interaction étudiée ici trouve son origine dans des fluctuations dues aux mouvements des électrons qui impliquent un **moment dipolaire instantané** μ_1^* à l'une des molécules (pas forcément apolaires) considérées. Ce moment va à son tour générer un champ électrique qui polarise la seconde molécule considérée et y induit un autre moment dipolaire instantané μ_2^* . Les changements de l'une des molécules sont suivis par la seconde, elles sont en interaction et leurs directions sont corrélées, ce qui amène à une énergie potentielle d'interaction moyenne non nulle : c'est l'**interaction de dispersion** ou **interaction de London**.

Une approximation raisonnable de l'énergie potentielle associée à cette interaction est :

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{3}{2} \alpha'_1 \alpha'_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (7)$$

où l'on reconnaît les volumes de polarisabilité α'_i des molécules considérées ainsi que leurs énergies d'ionisation I_i , où i vaut 1 ou 2.

L'interaction de London permet d'expliquer la cohésion de la matière.

Exemple – Dans la colonne des halogènes, à 298 K, Cl_2 est gazeux, Br_2 liquide et I_2 solide. L'énergie associée à l'interaction de London est proportionnelle à $-\frac{\alpha^2}{r^6}$. Comme la polarisabilité augmente du chlore vers l'iode, cette énergie augmente également en valeur absolue, ce qui fait que la température de fusion du diiode est bien supérieure à celle du dibrome, encore supérieure à celle du dichlore.

5) Interaction totale

Pour des molécules non-capables de liaisons hydrogènes (voir ci-après) et en phase fluide (liquide ou gaz), l'attraction totale est la somme des trois interactions de van der Waals précédentes et donc toujours en $\frac{1}{r^6}$.

L'interaction de van der Waals est *toujours* attractive. De plus, pour des molécules apolaires, elle se résume à l'interaction de London. En revanche, pour l'eau, l'interaction de Keesom est majoritaire car il s'agit d'une molécule polaire. On pourra retenir un ordre de grandeur de quelques kJ/mol.

Nous n'avons ici considéré que les interactions attractives, mais les molécules ne peuvent pas s'attirer infiniment : il y a une répulsion électrostatique des nuages d'électrons et des noyaux. Pour

décrire ce comportement, on a cherché à modéliser le potentiel énergétique mesuré à l'aide d'une fonction en $1/r^n$. Il en résulte le potentiel de Lennard-Jones :

$$V = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (8)$$

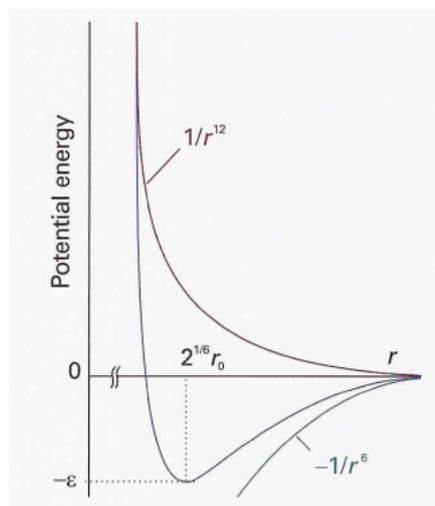


Figure 7 – Potentiel de Lennard-Jones (Source : Atkins (p. 637)).

Le minimum de cette courbe d'énergie potentielle définit une distance d'équilibre entre deux molécules en interaction. Cette distance est égale à la somme des **rayons de van der Waals** des deux molécules.

Le rayon de van der Waals permet de définir le **rayon atomique des gaz rares**, puisqu'ils ne possèdent pas de rayon covalent. On notera que pour tous les autres éléments le rayon de van der Waals est bien supérieur au rayon atomique.

 Exercice n° 3.1

B/ La liaison hydrogène

 Chimie³

Définition – La **liaison hydrogène** (ou interaction par pont hydrogène) est l'interaction entre un atome électronégatif possédant un doublet non liant (groupement A **accepteur de liaisons H**) et un hydrogène lié à un second atome électronégatif (groupement D-H **donneur de liaisons H**).

Ces atomes électronégatifs sont essentiellement l'oxygène, l'azote ou le fluor. Cependant, si A est anionique, ce peut être un atome autre que O, N ou F (par exemple Cl^-).

L'ordre de grandeur énergétique des liaisons hydrogène est entre **10 et 40 kJ/mol**. De plus, la liaison hydrogène est **directive** : l'angle $\widehat{\text{AHD}}$ est voisin de 180° . Usuellement, la distance D–H est plus courte que la liaison $\text{A}\cdots\text{H}$, car la liaison hydrogène est moins énergétique qu'une liaison covalente (mais ce n'est pas le cas si on considère des fluorures). Enfin, les liaisons hydrogène peuvent être intermoléculaires, mais également **intramoléculaires** (il y en a par exemple dans les protéines).

Les liaisons hydrogène expliquent l'évolution des températures d'ébullition ou de fusion de composés hydrogénés au sein d'une colonne (figure 8). Elles expliquent également pourquoi la glace est

moins dense que l'eau liquide (cf. Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI* (p. 372)).

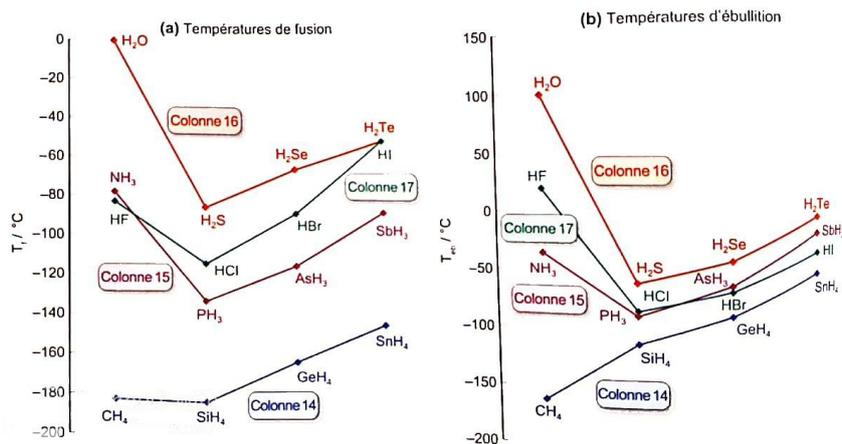


Figure 8 – Evolution des températures de fusion et d'ébullition de composés au sein d'une même colonne (Source : *Chimie*³ (p. 1148)).

En outre, les liaisons hydrogène permettent de stabiliser des molécules. Par exemple, une molécule acceptrice de liaisons H sera plus facilement solvatée dans un solvant protique, donneur de liaisons H.

