

# CHIMIE 2

## ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE

### Expériences

### Table des matières

<b>1</b>	<b>Structure de l'atome</b>	<b>2</b>
1.1	Structure du noyau . . . . .	2
1.2	Structure électronique . . . . .	2
1.2.1	Couches électroniques . . . . .	2
1.2.2	Sous-couches électroniques . . . . .	3
1.2.3	Remplissage des sous-couches électroniques . . . . .	3
1.2.4	Electrons de cœur et de valence . . . . .	4
1.2.5	Familles chimiques . . . . .	4
1.2.6	Formation d'ions monoatomiques . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Formation des molécules</b>	<b>5</b>
2.1	Liaisons covalentes . . . . .	5
2.2	Schéma de Lewis . . . . .	6
2.3	Règle du duet et de l'octet . . . . .	6
2.4	Charges formelles et représentations de Lewis des ions moléculaires . . . . .	6
2.5	Géométrie et polarité des entités chimiques . . . . .	6
2.5.1	Géométrie des molécules . . . . .	6
2.5.2	Electronégativité et liaisons polarisées . . . . .	7
2.5.3	Moment dipolaire . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Relations entre structure des entités et propriétés physiques macroscopiques</b>	<b>8</b>
3.1	Interactions entre entités . . . . .	8
3.2	Conséquences physiques . . . . .	9
3.2.1	Températures de changement d'états . . . . .	9
3.2.2	Solubilité, miscibilité . . . . .	9
<b>4</b>	<b>Notions de cristallographie</b>	<b>10</b>
4.1	Modèle du cristal parfait . . . . .	10
4.1.1	Réseau . . . . .	10
4.1.2	Maille . . . . .	11
4.1.3	Motif . . . . .	11
4.1.4	Exemples . . . . .	11
4.1.5	Nombre d'atomes par maille . . . . .	11
4.1.6	Masse volumique d'un cristal . . . . .	12
4.1.7	Compacité et sites interstitiels . . . . .	12
4.2	Types de cristaux . . . . .	13
4.3	Exemples . . . . .	13
4.3.1	Chlorure de césium . . . . .	13
4.3.2	Chlorure de sodium . . . . .	14
4.3.3	Sulfure de zinc . . . . .	14
4.3.4	Fluorure de calcium . . . . .	14
4.3.5	Diamant et graphite . . . . .	15
4.3.6	Glace . . . . .	15

Nous allons nous intéresser dans ce chapitre à l'architecture de la matière, c'est-à-dire la façon dont s'organisent les particules élémentaires qui composent toute la matière connue de l'Univers, depuis la structure des noyaux atomiques jusqu'à la réalisation de cristaux macroscopiques (par exemple le sel de table) en passant par la manière dont les atomes se combinent pour former des molécules. Nous verrons en particulier que la stabilité de la matière est due à des effets quantiques qui expliquent la stabilité des atomes, leur structure électronique, la manière dont ils émettent de la lumière et leur propriétés chimiques.

## 1 Structure de l'atome

### Rappel

Un atome est constitué d'un noyau autour duquel gravitent des électrons.

### 1.1 Structure du noyau

Le noyau d'un atome  $X$  est souvent noté  ${}^A_ZX$ . Cette notation permet d'expliciter la structure du noyau :

- ce noyau comporte  $A$  nucléons, c'est-à-dire qu'il y a  $A$  particules qui le composent. Ces particules sont soit des **neutrons**, soit des **protons**. Le proton et le neutron ayant sensiblement la même masse, le nombre  $A$  est appelée **nombre de masse**.
- $Z$  compte le nombre de protons du noyau, on l'appelle **nombre atomique** ou **nombre de charge**, chaque dénomination nous renseignant sur une propriété des noyaux. Par exemple, les protons sont les seules particules chargées du noyau (charge  $e = 1,6 \times 10^{-19}$  C), ce qui explique le nom de nombre de charge.

$Z$  s'appelle le numéro atomique car il caractérise un élément chimique : toutes les entités chimiques ayant le même nombre de protons viennent du même élément (par exemple, toute entité chimique possédant 17 protons est du chlore, qu'ils s'agisse d'un atome de chlore 35, d'un atome de chlore 37 ou d'un ion  $Cl^-$ ). La donnée de  $Z$  est donc redondante avec celle de  $X$ .

Deux atomes ayant le même numéro atomique mais des nombres de masse différents ont le même nombre de protons mais pas le même nombre de nucléons : ils diffèrent donc par leur nombre de neutrons. On dit que ces deux atomes sont des **isotopes** du même élément.

Pour un atome donné, toute la masse est concentrée dans le noyau (environ 2000 fois plus grande que celle du cortège électronique). Toutefois, le rayon d'un noyau atomique est extrêmement petit comparé à celui de l'atome : un noyau atomique a un rayon de l'ordre du picomètre ( $10^{-15}$  m), alors qu'un atome a un rayon de l'ordre du dixième de nanomètre ( $10^{-10}$  m).

### Analogie

Un atome de la taille de Dijon (10 km) aurait un noyau de la taille d'un pamplemousse (10 cm).

La masse d'un nucléon étant de  $m_N = 1,67 \times 10^{-27}$  kg, on remonte aisément à la masse d'un atome  $m_X = Am_N$ .

### 1.2 Structure électronique

Un atome est électriquement neutre, et la charge de l'électron est opposé à celle du proton ( $q = -e = -1,6 \times 10^{-19}$  C) donc l'atome contient autant d'électrons que de protons (c'est-à-dire  $Z$ ).

#### 1.2.1 Couches électroniques

Dans le modèle planétaire de l'atome, les atomes gravitent autour du noyau comme les planètes autour du Soleil. Le principal problème de ce modèle est qu'une particule chargée soumise à une force émet un champ électromagnétique, et donc perd de l'énergie. En perdant de l'énergie, l'électron perdrait de la vitesse et devrait se rapprocher du noyau jusqu'à s'y écraser. On sait que ce n'est pas le cas puisque le rayon de l'atome est 100 000 fois plus grand que celui du noyau (et que la matière existe...).

Le premier à avoir apporté une solution à ce problème est Niels Bohr (physicien danois) qui a fait le lien avec les premiers développements de la mécanique quantique, en particulier la dualité onde-corpuscule. Il a en effet supposé que la longueur de l'orbite d'un électron autour du noyau devait être un multiple de la longueur d'onde associée à l'électron selon L. De Broglie.

En effectuant les calculs pour l'atome d'hydrogène (le plus simple puisque constitué d'un seul proton et d'un seul électron) Bohr remarque que ses résultats sont en parfait accord avec l'expérience : si l'électron a une orbite  $n$  fois plus grande que sa longueur d'onde, l'énergie de l'atome d'hydrogène est  $E_n = \frac{-13,6 \text{ eV}}{n^2}$ .

Bohr a ainsi expliqué la stabilité de la matière (il y a une orbite de longueur minimale telle que l'électron ne puisse pas se rapprocher plus du noyau), et les raies spectrales de l'atome d'hydrogène. Il recevra le prix Nobel en 1922.

En raison d'effets quantiques, les électrons ne peuvent se trouver n'importe où autour du noyau, il sont sur des orbites bien définies, que l'on appelle **couches électroniques**. L'énergie d'interaction coulombienne entre le noyau et les électrons d'un atome prend donc des valeurs **discrètes**.

On représente souvent les différents niveaux d'énergie d'un atome sur un graphique ressemblant à une échelle où chaque barre correspond à une énergie possible de l'atome.

