

Sujet 1 – corrigé

I Oxyde de nickel

L'objectif de cet exercice est de déterminer la structure cristalline de l'oxyde de nickel NiO. La structure cristalline d'un solide ionique est celle qui maximise la coordinence anion-cation, tout en respectant la contrainte sur les rayons ioniques.

Données.

- * numéros atomiques : $Z(\text{Ni}) = 28$ et $Z(\text{O}) = 8$,
 - * masses molaires : $M(\text{Ni}) = 59,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 - * rayons ioniques : $R(\text{Ni}^{2+}) = R_{\oplus} = 69 \text{ pm}$ et $R(\text{O}^{2-}) = R_{\ominus} = 140 \text{ pm}$,
 - * densité de NiO : 6,91.
 - * nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
1. En raisonnant sur les configurations électroniques, justifier la charge des ions formant la structure. Commenter la stoechiométrie du cristal.

Réponse :

Les structures électroniques des atomes d'oxygène et de nickel sont :



On s'attend donc à avoir les ions suivants :



2. Quels sont les ions qui seront en contact dans la structure cristalline ?

Réponse :

Le contact aura lieu entre cations et anions à cause de l'interaction électromagnétique.

Une première structure possible est celle de type NaCl : les anions forment un réseau CFC dont tous les sites octaédriques sont occupés par les cations.

3. Dessiner la maille type NaCl et vérifier que les populations d'anions et cations sont compatibles avec la stoechiométrie de NiO.

Réponse :

Dans une maille il y a $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ anions O^{2-} et $1 + 12 \times 1/4 = 4$ cations Ni^{2+} . Cette structure est donc compatible avec la stoechiométrie de NiO.

4. Déterminer la coordinence de chaque ion dans la structure.

Réponse :

La coordinence pour un cation ou un anion est 6.

5. Montrer que cette structure cristalline n'est possible que si les rayons ioniques sont tels que :

$$\frac{R_{\oplus}}{R_{\ominus}} > \sqrt{2} - 1.$$

Réponse :

Le contact anion-cation se situe le long d'une arête :

$$a = 2R_{\oplus} + 2R_{\ominus}.$$

Il n'y a pas de contact entre anions sur la diagonale d'une face :

$$a\sqrt{2} > 4R_{\ominus}$$

En combinant ces 2 équations :

$$2R_{\oplus} + 2R_{\ominus} > \frac{4R_{\ominus}}{\sqrt{2}} \quad \Rightarrow \quad \frac{R_{\oplus}}{R_{\ominus}} + 1 > \frac{2}{\sqrt{2}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{R_{\oplus}}{R_{\ominus}} > \sqrt{2} - 1}.$$

Pour un cristal contenant autant d'anions que de cations, une autre structure possible est celle de type CsCl, où la maille élémentaire est cubique avec occupation de tous les sommets par un anion et du centre du cube par un cation.

6. Représenter la maille type CsCl.

Réponse :

7. Déterminer la coordinence de chaque ion dans la structure. De ce point de vue, laquelle des deux structures étudiées est la plus stable ?

Réponse :

La coordinence pour un anion ou un cation est 8. Cette structure est donc plus stable car plus de liaisons.

8. Montrer que cette structure n'est possible que si les rayons ioniques sont tels que :

$$\frac{R_{\oplus}}{R_{\ominus}} > \sqrt{3} - 1.$$

Réponse :

Il y a contact entre anion et cation sur la grande diagonale du cube :

$$2R_{\oplus} + 2R_{\ominus} = \sqrt{3}a.$$

Il n'y a pas de contact entre les anions sur les arêtes du cube :

$$a > 2R_{\ominus}.$$

Avec ces 2 équations, on obtient :

$$\frac{2}{\sqrt{3}}(R_{\oplus} + R_{\ominus}) > 2R_{\ominus} \quad \Rightarrow \quad \frac{2}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{R_{\oplus}}{R_{\ominus}} \right) > 2 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{R_{\oplus}}{R_{\ominus}} > \sqrt{3} - 1}.$$

9. En déduire dans laquelle des deux structures l'oxyde de nickel NiO peut cristalliser.

Aides numériques. $6,9/1,4 \approx 4,92$ et $\sqrt{2} \approx 1,414$ et $\sqrt{3} \approx 1,732$.