Enfin, les liaisons hydrogène ont une importance particulière dans le vivant car elles sont responsables du lien entre les deux brins de l'ADN ou de la structure secondaire des protéines.

Exercice n° 3.2

C/ Ordres de grandeur énergétiques à retenir

| Interactions | Energie [kJ/mol] | |
|-------------------------------|------------------|--|
| Interactions de van der Waals | London | 10-30 |
| | Keesom | 0 pour les molécules apolaires, jusqu'à 30 pour les molécules polaires |
| | Debye | < 2 |
| Liaison hydrogène | 10-40 | |

Tableau 2 – Energies des différentes liaisons faibles.

Par comparaison, l'énergie associée à l'agitation thermique à 25 °C vaut 2,5 kJ/mol et celle des liaisons covalentes plusieurs centaines de kJ/mol.

IV - Séparation d'un mélange en TP

Capacités exigibles (PCSI)

Réaliser et mettre en œuvre une filtration simple, une filtration sous pression réduite. Choisir et justifier la méthode de filtration adaptée au système étudié. Réaliser et justifier les différentes étapes du lavage d'un solide : ajout du solvant de lavage, trituration, essorage.

Expliquer et mettre en œuvre la technique de recristallisation. Justifier à l'aide de données pertinentes et/ou par l'observation le choix d'un solvant de recristallisation et la quantité mise en œuvre.

Réaliser une extraction liquide-liquide. Identifier la nature des phases dans une ampoule à décanter. Distinguer extraction et lavage d'une phase. Déterminer une constante de partage.

Expliquer l'intérêt d'un évaporateur rotatif.

Mettre en œuvre une CCM pour la caractérisation d'un produit et le suivi d'une transformation. Justifier le choix de la méthode de révélation utilisée. Interpréter l'ordre d'éluion des différentes espèces en relation avec leurs propriétés physico-chimiques et les caractéristiques de la phase stationnaire et de l'éluant.

 Bernard, *Techniques expérimentales en chimie*

A/ Extraction d'un précipité

1) Essorage

Lorsqu'en fin de synthèse on observe la précipitation du produit d'intérêt (c'est-à-dire qu'il forme une phase solide dispersée dans le solvant de réaction), il est nécessaire de l'isoler pour pouvoir le caractériser. Pour cela, on réalise un **essorage** en utilisant un dispositif de filtration Büchner ou un verre fritté (en fonction de la taille des grains du solide, on choisit la porosité adaptée du système de filtration). Pour accélérer l'essorage, le solvant est entraîné par un vide partiel créé par une trompe à eau reposant sur l'effet Venturi.

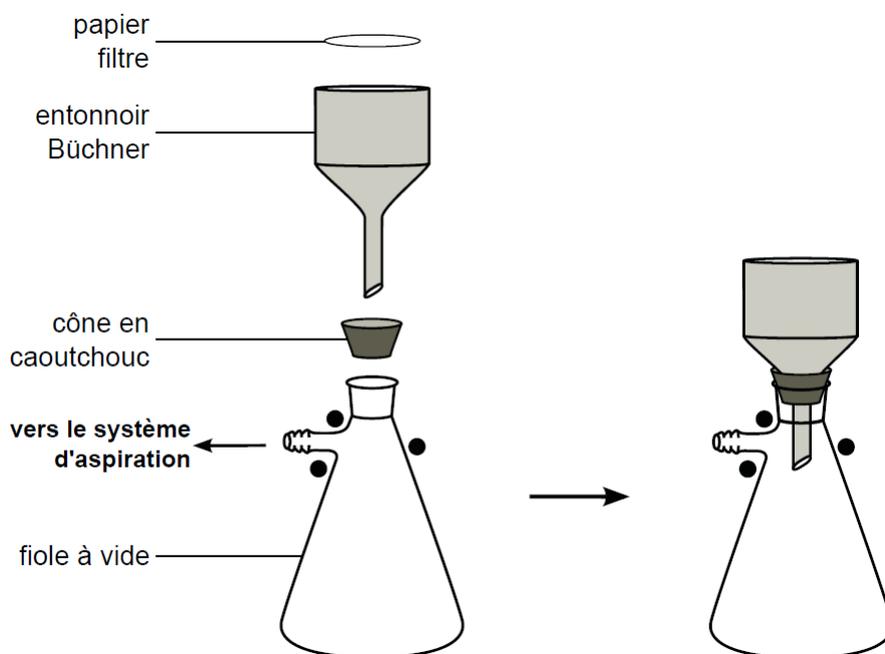


Figure 9 – Dispositif de filtration Büchner. Les points noirs indiquent les points de fixation à la potence de la paillasse, par une pince trois doigts. (**Source** : Bernard (p. 94)).

Après avoir essoré le solide, il est nécessaire de le laver pour retirer les impuretés (réactifs, catalyseurs, sous-produits, ...) piégés dans le précipité. Pour cela, on utilise un solvant de lavage refroidi pour diminuer la solubilité du produit d'intérêt et éviter son passage en phase liquide. On **triturer** le solide, c'est-à-dire que l'on casse les agrégats avec une baguette en verre ou une spatule, pour mettre toute la surface en contact avec le solvant de lavage. Durant cette étape, il est indispensable de couper le vide pour laisser le temps au solvant de solubiliser les impuretés. On effectue trois phases de lavage puis on laisse le solide sur le Büchner avec l'aspiration pendant 5 à 10 min pour le sécher.

2) Filtration

On peut aussi se retrouver dans la situation où le produit d'intérêt est soluble dans le milieu réactionnel mais des impuretés à éliminer ont précipité (catalyseur dans la synthèse de Suzuki, pierre

ponce, ...). On parle alors de **filtration**. Si les impuretés sont de grande taille, on peut se contenter d'un entraînement du milieu réactionnel par gravité à travers un filtre plissé dans un entonnoir. Sinon, on utilise le même dispositif que pour la technique d'essorage.

