

Chapitre 15

Architecture de la matière

Exercice 1 **Exploitation de données numériques**

1. La formule de Ritz est établie dans le cours : lors de la désexcitation du niveau d'énergie E_p au niveau d'énergie E_n , il y a émission d'un photon de longueur d'onde λ avec

$$E_p - E_n = hf \quad \text{soit} \quad \frac{E_1}{p^2} - \frac{E_1}{n^2} = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{donc} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{-E_1}{hc} \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

2. On dresse le tableau de valeurs

p	3	4	5	6
$\frac{1}{p^2}$	0,111 111	0,062 500	0,040 000	0,277 778
$\frac{1}{\lambda} \cdot (10^6 \text{ m}^{-1})$	1,524 55	2,058 12	2,305 10	2,439 26

La régression linéaire donne

$$\frac{1}{\lambda} = a \cdot \frac{1}{p^2} + b \quad \text{avec} \quad a = -1,0977 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}, \quad b = 2,7441 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} \quad \text{et} \quad R^2 = 0,999999$$

La loi est donc validée, $R_H = 1,0977 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ et on vérifie que $b = R_H \cdot \frac{1}{2^2}$.

3. C'est la constante de Rydberg modifiée pour le deutérium : l'expression de l'énergie E_1 et des énergies $E_n = \frac{E_1}{n^2}$ est légèrement modifiée par la présence du neutron dans le noyau de deutérium.

Exercice 2 **Abondances relatives**

Notons x le pourcentage de carbone 13. La masse molaire moyenne est

$$12,0011 = \frac{12,0000 \cdot (100 - x) + 13,0063 \cdot x}{100}$$

$$\text{soit } 1200,11 = 1200,00 + x(13,0063 - 12,0000)$$

$$\text{donc } x = \frac{1200,11 - 1200,00}{13,0063 - 12,0000} = 0,109\%$$

Exercice 3 **Quadruplets quantiques**

1. Les quadruplets suivants sont exclus :
 - B : $m_s = -1$ est impossible car $m_s = \pm \frac{1}{2}$.
 - C : $\ell = 3$ et $n = 3$ est impossible car $\ell \leq n - 1$.
 - D : $\ell = -1$ est impossible car $\ell \geq 0$.
2. Par définition, n donne le numéro de la couche et ℓ est nommé par une lettre dans l'ordre s, p, d, f. On en déduit :
 - A : $(n, \ell) = (4, 0)$ donc (A,4s)
 - E : $(n, \ell) = (4, 1)$ donc (E,4p)
 - F : $(n, \ell) = (4, 2)$ donc (F,4d)
 - G : $(n, \ell) = (5, 2)$ donc (G,5d)
 - H : $(n, \ell) = (7, 3)$ donc (H,7f).

Exercice 4 **Configurations électroniques**

Par application de la règle de remplissage de Klechkowski :

$$\text{Br} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$$

L'ion bromure possède un électron supplémentaire donc

$$\text{Br}^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$$

La structure du brome est donc

$$[\text{Br}] = [\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^5$$

et celle du bromure

$$[\text{Br}^-] = [\text{Kr}]$$

Les électrons de cœur sont, par définition :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$$

Les électrons de valence pour le brome sont :

$$4s^2 4p^5$$

et pour le bromure

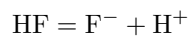
$$4s^2 4p^6$$

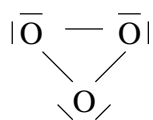
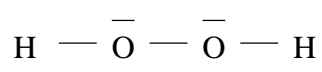
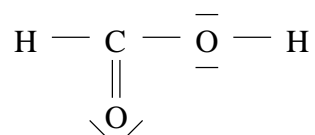
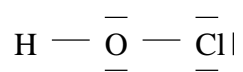
Exercice 5 **Électronégativité et charges formelles**

Le tableau indique que l'hydrogène est

- plus électronégatif que Li, Be et B
- moins électronégatif que C, N, O et F.

Lors de la dissociation, on voit apparaître dans le premier cas l'ion hydruure H^- , dans le second cas l'ion hydronium H^+ . Les réactions de dissociation possibles sont



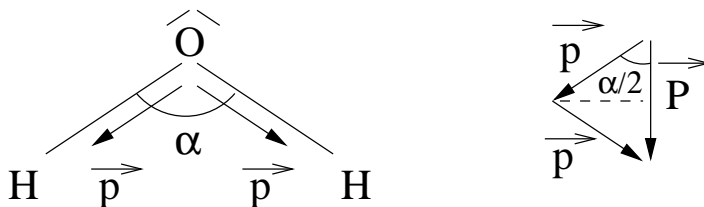
Exercice 6 Structures de Lewis


Exercice 7 Moments dipolaires

1. Le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène. On affecte donc l'atome Cl de la charge formelle $-\delta$ et l'atome H de la charge formelle $+\delta$. Par définition du moment dipolaire :

$$\vec{P} = \delta \overrightarrow{NP} \quad \text{donc} \quad P = \delta \cdot d \quad \text{et} \quad \delta = 2,9 \cdot 10^{-20} \text{ C}$$

