

# Révisions de chimie

6 décembre 2018

## Première partie Atomistique

### 1 Modèles de l'atome

Historiquement, plusieurs modèles de l'atome ont été proposés pour expliquer les résultats expérimentaux.

Dans le programme de CPGE, on adopte une représentation semi-classique, avec des éléments de mécanique quantique.

#### 1.1 Pudding aux électrons

Le noyau a d'abord été modélisé par une distribution volumique de charges positives dans lequel baigneraient les électrons.

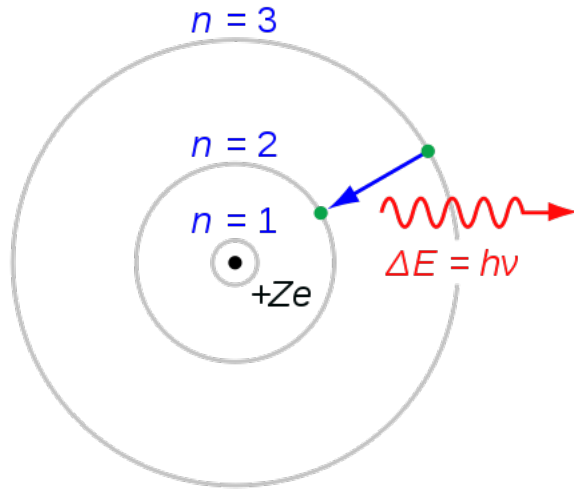
Ce modèle ne rend pas compte du fait que, les électrons étant plus à l'extérieur de l'atome, les électrons passant au voisinage de l'atome sont déviés de leur trajectoire.

#### 1.2 Modèle de Rutherford

Le modèle suivant a donc été proposé : les électrons, assimilés à des particules, orbiteraient autour du noyau, formé de protons et de neutrons. Ce modèle convient mieux, mais a aussi ses limites : il n'explique notamment pas le phénomène des raies d'émission lors de l'excitation d'un atome.

#### 1.3 Modèle de Bohr

Niels Bohr propose alors que les orbites stables de l'électron sont quantifiées, et ainsi, un phénomène de quantification des échanges d'énergie apparaît, ce qui permet d'expliquer le phénomène des raies d'émission.



Cependant, ce modèle est encore insuffisant : par exemple, il ne rend pas compte des raies d'émission des éléments à plusieurs électrons. De plus, à cette échelle si petite qu'il faut prendre en compte les phénomènes de la mécanique quantique, on ne peut pas affirmer connaître précisément à la fois la vitesse et la position d'un atome. Le modèle probabiliste est alors plus adapté : on représente l'électron par une fonction d'onde dont le carré du module s'interprète comme une densité de probabilité de présence.

## 2 Nombres quantiques

Un électron est complètement caractérisé par ses quatre nombres quantiques  $(n, l, m_l, m_s)$  où :

- $n \in \mathbb{N}$  est le nombre quantique principal ; il indique la couche électronique ;
- $l \in [0, n - 1]$  est le nombre quantique secondaire (Le couple  $(n, l)$  détermine l'orbitale atomique dans laquelle se trouve l'électron) ; les sous-couches électroniques sont, dans l'ordre,  $s, p, d, f, g, h$  ;
- $m_l \in [ -l, l ]$  est le moment magnétique orbital (ou azimutal) ;
- $m_s \in \{ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \}$  est le moment magnétique de spin.

## 3 Règles de remplissage

Pour savoir quels états sont occupés dans l'état fondamental (c'est-à-dire celui qui minimise l'énergie de l'édifice), on utilise les règles de remplissage suivantes :

### 3.1 Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même édifice ne sont pas dans le même état.

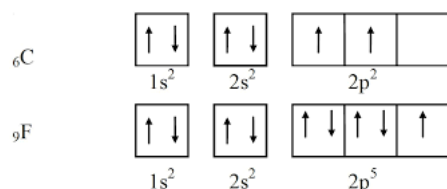
### 3.2 Règle de Klechkowski

L'énergie d'un état est croissante selon  $n + l$ . A  $n + l$  fixé, elle est croissante selon  $n$ .