Un atome donné peut passer d'un niveau d'énergie  $E_n$  à un autre d'énergie  $E_m$  de deux manières :

- si  $E_m > E_n$ , il doit absorber un photon d'énergie  $E_m - E_n$ . On aperçoit alors un spectre d'absorption avec une raie noire à la longueur d'onde  $\lambda = \frac{hc}{E_m - E_n}$  ;
- si  $E_m < E_n$ , il émet un photon d'énergie  $E_n - E_m$ . On aperçoit alors un spectre d'émission avec une raie brillante à la longueur d'onde  $\lambda = \frac{hc}{E_n - E_m}$ .

Cette discrétisation des niveaux d'énergie des atomes est donc la cause des spectres discret des gaz atomiques (et donc de la différence de spectres entre les sources spectrales et les sources thermiques).

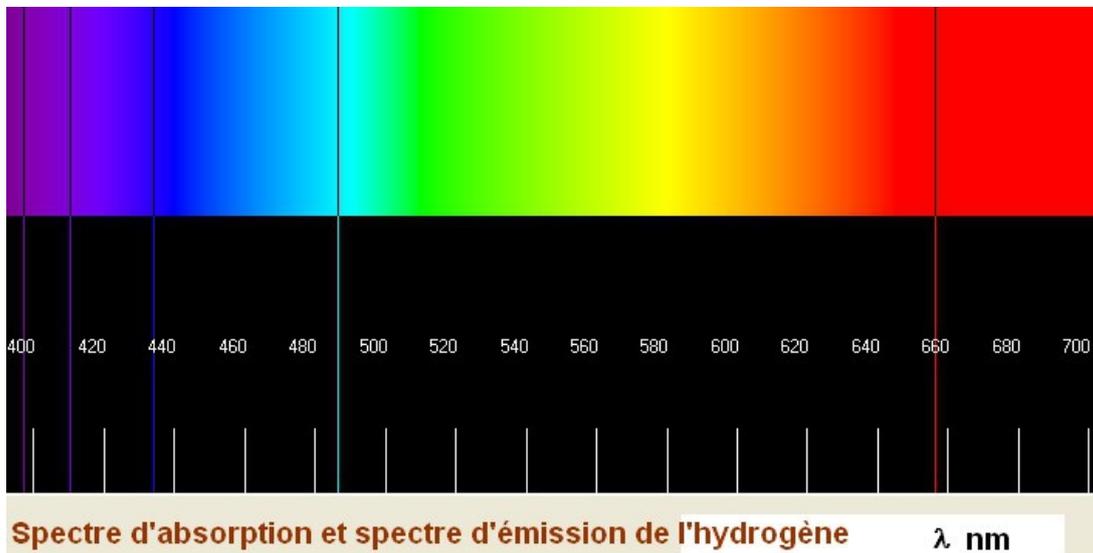


FIGURE 1 – Spectres d'absorption (en haut) et d'émission (en bas) de l'hydrogène.

## 1.2.2 Sous-couches électroniques

On vient de voir que pour caractériser un atome d'hydrogène, un seul nombre suffit, celui correspondant à la couche électronique à laquelle appartient l'électron. Dans le cas d'atomes plus gros (comprenant plusieurs nucléons et plusieurs électrons), les différentes interactions entre les particules (électrons et protons) compliquent énormément le traitement mathématique.

Chaque couche électronique est donc divisée en sous-couches, la couche  $n$  possédant  $n$  sous-couches. Les sous-couches sont notées par une lettre en suivant l'ordre  $s, p, d, f, g, \dots$  (ces dénominations viennent de la spectroscopie des métaux alcalins pour les raies appelées *sharp, principal, diffuse* et *fundamental*).

Ainsi un électron présent dans le 2ème sous-couche de la 3ème couche est dans la sous-couche  $3p$ .

A cause d'effets quantiques, chaque sous-couche ne peut compter qu'un nombre maximal d'électrons, 2 électrons pour les sous-couches  $s$ , 6 pour les  $p$ , 10 pour les  $d$ , 14 pour les  $f$ , etc

## 1.2.3 Remplissage des sous-couches électroniques

L'état fondamental d'un atome est celui de plus basse énergie. Les électrons occupent donc en priorité les sous-couches de plus basse énergie, et on détermine la structure électronique d'un atome dans l'état fondamental en suivant la  **règle de Klechkowsky**).

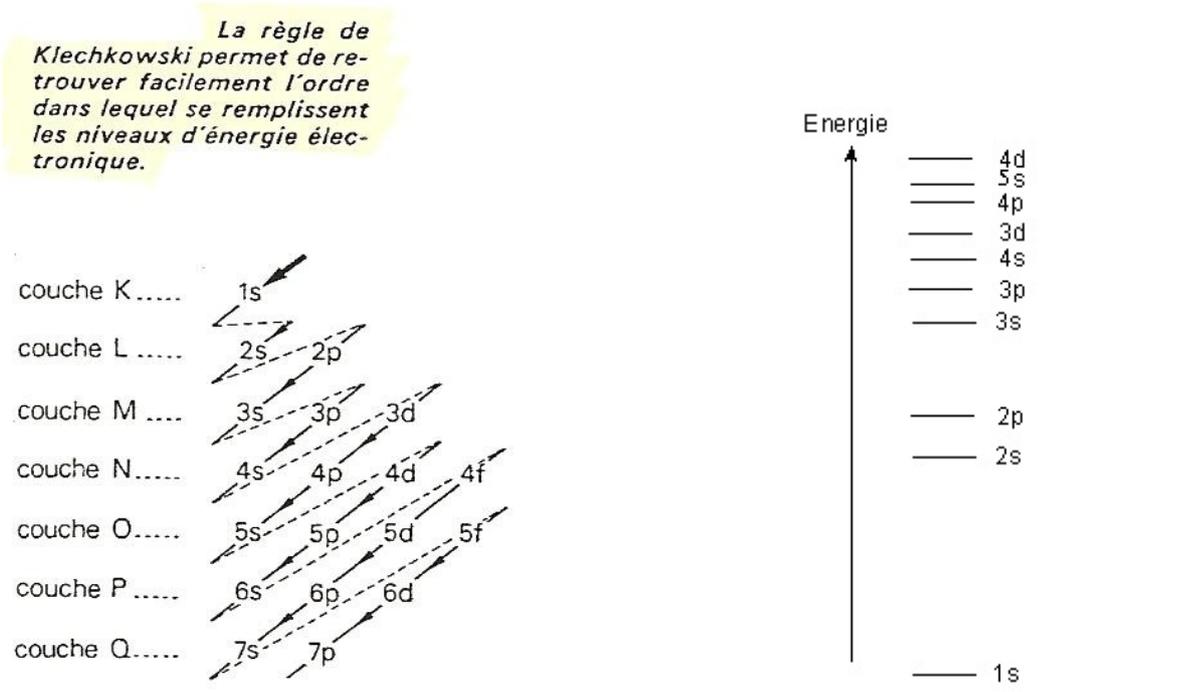


FIGURE 2 – Gauche : règle de Klechkowski. Droite : Niveaux d'énergie pour un atome quelconque.

Pour un atome comprenant  $Z$  électrons, on remplit alors chaque sous-couche, en commençant par la sous-couche qui a l'énergie la plus basse (donc en commençant pas la 1s, puis la 2s, etc).

Exemple : atome de fer  $Z = 26$ . Structure électronique :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ .

### 1.2.4 Electrons de cœur et de valence

On distingue alors deux types d'électrons autour de l'atome :

- les **électrons de valence** : ce sont les électrons situés sur la dernière couche ;
- les **électrons de cœur** : ce sont ceux situés sur les couches plus proches.

Les électrons de valence sont ceux qui déterminent les propriétés chimiques de l'atome (les électrons de cœur sont "protégés"). Ainsi, deux atomes qui ont la même structure électronique de valence auront les mêmes propriétés chimiques : on les range dans la même colonne de la classification périodique.