2. Les notations sont celles du schéma suivant :



On peut donc écrire

$$P = 2p \cos \frac{\alpha}{2} \quad \text{donc} \quad p = \frac{P}{2 \cos 52^\circ} = 1,50 \text{ D}$$

Exercice 8 **Compacité et coordinence pour la structure cfc**

Le volume de la maille cubique est a^3 . Elle est occupée par une population de

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes}$$

Le volume occupé est donc

$$4 \times \frac{4}{3}\pi r^3$$

Or on a montré dans le cours que $a = 2r\sqrt{2}$ donc la compacité est

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{16r^3\sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

Chaque atome au sommet d'une maille cubique faces centrées est à la jonction de trois faces de cette maille. Mais cet atome est le sommet commun de huit mailles. Comme chaque face est commune à deux mailles adjacentes, l'atome est donc à la jonction de

$$\frac{3 \times 8}{2} = 12 \text{ faces}$$

Ses plus proches voisins sont les atomes au centre des faces, sa coordinence est donc 12.

Exercice 9 Fer α , fer γ

1. Dans la structure compacte centrée, la population est de

$$8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ atomes}$$

La masse volumique est donc

$$\rho_\alpha = \frac{2 \times \frac{M}{N_A}}{a_\alpha^3} = 7\,839 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

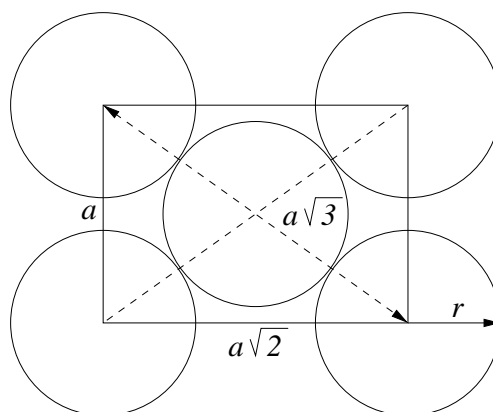
Dans la structure compacte faces centrées, la population est de

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes}$$

La masse volumique est donc

$$\rho_\gamma = \frac{4 \times \frac{M}{N_A}}{a_\gamma^3} = 7\,622 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

2. Dans la structure cubique centrée, trois atomes se touchent sur la grande diagonale du cube :



On peut donc écrire

$$a_\alpha \sqrt{3} = 4r_\alpha \quad \text{donc} \quad r_\alpha = a_\alpha \frac{\sqrt{3}}{4} = 124 \text{ pm}$$

Pour la structure cubique faces centrées, on utilise le résultat du cours :

$$a_\gamma \sqrt{2} = 4r_\gamma \quad \text{donc} \quad a_\gamma \frac{\sqrt{2}}{4} = 129 \text{ pm}$$

Ces valeurs sont très proches et confirment bien les hypothèses relatives aux structures cristallographiques.

3. Calculons les habitabilités des sites octaédriques et tétraédriques en utilisant les formules du cours :

$$\omega = r_\gamma (\sqrt{2} - 1) = 53 \text{ pm} \quad \text{et} \quad \tau = r_\gamma \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 29 \text{ pm}$$

Il n'est donc pas possible d'y loger un atome d'aluminium.

Exercice 10 **Blende**

1. Les ions sulfure forment une structure cubique faces centrées donc la population est de

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ ions sulfure}$$

La structure cubique faces centrées possède 8 sites tétraédriques dont un sur deux est occupé, la population est donc de 4 ions zinc.

2. En utilisant la formule du cours :

$$a = 2r_{\text{S}^{2-}}\sqrt{2} = 520 \text{ pm}$$

3. Calculons les habitabilités des sites octaédriques et tétraédriques en utilisant les formules du cours :

$$\omega = r_{\text{S}^{2-}}(\sqrt{2} - 1) = 76 \text{ pm} \quad \text{et} \quad \tau = r_{\gamma} \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 41 \text{ pm}$$

Les ions zinc, de rayon $r_{\text{Zn}^{2+}}$, peuvent donc théoriquement occuper un site octaédrique mais pas un site tétraédrique.

4. Cette valeur est supérieure à celle calculée à la question 2, on peut expliquer cet écart en imaginant que la présence des ions zinc dans les sites tétraédrique a été possible grâce à une dilatation de la maille. On calcule

$$\rho = \frac{4 \times \frac{M_{\text{Zn}}}{N_A} + 4 \times \frac{M_{\text{S}}}{N_A}}{a^3} = 4\,086 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$