

**Cristallographie. Corrigé succinct des exercices.**

**A) Structure CC du fer  $\alpha$ .** 2 atomes (masse  $2M/N_A$ ) par maille de volume  $a^3$ , donc la masse volumique est:  $\mu = \frac{2M}{N_A a^3} \approx 7950 \text{ kg.m}^{-3}$  soit une densité de 7,95 car on compare à l'eau de masse volumique  $1000 \text{ kg.m}^{-3}$ .

Dans la structure cc, on a contact selon la diagonale du cube donc :  $a\sqrt{3} = 4r$ . d'où  $r \approx 124 \text{ pm}$ .

**Structure CFC du fer  $\gamma$ .** 4 atomes (masse  $4M/N_A$ ) par maille de volume  $a^3$ , donc la masse volumique est :  $\mu = \frac{4M}{N_A a^3} \approx 8240 \text{ kg.m}^{-3}$  soit une densité de 8,24.

Dans la structure cfc, on a contact selon la diagonale d'une face de cube donc :  $a\sqrt{2} = 4r$ . d'où  $r \approx 126 \text{ pm}$ .

**B) Même méthode.** Densité de 0,9 et le paramètre de maille est  $a \approx 0,44 \text{ nm}$  ou  $440 \text{ pm}$ .

**C) a)** La structure diamant est une base cfc dans laquelle un site tétraédrique sur deux est occupé, il y a 8 atomes par maille. Il faut travailler sur un huitième de cube, donc de côté  $a/2$  : 4 des huit sommets sont occupés, de même que le centre, une fois sur deux. La diagonale de ce cube doit donc valoir quatre rayons atomiques. On calcule alors  $r \approx 140 \text{ pm}$ .

b) Le volume de la maille est  $V = a^3$ ; le volume des huit atomes de la maille est  $V_{at} = 8 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$ . la compacité est alors  $c = \frac{V_{at}}{V} = \frac{\pi \sqrt{3}}{16} \approx 0,34$ .

La maille volumique est le rapport de la masse des huit atomes par le volume total de la maille soit ici  $5730 \text{ kg.m}^{-3}$ .

**D) 1) 2) 3) cf cours.** Par maille, il y a 4 atomes, 4 sites octaédriques et huit sites tétraédriques. La compacité est maximale à environ 0,74 et la masse volumique est d'environ  $9000 \text{ kg.m}^{-3}$ .

4) Pour un site tétraédrique, on calcule  $r < r_t \approx 28,5 \text{ pm}$ .

Pour un site octaédrique plus grand, on calcule  $r < r_o \approx 52,7 \text{ pm}$ .

5) Au vu des valeurs précédentes et du rayon de l'atome d'étain, on voit que l'insertion d'un atome d'étain dans un site octa- ou tétraédrique du réseau du cuivre se fera avec de grosses déformations de la maille. On peut donc plutôt penser à un alliage par substitution (Un atome d'étain remplace un atome de cuivre).

Pour 100 mol d'alliage, il y a 97 mol de Cu soit une masse  $m_{Cu} \approx 6159,5 \text{ g}$  et 3 mol de Sn soit une masse de  $356,1 \text{ g}$ . La masse des 100 mol est donc  $m = 6515,6 \text{ g}$ .

La fraction massique du cuivre est donc  $m_{Cu}/m$  soit ici 0,945 soit encore 94,5%. La fraction massique de l'étain est alors de 5,5%.

**E) a)** Selon l'énoncé, il y a 3 atomes de Cu au contact sur une diagonale de face de longueur  $a\sqrt{2}$ . La première relation est donc  $a\sqrt{2} = 4R_{Cu}$ . On calcule alors  $a \approx 362 \text{ pm}$ .

On prend maintenant une face où il y a un atome d'or. Il y a contact des atomes selon la diagonale dont la longueur est  $\sqrt{a^2 + c^2}$ . La seconde relation est donc :  $\sqrt{a^2 + c^2} = 2(R_{Cu} + R_{Au})$ .

Ce qui conduit à  $c \approx 414 \text{ pm}$ .

b) Dans la maille dessinée, on voit :

huit atomes de Cu aux sommets du cube, qui sont communs à huit mailles, donc en fait un atome de Cu ;

deux atomes de Cu à un centre de face commun à deux mailles, donc en fait un atome de Cu ;

quatre atomes d'Or à un centre de face, commun à deux mailles, donc en fait deux atomes d'Or.