Remarque : cette règle est empirique, elle n'est en fait pas toujours vérifiée.

### 3.3 Règle de Hund

Les électrons d'une orbitale atomique maximisent en premier lieu le spin et minimisent en second lieu le moment magnétique orbital.



Remarque : cette règle est empirique, elle n'est en fait pas toujours vérifiée.

## 4 Propriétés

### 4.1 Electronégativité

L'électronégativité est une grandeur qui mesure la capacité d'un atome à attirer à lui des électrons.

Si la différence d'électronégativité entre deux atomes reliés par un doublet liant est suffisamment grande ( $\Delta \chi$ ), le doublet liant est attiré vers l'atome le plus électronégatif, lui conférant une charge partielle négative. L'autre atome acquiert la charge positive opposée.

Ces charges partielles créent une polarité pour certaines molécules, qui à son tour est à l'origine de certaines propriétés chimiques telles que la solubilité.

Empiriquement, l'électronégativité d'un atome est croissante selon la colonne et décroissante selon la ligne où il se trouve sur le tableau périodique.

### 4.2 Energie d'ionisation

Un électron d'un atome étant lié au noyau par l'interaction électrique, il faut fournir de l'énergie pour exciter et, a fortiori, ioniser un atome.

L'énergie d'ionisation est définie comme l'énergie libérée par un édifice en perdant un électron (elle est donc négative pour un atome).

Empiriquement, l'énergie d'ionisation d'un atome est croissante selon la colonne et décroissante selon la ligne où il se trouve sur le tableau périodique.

## Deuxième partie

# Cristallographie

## 5 Généralités

Dans un solide cristallin, les atomes se placent dans une configuration qui assure la stabilité et la compacité de l'ensemble.

Cette configuration doit être constituée d'un motif qui se répète à l'identique dans toutes les directions, et qui peut donc paver l'espace.

Ce motif élémentaire est appelé "maille".

Dans un solide cristallin, la notion de molécule n'a pas beaucoup de sens. Ainsi, le quartz est noté  $SiO_2$  parce qu'il contient deux fois plus d'atomes de silice que d'oxygène, mais les atomes ne sont pas regroupés par paquet de  $SiO_2$ . Dans la matière amorphe, au contraire, la notion de molécule est pertinente. Ainsi, pour le verre  $SiO_2$ , les atomes se regroupent par molécules de  $SiO_2$  mais ne sont pas ordonnés à grande échelle.

## 6 Description du cristal parfait

### 6.1 Paramètre de maille

On s'intéresse aux mailles parallélépipédiques, qui pavent évidemment l'espace.

La géométrie de la maille est alors complètement déterminée par la donnée des longueurs des trois côtés.

Lorsque la maille est cubique, on utilise l'unique paramètre de maille  $a$  égal au côté du cube.

### 6.2 Population

La population  $N$  d'une maille est le nombre d'atomes de cette maille.

Si un atome est équitablement partagé entre  $n$  mailles, on ne le compte que comme  $\frac{1}{n}$  atome.

### 6.3 Coordinence

La coordinence d'un atome dans un réseau cristallin est le nombre de plus proches voisins de cet atome.

## 6.4 Compacité

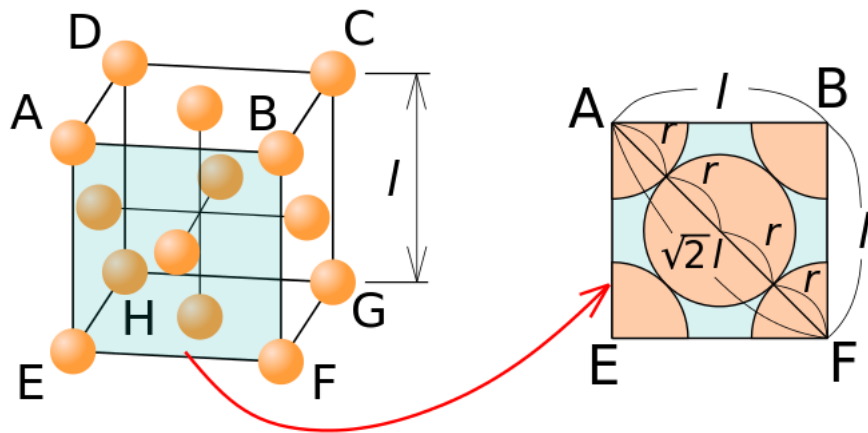
La compacité  $C$  est la proportion de volume de la maille occupée par des atomes, c'est-à-dire le volume qu'occupent les atomes divisé par le volume de la maille.