 Exercice n° 3.3

3) Recristallisation

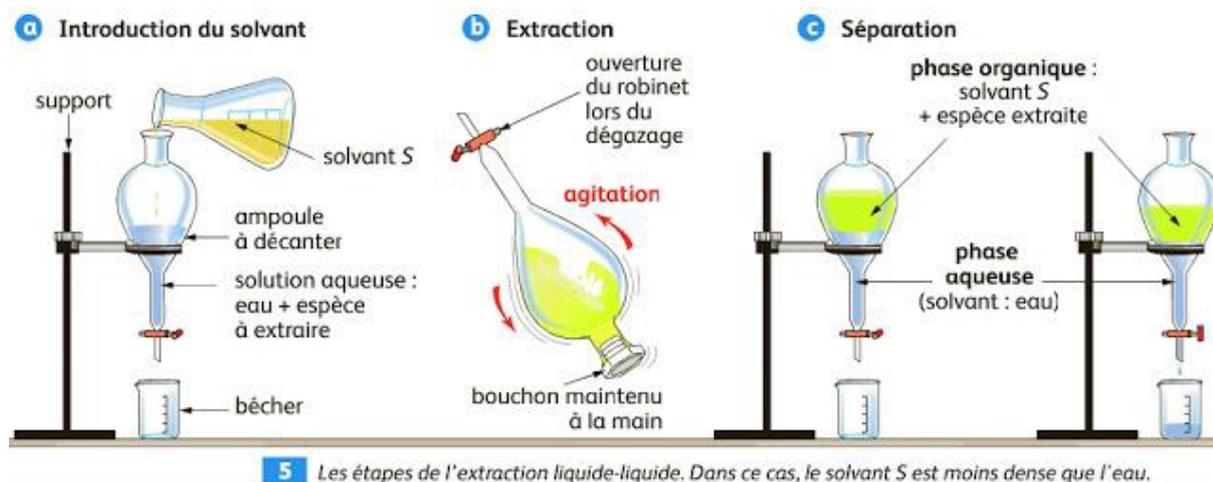
On peut également utiliser la différence de solubilité entre un produit et ses impuretés pour le purifier. Pour cela, on le disperse dans un minimum de solvant dans lequel il est insoluble à froid et soluble à chaud (idéalement, on calcule le volume de solvant grâce à la valeur de la solubilité à chaud). Il faut alors que les impuretés soient solubles dans le solvant à froid et à chaud.

Lorsque l'on chauffe, le produit d'intérêt se solubilise et libère les impuretés piégées dans ses grains. Elles restent alors en solution lors du refroidissement tandis que le produit d'intérêt cristallise lentement. On isole ensuite le produit des impuretés dans le solvant par essorage.

B/ Séparation de deux liquides immiscibles

Pour ce faire, on utilise une **ampoule à décanter** et on procède à une **extraction liquide-liquide**. Dans l'ampoule, on observe deux phases séparées par un ménisque. La phase de plus faible densité est située au-dessus de l'autre.

Remarque – Si on ne connaît pas les densités des deux phases, on peut déterminer où se situe la phase aqueuse en utilisant la méthode de la goutte : on ajoute une goutte d'eau dans l'ampoule à décanter et on regarde si elle traverse ou non la phase du dessus. Si oui, la phase aqueuse est en dessous et plus dense que la phase organique. Si non, c'est l'inverse.



En synthèse organique, il est fréquent que le produit d'intérêt ait plus d'affinité pour l'une des deux phases. Pour quantifier cela, on utilise la **constante de partage** :

$$K_P = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad (9)$$

où $[A]_{org}$ est la concentration du produit d'intérêt dans la phase organique et $[A]_{aq}$ celle dans la phase aqueuse. On peut également définir $\log P = \log(K_P)$ comme la mesure de l'hydrophilie (si $\log P < 0$) ou de la lipophilie (si $\log P > 0$).

 Exercice n° 3.4

Mesure de la constante de partage de l'acide benzoïque entre l'eau et l'huile de tournesol.

Après avoir identifié la phase dans laquelle se situe le produit d'intérêt (organique si $K_p \gg 1$, aqueuse sinon), on va chercher à l'**extraire**. On la **lave** ensuite avec un solvant immiscible de sorte à récupérer les impuretés résiduelles. Si le produit d'intérêt se situe dans la phase organique, la dernière étape du processus de traitement peut être un **relargage**. Cela consiste à laver la phase organique par une solution saturée en chlorure de sodium. Cette solution très polaire va capter les dernières molécules d'eau présentes dans la phase organique (on commence à **sécher** cette phase) sans entraîner le produit d'intérêt en phase aqueuse.

 Exercice n° 3.5

C/ Séparation d'un mélange homogène

1) Extraction d'un produit d'intérêt soluble dans un solvant

Après avoir effectué une extraction liquide-liquide, on se retrouve avec une phase organique contenant uniquement (ou presque) le composé d'intérêt. Pour récupérer ce dernier, on va chercher à évaporer le solvant dont la température d'ébullition est inférieure. Pour ne pas avoir à chauffer trop fort le bain thermostat, on utilise une pression réduite créée par une pompe à vide. Enfin, le ballon contenant le mélange solvant + produit d'intérêt est mis en rotation pour homogénéiser sa température et éviter les retards à l'ébullition.

2) Séparation de deux solutés

Après ce qui a été vu dans le cours, la séparation de deux solutés solubles dans un même solvant pourrait paraître impossible. On va en fait utiliser une autre phase pour introduire une différence d'affinité avec les solutés.

Définition – La **chromatographie** est une méthode de séparation de composés chimiques qui sont distribués entre deux phases : une **phase stationnaire** et une **phase mobile**.

Dans cette partie, on se focalise sur la **chromatographie sur couche mince** (CCM). Le but est de déterminer comment des composés d'un mélange sont différemment séparés sur la plaque et comment les reconnaître.

Etude de la phase stationnaire La phase stationnaire d'une CCM est un gel déposé sur une plaque rectangulaire en aluminium. Il peut s'agir de silice (la plupart du temps), mais aussi d'alumine ou de cellulose. La particularité de ce support est qu'il peut générer un grand nombre d'interactions avec les composés à séparer et avec la phase mobile.

La silice est un composé polaire et protique. Elle peut donc engager des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène avec les composés à séparer. Ainsi, un composé aura d'autant plus d'affinité avec la silice qu'il sera polaire et protique (sur la figure 10, l'alcool et l'eau sont plus retenus que l'aldéhyde).

Choix de l'éluant Dans une méthode de chromatographie d'adsorption, il y a compétition entre l'adsorption de l'échantillon à séparer sur la phase stationnaire et leur solubilisation dans la phase mobile appelée **éluant**. L'éluant peut être plus ou moins polaire et protique ou aprotique. Cela signifie que les composés à séparer sont plus ou moins solubles dans cet éluant. On peut ainsi établir une **série éluotropique**, qui classe les solvants en fonction de leur polarité puis de leur proticité (figure 11).