Ex : C et Si, O et S, Ne et Ar, Li ( $Z=3$ ), Na ( $Z=11$ ) et K ( $Z=19$ ). Notation : O =  $1s^2 2s^2 2p^4 = [He] 2s^2 2p^4$  et S =  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 = [Ne] 3s^2 3p^4$ .

### 1.2.5 Familles chimiques

Chaque colonne de la classification périodique possède donc uniquement des atomes avec la même structure de valence et les mêmes propriétés chimiques. 3 de ces familles sont à connaître :

- la première colonne, les **alcalins**. Structure électronique de valence en  $ns^1$  ;
- l'avant-dernière colonne, les **halogènes**. Structure électronique de valence  $ns^2 np^5$  ;
- la dernière colonne, les **gaz nobles**. Structure électronique de valence en  $ns^2 np^6$ .

Il y a aussi une structure en bloc de la classification périodique, en fonction de la dernière sous-couche remplie :

- le bloc s : les deux premières colonnes contenant les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux ;
- le bloc p : les 6 dernières colonnes (comprenant donc les halogènes et les gaz nobles) ;
- le bloc d : les 10 colonnes entre les blocs s et p, contenant les **métaux de transition** ;
- le bloc f : les deux lignes reportées habituellement en bas du tableau comprenant les lanthanides et les actinides.

Numéro atomique (Z) : 6  
Masse molaire en g.mol<sup>-1</sup> : 12,011  
Symbole de l'atome : C  
Nom de l'atome : CARBONE

1	IA																18	VIIIA
1	H																2	He
3	IIA																10	Ne
11	IIA																18	Ar
19	IIA																36	Kr
37	IIA																54	Xe
55	IIA																86	Rn
87	IIA																	
Lanthanides																		
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Actinides																		
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

FIGURE 3 – Classification périodique des éléments.

### 1.2.6 Formation d'ions monoatomiques

Les gaz nobles s'appellent ainsi car ils ne réagissent quasiment pas, que ce soit entre eux ou avec les autres éléments. Cela nous indique que leur structure électronique doit être particulièrement stable (ce qui est logique vu qu'il faut fournir une grande énergie pour leur ajouter un électron qui devra aller dans la prochaine couche qui est plus éloignée du noyau.

On retient donc la règle :

Un atome forme un ion monoatomique stable s'il a sa couche de valence totalement remplie ou totalement vide.

Exemples :

- les alcalins vont perdre leur seul électron de valence. Formation des ions  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ , ...
- les alcalino-terreux (deuxième colonne) vont perdre leur deux électrons de valence. Formation des ions  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , ...
- les chalcogènes (antépénultième colonne) vont gagner deux électrons afin de passer d'une structure de valence en  $ns^2np^4$  en  $ns^2np^6$ . Ex :  $O^{2-}$  ;
- les halogènes vont gagner un électron pour former un ion halogénure. Ex :  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  ;
- les gaz nobles ne forment pas d'ions monoatomiques.

**Note**

Pour les métaux de transition, plusieurs ions monoatomiques possibles en se contentant d'avoir seulement une sous-couche remplie (ex :  $Al^+$ ) ou en ayant une sous-couche à moitié remplie pour satisfaire au maximum la règle de Hund (ex :  $Fe^{3+}$ ).

## 2 Formation des molécules

### 2.1 Liaisons covalentes

Comme on vient de le voir pour la formation des ions monoatomiques, un atome est plus stable s'il remplit sa couche de valence. Une manière d'y arriver (autre la formation d'ions qui n'est pas toujours possible s'il n'y a pas d'éléments

capables de former des ions de charge opposée) est de mettre en commun des électrons de valence célibataires. Le nombre d'électrons célibataires de l'atome est appelé sa **valence**.

Deux atomes qui mettent en commun chacun un électron célibataire réalisent ce qu'on appelle une **liaison covalente**. Un tel doublet d'électron est donc qualifié de **doublet liant** alors que les électrons qui sont deux dans la même case quantique forment un **doublet non-liant**.

Ex : avec le dihydrogène, le dichlore puis le dioxygène.

Dans le cas d'une liaison covalente, l'énergie de la molécule est plus faible que l'énergie des atomes pris séparément ( $\Delta E \sim 10$  eV) ce qui justifie la stabilité de la molécule. La distance entre deux atomes de la molécule est de l'ordre de 100 pm, soit du même ordre de grandeur que le rayon d'un atome (ils sont "collés").

## 2.2 Schéma de Lewis

Pour simplifier la détermination des molécules susceptibles de se former il est pratique d'utiliser une représentation schématique montrant les électrons de valence, les doublets liants et les doublets non-liants.

Pour un atome, le symbole (par exemple *O*) représente le noyau et les électrons de cœur (qui ne participent pas aux liaisons covalentes). On représente ensuite chaque doublet non-liant par une barre entre autour de l'atome, et les électrons célibataires par un point. Si la case quantique est vide, on met un rectangle.

Exemple avec *O*. Exercice avec *F*, *N*, *H*, *Ne*, *Na*, *Mg*, *C*.

Pour former les molécules il faut alors trouver un électron célibataire de chaque atome, et les relier entre eux par une barre signifiant un doublet liant.

Ex : avec le dihydrogène, le dichlore puis le dioxygène.

Si dans une molécule il y a en tout  $2n$  électrons de valence, il faut faire apparaître  $n$  doublets sur le schéma de Lewis.

## 2.3 Règle du duet et de l'octet

Les atomes de la première ligne auront leur couche de valence (la couche 1) remplie dès qu'ils ont un doublet d'électron : on parle de la **règle du duet**.

Les atomes de la deuxième couche auront eux leur couche de valence (la couche 2) remplie dès qu'ils auront 4 doublets : on parle de la **règle de l'octet**.

Les atomes des autres lignes respectent aussi généralement la règle de l'octet (même s'il est possible qu'ils utilisent aussi certains électrons supplémentaires qui sont très proches ; on dit qu'ils sont hypervalents, mais cette notion n'est pas au programme).

Lors de la formation de molécules les atomes respectent la règle du duet et de l'octet.

Ex :  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  mais pas  $NH_5$ .

## 2.4 Charges formelles et représentations de Lewis des ions moléculaires

Il est possible que dans une molécule, le nombre d'électrons de valence ne soit pas pair. Dans ce cas, il reste un électron célibataire, donc tous les atomes de la molécule ne peuvent vérifier la règle de l'octet ou du duet.

Une molécule peut donc aussi perdre ou gagner des électrons afin de satisfaire les règles du duet et de l'octet. On les représente en schéma de Lewis comme les molécules, en notant les charges formelles avec un signe plus ou moins entouré. Pour déterminer où placer la charge formelle, on redécoupe virtuellement les liaisons en deux en rendant un électron à chaque atome. On compare alors le nombre d'électrons ainsi obtenu au nombre d'électrons de valence de l'atome pris seul.

Exemples :  $Cl^-$ ,  $HO^-$ ,  $H_3O^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $CH_3COO^-$ .

Il peut aussi y avoir des charges formelles même si la molécule est neutre. Ex :  $CO$ .

## 2.5 Géométrie et polarité des entités chimiques

### 2.5.1 Géométrie des molécules

Lors de la création d'une molécule par liaison covalente, les doublets d'électrons de valence de chaque élément ont tous la même charge négative, ils vont donc se repousser le plus possible pour minimiser l'énergie électrostatique.

On comprend ainsi que selon le nombre de doublets et leur caractère liant ou non, ils ne vont pas se positionner de la même façon.

