

Exercices : 21 - Cristallographie et cinétique

A. Structures cubiques

1. Maille cristalline de l'or

L'or cristallise dans le système cubique à faces centrées (CFC). Un lingot d'un kilogramme occupe un volume $V = 52,5 \text{ mL}$. La masse molaire de l'or est $M = 197 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Quel est le rayon atomique de l'or ?
2. Quelle est la compacité de cette structure ?

2. Maille cristalline du chlorure d'ammonium

En dessous de 184°C , le chlorure d'ammonium NH_4Cl solide cristallise avec une structure de type CsCl, de paramètre de maille $a = 387 \text{ pm}$. On rappelle que la structure est cubique centrée (CC).

1. Calculer la masse volumique de ce composé sachant que sa masse molaire est de $53,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
2. Évaluer le rayon ionique de l'ion NH_4^+ supposé sphérique sachant qu'en coordinence 8 le rayon de l'ion Cl^- est $R = 187 \text{ pm}$.
3. En déduire la compacité du chlorure d'ammonium.

3. Structure du vanadium

Le vanadium cristallise avec une structure cubique centrée. Sa densité est de 5,96 ; le rayon atomique est de 133 pm.

1. Déterminer la condition de tangence des atomes de vanadium, en déduire le paramètre de la maille a .
2. Calculer la compacité et la coordinence du vanadium dans cette structure.

Données : La masse molaire du vanadium est : $M = 50,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4. Structure de type diamant

Le germanium cristallise dans le système de type diamant de paramètre $a = 566 \text{ pm}$. Cette structure est de type cubique faces centrées avec un site tétraédrique sur deux occupé.

1. En déduire sa coordinence.
2. Évaluer la compacité de la maille.
3. Calculer sa masse volumique.

Données : La masse molaire du germanium est : $M = 72,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5. Structure cubique particulière

A l'état solide, l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 présente une structure cubique telle que les ions oxyde occupent les centres des arêtes et les centres des faces du cube alors que les ions Bi^{3+} ont pour coordonnées :

$$(1/4, 1/4, 3/4) ; (1/4, 3/4, 1/4) ; (3/4, 1/4, 3/4) ; (3/4, 3/4, 1/4)$$

On admettra qu'il y a tangence des anions et des cations. On donne les rayons suivants : $R_{\text{Bi}} = 108 \text{ pm}$ et $R_{\text{O}} = 140 \text{ pm}$. La masse molaire de l'oxyde de bismuth est $M = 263 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Dessiner cette structure. Vérifier la stœchiométrie de l'oxyde et préciser la coordinence de chaque ion par rapport à l'autre.
2. Déterminer la masse volumique de l'oxyde de bismuth.
3. Calculer la compacité de cet oxyde.

6. Le cristal de galène

Le procédé d'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation d'un minerai, le sulfure de plomb PbS ou galène qui possède une structure de type chlorure de sodium NaCl qui correspond à deux réseaux CFC décalés d'une demi-arête de la maille.

1. Représenter la maille conventionnelle du réseau cristallin de la galène.
2. Définir le terme « coordinence » et donner la coordinence des ions dans cette structure.
3. Montrer que la connaissance de la masse volumique ρ de ce solide permet la détermination du paramètre a de la maille : on établira, pour cela, la relation existant entre ρ et a .
4. Peut-on prévoir une structure de type chlorure de sodium d'après les valeurs $r(\text{Pb}^{2+}) = 118 \text{ pm}$ et $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$ des rayons ioniques ?

On donne la masse volumique de la galène $\rho = 7,58 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et sa masse molaire $M = 239 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

7. La blende

Les minerais naturels de zinc, tous à l'état d'oxydation +II sont, par ordre d'importance quantitative décroissante, la *blende* (ou sphalérite), sulfure de zinc ZnS ; la smithsonite, carbonate de zinc ZnCO_3 ; la willémité, silicate de zinc ZnSiO_4 ; l'hémimorphite, silicate de zinc $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}$; la zincite, oxyde de zinc ZnO et la franklinite, oxyde mixte de zinc, fer et manganèse.