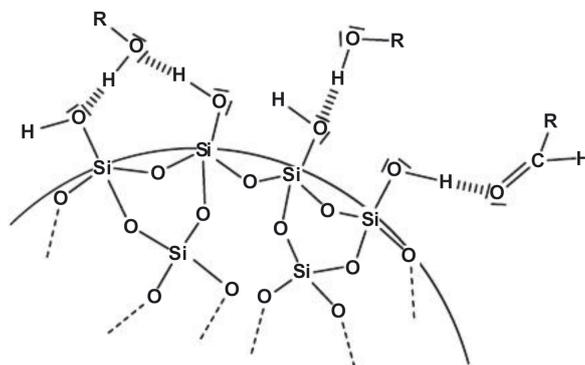


Figure 10 – Interactions entre une phase stationnaire de silice et diverses molécules (**Source** : Bernard (p. 128)).

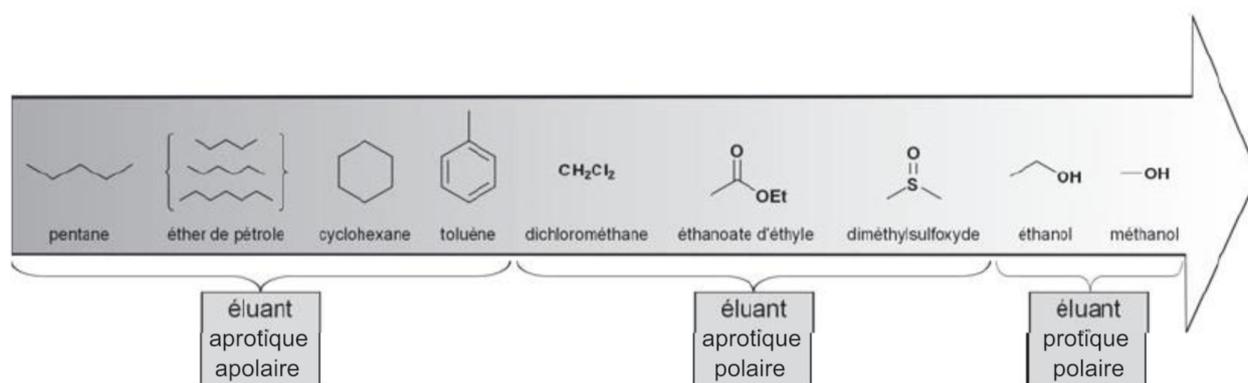


Figure 11 – Série éluotrope (**Source** : Bernard (p. 128)).

La plaque de CCM est placée verticalement dans une cuve où trempe l'éluant. Ce dernier migre peu à peu sur la plaque par capillarité en entraînant les composés.

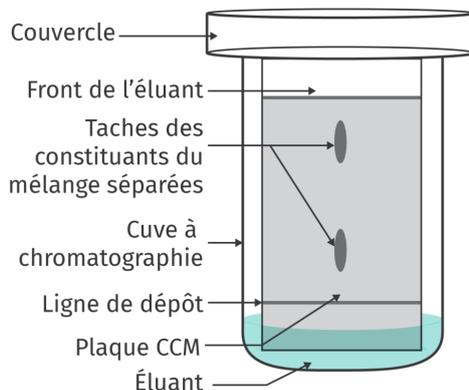


Figure 12 – Schéma d'une cuve de CCM (**Source** : Lelivrescolaire, *Physique-Chimie 2^{de}* (p. 23)).

☛ Pour un même composé, la migration est d'autant plus grande que l'éluant est polaire et protique car il y a une plus grande compétition entre l'éluant et la phase stationnaire. Pour un même éluant, un composé est d'autant plus retenu qu'il est polaire et protique car les interactions avec la phase stationnaire seront très importantes.

Révélation de la plaque La CCM est une chromatographie analytique car elle permet d'identifier des composés en fonction de leur élution. Si les composés sont colorés, la révélation se fait directement, à l'œil nu. Cependant, les produits chimiques sont rarement colorés. On utilise donc des méthodes physiques ou chimiques pour les révéler :

- **révélation UV** : certains composés possédant des doubles liaisons conjuguées peuvent absorber dans l'UV. Or, les phases stationnaires sont recouvertes d'un colorant fluorescent qui émet de la lumière verte lorsqu'il est exposé à une radiation de 254 nm. Ainsi, à l'endroit où il y a un composé qui absorbe dans l'UV, on observe une tache violette car il masque la fluorescence de la plaque ;
- **révélation au permanganate de potassium** : le permanganate de potassium est un puissant oxydant. Il peut donc oxyder un grand nombre de molécules organiques et se réduire par la même occasion en dioxyde de manganèse MnO_2 . Si KMnO_4 est une solution violette intense, MnO_2 est un oxyde jaune-marron. Ainsi, en faisant sécher une plaque de CCM qui a préalablement trempé dans une solution de KMnO_4 , on observe des taches jaune-marron au niveau des composés.

Il existe bien d'autres techniques de révélation. Celles qui viennent d'être présentées sont les plus courantes.

Pour déterminer à quel composé correspond quelle tache, on peut comparer les éluions du brut réactionnel avec des composés commerciaux purs (réactifs de la synthèse, produit attendu). On peut également mesurer le **rapport frontal** qui est le rapport entre la distance d'éluion du composé et la distance parcourue par le front de solvant. Ces rapports sont spécifiques à chaque composé et dépendent des phases stationnaire et mobile utilisées. Elles peuvent donc être tabulées dans un ouvrage de manipulations.

Si au programme de PCSI seule la CCM est au programme, il faut savoir qu'il est possible d'utiliser la chromatographie comme méthode de séparation. On utilise alors une colonne de silice.

Cristallographie

Mots-clés : solide cristallin, variété allotropique, modèle du cristal parfait, structure cfc, population, coordinence, compacité, masse volumique, site intersticiel, habitabilité, liaison métallique, alliage, solide covalent, graphite, diamant, solide moléculaire, solide ionique.

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. DUNOD (n° 4)
- Angenault, *Symétrie et structure - Cristallographie du solide*
- Burrows, *Chimie³*, chap. 5
- Fiche du graphite sur le site L'élémentarium
- Site web Les éléments chimiques
- Grécias, *1^{re} année Chimie PCSI*, Compétences prépas, chap. 17

Introduction

La cristallographie est un domaine de la physicochimie qui fut étudié dès le XVII^e siècle par Kepler (flocons de neige). Les mathématiciens et les physiciens ont beaucoup apporté dans ce domaine, les premiers en théorisant les empilements réguliers (Bravais et ses réseaux) et les seconds en développant des méthodes d'analyse spécifiques aux solides cristallins (Bragg et la DRX). La cristallographie est un outil très puissant pour comprendre la structure et les propriétés des solides.