Réponse :

Numériquement :

$$\sqrt{2} - 1 = 0,414 < \frac{R(\text{Ni}^{2+})}{R(\text{O}^{2-})} = 0,492 < \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

NiO a donc une structure de type NaCl.

10. Calculer le paramètre de maille de NiO à partir de sa masse volumique. Comparer à la valeur obtenue avec les rayons ioniques. Commenter.

Aide numérique. $\left(\frac{3}{6,02 \times 6,91}\right)^{1/3} = 0,416$.

Réponse :

La masse volumique est :

$$\rho = \frac{4(M_{\text{Ni}} + M_{\text{O}})}{N_A a^3} \Rightarrow a = \left(\frac{4(M_{\text{Ni}} + M_{\text{O}})}{N_A \times d \times \rho_{\text{eau}}} \right)^{1/3}$$

Numériquement on trouve :

$$a = \left(\frac{4 \times (59,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})}{6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 6,91 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \right)^{1/3} = 0,416 \times 10^{-9} \text{ m} = \boxed{416 \text{ pm}}.$$

Cette valeur est très proche de $2R(\text{Ni}^{2+}) + 2R(\text{O}^{2-}) = \boxed{418 \text{ pm}}$.

Sujet 2 – corrigé

I Variétés allotropiques du calcium

1. Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de calcium puis à l'atome de magnésium situé juste au-dessus dans la classification périodique.

Réponse :

Ca : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ et Mg : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

2. Justifier la stabilité du degré d'oxydation +II pour ces éléments.

Réponse :

Ils cherchent à atteindre la configuration du gaz rare le précédant.

3. Comparer les pouvoirs réducteurs respectifs du calcium et du magnésium, justifier.

Réponse :

Pouvoir réducteur augmente dans une colonne de haut en bas, donc Ca est plus réducteur que Mg.

Le calcium métallique cristallise sous deux types de structure. L'une est de type cubique à faces centrées, notée Ca_α et l'autre de type cubique centrée, notée Ca_β .

4. Représenter la maille conventionnelle de ces deux types de structure. Préciser la coordinence et le nombre d'atomes par maille dans chaque cas.

Réponse :

Cubique faces centrées : 4 atomes par maille, coordinence 12

cubique centré : 2 atomes par maille, coordinence 8

5. En expliquant le raisonnement, exprimer en fonction des données le rayon de l'atome de calcium dans la structure Ca_α .

Réponse :

$a/\sqrt{2} = 4r$, donc $r = a\sqrt{2}/8 = 99 \text{ pm}$

Données : numéro atomique : $Z(\text{Ca}) = 20$; masse molaire : $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; paramètre de maille de la structure Ca_α : $a = 560 \text{ pm}$.

Sujet 3 – corrigé

I L'uraninite

L'uraninite de formule U_xO_y est un cristal composé d'ions oxygène O^{2-} , de rayon $r_- = 100$ pm et d'ion U^{q+} , de rayon $r_+ = 140$ pm. Cet oxyde d'uranium sert de combustible à la plupart des centrales nucléaires actuelles. Dans l'uraninite, les cations forment un réseau cubique faces centrées de paramètre de maille a . Les anions occupent les centres de chaque petit cube de côté $a/2$.

1. Représenter la maille de l'uraninite

Réponse :

La maille est la même que celle du chlorure de sodium

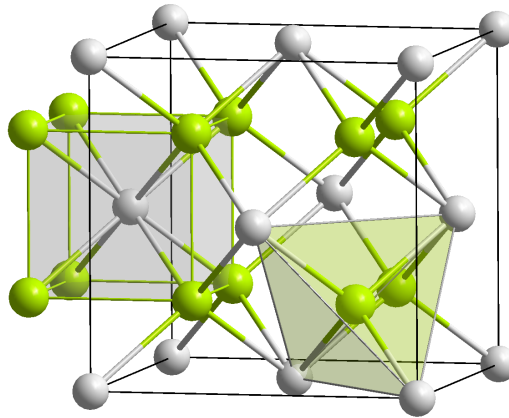


Figure 3.1: Uraninite, image provenant de Wikipedia.

