

## CHIM103B - seconde session

### Le silicium, le germanium et l'étain

1) Donner les configurations électroniques du silicium ( $Z=14$ ), du germanium ( $\text{Ge}$ ,  $Z=32$ ) et de l'étain ( $\text{Sn}$ ,  $Z=50$ ).

Si :  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$  ;

Ge :  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^2$  ;

Sn :  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^2$ .

2) a) Donner la géométrie prévue par la méthode VSEPR (formule  $\text{AX}_n\text{E}_m$  et schéma) pour les molécules  $\text{GeX}_2$  où X représente un halogène (F, Cl, Br).

Ge : 4  $e^-$ , 2 X : 2  $e^-$  soit 6  $e^-$ , 3 D, 2 liaisons simples Ge-X, 1 DNL, 3 volumes répartis selon un triangle,  **$\text{AX}_2\text{E}$ , molécule coudée.**

b) Préciser les déformations éventuelles par rapport à la géométrie idéale.

Répulsion liaison simple - doublet non liant > répulsion liaison simple - liaison simple, donc angle X-Ge-X <  $120^\circ$ .

c) Ces molécules sont-elles polaires (justifier) ?

Oui puisque X plus électronégatif que Ge. Chaque liaison Ge-X est donc polaire et la somme des moments dipolaires n'est pas nulle puisque ces liaisons ne sont pas opposées.

d) Les molécules  $\text{GeF}_2$ ,  $\text{GeCl}_2$  et  $\text{GeBr}_2$  permettent d'illustrer l'influence de l'électronégativité des ligands sur les angles entre liaisons Ge-X.

- Comment varie l'électronégativité, lorsque le numéro atomique Z croît, dans une famille et dans une période ?

Lorsque le numéro atomique Z croît dans une famille, l'électronégativité diminue.

Lorsque le numéro atomique Z croît dans une période, l'électronégativité augmente.

- Classer les ligands F, Cl et Br par ordre croissant de valeur d'électronégativité.

Br, Cl, F.

- Comment se déplace le doublet de liaison Ge-X si l'électronégativité de X croît ?

Il est de plus en plus proche de X et donc de plus en plus éloigné de Ge. Les doublets de liaison sont donc de plus en plus éloignés les uns des autres et ils se repoussent donc moins fortement. L'angle X-Ge-X est donc de moins en moins grand.

- Classer les angles X-Ge-X par ordre croissant.

F-Ge-F ( $97,2^\circ$ ), Cl-Ge-Cl ( $100,4^\circ$ ), Br-Ge-Br ( $101,4^\circ$ ).

e) Les molécules  $\text{SiCl}_2$  et  $\text{SnCl}_2$  adoptent la même géométrie que les molécules  $\text{GeCl}_2$ . Ces trois molécules permettent d'illustrer l'influence de la taille de l'atome central sur la longueur des liaisons Si-Cl, Ge-Cl et Sn-Cl et sur les angles entre ces liaisons.

- Comment varie le rayon atomique, lorsque le numéro atomique Z croît, dans une famille et dans une période ?

Lorsque le numéro atomique Z croît dans une famille, le rayon atomique augmente.

Lorsque le numéro atomique Z croît dans une période, le rayon atomique diminue.

- Classer les atomes centraux Si, Ge et Sn par ordre croissant de valeur de rayon atomique.

Si, Ge, Sn.

- Classer les liaisons Si-Cl, Ge-Cl et Sn-Cl par ordre croissant de longueur.

Si-Cl (2,089 Å), Ge-Cl (2,186 Å) et Sn-Cl (2,346 Å).

- Classer les angles Cl-Si-Cl, Cl-Ge-Cl et Cl-Sn-Cl par ordre croissant.

Plus les liaisons M-F sont longues, plus les doublets d'électrons sont éloignés de l'atome central et donc plus la répulsion entre ces doublets diminue. Donc, le classement, par ordre croissant, des angles est le suivant : Cl-Sn-Cl ( $99^\circ$ ), Cl-Ge-Cl ( $100,4^\circ$ ), Cl-Si-Cl ( $103,1^\circ$ ).

3) Donner la géométrie prévue par la méthode VSEPR (formule  $\text{AX}_n\text{E}_m$  et schéma) pour l'ion  $\text{SnCl}_5^-$ .

