

Exercices : 21 - Cristallographie et cinétique

A. Structures cubiques

1. Maille cristalline de l'or

Réponses : $\mu = \frac{1}{V} = 1,9 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $a = 410 \text{ pm}$, $R = 145 \text{ pm}$, $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$, $a \frac{\sqrt{3}}{3}$.

2. Maille cristalline du chlorure d'ammonium

Réponses : $\mu = 1530 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $r = a \frac{\sqrt{3}}{2} - R = 148 \text{ pm}$, $C = \frac{4\pi(R^3+r^3)}{3a^3} = 0,71$.

3. Structure du vanadium

Réponses : Coordination 4, $C = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34$, $\mu = \frac{8M}{N_A a^3} = 5320 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

4. Structure cubique particulière

Réponses : 4 Bi^{3+} et $6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4} = 6 \text{ O}^{2-}$, coordinences 6 et 4, $a = \frac{4}{\sqrt{3}}(R_{\text{Bi}} + R_{\text{O}}) = 573 \text{ pm}$, $\mu = \frac{2M}{N_A a^3} = 4640 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $C = \frac{4\pi}{3} \frac{4R_{\text{Bi}}^3 + 6R_{\text{O}}^3}{a^3} = 0,48$.

5. Le cristal de galène

Réponses : coordination 6-6, $\rho = \frac{4M}{N_A a^3}$, $a = 2(r^+ + r^-)$, $a \simeq 594 \text{ pm}$ et par conséquent $a \simeq 2(r^+ + r^-) = 604 \text{ pm}$ acceptable.

6. La blende

Réponses : $d = r^+ + r^- = a \frac{\sqrt{3}}{4}$, $\mu = \frac{4(M_{\text{Zn}} + M_{\text{S}})}{N_A a^3} = 3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, les rayons conviennent.

7. Trioxyde de molybdène

Réponses : la représentation de la maille en perspective est réalisée à la figure 1, où les gros points gris sont les atomes d'oxygène et les cercles blancs ceux de molybdène.

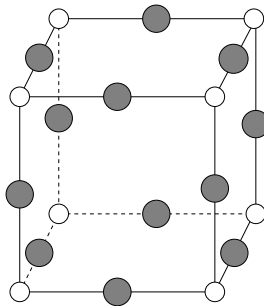


FIGURE 1 – Maille de MoO_3

La population en oxygène est $N(\text{O}) = 12 \times \frac{1}{4} = 3$. La population en molybdène est $N(\text{Mo}) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$. Cela signifie que l'on a une entité MoO_3 par maille et cela est cohérent avec la stœchiométrie du composé étudié.

L'expression de la masse volumique est $\rho = \frac{M_m}{a^3 N_A}$ donc $a = \left(\frac{M_m}{\rho N_A} \right)^{1/3} = 371 \text{ pm}$. Le polyèdre formé par les oxygène autour du molybdène est un octaèdre régulier. La traduction de la condition de contact selon une arête de cube fournit la relation $a = 2[R(\text{O}) + R(\text{Mo})]$ donc $R(\text{Mo}) = a/2 - R(\text{O}) = 55 \text{ pm} < R(\text{Mo, table})$. On peut expliquer la différence en invoquant le caractère non 100 % covalent de la liaison : elle présente un caractère ionique marqué mais on ne peut pas quantifier cet état de fait. On peut tout au plus imaginer cela possible en raison d'une différence suffisante des électronégativités de l'oxygène et du molybdène. La condition d'insertion au centre F d'une face donne, à la limite $2[R(\text{M}^+, F) + R(\text{O})] = a$ donc $R(\text{M}^+, F) = a/2 - R(\text{O}) = 55 \text{ pm}$ encore une fois. La condition d'insertion au centre C du cube donne, à la limite, $2[R(\text{M}^+, C) + R(\text{O})] = a\sqrt{2}$ donc $R(\text{M}^+, C) = a/\sqrt{2} - R(\text{O}) = 132 \text{ pm}$. Vu la taille de l'ion lithium et les résultats de la question précédente, il n'est possible d'insérer dans la maille étudiée qu'un seul ion Li^+ au centre du cube (sans la déformer). Comme cette maille correspond à une seule entité MoO_3 , cela signifie que l'on obtient bien un composé de formule LiMoO_3 .