2. Donner le nombre d'ions de chaque type qui appartient en propre la maille et en déduire la formule de l'uraninite.

Réponse :

Dans une maille, il y a 8 ions oxygène (car il y a 8 petits cubes).

Il y a aussi $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ ions uranium en propre.

La formule chimie de ce cristal est donc U_4O_8 , c'est-à-dire UO_2 .

3. En déduire q .

Réponse :

Puisque le cristal est neutre : $xq = 2y$, on trouve alors $q = 4$.

4. On suppose que les ions de signes opposés plus proches voisins se touchent. Exprimer puis calculer alors la valeur du paramètre de maille.

Réponse :

Dans un petit cube, la diagonale vaut $d = (a/2)/\sqrt{3}$. De plus, le long de cette diagonale, puisque l'ion oxygène est au milieu, on a $d/2 = r^+ + r^-$. On trouve alors :

$$\frac{a}{2\sqrt{3}} = 2(r^+ + r^-) \Rightarrow r^+ + r^- = \frac{a}{4\sqrt{3}} \Rightarrow a = 4\sqrt{3}(r^+ + r^-) = 1660 \text{ pm.}$$

Sujet 4 – corrigé

I Le fer

A Documents

Document 1 : Le fer et ses propriétés

L'examen des propriétés du fer, qui est un métal gris, révèle qu'il n'est pas mécaniquement très performant. Il manifeste en effet une faible résistance à la traction et une faible dureté. De plus, il est très peu résistant à la corrosion. Le fer pur existe sous différentes formes parmi lesquelles le fer α , qui est la forme stable à température ambiante et présente une structure cubique centrée et le fer γ , forme stable à température élevée et qui présente une structure cubique faces centrées. Le fer α a une masse volumique de $7,9 \text{ g/cm}^3$ alors que celle du fer γ est de $7,6 \text{ g/cm}^3$.

Pour augmenter les performances mécaniques du fer, il faut diminuer ses possibilités de déformation, en insérant par exemple des atomes étrangers dans la structure cristallographique. Les aciers, par exemple, sont des alliages d'insertion fer-carbone. Ils présentent de nombreux avantages tels qu'une forte résistance aux chocs et à la déformation. Ils sont de plus recyclables.

Document 2 : Les alliages

D'après Chimie tout-en-un MPSI-PTSI, Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahitète (édition Dunod 2013)

Les alliages sont des solides constitués par plusieurs métaux ou obtenus par addition d'un non-métal (type carbone ou bore) à un métal. Les propriétés physiques des alliages peuvent être très différentes de celles observées pour les corps purs constituant l'alliage.

Les alliages d'insertion sont obtenus en insérant des atomes dans les sites interstitiels de la structure cristallographique d'un métal. Dans des structures compactes, seuls des atomes de petits rayons tels que le carbone ($r = 77 \times 10^{-3} \text{ nm}$) peuvent occuper les interstices.

Document 3 : Données

- Masse molaire du fer : $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

B Questions

1. Le fer a pour symbole ${}^{56}_{26}\text{Fe}$. Donner la composition (nombre de protons, de neutrons et d'électrons) de cet élément.

Réponse :

Cet élément a 26 protons, 30 neutrons et 26 électrons.

2. Le fer peut passer de la forme fer α à la forme fer γ . Quel nom donne-t-on à ce type de transformation ?

Réponse :

Il s'agit d'une transformation **physique**, et de façon plus précise une transformation **allotropique**.

L'austénite est un alliage dans lequel le fer peut adopter une structure de type cubique à faces centrées.

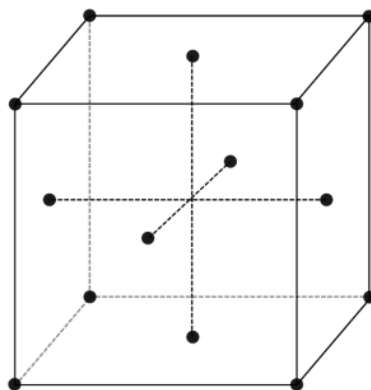


Figure 4.1: Exemple de structure cubique à faces centrées. Les points noirs représentent les centres des atomes de fer. La longueur de l'arête du cube (ou paramètre de maille) est notée a .