Il faut se rappeler que certains atomes se touchent.

## 6.5 Masse volumique

La masse volumique  $\rho$  d'une maille est définie comme le rapport de sa masse sur son volume.

## 7 Maille CFC



### 7.1 Propriétés

La maille Cubique Faces Centrées est la seule dont la connaissance est exigible. Elle est constituée de 8 atomes sur les sommets du cube et 6 aux centres de ses faces. Les atomes des sommets touchent les atomes des centres des faces, mais les deux types ne se touchent pas entre eux.

En notant  $r$  le rayon des atomes, on a donc  $4r = \sqrt{2}a$  en considérant la diagonale d'une face.

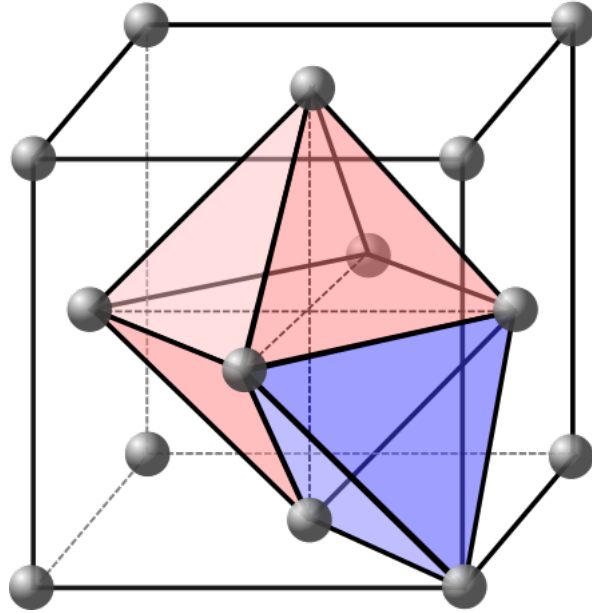
Sa population vaut  $N = \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$ . Sa coordinence vaut 12 pour les deux types d'atomes (il faut considérer l'ensemble du réseau cristallin et pas seulement une maille).

Sa compacité vaut  $C = \frac{N \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{\pi}{2\sqrt{2}} \approx 0,74$  d'après les résultats précédents. Il est démontré mathématiquement qu'un ensemble de sphères de même rayon

ne peut pas avoir une plus grande compacité. La maille CFC forme donc ce qu'on appelle un assemblage compact.

Sa masse volumique vaut donc  $C \times \rho = \frac{\pi}{2\sqrt{2}}\rho$  en notant  $\rho$  la masse volumique d'un atome, ou encore  $\frac{N \times m}{a^3}$  en notant  $m$  la masse d'un atome.

## 7.2 Sites interstitiels



Les sites tétraédriques sont situés dans le tétraèdre formé par un atome de coin et les 3 atomes centraux des faces se coupant à ce même coin. Chaque coin est lié à un site tétraédrique, qui sont tous internes à la maille, ce qui fait 8 sites tétraédriques.

Exemple : Lorsque la moitié de ces sites sont occupés (de sorte à maximiser la distance entre eux), on parle de structure diamant.

Les sites octaédriques sont situés au centre de la maille et de chaque arête. Leur population est donc de  $1 + \frac{12}{4} = 4$ .

Exemple : chlorure de sodium (sel).