8. Réseau cubique centré

Réponses : compte tenu des informations de l'énoncé, la maille conventionnelle du réseau CC (cubique centré) est celle de la figure 2. La coordinence d'un atome est de 8 puisque l'un quelconque d'entre eux présente toujours 8 plus proches voisins. Le nombre d'atomes par maille est $n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$. La compacité maximale est atteinte lorsqu'il y a tangence des atomes suivant la diagonale de cube de la maille conventionnelle, soit lorsque $a = \frac{4}{\sqrt{3}}R$.

La compacité correspondante est $C = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$ d'où $C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \simeq 0,68$. La compacité reste assez élevée pour un réseau avec un seul type d'atome sans atteindre celle des réseaux compacts CFC et HC (compacité maximale possible d'environ 74%). Voilà pourquoi on qualifie ce réseau de pseudo-compact. La figure 2 montre deux exemples de sites octaédriques dans la maille conventionnelle du réseau CC (en notant qu'ils sont irréguliers car tous les côtés de l'octaèdre ne sont pas de longueurs égales...). Il y a donc un site octaédrique au centre de chaque face (comptant pour deux mailles conventionnelles) et un au centre de chaque côté (comptant pour quatre mailles conventionnelles). Ainsi, leur population est $n_O = 6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4} = 6$. La taille maximale r_O d'une impureté sphérique dure que l'on peut mettre dans l'un des sites est telle que (à la limite du contact suivant la direction interne la plus courte du site qui correspond à une longueur d'arête) : $2R + 2r_O = a = \frac{4}{\sqrt{3}}R$ donc $r_O = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right)R \simeq 0,15R$. La représentation la plus à droite de la figure 2 montre un exemple de site tétraédrique dans la maille conventionnelle du réseau CC (en notant qu'il est irrégulier car tous les côtés du tétraèdre ne sont pas de longueurs égales...). Il y a quatre sites par face comme le précédent et chaque face compte pour deux mailles conventionnelles. Par conséquent, leur population est $n_T = 6 \times 4 \times \frac{1}{2} = 12$. La masse volumique est, en raisonnant avec la maille conventionnelle, $\rho = \frac{nm}{V} = \frac{nM}{VN_A} = \frac{2M}{a^3N_A}$ soit $\rho = \frac{3\sqrt{3}M}{32R^3N_A}$.