3. À l'aide de la figure précédente, déterminer le nombre d'atomes de fer dans une maille, noté N .

Réponse :

Dans cette maille, il y a $6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = \boxed{4}$ atomes de fer en propre.

4. Connaissant la masse volumique et la masse molaire du fer, montrer que le paramètre de maille a vaut $3,7 \times 10^{-10}$ m.

Réponse :

D'après le cours :

$$\rho = \frac{4M(\text{Fe})}{N_A a^3} \Rightarrow \boxed{a = \left(\frac{4M(\text{Fe})}{\rho N_A} \right)^{1/3}}.$$

L'application numérique donne (attention aux unités) :

$$\boxed{a = \left(\frac{4 \times 56 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{7600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \right)^{1/3} = 3,7 \times 10^{-10} \text{ m} .}$$

5. Sachant que les sphères figurant les atomes sont en contact suivant la diagonale d'une face de la maille, vérifier que le rayon d'un atome de fer γ est d'environ $1,3 \times 10^{-3}$ m.

Réponse :

La longueur de la diagonale d'une face est $a\sqrt{2}$ et comme il y a contact des atomes de fer sur la diagonale, alors elle est aussi égale à $4R$. On a alors :

$$4R = a\sqrt{2} \Rightarrow \boxed{R = \frac{a\sqrt{2}}{4}}.$$

L'application numérique est :

$$R = \frac{3,7 \times 10^{-10} \text{ m} \times \sqrt{2}}{4} = \boxed{1,3 \times 10^{-10} \text{ m}}.$$

On rappelle qu'un octaèdre régulier est un polyèdre dont les 8 faces sont des triangles équilatéraux. Il possède ainsi 6 sommets et 12 arêtes.

6. Reproduire la structure cubique à faces centrées sur votre copie. À l'aide de croix rouges, indiquer la position des sites octaédriques.

Réponse :

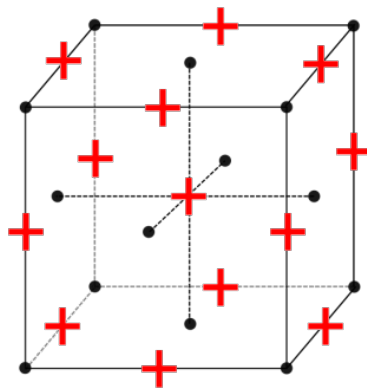


Figure 4.2: Sites octaédriques.

7. Montrer que le rayon maximal d'un atome s'insérant dans un site octaédrique pour créer un alliage est :

$$r_{\max} = \frac{a}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \right).$$

Réponse :

Les différents atomes se touchent sur chaque arête du cube qui forme la maille. On a alors :

$$2R + 2r_{\max} = a \quad \Rightarrow \quad r_{\max} = \frac{a}{2} - R.$$

L'application numérique est :

$$r_{\max} = 5,4 \times 10^{-11} \text{ m}.$$

8. Comparer cette valeur au rayon d'un atome de carbone. Quel peut être l'effet de l'insertion d'un atome de carbone dans la maille ?

Réponse :

Puisque $7,7 \times 10^{-11} \text{ m} > r_{\max}$, alors il n'est pas possible d'insérer un atome de carbone sans déformer le cristal.

Sujet 5 – corrigé

I Le phosphore

Le phosphore est un élément chimique découvert au 17^{ième} siècle. Il est blanc et lumineux (phosphorescent). Il est indispensable à la vie et est donc présent dans la plupart des engrais utilisés. Cependant, sa consommation pourrait dépasser les ressources disponibles : il est donc considéré comme matière première minérale critique par l'ONU. Son rayon atomique est de $R = 180$ pm.