Si l'on considère une molécule de méthane  $CH_4$ , l'atome de carbone possède 4 doublets liants avec chaque atome d'hydrogène, donc la manière de les placer afin de minimiser cette énergie est de mettre chaque doublet sur un tétraèdre centré sur le carbone et les hydrogènes sur tous les sommets. Il en est de même pour la molécule d'eau  $H_2O$ , l'oxygène central possède bien 4 doublets (règle de l'octet), 2 non liants et 2 doublets liants avec chaque atome d'hydrogène, l'oxygène est donc au centre d'un tétraèdre, les hydrogène à deux sommets (et les deux doublets non-liants vers les deux derniers sommets).

Par contre, pour la molécule de  $CO_2$ , le carbone central a lui aussi 4 doublets, mais ils forment deux liaisons doubles avec chaque oxygène. Les deux doublets de la liaison double doivent être dirigé vers l'atome d'oxygène donc ils ne sont pas indépendants et il n'y a que deux groupes indépendants de doublets. La manière de placer ces paires de doublets le plus loin les uns des autres et donc de les mettre à l'opposé l'une de l'autre.

Ainsi, la molécule d'eau a une forme coudée, alors que celle du dioxyde de carbone est linéaire.

Enfin, il est aussi possible qu'une molécule présente 3 groupes indépendants de doublets (en ayant une liaison double) comme  $CH_2O$ . Dans ce cas, les 3 groupes se repoussent de telle sorte que l'atome de carbone est au centre d'un triangle équilatéral dont les autres atomes occupent les sommets.

Exercice : quelle est la géométrie de l'ammoniac  $NH_3$  ?

On peut regrouper les résultats dans le tableau suivant :

Groupes indépendants de doublets	Liaisons multiples	géométrie	Angle entre les doublets
4	aucune	tétraédrique	$\simeq 109^\circ$
3	1 liaison double	trigonale	$\simeq 120^\circ$
2	2 liaisons doubles ou 1 triple	linéaire	$180^\circ$

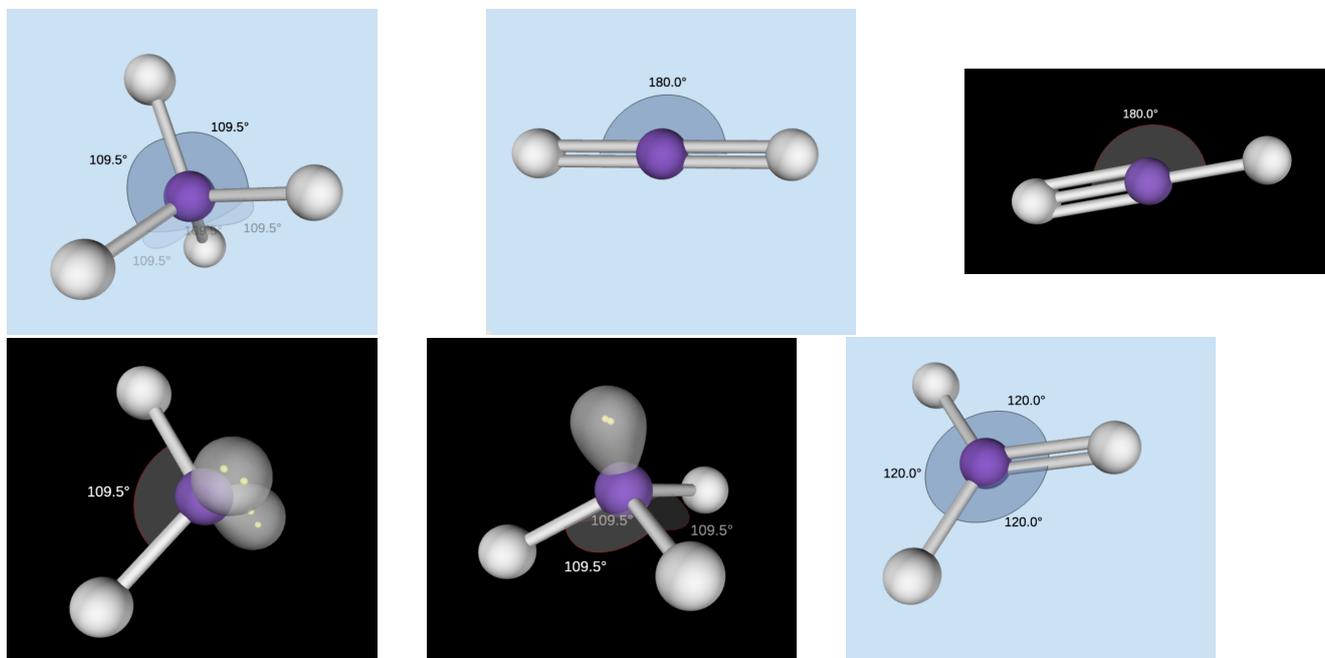


FIGURE 4 – Représentation tridimensionnelle des molécules (de gauche à droite et de haut en bas) :  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $HCN$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  et  $H_2CO$ . Les doublets non liants pour  $H_2O$  et  $NH_3$  sont représentés par des nuages. (Images tirées de lachimie.net)

## 2.5.2 Electronégativité et liaisons polarisées

Lorsque les atomes essaient de remplir leur couche de valence, ils ont besoin de plus ou moins d'énergie pour y parvenir. Par exemple, entre un atome de carbone qui a 4 électrons de valence dans sa couche 2, et un atome d'oxygène qui en a 6, si l'on considère l'ensemble { noyau + électrons de cœur }, pour le carbone on a une charge +4 et une charge +6 pour l'oxygène, ainsi l'oxygène attire plus les électrons extérieurs que le carbone : on dit qu'il est plus électronégatif.

De même, entre le soufre et l'oxygène qui ont tous les deux 6 électrons de valence, l'ensemble { noyau + électrons de cœur } a toujours une charge de +6, mais la couche de valence est la deuxième pour l'oxygène alors que c'est la troisième pour le soufre, elle est donc plus loin et les électrons extérieurs sont moins attirés : le soufre est moins électronégatif.

Dans la classification périodique, l'électronégativité augmente lorsque l'on se déplace vers la droite dans une même ligne, et vers le haut dans une même colonne.

En ce qui concerne les électronégativités des éléments chimiques que vous aurez à estimer, celle de H et C sont comparables, et plus petites que celle de N, elle-même plus petite que celle de O.

Dans une molécule créée à partir de liaisons covalentes entre atomes différents, les différences d'électronégativité vont avoir tendance à rapprocher les électrons du doublet liant de l'atome le plus électronégatif. Il se crée ainsi une accumulation de charges d'un côté de la liaison, on parle de liaison polarisée. Exemple  $H_2O$  ou  $CO_2$  mais pas  $CH_4$ .

On peut représenter cette liaison polarisée en mettant à côté de chaque élément concerné un petit  $\delta_+$  ou  $\delta_-$  qui indique sa charge.

### 2.5.3 Moment dipolaire

- En établissant le schéma de Lewis (incluant les liaisons polarisées) de  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  et  $H_2O_2$ , déterminer les positions des barycentres des charges  $\delta_+$  et  $\delta_-$ .

Dans certaines molécules, la présence de liaisons polarisées et la géométrie des molécules peuvent faire apparaître une différence de localisation des barycentres des charges : la molécule présente alors un moment dipolaire, que l'on représente par une flèche allant du barycentre des charges négatives au barycentre des charges positives. On parle alors de molécules polaires. Dans le cas contraire, la molécule est dite apolaire.

Exemples : l'eau, l'ammoniac, l'éthanol sont des molécules polaires, pas le dioxyde de carbone (barycentres confondus) ou le méthane (pas de liaisons polarisées).