1. La structure de la blende peut être décrite comme suit : les ions sulfure S^{2-} occupent les nœuds d'un réseau cubique (de côté a) à faces centrées, et les ions zinc Zn^{2+} occupent, alternativement, la moitié des sites tétraédriques du réseau.
Représenter la maille conventionnelle. Déterminer la distance $\text{Zn} - \text{S}$.
2. Exprimer la masse volumique du sulfure de zinc; on notera M_{Zn} et M_{S} les masses molaires du zinc et du soufre. Le paramètre de maille est : $a = 596 \text{ pm}$. Calculer la masse volumique. On donne : $M_{\text{Zn}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{S}} = 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
3. Quelle(s) relation(s) doivent vérifier les rayons ioniques $r(\text{Zn}^{2+})$ et $r(\text{S}^{2-})$?
4. On donne : $r(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$ et $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$. Ces valeurs sont-elles compatibles avec la valeur de a et avec les relations précédentes ?

8. Trioxyde de molybdène

Le trioxyde de molybdène présente à l'état solide une structure assimilable à une structure cubique, dans laquelle les atomes de molybdène occupent les sommets et ceux d'oxygène sont positionnés au milieu de chaque arête. Le trioxyde de molybdène présente une masse molaire $M_m = 143,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Représenter la maille de MoO_3 . Préciser le nombre d'atomes de chaque espèce appartenant en propre à cette maille.
2. Exprimer puis calculer le paramètre de la maille a , sachant que la masse volumique de MoO_3 s'élève à $4690 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
3. Décrire le polyèdre formé par les oxygène autour du molybdène; est-il régulier ?
4. Déterminer le rayon $R(\text{Mo})$ de l'atome de molybdène en supposant le contact Mo/O réalisé sur chaque arête, sachant que l'oxygène, pour ce type de coordination, a pour rayon $R(\text{O}) = 130 \text{ pm}$. Dans les tables, $R(\text{Mo})$ est de l'ordre de 73 pm : discuter de la nature de la liaison chimique dans MoO_3 .
5. La compacité de cette structure est de l'ordre de 56%. Déterminer puis calculer le rayon maximum $R(\text{M}^+)$ d'un cation métallique de type M^+ pouvant s'insérer, soit en F , le centre d'une face, soit en C , le centre du cube, sans provoquer de déformation de la maille.
6. Quel est le nombre maximal d'ions lithium Li^+ , pour lequel $R(\text{Li}) = 60 \text{ pm}$, pouvant s'insérer dans MoO_3 afin de donner une structure dite bronze de molybdène, de formule LiMoO_3 ?

9. Réseau cubique centré

Le réseau cubique centré (noté CC) est décrit par une maille conventionnelle constituée d'atomes à chaque sommet d'un cube de côté a , ainsi que d'un atome en son centre. Tous les atomes sont identiques. Ce type de réseau modélise, de façon certes idéale, certaines variétés allotropiques comme pour l'argent, le cuivre, le plomb et le platine.

1. Représenter la maille du réseau CC. Quelle est la coordinence d'un atome ?
2. Déterminer la compacité maximale C du réseau CC. Pourquoi qualifie-t-on ce réseau de pseudo-compact ?
3. Représenter et dénombrer les sites interstitiels octaédriques par maille conventionnelle sachant qu'ils sont irréguliers. Quel est le rayon maximal r_O d'un atome d'impureté pouvant se placer dans un tel site (dans le cadre d'un modèle de sphères dures) ?
4. Représenter et dénombrer les sites interstitiels tétraédriques par maille conventionnelle sachant qu'ils sont irréguliers.
5. Expliciter la masse volumique d'un réseau CC pour un élément métallique de rayon R et de masse molaire M (en faisant intervenir la constante d'AVOGADRO).

10. Constante de Madelung

Dans le cristal de chlorure de sodium, la distance r entre un cation sodium Na^+ (traité ici comme ion central) et les anions chlorure Cl^- les plus proches, déterminée par diffraction des rayons X, vaut $r = 276 \text{ pm}$. On appelle V le potentiel électrostatique créé au niveau de ce cation central par tous les autres ions. Le réseau cristallin correspond à deux réseaux CFC décalés d'une demi-arête de la maille.

1. Montrer que V se met sous la forme d'une suite, correspondant aux ions de plus en plus éloignés, sous la forme :

$$V = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n C_n$$

où $C_0 = 6$ (correspondant à la coordinence 6 du cristal) et où on déterminera C_1 , C_2 et C_3 .

2. On donne la valeur de la somme (constante de MADELUNG) pour NaCl :

$$\alpha = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n C_n = 1,748$$

En plus de l'interaction attractive électrostatique entre les ions, l'énergie potentielle répulsive qui apparaît si on diminue la distance r est déterminée par étude de la compressibilité du cristal et vaut Br^{-8} . Définir et calculer l'énergie réticulaire du cristal.