I - Classification des solides

Capacités exigibles (PCSI)

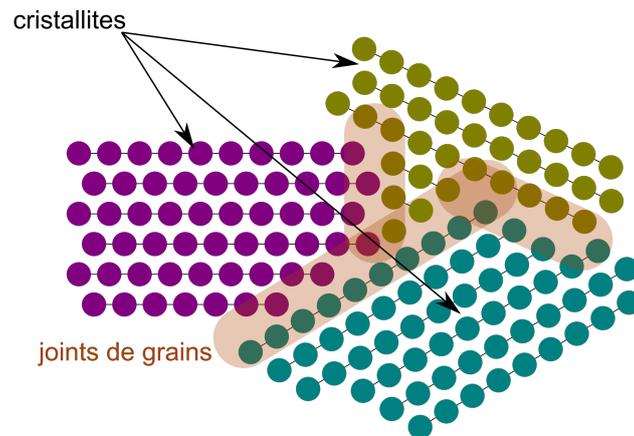
Illustrer l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins (expé).

A/ Solides cristallins et amorphes

Les composés à l'état solide peuvent se trouver sous différentes formes :

- **cristallin** : les atomes, molécules ou ions constituant le solide sont ordonnés de manière régulière. On observe la répétition périodique de motifs structuraux sur l'intégralité du solide. Le sel de table (NaCl), les métaux en tant que corps purs et la glace sont des exemples de solide cristallins ;
- **amorphe** : lorsque la solidification est rapide et que les molécules n'ont pas le temps de s'orienter de manière régulière. Un solide amorphe ne possède pas de point de fusion net. Le verre en est un exemple ;
- **semi-cristallin** : le solide présente des phases cristallines et des phases amorphe. On peut définir le **taux de cristallinité** comme le rapport de la masse de phase cristalline sur la masse totale du solide. Plus ce taux est proche de 1, plus le solide est proche d'un état cristallin ;

- **polycristallin** : il s'agit d'un cas particulier entre solide cristallin et solide semi-cristallin avec un taux de cristallinité très élevé. Le solide est constitué de phases cristallines différentes appelées **cristallites** séparées par de très fines phases amorphes, les **joints de grains**.



Influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation de la vanilline.

Dans ce cours, on va se focaliser sur les solides cristallins.

B/ Variétés allotropiques

En fonction de la température et de la pression de solidification, un même élément peut présenter des phases cristallines différentes appelées **variétés allotropiques**.

Le plus bel exemple d'élément présentant des variétés allotropiques différentes est le carbone :



(a) Diamant.



(b) Graphite.

Figure 13 – Deux variétés allotropiques du carbone.

II - Modèle du cristal parfait

Capacités exigibles (PCSI)

Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques.

Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie.

Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.

Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.

Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites intersticiels 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.

Définition – Cristal parfait : ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace. Sa structure est tri périodique, sans défauts et de dimension infinie.

Les "particules" en question peuvent être des atomes, des ions ou des molécules.

Le cristal peut donc être vu comme un **réseau** que l'on peut décrire entièrement à partir d'une unité élémentaire appelée **maille simple**. Le cristal parfait correspond ainsi à l'assemblage de mailles parallélépipédiques.

Remarques – Il existe un nombre infini de mailles simples, leur particularité étant qu'elles ne contiennent qu'un seul nœud du réseau.

Les atomes ou molécules du motifs ne coïncident pas nécessairement avec les nœuds du réseau.

A/ Empilements compacts de sphères

On peut décrire un cristal parfait comme un empilement de plans de particules, considérées comme des sphères.

On pourra en particulier chercher quel empilement permet d'obtenir la structure la plus compacte possible (c'est-à-dire présentant le moins de vide). Pour cela, on dessine les différents plans :

- **plan A** : on fait en sorte de maximiser la tangente entre les différentes particules. Alors, chaque particule possède six voisines.

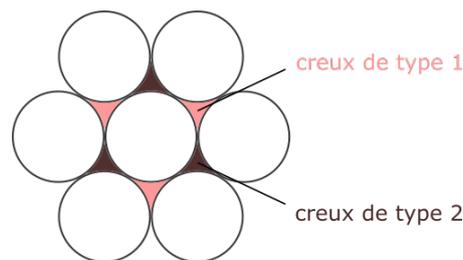


Figure 14 – Schématisation du plan A.

- **plan B** : on peut placer les particules du plan B dans les creux (n° 1 ou n° 2) du plan A. L'un ou l'autre de ces choix conduit au même type d'empilement.

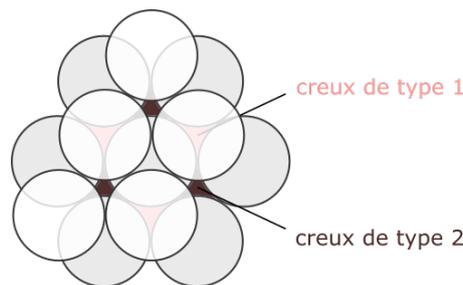
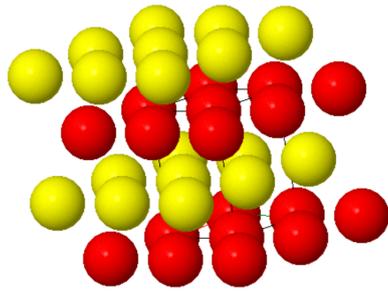


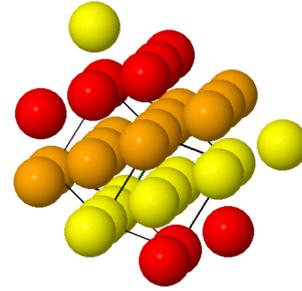
Figure 15 – Schématisation du plan B.

- **plan C** : enfin, on peut positionner de deux manières le dernier plan sur les creux du plan B. Soit on place les particules dans les creux situés au-dessus des particules du plan A. On obtient alors une structure de type ABA également appelée hexagonale compacte. Soit on place les particules situées dans les creux communs aux plans A et B. On obtient alors une structure de type ABCA également appelée **cubique faces centrées**.

Par la suite, on se focalise sur les structures cubiques faces centrées (cfc).



(a) Structure ABA (lien ChemTube3D).



(b) Structure ABCA (lien ChemTube3D).

Figure 16 – Structures cristallographiques compactes.

B/ Caractéristiques de la maille

On peut caractériser une maille cristalline par un certain nombre de grandeurs :

— la **population** : nombre d'atomes par maille.

On peut dénombrer le nombre d'atomes dans une maille cfc. Les sommets du cube, au nombre de 8, sont partagés entre 8 mailles, et les atomes au milieu des faces, au nombre de 6 sont partagés entre 2 mailles. Alors,

$$p = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \quad (10)$$

Il y a **quatre** atomes dans une maille cfc.