On vient d'étudier la formation des molécules, et les propriétés de remplissage des couches électroniques nous ont montré que l'on pouvait déterminer la géométrie et la polarité des entités chimiques. Est-il possible de voir une manifestation de ces propriétés à notre échelle lorsque plusieurs molécules sont en contact ?

## 3 Relations entre structure des entités et propriétés physiques macroscopiques

### 3.1 Interactions entre entités

Dans la nature, une molécule n'est jamais seule, elle va donc interagir avec les molécules voisines.

Si l'on regarde l'influence d'une molécule A sur une molécule B, plusieurs cas sont possibles :

- si les deux molécules sont polaires, le côté négatif de A va avoir tendance à attirer le côté positif de B, les moments dipolaires vont avoir tendance à s'aligner : il y a une interaction entre les deux dipôles ;
- si A est polaire et B apolaire, le côté positif de A va attirer vers lui le nuage électronique de la molécule B, qui va donc présenter une accumulation de charge négative de ce côté, et de charges positives de l'autre : A induit un moment dipolaire sur B qui va lui aussi avoir tendance à s'aligner avec celui de A ;
- si les deux molécules sont apolaires, les fluctuations du nuage électronique de A peuvent engendrer spontanément un léger moment dipolaire, qui va polariser la molécule B qui à son tour amplifie celui de A. Il y a donc deux dipôles induits qui apparaissent qui vont encore s'aligner.

Ces interactions entre dipôles moléculaires (qui sont du type dipôle permanent-dipôle permanent, dipôle permanent-dipôle induit ou dipôle induit-dipôle induit) s'appellent les **interactions de Van der Waals**, et elles sont en partie responsables de la cohésion de la matière dans les liquides (par exemple dans le méthane liquide).

Un autre type de liaisons intermoléculaires est du à la faible électronégativité de l'hydrogène : si dans une molécule, un atome d'hydrogène est lié à un atome plus électronégatif que lui (par exemple un oxygène dans une molécule d'eau), il a une charge partielle positive  $\delta_+$ . Si une molécule B possède alors un atome comme l'azote, l'oxygène ou le fluor qui possède un doublet non-liant, l'hydrogène chargé positivement est attiré par les électrons du doublet non-liant. On appelle cette liaison une **liaison hydrogène**.

Au vu des mécanismes mis en jeu, on comprend bien que ces interactions n'ont pas la même intensité : les liaisons de Van der Waals sont plus faibles (évident dans le cas de molécules apolaires, mais toujours vrai) que les liaisons hydrogène. On trouve en ordre de grandeur environ 2 kJ/mol pour les liaisons de Van der Waals, environ 10 kJ/mol pour les liaisons hydrogène, et pour les liaisons covalentes, on a vu que l'énergie était de l'ordre de 10 eV par liaison, soit environ 0,5 MJ/mol.

## 3.2 Conséquences physiques

### 3.2.1 Températures de changement d'états

Considérons plusieurs molécules simples de corps purs comme l'eau  $H_2O$ , l'ammoniac  $NH_3$  et le méthane  $CH_4$ . Dans les trois cas, les molécules sont constitués d'un atome "lourd" entouré d'atomes d'hydrogène "légers", on pourrait penser que leurs propriétés sont similaires.

Toutefois, si on regarde les températures d'ébullition de ces 3 corps purs à pression atmosphérique, on trouve respectivement  $100^\circ C$ ,  $-33^\circ C$  et  $-161^\circ C$ . Ceci s'explique simplement si l'on prend en compte les interactions inter-moléculaires qu'il faut briser dans les 3 cas : pour le méthane, la molécule est apolaire, donc elle ne va présenter que des interactions de Van der Waals, alors que pour les 2 autres molécules, il y a des liaisons hydrogène avec les atomes d'azote ou d'oxygène (et il y en a deux fois plus dans le cas de l'eau), donc il faut plus d'énergie pour séparer les molécules et aboutir à l'état gazeux : les températures d'ébullition sont plus élevées.

C'est aussi pour cette raison qu'à température ambiante l'éthanol ( $CH_3CH_2OH$ ) est liquide (molécule polaire avec liaisons hydrogène) mais pas l'éthane ( $C_2H_6$ ) (molécule apolaire sans liaison H), ou encore que le dioxyde de carbone  $CO_2$  est gazeux.

### 3.2.2 Solubilité, miscibilité

Contrairement aux TP que vous allez effectuer cette année, il est possible en chimie d'utiliser de nombreux solvants autres que l'eau, par exemple l'acétone, le cyclohexane, l'éthanol, etc.

Chacun de ces solvants a des caractéristiques différentes qui expliquent sa capacité à dissoudre ou non certains corps. Il est par exemple très intéressant d'avoir des molécules solubles dans un solvant et pas dans un autre afin de séparer certains composés en fin de réaction pour obtenir le produit qui nous intéresse sans les autres composés indésirables.

Pour déterminer les caractéristiques d'un solvant, il faut regarder deux propriétés de la molécule qui le compose :

1. est-elle polaire ? On parle alors de solvant polaire (ou apolaire si ce n'est pas le cas) ;
2. peut-elle facilement libérer des protons  $H^+$  ? On parle alors de solvant protique (ou aprotique si ce n'est pas le cas).

Exercice :

1. Parmi les solvants suivants eau ( $H_2O$ ), méthanol ( $CH_3OH$ ), acétone ( $(CH_3)_2CO$ ) et cyclohexane ( $C_6H_{12}$ ), dire lesquels sont polaires.
2. Dire ensuite lesquels sont protiques en regardant si des atomes d'hydrogène sont liés à des atomes plus électro-négatifs qu'eux.
3. En regardant le tableau de miscibilité (qui indique si les solvants se mélangent ou si ils forment deux phases) déterminer comment prévoir la miscibilité de deux solvants quelconques.

X	eau	méthanol	acétone	cyclohexane
eau	X	miscible	miscible	non-miscible
méthanol	miscible	X	miscible	non-miscible
acétone	miscible	miscible	X	miscible
cyclohexane	non-miscible	non-miscible	miscible	X

On regroupe les solvants en 3 familles : les protiques polaires, les aprotiques polaires et les aprotiques apolaires. Deux solvants de la même famille sont miscibles, deux solvants de familles différentes sont partiellement miscibles si ils partagent une propriété, non-miscibles sinon.

L'eau étant un solvant polaire protique, elle est capable de très bien dissoudre les espèces chimiques ioniques (comme le sel de table, solubilité d'environ  $350\text{ g/L}$ ) grâce à la présence de liaisons hydrogène qui vont "casser" les liaisons ioniques. De même, les molécules qui présentent des liaisons hydrogène comme les sucres (solubilité d'environ  $2\text{ kg/L}$  pour le saccharose) ou l'ammoniac (solubilité d'environ  $0,5\text{ kg/L}$ ) seront beaucoup plus solubles dans l'eau que des molécules qui n'en présentent pas comme les lipides (solubilité d'environ  $0,7\text{ g/L}$  pour l'acide caprylique) ou le méthane (environ  $20\text{ mg/L}$ )

On vient de voir que les atomes peuvent s'associer entre eux en formant des liaisons covalentes et donc faire des molécules. Dans certains cas, un autre de type de liaison est possible mettant en jeu un nombre bien plus considérables d'atomes : les solides cristallins.

## 4 Notions de cristallographie

Les cristaux sont des arrangements d'atomes identiques à échelle macroscopique. Ils sont connus depuis l'antiquité, ainsi que leurs propriétés remarquables (brillance, facettes). La science qui s'intéresse aux cristaux, la cristallographie a commencé assez tôt dans l'histoire des sciences par l'étude des minéraux, la minéralogie.



FIGURE 5 – Gauche : Cristaux de gypse géants dans la *Cueva de los cristales*, Mexique. Milieu : Cristal de gypse. Droite : Cristal de chlorure de sodium.