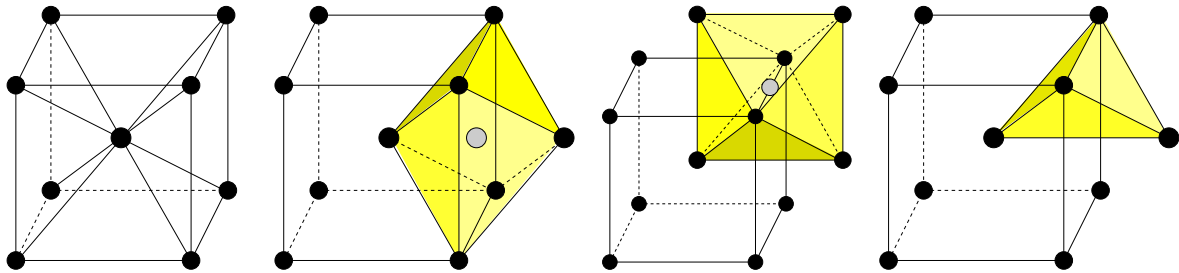


FIGURE 2 – Réseau cubique centré

9. Constante de Madelung

Réponses : $C_1 = \frac{12}{\sqrt{2}} = 6\sqrt{2}$, $C_2 = \frac{8}{\sqrt{3}}$, $C_3 = \frac{6}{2} = 3$; $E_{pot} = -\frac{e^2\alpha}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^8}$, équilibre : $\frac{8B}{r_{eq}^7} = \frac{e^2\alpha}{4\pi\epsilon_0}$ avec $r_{eq} = 276$ pm d'où $B = 6,1 \times 10^{-96}$ SI, $E_{pot}(eq) = -\frac{7}{8} \frac{e^2\alpha}{4\pi\epsilon_0 r_{eq}}$, énergie réticulaire : énergie nécessaire pour dissocier 1 mole de NaCl en ions à l'infini, $E_{ret} = -N_A E_{ret} = N_A \frac{7}{8} \frac{e^2\alpha}{4\pi\epsilon_0 r_{eq}} = 768$ kJ · mol⁻¹.

B. Structure hexagonale

10. Maille cristalline du cobalt

Réponses : $a = 2R = 250$ pm, $c = \sqrt{\frac{8}{3}}a = 408$ pm, $V = 6a^2 \frac{\sqrt{3}}{4}c$, $\mu = \frac{6M}{N_A V} = 8860$ kg · m⁻³ d'où $d = 8,86$.

11. Le magnésium

Réponses : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ et $1s^2 2s^2 2p^6$, $l = 0$ correspond à s , $l = 1$ correspond à p , cations dans une mer d'électrons libres délocalisés, conducteur électrique et conducteur thermique, empilement compact de type $ABAB\dots$, coordinence 12, 6 entités, $a = 2r$ et $c = \sqrt{\frac{8}{3}}a$, $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$ identique à CFC, $V = 6a^2 \frac{\sqrt{3}}{4}c$, $\rho = \frac{6M}{N_A V} = 1730$ kg · m⁻³, léger.

C. Atomes et molécules

12. Le brome

Réponses : $M_1 = 78,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_2 = 80,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, ${}^{79}_{35}\text{Br}$ 44 neutrons et ${}^{81}_{35}\text{Br}$ 46 neutrons, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2, 3d^{10} 4p^5$, halogènes, le chlore, Br^- car avec $4p^6$ on a la structure stabilisante du gaz rare proche.

1 Cinétique

13. Réduction du mercure

Réponses : Un mélange équimolaire d'ions Hg^{2+} et Fe^{2+} est stœchiométrique pour la réaction considérée. Dans la première expérience, le mélange est donc initialement stœchiométrique et le reste à tout instant, d'où $-\frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = 2k [\text{Fe}^{2+}]^p [\text{Hg}^{2+}]^q = k_1 [\text{Hg}^{2+}]^{p+q}$ où $k_1 = 2k$. La vitesse de disparition des ions Hg^{2+} est la même que celle d'une réaction d'ordre $p+q$ par rapport à cet ion et de constante de vitesse apparente k_1 . Les résultats de l'expérience 1 permettent de déterminer le temps de demi-réaction : pour passer de $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en Hg^{2+} , il faut $1,0 \cdot 10^5 \text{ s}$ et, pour passer de $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en Hg^{2+} , il faut $2,0 \cdot 10^5 \text{ s}$, soit deux fois plus de temps. Ainsi, le temps de demi-réaction double lorsque la concentration initiale en réactif diminue de moitié, ce qui est caractéristique d'une réaction d'ordre 2, donc $p+q=2$. Dans l'expérience 2, il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au fer (II) : $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k [\text{Fe}^{2+}]^p [\text{Hg}^{2+}]^q \simeq k \underbrace{[\text{Fe}^{2+}]_0^p}_{k_{app}/2} [\text{Hg}^{2+}]^q$.

