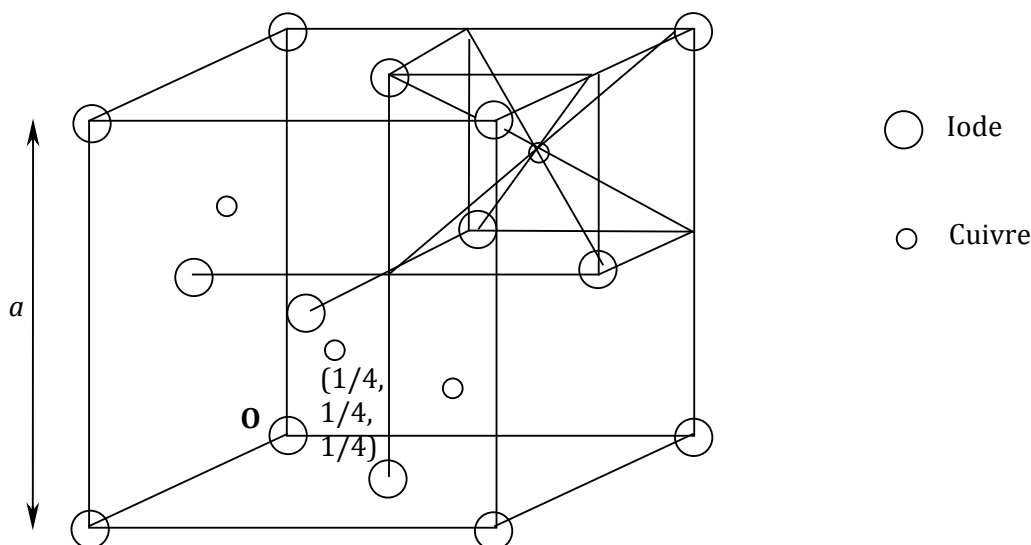


Corrigé exercice 11

IODURE CUIVREUX : COMPOSÉ IONIQUE OU COVALENT ?



1) a) Les ions iodure sont situés aux nœuds d'un réseau cubique à faces centrées, c'est-à-dire aux sommets du cube et au centre de chaque face. Les coordonnées sont :

$$\left(0,0,0\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$$

Rappel : toute autre position comporterait un « 1 » pour l'une des coordonnées, on peut donc l'obtenir par translation d'un nombre entier de fois les vecteurs de base à partir des points ci-dessus. Avec ces quatre positions, on retrouve le fait que la population de la maille est de 4 ions iodure.

b) Comme le montre l'existence des quatre positions ci-dessus, ou la méthode du partage ($8 \times \frac{1}{2} + 6 \times \frac{1}{2}$), la maille comporte 4 ions I^- . Comme la formule brute est CuI , la maille doit comporter également :

4 ions Cu^+ par maille.

c) Les sites tétraédriques sont localisés au centre de chaque « petit cube » (c'est-à-dire $8^{\text{ème}}$ du grand cube). Il y a donc 8 interstices tétraédriques par maille pour 4 ions Cu^+ , un site tétraédrique sur deux est donc occupé. Les coordonnées sont :

$$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$$

d) Pour déplacer l'origine du repère sur un ion Cu^+ , il faut faire une translation de vecteur $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$, c'est-à-dire retirer $\frac{1}{4}$ aux trois coordonnées précédentes. On s'aperçoit alors qu'on retrouve exactement les coordonnées des ions iodure de la question a). Ainsi, les ions Cu^+ forment eux aussi un réseau cubique à faces centrées.

On retrouve le fait que l'on peut choisir indifféremment le cation ou l'anion comme origine lorsqu'on décrit une maille de ce type.

2) a) L'ion Cu^+ est nettement plus petit que l'ion I^- . Son rayon ne peut néanmoins pas être inférieur à une certaine limite, car il doit pouvoir être en contact avec les 4 ions I^- dans l'interstice tétraédrique sans que les ions I^- ne se touchent.

Cette dernière condition s'exprime par :

$$2R(I^-) < \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

La relation de maille (contact anion/cation) étant $R(\text{Cu}^+) + R(\text{I}^-) = \frac{a\sqrt{3}}{4}$, on en tire :

$$2R(\text{I}^-) < \frac{\sqrt{2}}{2} \times \frac{4}{\sqrt{3}} (R(\text{Cu}^+) + R(\text{I}^-))$$

$$R(\text{I}^-) < \sqrt{\frac{2}{3}} (R(\text{Cu}^+) + R(\text{I}^-))$$

Finalement :

$$\frac{R(\text{Cu}^+)}{R(\text{I}^-)} > \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,225$$

Remarque : on retrouve à la limite le rayon des interstices tétraédriques dans une structure CFC compacte.