Kepler est le premier à voir dans la forme hexagonale des flocons de neige un lien avec un empilement compact de sphères qui possède la même géométrie. Plus tard, Romé de Lisle s'aperçut que pour un cristal donné deux faces adjacentes ont toujours un angle fixé quelle que soit la taille du cristal (cf Fig. 5). Par exemple pour du gypse, deux faces adjacentes forment un angle de  $60^\circ$ , pour du chlorure de sodium, un angle droit. Cette découverte, avec celle de Haüy qui développe l'idée que les cristaux sont des empilements de parallélépipèdes (qu'il a eu en faisant tomber un cristal de calcite), est le fondement de la cristallographie géométrique.

Historiquement, on a donc compris que les cristaux étaient des arrangements périodiques d'une même structure avant même de développer la théorie atomique.

### 4.1 Modèle du cristal parfait

On va s'intéresser dans ce chapitre au modèle du cristal parfait, qui n'existe évidemment pas dans la nature (tout cristal possède des défauts).

Un cristal parfait est la répétition de manière périodique et dans les trois directions de l'espace d'un même motif. On définit un cristal parfait par un réseau et par une maille élémentaire.

#### 4.1.1 Réseau

Le réseau est la "grille" sur laquelle se répète le motif élémentaire. C'est un ensemble de points répartis de manière périodique, qui se déduisent les uns les autres par des translations de vecteurs obtenus comme combinaisons linéaires de 3 vecteurs  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  non-colinéaires et non-coplanaires appelés **vecteurs de base**.

Ceci signifie que si on se déplace dans un cristal de  $\vec{t} = n\vec{a} + m\vec{b} + l\vec{c}$  avec  $(n, m, l) \in \mathbb{N}^3$  alors on se retrouve en un point équivalent.

Exemples en 2 d : réseau carré, réseau triangle.

On s'aperçoit ici que le choix des vecteurs de base est arbitraire (par exemple pour le deuxième réseau carré, il y a deux choix différents représentés), mais que tous les points que l'on obtient par translation d'un vecteur combinaison linéaire des vecteurs de base sont bien tous les mêmes.

Le réseau est un objet géométrique, constitué de nœuds périodiquement répartis.

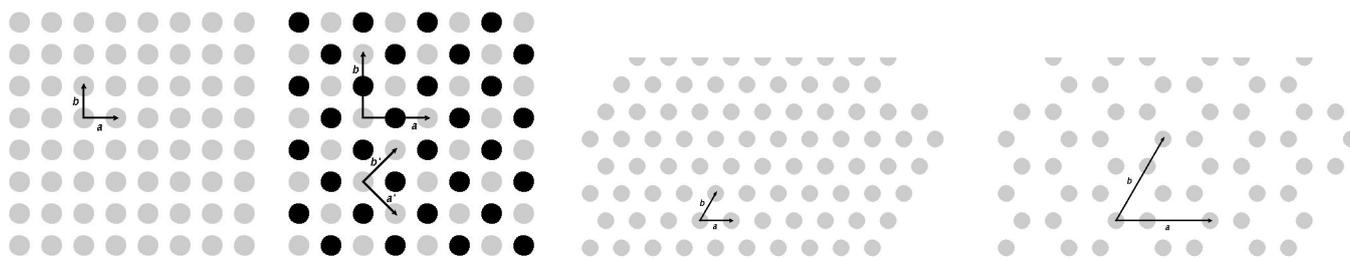


FIGURE 6 – Exemples de cristaux avec la représentation des vecteurs de base. On a deux réseaux carrés à gauche et deux réseaux triangulaires à droite.

### 4.1.2 Maille

Maintenant que l'on a un réseau, il nous faut la brique élémentaire qui va permettre de remplir tout l'espace. On l'appelle la **maille**. Bravais a montré qu'il y avait 14 types de mailles différentes qui permettent de paver l'espace, ce sont toutes des parallélépipèdes (pas forcément rectangles), qui diffèrent selon les longueurs et les angles que forment les vecteurs de base.

Il y a par exemple :

- la maille cubique,  $a = b = c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  ;
- la maille hexagonale,  $a = b \neq c$  et  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  ;
- la maille rhomboédrique,  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$  ;

On ne considèrera ici que les cas les plus simples, à savoir les mailles cubiques ou hexagonales.

### 4.1.3 Motif

Pour finir de caractériser le cristal, il faut maintenant préciser ce que contient chaque maille.

#### Analogie

On peut considérer un cristal comme l'équivalent tridimensionnel d'un carrelage en 2 dimensions :

- le réseau est l'équivalent de l'ensemble des endroits où on doit placer des croisillons pour ne pas que les carreaux se touchent avant de faire les joints ;
- la maille est l'équivalent de la forme des carreaux : carrés, rectangles, hexagones réguliers, triangles équilatéraux ;
- le motif est équivalent au dessin qu'il y a sur chaque carreau.

### 4.1.4 Exemples

Prenons trois exemples de cristaux métalliques.

1. L'or cristallise selon une maille cubique, et pour chaque maille on trouve 1 atome à chaque sommet du cube et une atome au centre de chaque face. Un tel système s'appelle **système cubique face centré, CFC**.
2. Le lithium cristallise aussi selon une maille cubique. Cependant sur chaque maille on trouve 1 atome de lithium sur chaque sommet du cube et 1 au centre du cube. Il s'agit du **système cubique centré, CC**.
3. le zinc cristallise lui selon une maille hexagonale. Il y a un atome de zinc à chaque sommet du prisme hexagonal et un au milieu de la maille. C'est l'un des deux arrangements (avec le CFC) que l'on obtient quand on veut empiler des sphères dures. On parle dans ce cas du **système hexagonal compact, HC**.

### 4.1.5 Nombre d'atomes par maille

On définit pour chaque maille le nombre d'atomes par maille. Il suffit de compter mais en faisant attention : un atome au sommet d'une maille est partagée entre huit mailles, un atome sur une arête est partagé entre 4 mailles, et un atome sur une face est partagé entre 2 mailles.

On obtient alors :

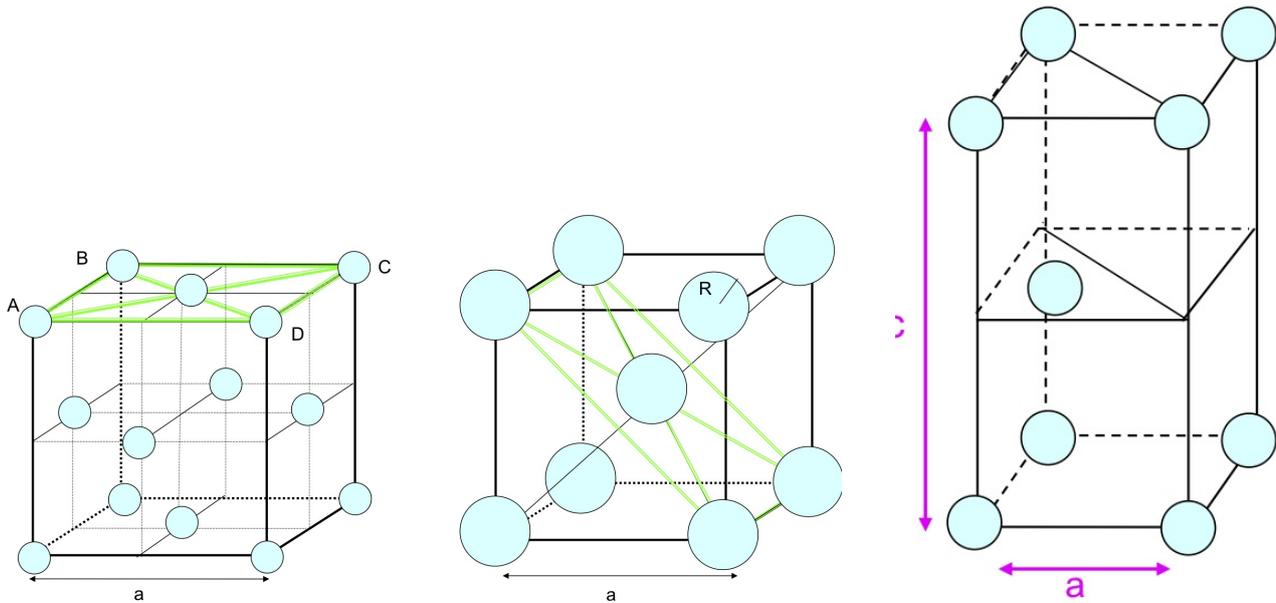


FIGURE 7 – De gauche à droite : réseau cfc, réseau cc, réseau hc

Système	Atomes au sommet	sur une arête	sur une face	au centre	Total
CFC	8	0	6	0	4
CC	8	0	0	1	2
HC	8	0	0	1	2