— la **coordinance** : nombre de voisins que possède chaque atome.

Pour la déterminer, on reprend les empilements de plans d'atomes. Au sein d'un plan, un atome possède six voisins. Il possède également trois voisins dans le plan au-dessus et trois voisins dans le plan en-dessous. Ainsi, la coordinance du cuivre dans une structure cfc vaut 12.

— la **compacité** : rapport du volume occupé par les atomes dans une maille sur le volume de la maille :

$$\tau = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} \quad (11)$$

Une structure cfc possède une population de 4. On a donc $V_{\text{atomes}} = 4 \times V_{\text{atome}} = 4 \times \frac{4}{3}\pi r_{Cu}^3$, où r_{Cu} est le rayon métallique du cuivre. On peut relier le rayon métallique et l'arête du cube, appelée **paramètre de maille** a , puisque sur une diagonale, on trouve trois atomes tangents (qui se touchent) donc :

$$d = \sqrt{2} a = 4 r_{Cu} \quad (12)$$

Alors, la compacité de la structure vaut :

$$\tau = \frac{\frac{16}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{2}a}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74 \quad (13)$$

Il s'agit de la plus grande compacité observée. C'est justement pour cela qu'on dit que la structure cfc est une structure compacte.

La structure de la maille permet également de déterminer une grandeur macroscopique du solide : sa **masse volumique**. Il s'agit du rapport de la masse des atomes dans une maille sur le volume de la maille :

$$\rho = \frac{m_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} \quad (14)$$

Dans une maille cfc, on peut aisément déterminer la masse des atomes dans une maille :

$$m_{\text{atomes}} = 4 \times m_{\text{Cu}} = 4 \times \left(\frac{M_{\text{Cu}}}{\mathcal{N}_A} \right) \quad (15)$$

On en déduit la masse volumique du cuivre : $\rho_{\text{Cu}} = 8\,900 \text{ kg/m}^3$, qui correspond à ce qui est tabulé (de manière générale, les métaux ont une masse volumique de l'ordre de $1\,000 \text{ kg/m}^3$).

🌐 Penser à convertir la masse molaire en kg/mol !

🧪 Comparer la masse volumique d'un métal mesurée expérimentalement à celle obtenue à l'aide du modèle du cristal parfait.

📎 Exercice n° 4.1

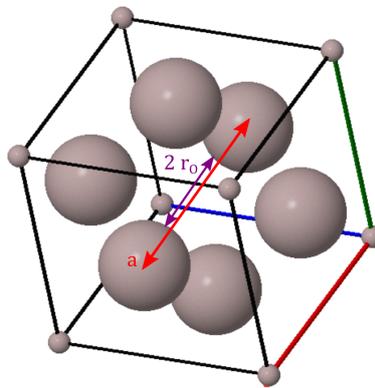
C/ Sites interstitiels

On sait que la compacité d'une structure cubique face centrée vaut 74%. Cela signifie qu'il y a 26% de vide dans cette structure dite compacte. On peut donc observer des zones particulièrement vides dans la structure cristalline appelées **sites interstitiels**.

🌐 ChemTube3D Visualisation des sites interstitiels d'une structure cfc.

Dans une structure cfc, on recense deux types de sites interstitiels :

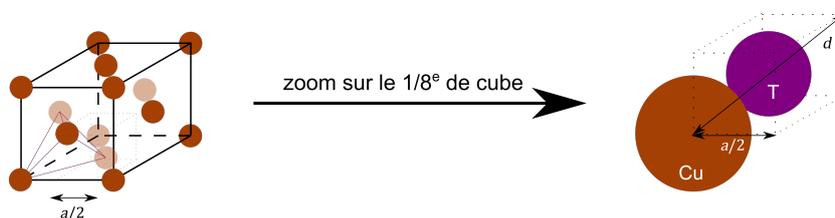
- les **sites octaédriques**, entourés par six atomes voisins, se trouvent au centre de la maille cfc et au milieu des arêtes.



On peut déterminer le rayon d'un site octaédrique, également appelé **habitabilité**, en utilisant la condition de tangence des atomes dans la maille. On sait qu'il y a tangence entre l'atome au centre d'une face et les quatre côtés. Alors, $4r_{\text{Cu}} = \sqrt{2}a$ et :

$$r_O = \frac{1}{2}(a - 2r_{\text{Cu}}) \simeq 0,414 r_{\text{Cu}} \quad (16)$$

- les **sites tétraédriques**, entourés par quatre atomes voisins, se trouvent au milieu des huitièmes de cube d'arête $a/2$.



Le calcul de l'habitabilité des sites tétraédriques est un peu plus complexe. On se place sur la demi-diagonale du huitième de cube :

$$d/2 = r_T + r_{Cu} = \frac{\sqrt{3}}{4}a \quad (17)$$

On utilise le lien entre rayon du cuivre et paramètre de maille (équation 12) pour en déduire :

$$r_T = \frac{\sqrt{3}}{4}a - r_{Cu} = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) r_{Cu} \simeq 0,225r \quad (18)$$

D/ Limites du modèle du cristal parfait

La 1^{re} limite du modèle du cristal parfait tient dans la définition du cristal parfait : il est impossible d'obtenir un solide cristallin de dimension infinie. Le modèle n'est donc vrai qu'au cœur du solide, suffisamment loin des bords. En outre, la majorité des solides cristallins possèdent des défauts, qu'ils soient ponctuels (absence d'une particule ou présence d'une autre en trop) ou étendus (écart à la structure cristalline à une plus grande échelle). Ces défauts ont une influence sur les propriétés physicochimiques des cristaux.

III - Métaux et alliages

Capacités exigibles (PCSI)

Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ODG énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.

Citer des exemples d'alliage et de leur intérêt par rapport à des métaux purs.

Prévoir la possibilité de réaliser des alliages de substitution et d'insertion selon les caractéristiques des atomes mis en jeu.

A/ La liaison métallique

Définition – La **liaison métallique** correspond à la liaison covalente entre des atomes métalliques.

La liaison métallique ne possède pas de direction préférentielle du fait de la délocalisation des électrons libres sur l'ensemble du métal.

Définition – Le **rayon métallique** est égal à la moitié de la distance entre les centres de deux atomes plus proches voisins au sein d'un solide métallique. Il s'agit donc du rayon atomique pour un élément métallique.