On donne l'extrait de la classification périodique des éléments suivant :

Tableau périodique des éléments chimiques

| Groupe | I A | II A | | III B | IV B | V B | VI B | VII B | | 0 |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--|---------------------------------|
| Période | 1 | 2 | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | | 18 |
| 1 | Hydrogène 1 H 1,007975 | | | | | | | | | Hélium 2 He 4,002602 |
| 2 | Lithium 3 Li 6,9395 | Béryllium 4 Be 9,0121831 | ← nom de l'élément (gaz, liquide ou solide à 0°C et 101,3 kPa) ← numéro atomique ← symbole chimique ← masse atomique relative [ou celle de l'isotope le plus stable] [CIAAW "Atomic Weights 2013" + rev. 2015] | Bore 5 B 10,8135 | Carbone 6 C 12,0106 | Azote 7 N 14,006855 | Oxygène 8 O 15,99940 | Fluor 9 F 18,99840316 | | Néon 10 Ne 20,1797 (6) |
| 3 | Sodium 11 Na 22,98976928 | Magnésium 12 Mg 24,3055 | | Aluminium 13 Al 26,9815385 | Silicium 14 Si 28,085 (1) | Phosphore 15 P 30,97376200 | Soufre 16 S 32,0675 | Chlore 17 Cl 35,4515 | | Argon 18 Ar 39,948 (1) |

Figure 5.1: Extrait du tableau périodique des éléments, d'après Wikipedia

- Par lecture de la classification périodique, recopier et compléter le tableau suivant concernant le phosphore :

| | |
|--------------------|--|
| numéro atomique | |
| nombre de neutrons | |
| nombre de protons | |
| nombre de nucléons | |
| nombre d'électrons | |

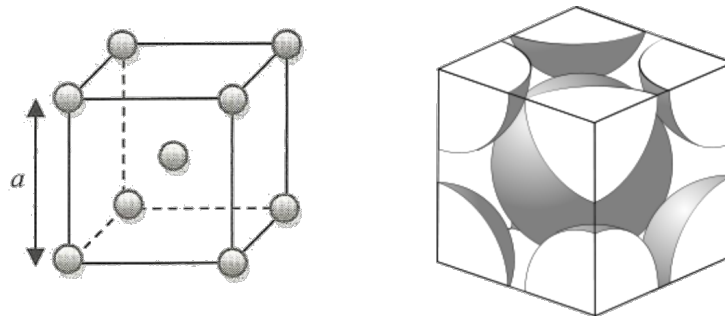
Réponse :

| | |
|--------------------|----------------|
| numéro atomique | 15 |
| nombre de neutrons | $31 - 15 = 16$ |
| nombre de protons | 15 |
| nombre de nucléons | 31 |
| nombre d'électrons | 15 |

Le phosphore cristallise dans une maille cubique centrée. On appelle a le paramètre de la maille.

- Dessiner la maille cubique centrée.

Réponse :



3. Combien y a-t-il d'atome en propre dans la maille ?

Réponse :

Il y a $1 + 8 \times \frac{1}{8} = \boxed{2}$ atomes en propre dans la maille.

4. Dans cette maille, quels sont les atomes qui se touchent ?

Réponse :

L'atome central touche tous les atomes des sommets, mais les atomes des sommets ne se touchent pas entre eux.

5. En déduire que :

$$\sqrt{3}a = 4R.$$

Réponse :

La longueur de la grande diagonale du cube est $\sqrt{3}a$. Cette grande diagonale est composée de 2 demis atomes et d'un atome complet, sa longueur est donc $4R$.

6. Exprimer la compacité C de la maille.

Réponse :

La compacité est :

$$C = \frac{2\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{2\frac{4}{3}\pi 3\sqrt{3}}{4^3} = \boxed{\frac{\pi\sqrt{3}}{8}}.$$

7. L'application numérique donne $C = 68\%$. Commenter cette valeur.

Réponse :

Dans le cristal de phosphore, il y a donc 32% de vide. La compacité étant inférieure à 74%, ce cristal n'est pas le plus compact possible.

8. Exprimer la masse volumique ρ du phosphore en fonction de R , du nombre d'Avogadro N_A et de la masse molaire du phosphore M_P .

Réponse :

Le volume de la maille est $a^3 = \frac{4^3 R^3}{3\sqrt{3}}$. La masse des atomes dans la maille est $\frac{2 \times M_P}{N_A}$. La masse volumique est alors :

$$\rho = \boxed{\frac{3\sqrt{3}M_P}{32N_A R^3}}.$$

On donne $\frac{3\sqrt{3} \times 31}{32 \times 6 \times 1,8^3} = 0,14385495$.

9. Calculer la masse volumique du phosphore.

Réponse :

On trouve :

$$\rho = 1440 \text{ kg/m}^3.$$