

Chimie MPSI : les points essentiels du programme

« structure de la matière »

I Atomes, éléments

- Ordres de grandeur de la taille d'un atome (10^{-10} m), de la masse et de la charge d'un électron (9×10^{-31} kg, $1,6 \times 10^{-19}$ C) de la masse du noyau ($A \times 1,7 \times 10^{-27}$ kg).
- Nombres quantiques n (principal), ℓ (secondaire – notation s,p,d,f –), m_ℓ (magnétique), m_s (de spin) $0 \leq \ell \leq n-1$ $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$ $m_s = \pm 1/2$
- Configuration électronique d'un atome ; règles de « remplissage » :
 - Principe de Pauli (2 électrons ne peuvent avoir exactement le même état quantique)
 - Règle de Klechkowski ($n + \ell$ croissant et, en cas d'égalité, n croissant)
 - Règle de Hund (de préférence, à n et ℓ fixés, m_ℓ différents avec m_s de même signe)
 - En cas d'ionisation : on enlève d'abord les électrons np puis ns puis $(n-1)d$.
 - Dans une même sous-couche, les électrons sont, si possible, non appariés.
- Électrons de cœur, de valence ; prévision des formules des ions monoatomiques.
- Tableau périodique : construction, position des métaux/non métaux, alcalins, halogènes, gaz nobles. Connaître les deux premières lignes (H He puis Li Be B C N O F Ne) et la colonne des halogènes (F Cl Br I At). Affinité électronique, électronégativité de Mulliken (voir VI), évolution dans le tableau périodique.
(Sur une ligne, vers la droite, l'électronégativité croît et le rayon covalent décroît, sur une colonne, vers le bas, l'électronégativité décroît et le rayon covalent croît. Plus l'élément est électronégatif (respectivement moins il l'est), plus le corps pur simple associé est oxydant (respectivement réducteur)).

II Molécules

- Doublets de liaison, doublets non liants. Formules, schémas de Lewis.
- Liaison covalente localisée ; ordres de grandeur de la longueur et de l'énergie.
- Existence de liaisons polarisées. Prévoir l'existence d'un moment dipolaire permanent pour une molécule, sa direction et son sens s'il existe.

III Forces intermoléculaires

- Forces de Van der Waals (liées à la polarisation et à la polarisabilité des molécules).
- Liaison hydrogène.

IV Solvants moléculaires

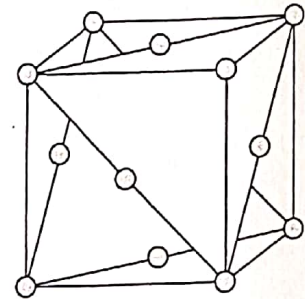
- Caractéristiques (moment dipolaire, permittivité relative)
- Solvants protiques (formant liaison hydrogène : eau, alcool, ammoniac ...) ou non (DMSO : diméthylsulfoxyde $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, hexane)

V Cristaux

- Vocabulaire à maîtriser : cristal, solide amorphe, solide semi-cristallin, variété allotropique, coordinence (nombre de plus proches voisins), compacité, population (nombre d'atomes par maille).
- Métaux : empilements compacts de sphères
 - ABABAB ... \longrightarrow hexagonal compact
 - ABCABC ... \longrightarrow cubique à faces centrées

- 4 types de cristaux (suivant le type de liaison) (métalliques, ioniques, covalents, moléculaires).
- Savoir-faire :
 - Compter le nombre d'atomes par maille.
 - Trouver le lien entre les paramètres de maille et les rayons atomiques ou ioniques.
 - Déterminer la compacité.
 - Calculer la masse volumique en fonction des masses molaires et des paramètres de maille.
 - Repérer les sites, déterminer leur taille.
 - Déterminer les coordinences des différents atomes.

- L'exemple à connaître : la maille cubique à face centrées (CFC).
 Pour un ensemble d'atomes identiques (cristal métallique) la compacité est $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$ et la coordinence vaut 12 : Les plans réticulaires (1,1,1) ont un remplissage compact hexagonal, ils se succèdent dans l'ordre ABCABC ...

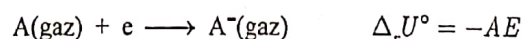


Type de cavité	octaédrique	tétraédrique
Pour la clarté du dessin, les ions sont dessinés sous forme de sphères de rayon plus petits que les rayons ionique ou atomique réels.		
Remarque		Penser qu'un tétraèdre peut être dessiné dans un cube
Coordinence	6	4
Cas du contact entre toutes les sphères (b : côté du cube dessiné)	$2R = b / \sqrt{2}$ $2R + 2r = b$	$2R = b\sqrt{2}$ $R + r = b\sqrt{3} / 2$
Taille de cavité (r / R)	$\sqrt{2} - 1 \approx 0,414$	$\sqrt{3}/2 - 1 \approx 0,225$
Nombre de sites par maille	- 1 site au centre - $\frac{12}{4} = 3$ sites en milieu des arêtes	8 sites, un au centre de chacun des 8 petits cubes dont la réunion forme la maille cubique

VI Complément sur l'électronégativité

Affinité électronique : AE

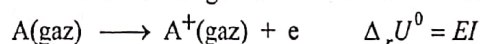
L'affinité électronique de l'élément A est l'opposé de l'énergie interne standard à 0 K de la réaction :



La réaction est exothermique. AE est positive (sauf pour les éléments des colonnes 2 et 18)

Énergie d'ionisation : EI

L'énergie d'ionisation de l'élément A est l'énergie interne standard à 0 K de la réaction :



La réaction est endothermique. EI est toujours positive.

Électronégativité de Mulliken χ_M :

$$\chi_M(A) = \frac{AE + EI}{2}$$

AE et EI sont ici à exprimer en eV par atome. On divise éventuellement la valeur par 3,15 pour que cette électronégativité coïncide avec celle de Pauling.

Électronégativité de Pauling χ_P : On note L_{AB} l'énergie de la liaison A-B ($L_{AB} > 0$).

En les exprimant en eV par molécule

$$|\chi_P(A) - \chi_P(B)| = \sqrt{L_{AB} - \sqrt{L_{AA} \cdot L_{BB}}}$$