D'après les données fournies, on trouve $\frac{R(\text{Cu}^+)}{R(\text{I}^-)} = 0,436$: la condition est respectée.

b) La relation de maille (contact anion/cation) étant $R(\text{Cu}^+) + R(\text{I}^-) = \frac{a^*\sqrt{3}}{4}$, on en tire :

$$a^* = \frac{4}{\sqrt{3}} (R(\text{Cu}^+) + R(\text{I}^-)) = 730 \text{ pm}$$

c) Le paramètre expérimental a s'écarte de près de 20% de la valeur théorique a^* déduite des rayons ioniques habituellement admis pour les ions Cu^+ et I^- . Le modèle ionique est donc mis en défaut.

3) La structure blende dérive de la structure **diamant**. La différence avec la structure blende est que dans le diamant, les nœuds du réseau CFC ainsi qu'un centre de petit cube sur deux sont occupés **par des atomes tous identiques**.

Les liaisons sont de nature **purement covalente dans le diamant**, alors qu'elles sont a priori majoritairement **ioniques dans la blende**.

a) Cuivre : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ (il s'agit d'une exception à la règle de Klechkowski)

Iode : on sait qu'il s'agit de l'halogène de la 5^{ème} période, on écrit donc la configuration électronique selon la règle de Klechkowski jusqu'à rencontrer $5p^5$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$

D'après les configurations électroniques, le cuivre est situé colonne 11 ligne 4 et l'iode colonne 17 ligne 5. Ils sont donc relativement proches dans le tableau périodique ; **la différence d'électronégativité doit être peu marquée**, ce qui milite pour une liaison covalente polarisée plutôt que pour une liaison ionique.

De plus, les configurations électroniques montrent que l'iode a 7 électrons de valence et le cuivre 1 seul (si on ne considère pas les électrons $3d^{10}$, a priori plus liés au noyau que l'électron $4s$, en tout cas pour l'atome Cu isolé), ce qui correspond à 8 électrons de valence par motif CuI, autrement dit 4 électrons par atome en moyenne. On retrouve là un point commun avec le diamant où chaque atome de carbone apporte 4 électrons de valence.

(mais on peut aussi décrire une liaison ionique, en interprétant la formation facile de l'ion Cu^+ , perdant l'unique électron $4s$, et de l'ion I^- complétant sa couche $5p$ pour acquérir la configuration électronique d'un gaz noble)

c) Si on utilise les rayons covalents et non pas ioniques des atomes, on trouve un paramètre théorique :

$$a^{**} = \frac{4}{\sqrt{3}} (R_{\text{Cu}} + R_{\text{I}}) = 577 \text{ pm}$$

Cette fois, la valeur est inférieure à la valeur expérimentale $a = 615 \text{ pm}$, mais elle est beaucoup plus proche que dans le modèle ionique, l'écart n'est ici que de 6%.

Conclusion : dans l'iodure cuivreux, la liaison est intermédiaire entre ionique et covalente, mais plus proche d'une liaison covalente.

4) a) Le silicium étant situé juste au-dessous du carbone dans la classification et tous deux étant des non métaux, la liaison doit être de nature covalente entre les deux éléments. On écrit donc à nouveau la relation de maille de la structure blende, mais en utilisant les rayons covalents :

$$R(\text{Si}) + R(\text{C}) = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$R(\text{Si}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R(\text{C}) = 112 \text{ pm}$$

b) Il y a 4 atomes de carbone et 4 atomes de silicium par maille de volume a^3 , la masse volumique est donc :

$$\rho = \frac{4M(\text{C}) + 4M(\text{Si})}{N_a \cdot a^3} = 3,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

La compacité est le taux d'occupation de l'espace si on modélise les atomes comme des sphères de rayons $R(\text{Si})$ et $R(\text{C})$:

$$\gamma = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (R(\text{Si})^3 + R(\text{C})^3)}{a^3} = 38\%$$

On retrouve une compacité très faible, caractéristique des structures à basse coordinence, c'est-à-dire forte directionnalité des liaisons.

c) Le carbure de silicium est un solide macrocovalent comparable au diamant. Il n'y a donc que des liaisons covalentes entre les atomes, qui sont des liaisons très fortes expliquant la dureté du matériau, son caractère réfractaire (température de fusion très élevée) et son inertie chimique.