### 4.1.6 Masse volumique d'un cristal

La masse volumique d'un cristal est simple à calculer si l'on remarque que la masse volumique du cristal doit être la même que celle d'une maille, et que l'on fait bien attention au nombre d'atomes par maille.

Par exemple, pour l'or, qui cristallise selon un système CFC de paramètre de maille  $a$ , la masse volumique d'une maille est égale à la masse de 4 atomes d'or (que l'on connaît grâce à la masse molaire de l'or et au nombre d'Avogadro), divisée par le volume de la maille  $a^3$ .

On obtient donc dans ce cas  $\rho_{Au} = \frac{4M(Au)}{N_A a^3}$ . Ainsi, on peut utiliser cette relation pour déterminer la masse volumique d'un cristal si on connaît son paramètre de maille, ou bien retrouver le paramètre de maille à partir de la masse volumique. Pour l'or, on connaît la masse volumique ( $19,3 \text{ g/cm}^3$ ) et la masse molaire ( $197 \text{ g/mol}$ ), on peut donc déterminer le paramètre de maille  $a = \sqrt[3]{\frac{4M(Au)}{N_A \rho_{Au}}} \simeq 408 \text{ pm}$ .

Cette méthode se généralise évidemment au cas de cristaux plus complexes, en retenant que la masse volumique du cristal est égale à la masse volumique d'une maille.

### 4.1.7 Compacité et sites interstitiels

On définit la compacité d'un cristal comme le rapport entre le volume occupé par les atomes d'une maille et le volume de la maille.

Par exemple, si on appelle  $R$  le rayon d'un atome, alors pour un réseau cubique :

- volume occupé par les atomes d'une maille :  $N \times \frac{4}{3}\pi R^3$  ;
- volume occupé par la maille :  $a^3$ .

Or pour un système CC, les atomes se touchent le long de la diagonale du cube, donc  $\sqrt{3}a = 4R$ , et  $N = 2$ , on trouve donc une compacité :

$$C_{CC} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{(4R/\sqrt{3})^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \simeq 0,68.$$

Pour un système CFC, les atomes se touchent le long de la diagonale d'une face donc  $\sqrt{2}a = 4R$ , et  $N = 4$ , on trouve donc une compacité :

$$C_{CFC} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{(4R/\sqrt{2})^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74.$$

Si on fait le calcul pour les 14 réseaux de Bravais, on ne trouve que 2 systèmes avec une compacité de 74 %, tous les autres ayant une compacité plus faible : le réseau CFC et le réseau HC.

On voit donc que même pour les systèmes les plus compacts, plus d'un quart de l'espace est vide : il se crée ce qui s'appelle des sites interstitiels dans lesquels peuvent se glisser des atomes.

↓ Cette possibilité d'inclure d'autres atomes dans le cristal nous entraîne vers la composition chimique des cristaux et sur les différentes manières dont ils se forment

## 4.2 Types de cristaux

On distingue parmi les cristaux différents types, en fonction de la liaison responsables de la cohésion des entités chimiques :

1. les cristaux métalliques : les atomes sont liés entre eux par des liaisons métalliques : tous les cations métalliques mettant en commun leur électrons célibataires délocalisés dans l'ensemble du cristal. Ils sont conducteurs du courant et de la chaleur (les électrons sont délocalisés), malléables et ductiles (la mer d'électron absorbe les déformations). Exemples : or, zinc, fer, ... ;
2. les cristaux covalents : les atomes sont liés entre eux par des liaisons covalentes. Ex : diamant, graphite ;
3. les cristaux ioniques : des gros ions (en règle générale des anions, mais pas nécessairement) se positionnent sur un système, et les ions plus petits viennent occuper les sites interstitiels. La cohésion est assurée par les interactions électrostatiques entre les ions. Ces cristaux sont cassants, conduisent peu le courant et se solubilisent assez facilement dans un solvant polaire protique comme l'eau. Exemples : NaCl, CsCl, ... ;
4. les cristaux moléculaires : ce sont des molécules qui sont reliées entre elles soit par des liaisons hydrogène, soit par des liaisons de Van der Waals. Exemples : glace, diiode solide, gaz nobles, ...

## 4.3 Exemples

### 4.3.1 Chlorure de césium

C'est un cristal ionique. Les ions césium  $Cs^+$  cristallisent selon un système cubique simple et les ions chlorure  $Cl^-$  occupent les centres des cubes.

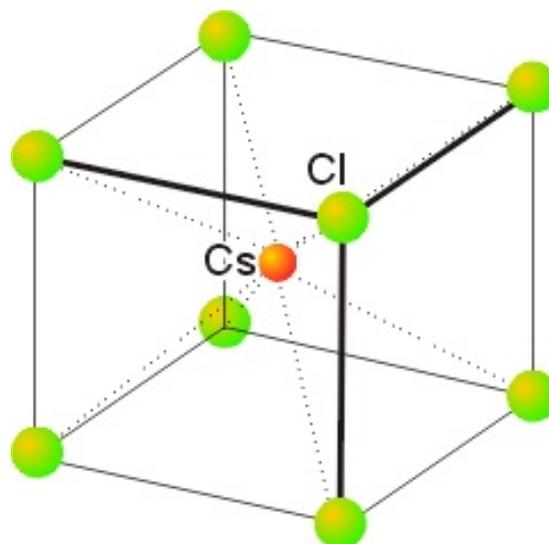


FIGURE 8 – Structure cristalline du chlorure de césium.

On peut donc déterminer la formule chimique du cristal en comptant les ions par mailles : 1 ion de chlorure au centre ( $= 1$ ) et 8 ions de césium aux sommets ( $8 \times 1/8 = 1$ ). La formule chimique de ce cristal est donc  $CsCl$ .

### 4.3.2 Chlorure de sodium

C'est un cristal ionique, c'est le sel de table. Les ions chlorure  $Cl^-$  cristallisent selon un système CFC et les ions sodium  $Na^+$  occupent les centres des arêtes et le centre du cube (sites octaédriques).

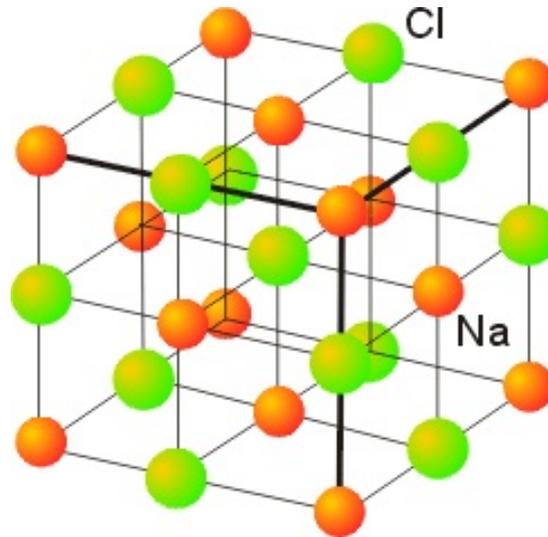


FIGURE 9 – Structure cristalline du chlorure de sodium.