B. Structure hexagonale

11. Maille cristalline du cobalt

Le cobalt, de rayon atomique égal à 125 pm , cristallise dans le système hexagonal compact (HC), voir la figure 1.

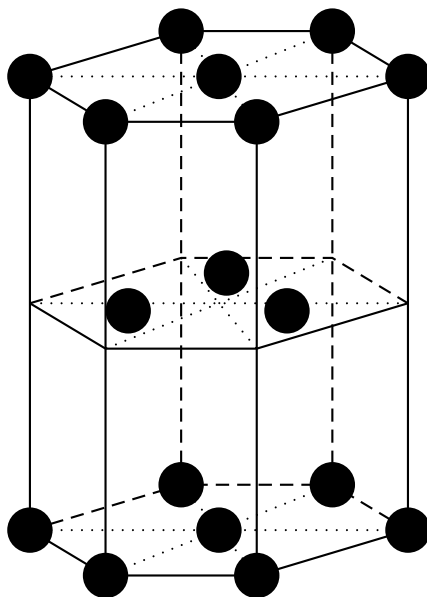


FIGURE 1 – Structure hexagonale compacte du cobalt

1. Déterminer les deux paramètres de la maille : a l'arête du losange et c la hauteur de la maille.
2. Vérifier si la masse volumique $\rho = 8,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ s'accorde avec les paramètres calculés.

Données : La masse molaire du cobalt est : $M = 58,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

12. Le magnésium

Le magnésium est un métal léger, de couleur argentée, de numéro atomique $Z = 12$ et de masse molaire $M = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Le magnésium cristallise dans le système hexagonal. Le schéma d'une maille est proposé en représentation éclatée sur la figure 2. Les paramètres de cette maille sont notés a et c .

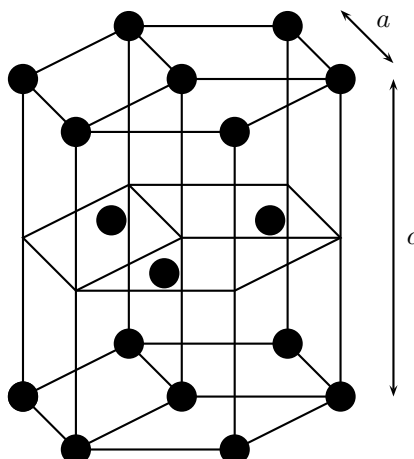


FIGURE 2 – Représentation d'une maille cristalline de magnésium

Il s'agit là d'une représentation conventionnelle de ce type de réseau, car la notion de maille élémentaire interdit de considérer un tel prisme à base hexagonale régulière comme élément de référence. La maille hexagonale représentée sur la figure 2 présente trois mailles de référence.

1. Donner les configurations électroniques dans l'état fondamental du magnésium et de l'ion magnésium Mg^{2+} .
2. Dans le cas de l'atome de magnésium, on précisera pour chaque sous-couche la valeur des nombres quantiques principal n et secondaire (ou orbital) ℓ .
3. Le magnésium est un cristal métallique. Préciser la nature de la liaison métallique. Citer deux de ses propriétés macroscopiques (physiques ou chimiques).
4. Représenter, en vue de dessus, la maille hexagonale de la figure 2 et préciser la séquence d'empilement.
5. Définir et donner la valeur de la coordinence d'un atome de magnésium. Justifier la réponse.
6. Quel est le nombre d'entités présentes dans la maille hexagonale représentée sur la figure 2 ?
7. On assimile les atomes de magnésium à des sphères dures de rayon r .
Le magnésium cristallise dans le système hexagonal compact : il y a tangence des atomes suivant l'arête de l'hexagone. Déterminer $\frac{a}{r}$ et $\frac{c}{a}$.
Définir et calculer la compacité de ce réseau ; commenter.
8. Le rayon atomique du magnésium est $r = 0,16 \text{ nm}$. Exprimer et calculer la masse volumique ρ ; commenter.

C. Atomes et molécules

13. Le brome

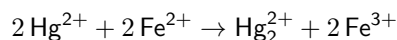
Le numéro atomique du brome est $Z = 35$. L'élément brome est essentiellement constitué d'un mélange équimolaire de deux isotopes dont la différence de masse molaire atomique est de $2,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La masse molaire atomique moyenne du brome est de $79,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Indiquer la masse molaire de chacun des isotopes du brome.
Sachant que la masse molaire d'un nucléon est sensiblement de $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, indiquer la composition du noyau de chaque isotope.
2. Écrire la configuration électronique de l'élément brome dans son état fondamental.
3. Comment appelle-t-on les éléments qui, dans la classification périodique, appartiennent à la même colonne (ou famille) que le brome ? Citer un élément de cette colonne (autre que le brome).
Quel est un nombre d'oxydation (non nul) usuel des éléments de cette colonne ? On justifiera rapidement la réponse.