Le rayon métallique diminue le long d'une période et augmente le long d'une colonne, tout comme le rayon atomique. On peut retenir l'ordre de grandeur 130-265 pm. La valeur élevée du rayon métallique pour les alcalins et les alcalino-terreux fait que les énergies de cohésion des solides métalliques associés sont faibles (de l'ordre de 100 kJ/mol), comparées aux métaux du bloc *d* (de l'ordre de 500 à 800 kJ/mol).

 **Les éléments chimiques** Evolution du rayon métallique dans la classification périodique.

B/ Propriétés des métaux

1) Propriétés mécaniques

Les métaux sont des matériaux très **tenaces**, ce qui signifie qu'ils résistent bien à la traction. Cette propriété est caractérisée par le **module de Young E** , qui est de l'ordre de 1 GPa pour les alcalins, 10 GPa pour les alcalino-terreux et 100 GPa pour les métaux du bloc d . Son évolution suit celle de la force de la liaison métallique.

Les métaux sont également des matériaux **malléables** et **ductiles** : ils se déforment aisément sous l'effet d'une contrainte. On peut expliquer cette propriété à l'aide du modèle du gaz d'électrons libres. Puisque les cations forment un empilement régulier, le glissement des plans les uns par rapport aux autres ne change globalement pas les interactions autour des atomes : mise à part les atomes à la surface, ils gardent le même nombre de voisin. Le glissement coûte donc peu d'énergie et le métal se déforme en conséquence (figure 17).

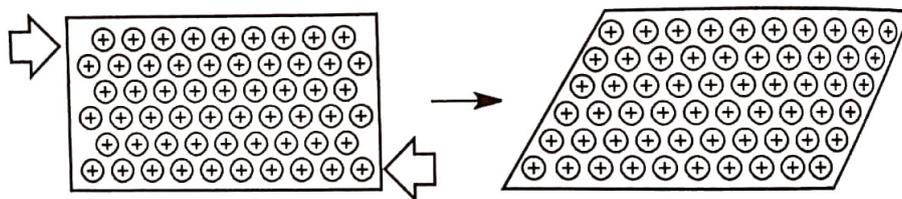


Figure 17 – Déformation d'un métal par glissement des plans les uns sur les autres (**Source** : Fosset, *Chimie tout-en-un* (p. 662)).

2) Conduction électrique

Toujours dans le cadre du modèle du gaz d'électrons libres, sous l'effet d'un champ électrique, les électrons libres se meuvent suivant la même direction. Il en résulte la création d'un courant d'où la propriété de conducteur électrique des métaux. Cette propriété est caractérisée par la **conductivité électrique σ** (qui s'exprime en S/m).

| métal | Na | Cu | Ag | Zn | Fe |
|-----------------|------|------|------|------|------|
| $10^{-6}\sigma$ | 21,1 | 62,5 | 66,7 | 16,9 | 10,2 |

Figure 18 – Conductivités électriques de quelques métaux à 25 °C (**Source** : Grélias (p. 501)).

Bien que l'argent soit meilleur conducteur électrique que le cuivre, il est beaucoup plus cher. C'est pourquoi on utilise du cuivre dans la majorité des circuits électriques.

La conductivité électrique dépend de la température : elle décroît lorsque la température augmente (c'est d'ailleurs la définition d'un métal !). Cela peut s'expliquer de nouveau à l'aide du modèle du gaz d'électrons libres : lorsque la température augmente, l'agitation thermique est plus forte, ce qui augmente les frottements des électrons libres sur la structure cristalline. Ils sont donc ralentis et la conductivité du métal est moins grande.

Les métaux possèdent d'autres propriétés remarquables : ils sont également d'excellents conducteurs thermiques, de bons réducteurs, des matériaux opaques à l'aspect brillant, ...

C/ Description des alliages

| Définition – Alliage : association de plusieurs composés dont au moins un est un métal.

On considère un alliage composé majoritairement d'un composé métallique A et d'un composé minoritaire (métallique ou non) B. On distingue deux types d'alliages :

- les **alliages de substitution** : B occupe des positions de A dans la maille cristalline, de manière aléatoire. Ceci n'est possible que si A et B ont des tailles, des électronégativités et des structures cristallines proches. *Exemple* : Le cuivre ($\chi(\text{Cu}) = 1,75$ sur l'échelle d'Allred, $r_m(\text{Cu}) = 128$ pm, structure cfc) et l'or ($\chi(\text{Cu}) = 1,42$ sur l'échelle d'Allred, $r_m(\text{Cu}) = 144$ pm, structure cfc) forment un alliage de substitution Cu_3Au de structure cfc.
- les **alliages d'insertion** : B occupe les **sites interstitiels** de la maille cristalline de A. Cela n'est possible que si B est très petit devant A, ce qui implique généralement que B n'est pas métallique (il peut s'agir de carbone, d'hydrogène, de bore d'azote, ...). *Exemple* : Les aciers sont des alliages de fer et de carbone, où la composition en carbone est comprise entre 0 et 2% en masse.

 Exercice n° 4.2

Modification des propriétés des métaux La non-homogénéité de l'alliage par rapport au corps pur métallique a une influence sur la liaison métallique, et donc sur les propriétés du matériau.

Dans l'industrie, on privilégie l'utilisation de l'acier (alliage de fer et de carbone) plutôt que du fer pur car il est moins malléable et ductile. La présence d'atomes dans les sites interstitiels empêche la structure de pouvoir beaucoup se déformer.

En joaillerie, l'or est mélangé à d'autres métaux pour changer sa couleur. L'or blanc est ainsi un alliage d'or, d'argent et de palladium, et l'or rose est un alliage d'or, de cuivre et d'argent.

IV - Solides covalents et moléculaires

Capacités exigibles (PCSI)

Identifier les liaisons covalentes, les interactions de van der Waals et les liaisons H dans un cristal de structure donnée.

Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des liaisons H (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondant.

Comparer les propriétés macroscopiques du diamant et du graphite et interpréter les différences en relation avec les structures microscopiques (structures cristallines fournies).

A/ Interactions en jeu

On peut trouver un certain nombre d'interactions au sein d'un solide covalent ou moléculaire :

- des liaisons covalentes, qui définissent les solides covalents. ex : les formes allotropiques du carbone (graphite, diamant, ...);
- des liaisons hydrogène. ex : les formes de la glace;
- des interactions de van der Waals. ex : diiode.

Ces deux premières interactions sont directives, ce qui influe fortement la structure cristalline. Les deux dernières sont de faible énergie, ce qui explique les **faibles températures de fusion** des cristaux moléculaires et leur **fragilité**.