On peut donc déterminer la formule chimique du cristal en comptant les ions par mailles : 1 ion de sodium au centre et 1 sur chaque arête ( $= 1 + 12/4 = 4$ ) et 8 ions chlorure aux sommets et 1 sur chaque face ( $= 8 + 6/2 = 4$ ). La formule chimique de ce cristal est donc  $NaCl$ .

### 4.3.3 Sulfure de zinc

Le sulfure de zinc  $ZnS$  est traditionnellement appelé blende. C'est aussi un cristal ionique, formé des ions  $Zn^{2+}$  et  $S^{2-}$ .

Les ions sulfure cristallisent dans un système CFC, et les ions zinc se glissent dans un site interstitiel tétraédrique sur deux (les sites tétraédriques sont au centre des 8 cubes d'arête  $a/2$ ).

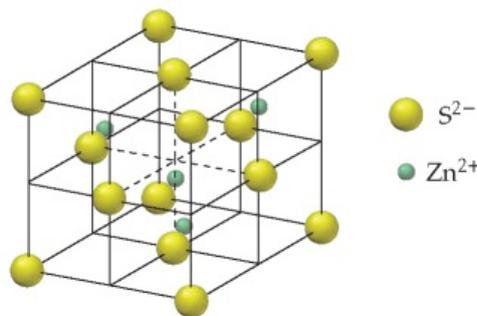


FIGURE 10 – Structure cristalline de la blende.

On peut donc retrouver la formule chimique du cristal en comptant les ions par mailles : 4 ions de zinc au centre ( $= 4$ ) et 8 ions sulfure aux sommets et 1 sur chaque face ( $= 8 + 6/2 = 4$ ). La formule chimique de ce cristal est donc bien  $ZnS$ .

### 4.3.4 Fluorure de calcium

On appelle ce cristal fluorine. Les ions calcium  $Ca^{2+}$  cristallisent en système CFC, les ions fluorure occupent tous les sites tétraédriques.

On trouve pour la formule chimique, 4 ions de calcium, et 8 ions fluorure, on retrouve donc bien la formule chimique  $CaF_2$ , compatible avec les charges électroniques des ions.

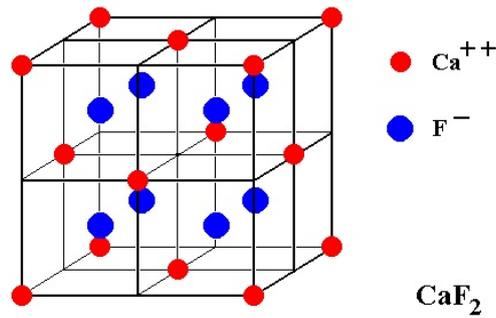


FIGURE 11 – Structure cristalline de la fluorine.

### 4.3.5 Diamant et graphite

Le diamant et le graphite sont deux formes de cristaux covalents de carbone.

La diamant est un système CFC, avec un atome supplémentaire de carbone occupant un site tétraédrique sur deux (on retrouve la même structure que la blende, sauf que les ions zinc et sulfure sont tous des atomes de carbone, et que les liaisons sont covalentes et non ioniques).

Le graphite est un empilement de couche parallèles liées entre elles par des forces de Van der Waals (faibles). Chaque plan est formé d'un réseau nid d'abeille de carbone (du graphène).

La différence de nature entre les liaisons covalentes dans le plan et liaisons de Van der Waals entre les plans expliquent les propriétés du graphite : il conducteur d'électricité et de chaleur et il est facile d'en détacher des feuillets (réalisation de graphène par exfoliation ou écriture au crayon à papier).

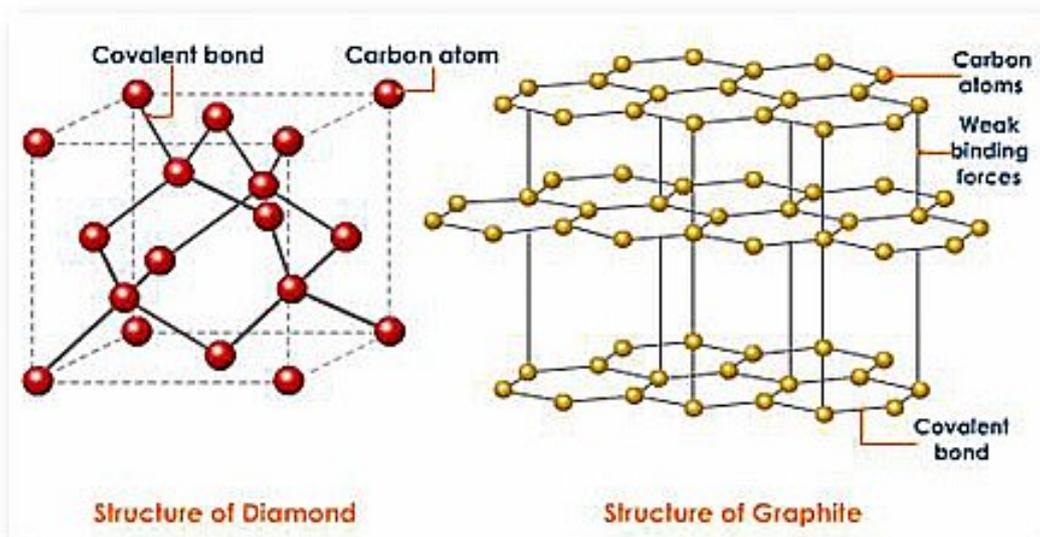


FIGURE 12 – Gauche : structure du diamant. Droite : structure du graphite.

### 4.3.6 Glace

La glace est un cristal moléculaire, constitué de molécules d'eau  $H_2O$ . Les liaisons intermoléculaires sont des liaisons hydrogène.

Chaque molécule d'eau est un petit tétraèdre, avec l'oxygène au centre, et les hydrogènes à deux sommets (les autres sommets étant "occupés" par les doublets non-liants de l'oxygène). Les molécules s'attirent en mettant un hydrogène en regard avec un doublet non-liant.

Pour la glace (habituelle, à  $0^{\circ}C$  et pression atmosphérique), les atomes d'oxygène sont placés sur une maille hexagonale. Il y a donc beaucoup d'espace vide dans la maille : c'est la raison pour laquelle la glace est moins dense que l'eau liquide (l'eau est un des rares corps pur à avoir cette propriété, habituellement, la phase solide est plus dense que la phase liquide).

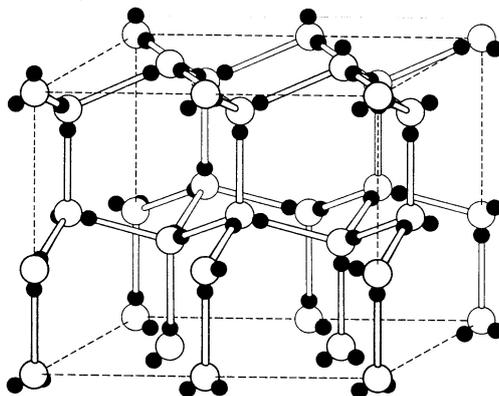


FIGURE 13 – Structure de la glace I. Les boules blanches représentent les atomes d'oxygène, les boules noires les atomes d'hydrogène.