1 Cinétique

14. Réduction du mercure

Les ions mercure (II) peuvent être réduits par les ions fer (II) selon l'équation-bilan :



La réaction est suivie par spectrophotométrie, ce qui permet de déterminer le rapport des concentrations en ion mercure (II) à un instant t quelconque et à l'instant initial, soit $r = [\text{Hg}^{2+}] / [\text{Hg}^{2+}]_0$. Les tableaux suivants donnent les résultats de deux expériences menées à 80 °C.

Exp. 1 où $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$t \text{ s}$	0	$1,0 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$	∞
r	1,0	0,50	0,333	0,25	0

Exp. 2 où $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$t \text{ s}$	0	$0,5 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	∞
r	1,0	0,585	0,348	0,205	0,122	0

La vitesse est de la forme $v = k [\text{Fe}^{2+}]^p [\text{Hg}^{2+}]^q = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt}$.

- À l'aide des résultats de la première expérience, déterminer l'ordre global de la réaction ($n = p + q$).
- À l'aide de l'autre expérience, déterminer les ordres partiels p et q .
- En déduire la valeur de k .

15. Isomérisation

On étudie la réaction d'isomérisation thermique en phase gazeuse suivante :



que l'on notera $\text{E} \rightarrow \text{A}$ de constante de vitesse k .

- Une première série d'expériences, dans un réacteur de volume constant, maintenu à la température de 451 K, a permis de déterminer le temps de demi-réaction pour différentes concentrations initiales :

$10^3 [\text{E}]_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2,66	3,24	4,03	4,87
$\tau_{1/2} (\text{s})$	877	876	878	877

Déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse k .

- Une seconde série d'expériences permet de déterminer la constante de vitesse k à diverses températures.

$T (\text{K})$	428	451	469	474
$10^3 k (\text{s}^{-1})$	0,12		2,88	3,83

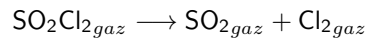
Déterminer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence A_f pour cette réaction.

- L'isomérisation précédente est un exemple de réaction *concertée*, se produisant en une seule étape. Évaluer, grâce aux énergies de liaison, la variation correspondante d'énergie. Le processus est-il endo ou exoénergétique ?
- Représenter, sur un diagramme $E_p = f(C.R.)$ où $C.R.$ désigne une coordonnée réactionnelle quelconque positionnant l'avancée de la réaction, l'évolution du système : faire apparaître l'état de transition et la variation d'énergie du système, ainsi que l'énergie d'activation.

On donne les énergies moyennes de liaison (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) : 356 pour $\text{C} - \text{O}$, 345 pour $\text{C} - \text{C}$, 615 pour $\text{C} = \text{C}$ et 743 pour $\text{C} = \text{O}$.

16. Dissociation du chlorure de sulfuryle

Au-delà de 500 K, la dissociation du chlorure de sulfuryle devient quasi totale sous la pression ordinaire et l'on se propose d'étudier le déroulement dans le temps de la réaction non renversable :



L'étude de la pression d'un mélange gazeux de composition initiale ($\text{SO}_2\text{Cl}_2 + x\text{N}_2$) confiné dans une enceinte de volume et de température fixes, a permis de suivre l'augmentation du facteur de dissociation $\alpha(t)$ du réactif au cours du temps, et l'on a obtenu, à la température $T = 573,15 \text{ K}$, les résultats suivants :

$t(\text{min})$	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0
$\alpha(\%)$	18,1	32,7	45,0	54,7	63,0

1. Établir la relation $t = f(\alpha)$ dans l'hypothèse d'une loi de vitesse du premier ordre.
2. Montrer que les résultats expérimentaux vérifient cette loi. En déduire une valeur moyenne de la constante de vitesse.
3. Le temps de demi-réaction prend, à deux températures différentes, les valeurs suivantes. Pour $T_1 = 552,4 \text{ K}$: $\tau = 189,7 \text{ min}$ et pour $T_2 = 602,4 \text{ K}$: $\tau_2 = 4,213 \text{ min}$. En déduire l'énergie d'activation E_a de la réaction et sa constante absolue de vitesse.