

## Sujet 1

## 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 stœchiométrie du cristal.
  2. Quels sont les ions qui seront en contact dans la structure cristalline ?

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 stœchiométrie de NiO.
4. Déterminer la coordinence de chaque ion dans la structure.
5. Montrer que cette structure cristalline n'est possible que si les rayons ioniques sont tels que :

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

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.
7. Déterminer la coordinence de chaque ion dans la structure. De ce point de vue, laquelle des deux structures étudiées est la plus stable ?
8. Montrer que cette structure n'est possible que si les rayons ioniques sont tels que :

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

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  $\sqrt{3} \approx 1,732$ .

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



## Sujet 2

### 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.
2. Justifier la stabilité du degré d'oxydation +II pour ces éléments.
3. Comparer les pouvoirs réducteurs respectifs du calcium et du magnésium, justifier.

Le calcium métallique cristallise sous deux types de structure. L'une est de type cubique à faces centrées, notée  $\text{Ca}_\alpha$  et l'autre de type cubique centrée, notée  $\text{Ca}_\beta$ .

4. Représenter la maille conventionnelle de ces deux types de structure. Préciser la coordinence et le nombre d'atomes par maille dans chaque cas.
5. En expliquant le raisonnement, exprimer en fonction des données le rayon de l'atome de calcium dans la structure  $\text{Ca}_\alpha$ .

*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  $\text{Ca}_\alpha$  :  $a = 560 \text{ pm}$ .



## Sujet 3

### 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
2. Donner le nombre d'ions de chaque type qui appartient en propre la maille et en déduire la formule de l'uraninite.
3. En déduire  $q$ .
4. On suppose que les ions de signes opposés plus proches voisins se touchent. Exprimer puis calculer alors la valeur du paramètre de maille.



## Sujet 4

### 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  $\alpha$ , qui est la forme stable à température ambiante et présente une structure cubique centrée et le fer  $\gamma$ , forme stable à température élevée et qui présente une structure cubique faces centrées. Le fer  $\alpha$  a une masse volumique de  $7,9 \text{ g/cm}^3$  alors que celle du fer  $\gamma$  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.
2. Le fer peut passer de la forme fer  $\alpha$  à la forme fer  $\gamma$ . Quel nom donne-t-on à ce type de transformation ?

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

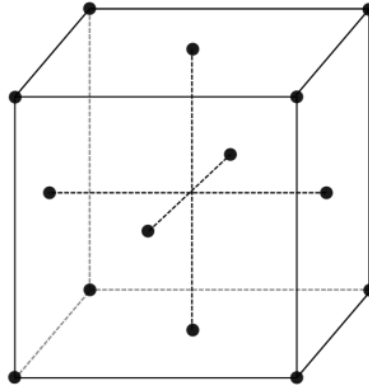


Figure 4.1: Exemple de structure cubique à faces centrées. Les points noirs représentent les centres des atomes de fer. La longueur de l'arête du cube (ou paramètre de maille) est notée  $a$ .

3. À l'aide de la figure précédente, déterminer le nombre d'atomes de fer dans une maille, noté  $N$ .
4. Connaissant la masse volumique et la masse molaire du fer, montrer que le paramètre de maille  $a$  vaut  $3,7 \times 10^{-10} \text{ m}$ .
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  $\gamma$  est d'environ  $1,3 \times 10^{-3} \text{ m}$ .

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

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

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 ?



## Sujet 5

## I Le phosphore

Le phosphore est un élément chimique découvert au 17<sup>ième</sup> 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 <b>1</b> H 1,007975								Hélium <b>2</b> He 4,002602
2	Lithium <b>3</b> Li 6,9395	Béryllium <b>4</b> Be 9,0121831	← nom de l'élément ( <b>gaz</b> , <b>liquide</b> ou <b>solide</b> 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 <b>5</b> B 10,8135	Carbone <b>6</b> C 12,0106	Azote <b>7</b> N 14,006432	Oxygène <b>8</b> O 15,9994	Fluor <b>9</b> F 18,99840316	Néon <b>10</b> Ne 20,1797 (6)
3	Sodium <b>11</b> Na 22,98976928	Magnésium <b>12</b> Mg 24,3055		Aluminium <b>13</b> Al 26,9815385	Silicium <b>14</b> Si 28,085 (1)	Phosphore <b>15</b> P 30,97376200	Soufre <b>16</b> S 32,0675	Chlore <b>17</b> Cl 35,4515	Argon <b>18</b> 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	

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

- Dessiner la maille cubique centrée.
- Combien y a-t-il d'atome en propre dans la maille ?
- Dans cette maille, quels sont les atomes qui se touchent ?
- En déduire que :

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

- Exprimer la compacité  $C$  de la maille.
- L'application numérique donne  $C = 68\%$ . Commenter cette valeur.
- Exprimer la masse volumique  $\rho$  du phosphore en fonction de  $R$ , du nombre d'Avogadro  $N_A$  et de la masse molaire du phosphore  $M_P$ .

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

- Calculer la masse volumique du phosphore.