Sn : 4  $e^-$ , 5 Cl : 5  $e^-$ , 1 - : 1  $e^-$  soit 10  $e^-$ , 5 D, 5 liaisons simples Sn-Cl, 0 DNL, 5 volumes répartis selon un bipyramide à base trigonale,  **$\text{AX}_5$ , molécule en forme de bipyramide à base trigonale.**

4) a) Donner la géométrie prévue par la méthode VSEPR (formule  $\text{AX}_n\text{E}_m$  et schéma) pour les molécules  $\text{GeX}_4$  où X représente un halogène (X = Cl, Br, I).

Ge : 4  $e^-$ , 4 X : 4  $e^-$  soit 8  $e^-$ , 4 D, 4 liaisons simples Ge-X, 0 DNL, 4 volumes répartis selon un tétraèdre,  **$\text{AX}_4$ , molécule tétraédrique.**

b) Ces molécules sont-elles polaires (justifier)?

Non. X plus électronégatif que Ge et chaque liaison Ge-X est donc polaire mais la somme des moments dipolaires est nulle car les molécules sont des tétraèdres réguliers.

c) Commenter l'évolution des températures de fusion des composés de formule  $\text{GeX}_4$  suivants :

$\text{GeX}_4$	$T_f$ (°C)
$\text{GeCl}_4$	-49,5
$\text{GeBr}_4$	26,1
$\text{GeI}_4$	144

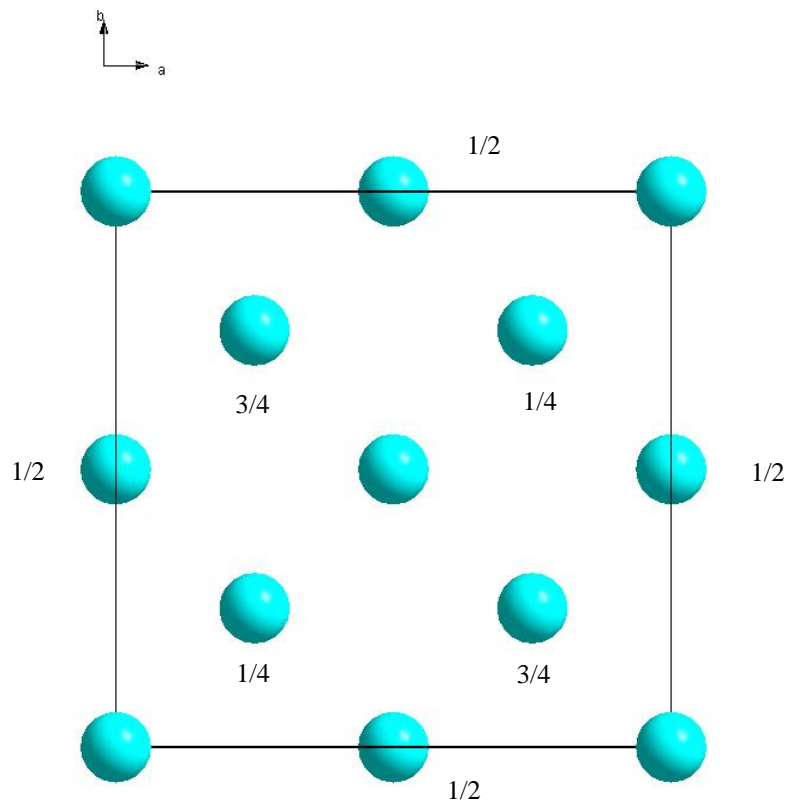
Les températures de fusion augmentent avec la taille et donc la polarisabilité des molécules.

5) Le germanium cristallise selon la structure type carbone diamant (variété cubique du carbone). Le paramètre de maille est égal à 5,6512 Å.

a) Quelles sont les coordonnées réduites des atomes de germanium ?

0, 0, 0             $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$             0,  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$              $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$   
 $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$              $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$              $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$              $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$

b) Représenter la projection orthogonale de cette structure dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .



c) Quel est le mode de réseau ?

F

d) Déterminer la distance la plus courte entre deux atomes de germanium. Combien un atome de germanium a-t-il de plus proches voisins à cette distance ?