La vitesse de disparition des ions mercure (II) est la même que celle d'une réaction d'ordre q par rapport à Hg^{2+} et de constante de vitesse apparente k_{app} . On fait l'hypothèse que $q=1$. L'équation différentielle est alors $-\frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k_{app} [\text{Hg}^{2+}]$ et elle s'intègre en $\ln r = -k_{app} t$. Une régression linéaire avec les résultats de l'expérience conduit à la loi $\ln r = -4,82 \cdot 10^{-3} - 1,05 \cdot 10^{-5} t$ qui valide le résultat : $q=1$. Alors, $p=1$. On déduit de la régression linéaire précédente $k_{app} = 2k [\text{Fe}^{2+}]_{0,exp.1} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ d'où $k = 5,25 \cdot 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

14. Isomérisation

Réponses : Le fait que $\tau_{1/2}$ soit indépendant de $[E]_0$ est caractéristique d'une réaction d'ordre 1 par rapport à E . Pour une réaction d'un tel ordre, il suffit d'écrire (ou de redémontrer) que $k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Une régression linéaire sur $\ln k$ fonction de $1/T$ donne la loi $\ln(10^3 k) = 33,78 - \frac{15,36 \cdot 10^3}{T}$, k obéit donc bien à la loi d'ARRHÉNIUS $k(t) = A_f \exp -E_a/(RT)$ avec $E_a = 15,36 \cdot 10^3 \times 8,314 = 128 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $A_f = 10^{-3} \exp 33,78 = 4,7 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. On peut estimer la variation globale d'énergie (par mole) lors de l'isomérisation en faisant le bilan des énergies de liaisons à casser et à former (c'est en fait une loi de HESS : $\Delta E = 2 E_{C-O} + E_{C=C} - 2 E_{C-C} - E_{C=O}$ soit $\Delta E = -106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$). La réaction est donc exoénergétique (elle libère de l'énergie!). La variation d'énergie potentielle chimique du système est représentée sur la figure 3. Il est important de bien préciser l'état initial, l'état final (bien moins énergétique d'après la question précédente) et l'état de transition (permettant de mieux voir la barrière énergétique E_a).

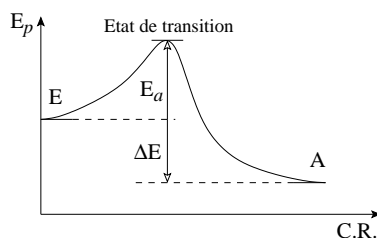


FIGURE 3 – Énergie d'activation et profil énergie du processus

15. Dissociation du chlorure de sulfuryle

Attention, en cinétique chimique, les vitesses de réaction pour un système monophasé isochore (cas le plus fréquent) sont définies à partir des dérivées temporelles des concentrations, même lorsqu'il s'agit de gaz. Il ne faut pas utiliser la notion d'activité en général. Par définition du taux de dissociation, $\alpha(t) = \xi(t)/n_0$ où $\xi(t)$ est l'avancement de la réaction de dissociation du réactif en quantité initiale n_0 . Si l'ordre est égal à 1,

$v = -\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = k [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$. La concentration en SO_2Cl_2 est alors une fonction exponentielle décroissante du temps : $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = [\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0 \exp -kt$ soit $n_0 - \xi = n_0 \exp -kt$. En utilisant α , on tire $t = -\frac{\ln(1-\alpha)}{k}$. Une régression linéaire conduit à la loi $-\ln(1-\alpha) = 3,81 \cdot 10^{-4} + 1,98 \cdot 10^{-2} t$. Par conséquent, la décomposition de SO_2Cl_2 est bien du premier ordre avec $k = 1,98 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Pour une réaction du premier ordre, le temps de demi-réaction vérifie $\tau(T) = \frac{\ln 2}{k(T)}$ donc $\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$. D'après l'énoncé, $k(T)$ suit la loi d'ARRHÉNIUS, soit $\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ donc $E_a = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\tau_1}{\tau_2} = 210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. On calcule alors le facteur préexponentiel A grâce à l'une des valeurs de k déduite de τ . $A = \frac{\ln 2}{\tau_2} \exp \frac{E_a}{R T_2} = 2,78 \cdot 10^{17} \text{ min}^{-1} = 4,63 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Finalement, la loi d'ARRHÉNIUS s'écrit $k(T) = 2,78 \cdot 10^{17} \exp \frac{-2,52 \cdot 10^4}{T} \text{ min}^{-1}$.