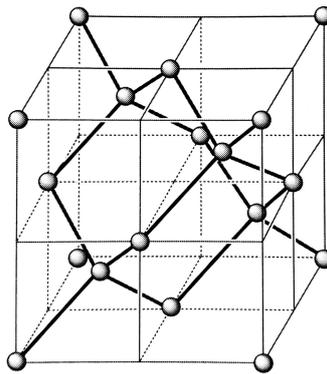
 Exercice n° 4.3

B/ Le graphite et le diamant : des formes allotropiques du carbone

 ChemTube3D Visualisation des formes allotropiques du carbone.

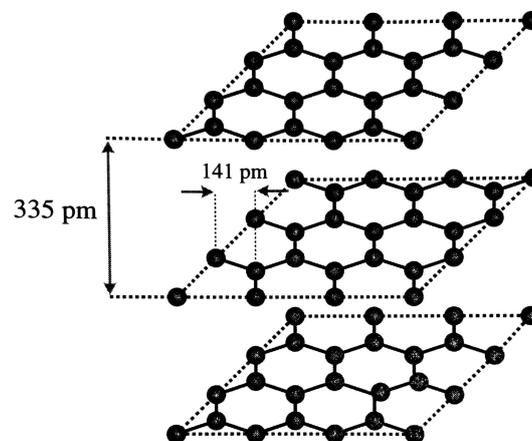
Diamant Le diamant présente une structure cfc dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés par des atomes de carbone. Tous les atomes de carbone sont tétracoordinés et les angles entre deux liaisons font donc 109° .

Cette structure cristalline reposant sur des liaisons covalentes explique la très grande dureté du diamant. Il est le solide **le plus dur** sur l'échelle de Mohs (graduée de 1 à 10) et est utilisé pour façonner un grand nombre de matériau dans l'industrie. Le diamant est également un **isolant électrique** ($\sigma = 10^{-14}$ S/cm) car les électrons sont localisés sur les atomes de carbone.



Le graphite La structure du graphite est quant à elle très différente de tout ce qui a été présenté jusqu'alors. Elle est constituée de plans parallèles de type ABA. La maille du graphite est alors hexagonale.

Si au sein d'un plan les liaisons sont covalentes et les atomes trivalents, les différents plans sont liés par des interactions de van der Waals. Les plans peuvent donc aisément glisser les uns par rapport aux autres : le graphite est très **friable** (dureté entre 1 et 2 sur l'échelle de Mohs) et c'est pourquoi il est utilisé dans les crayons à papier. La structure des plans nous fait comprendre que les électrons sont délocalisés sur l'ensemble du plan. Il s'agit donc d'un **excellent conducteur électrique au sein d'un plan** ($\sigma = 25 \times 10^3$ S/m dans un feuillet contre $\sigma = 25$ S/m perpendiculairement aux feuillets).



V - Solides ioniques

Capacités exigibles (PCSI)

Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle du solide ionique parfait (ODG de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

Comparer le rayon d'un atome à ceux de ses ions.

Associer la tangence anion-cation et la non tangence anion-anion, dans une structure cubique de type AB fournie, à la valeur du paramètre de maille.

A/ Modèle du solide ionique parfait

Dans le modèle du solide ionique parfait, les ions sont considérés comme des sphères dures immobiles possédant une charge localisée. Les structures ioniques correspondent de plus à une énergie minimale. Il y a électroneutralité de la structure, c'est-à-dire autant de charges positives que de charges négatives, tant à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle microscopique, dans une maille.

Le fait que les électrons sont localisés sur les ions permet d'expliquer le caractère **isolant** des solides ioniques : il n'y a pas de mouvement de charges.

B/ Le rayon ionique

 *Chimie*³ (p. 115 et p. 246)

Le **rayon ionique** est défini à partir de la distance internucléaire entre un anion et un cation en contact dans un solide ionique. En effet, cette distance est égale à la somme des rayons anionique et cationique. Elle peut être mesurée par diffraction des rayons X.

Le rayon ionique augmente le long d'une colonne du tableau périodique. Pour des ions isoélectroniques, c'est-à-dire qui possèdent le même nombre d'électrons de valence, il diminue de gauche à droite du tableau, comme le rayon atomique.

Enfin, pour un même élément, le rayon ionique d'un anion est généralement plus grand que le rayon atomique, et celui d'un cation plus petit. Le premier ajoute un ou des électrons au cortège électronique ce qui l'étend. Le second retire un ou des électrons au cortège électronique, ce qui concentre la densité électronique plus proche du noyau.

Le rayon ionique s'étend de quelques dizaines de picomètres pour les cations peu polarisables à plus de 200 pm pour les anions très polarisables.

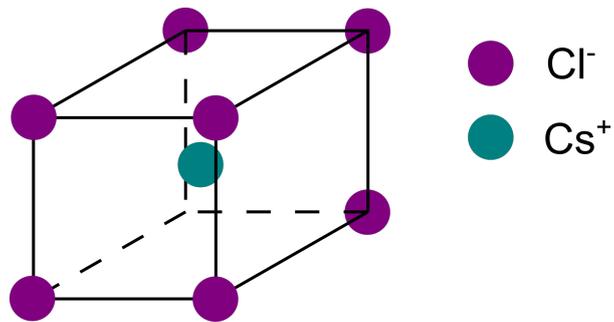
C/ Cohésion du solide ionique

La cohésion du cristal ionique est due à la contribution d'une force coulombienne attractive entre les charges de signes opposées et de forces répulsives coulombienne entre les charges de même signe et également entre les nuages électroniques. L'énergie de cohésion est alors très élevée (de l'ordre de 800 kJ/mol), ce qui explique la **température de fusion élevée** des solides ioniques.

On peut considérer qu'il y a tangence entre les ions de charges opposées mais pas entre les ions de même charge. On comprend alors pourquoi les solides ioniques sont très **fragiles** : une contrainte peut mettre en vis-à-vis des charges de même signe et donc rompre la cohésion du cristal.

On peut alors relier les rayons ioniques des ions au paramètre de maille grâce à la condition de tangence. On considère le chlorure de césium CsCl, qui cristallise dans une double structure cubique simple : les ions Cl^- occupent les sommets d'un cube et un ion Cs^+ est au centre.

 **ChemTube3D** Visualisation de la structure cristalline de CsCl.



La condition de tangence donne le long de la grande diagonale :

$$\sqrt{3}a = 2 r_+ + 2 r_- = 714 \text{ pm} \quad (19)$$

On peut en outre vérifier que deux cations ou deux anions ne se touchent pas. Pour cela, on considère l'arête :

$$a = 412 \text{ pm} \quad (20)$$

C'est bien supérieur à $2 r_+ = 334 \text{ pm}$ ou $2 r_- = 362 \text{ pm}$.

 Exercices n° 4.4 et 4.5