Chaque atome de germanium a quatre voisins à la distance  $d = \frac{\sqrt{3}}{4}a = 2,447 \text{ \AA}$

e) En supposant que les atomes sont des sphères indéformables, calculer le rayon d'un atome de germanium.

$$r_{\text{Ge}} = \frac{d}{2} = 1,224 \text{ \AA} .$$

f) Calculer la masse volumique et la compacité de cette variété du germanium.

$$\text{Masse volumique : } \rho = \frac{8M_{\text{Ge}}}{Na^3} = 5,35 \text{ g.cm}^{-3} .$$

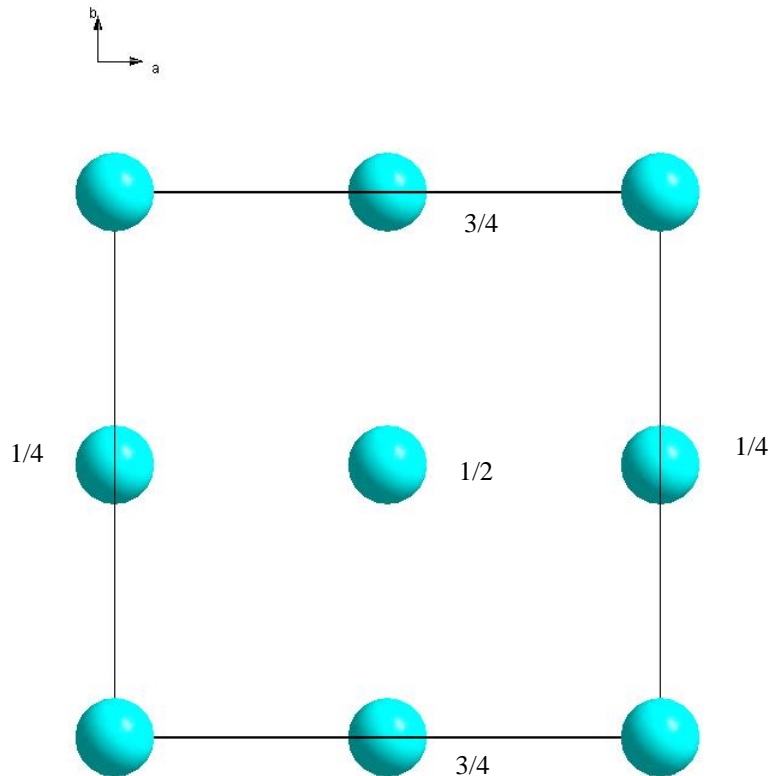
La compacité est le rapport du volume occupé au volume disponible :  $\tau = \frac{Z \frac{4\pi r_{\text{Ge}}^3}{3}}{v}$  avec  $Z$  le nombre d'atomes de

germanium par maille,  $r_{\text{Ge}}$  le rayon d'un atome de germanium et  $v$  le volume de la maille. Donc,  $\tau = \frac{8 \frac{4\pi r_{\text{Ge}}^3}{3}}{a^3} = 0,34$ .

6) A température ambiante, lorsque la pression augmente, le germanium se transforme en une phase de maille quadratique :  $a = b = 4,9585 \text{ \AA}$  et  $c = 2,7463 \text{ \AA}$  à 12 GPa,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Les coordonnées réduites des atomes de germanium sont les suivantes :

$$0, 0, 0 \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$$

a) Représenter la projection orthogonale de cette structure dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .



b) Quel est le mode de réseau ?

I

c) Calculer les deux distances les plus courtes entre atomes de germanium dans cette structure.

$$d_1 = c = 2,7463 \text{ \AA}$$

$$d_2^2 = \left(\frac{1}{2}b\right)^2 + \left(\frac{1}{4}c\right)^2$$

$$d_2 = 2,5726 \text{ \AA}$$

d) Calculer la masse volumique de cette variété du germanium.

$$\text{Masse volumique : } \rho = \frac{4M_{\text{Ge}}}{Na^2c} = 7,15 \text{ g.cm}^{-3}$$

**Données :**

Masses molaires ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) :

Ge : 72,64

Nombre d'Avogadro :

$N = 6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

## Annexe : tableau périodique

Hydrogène 1 <b>H</b>																Hélium 2 <b>He</b>	
Lithium 3 <b>Li</b>	Béryllium 4 <b>Be</b>											Bore 5 <b>B</b>	Carbone 6 <b>C</b>	Azote 7 <b>N</b>	Oxygène 8 <b>O</b>	Fluor 9 <b>F</b>	Néon 10 <b>Ne</b>
Sodium 11 <b>Na</b>	Magnésium 12 <b>Mg</b>											Aluminium 13 <b>Al</b>	Silicium 14 <b>Si</b>	Phosphore 15 <b>P</b>	Soufre 16 <b>S</b>	Chlore 17 <b>Cl</b>	Argon 18 <b>Ar</b>
Potassium 19 <b>K</b>	Calcium 20 <b>Ca</b>	Scandium 21 <b>Sc</b>	Titane 22 <b>Ti</b>	Vanadium 23 <b>V</b>	Chrome 24 <b>Cr</b>	Manganèse 25 <b>Mn</b>	Fer 26 <b>Fe</b>	Cobalt 27 <b>Co</b>	Nickel 28 <b>Ni</b>	Cuivre 29 <b>Cu</b>	Zinc 30 <b>Zn</b>	Gallium 31 <b>Ga</b>	Germanium 32 <b>Ge</b>	Arsenic 33 <b>As</b>	Sélénium 34 <b>Se</b>	Brome 35 <b>Br</b>	Krypton 36 <b>Kr</b>
Rubidium 37 <b>Rb</b>	Strontium 38 <b>Sr</b>	Yttrium 39 <b>Y</b>	Zirconium 40 <b>Zr</b>	Niobium 41 <b>Nb</b>	Molybdène 42 <b>Mo</b>	Technétium 43 <b>Tc</b>	Ruthénium 44 <b>Ru</b>	Rhodium 45 <b>Rh</b>	Palladium 46 <b>Pd</b>	Argent 47 <b>Ag</b>	Cadmium 48 <b>Cd</b>	Indium 49 <b>In</b>	Etain 50 <b>Sn</b>	Antimoine 51 <b>Sb</b>	Tellure 52 <b>Te</b>	Iode 53 <b>I</b>	Xénon 54 <b>Xe</b>
Césium 55 <b>Cs</b>	Baryum 56 <b>Ba</b>	Lutétium 71 <b>Lu</b>	Hafnium 72 <b>Hf</b>	Tantale 73 <b>Ta</b>	Tungstène 74 <b>W</b>	Rhénium 75 <b>Re</b>	Osmium 76 <b>Os</b>	Iridium 77 <b>Ir</b>	Platine 78 <b>Pt</b>	Or 79 <b>Au</b>	Mercure 80 <b>Hg</b>	Thallium 81 <b>Tl</b>	Plomb 82 <b>Pb</b>	Bismuth 83 <b>Bi</b>	Polonium 84 <b>Po</b>	Astate 85 <b>At</b>	Radon 86 <b>Rn</b>
Francium 87 <b>Fr</b>	Radium 88 <b>Ra</b>	Lawrencium 103 <b>Lr</b>	Rutherfordium 104 <b>Rf</b>	Dubnium 105 <b>Db</b>	Seaborgium 106 <b>Sg</b>	Bohrium 107 <b>Bh</b>	Hassium 108 <b>Hs</b>	Meinerium 109 <b>Mt</b>	Ununnilium 110 <b>Uun</b>	Ununium 111 <b>Uuu</b>	Ununbium 112 <b>Uub</b>						

Lanthane 57 <b>La</b>	Cérium 58 <b>Ce</b>	Praséodyme 59 <b>Pr</b>	Néodyme 60 <b>Nd</b>	Prométhium 61 <b>Pm</b>	Samarium 62 <b>Sm</b>	Europium 63 <b>Eu</b>	Gadolinium 64 <b>Gd</b>	Terbium 65 <b>Tb</b>	Dysprosium 66 <b>Dy</b>	Holmium 67 <b>Ho</b>	Erbium 68 <b>Er</b>	Thulium 69 <b>Tm</b>	Ytterbium 70 <b>Yb</b>
Actinium 89 <b>Ac</b>	Thorium 90 <b>Th</b>	Protactinium 91 <b>Tc</b>	Uranium 92 <b>U</b>	Neptunium 93 <b>Np</b>	Plutonium 94 <b>Pu</b>	Américium 95 <b>A</b>	Curium 96 <b>Cm</b>	Berkélium 97 <b>Bk</b>	Californium 98 <b>Cf</b>	Einsteinium 99 <b>Es</b>	Fermium 100 <b>Fm</b>	Mendélévium 101 <b>Md</b>	Nobélium 102 <b>No</b>