Le bilan final est donc de deux atomes de cuivre et de deux atomes d'or par maille.

c) Prenons 0,5 mol de mailles. Ce système contient une mol de Cu et une mol d'Or. La fraction molaire d'Or est la masse d'or ( $1 \cdot M_{Au}$ ) sur la masse totale ( $1 \cdot M_{Au} + 1 \cdot M_{Cu}$ ) donc  $x_{Au} = \frac{M_{Au}}{M_{Au} + M_{Cu}} \approx 0,756$  soit de l'or à environ 750

millièmes soit ici à 18 carats. Or de bijouterie.

d) On calcule une densité d'environ 16.

**F)** On a deux réseaux cfc imbriqués, le second réseau étant le réseau des sites octaédriques du premier. A cause de la répulsion électrostatique, on a contact entre ions de signes différents le long de l'arête du cube soit ici  $r^+ + r^- = a/2$  ce qui conduit à  $r \approx 140 \text{ pm}$ .

Dans un cube de côté  $a$ , donc de volume  $a^3$ , on a 4 ions  $\text{Fe}^{2+}$  et 4 ions  $\text{O}^{2-}$

$$\text{dont la masse est } 4 \cdot \left( \frac{M_{Fe}}{N_A} + \frac{M_O}{N_A} \right) \text{ et le volume est } 4 \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \left( (r^+)^3 + (r^-)^3 \right).$$

On calcule alors une masse volumique de  $6020 \text{ kg.m}^{-3}$  et une compacité de 0,67.

**G)1)2)3)** On a deux atomes par maille, la coordinence est de 8, le contact des atomes se fait selon la diagonale du cube, ce qui donne un rayon atomique  $R \approx 152 \text{ pm}$  et une densité d'environ 18,5.

4) Rn : radon, gaz rare précédent le radium, produit par désintégration  $\alpha$  du radium. Pour U, on aurait attendu  $7s^2 5f^4$ . Ces six derniers électrons (électrons de valence) sont beaucoup moins liés au noyau que les autres, et on peut penser que l'uranium puisse les perdre facilement, donc on peut s'attendre à trouver U sous le nombre d'oxydation +VI. Le composé gazeux est en fait  $\text{UF}_6$  hexafluorure d'uranium, utilisé pour l'enrichissement de l'uranium par diffusion à travers une paroi poreuse (En France, centre EURODIF, alimenté en énergie par 3 tranches de centrale nucléaire).

**H)1)** cf cours.

2)a) Dans la maille, on décompte 4 ions  $\text{U}^{2+}$  et 8 ions  $\text{O}^{2-}$  ce qui correspond à la formule chimique proposée  $\text{UO}_2$  (qui n'a aucune réalité microscopique au contraire de  $\text{O}_2$ ). On aurait aussi pu proposer  $\text{U}_2\text{O}_4$ .

b) Un ion  $\text{O}^{2-}$  est au contact de 4 ions  $\text{U}^{4+}$  donc coordinence 4. Un ion  $\text{U}^{4+}$  est au contact des huit ions  $\text{O}^{2-}$  occupant les sites tétraédriques voisins, donc coordinence 8.

Dans un petit cube de côté  $a/2$ , on a 4 ions  $\text{U}^{4+}$  à quatre des huit sommets et un ion  $\text{O}^{2-}$  au centre, au contact des

quatre précédents. On calcule alors  $a = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-) \approx 550 \text{ pm}$ .

c) Dans une maille de volume  $a^3$ , on a 4 édifices  $\text{UO}_2$ . La masse volumique est alors donnée par :

$$\rho = \frac{1}{a^3} \left[ 4 \cdot \frac{M(\text{U})}{N_A} + 8 \cdot \frac{M(\text{O})}{N_A} \right] \approx 10800 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

**Cinétique chimique.****Exercice A.**

1) De par l'équation-bilan, il apparaît 1,5 mol de dihydrogène gazeux quand 1 mol d'AsH<sub>3</sub> disparaît et As est solide, donc le nombre de moles gazeuses va augmenter et aura été multiplié par 1,5 à la fin de la réaction. T et V sont constants, donc l'équation d'état des gaz parfaits indique que la pression a le même comportement que le nombre de moles gazeuses. Donc P(t) est une fonction croissante du temps et P(∞)=1,5P<sub>0</sub>=1140 mm de Hg.

2) La loi cinétique d'ordre 1 s'écrit ici :  $v = \frac{dx}{dt} = -kx$  qui donne  $x(t) = x_0 \cdot \exp(-kt)$  où x<sub>0</sub> est la concentration initiale en AsH<sub>3</sub> et vaut  $x_0 = P_0 / (RT)$  (eq α). L'équation-bilan indique alors que que la concentration en H<sub>2</sub> est alors  $[H_2] = \frac{3}{2}(x_0 - x)$  (eq β). On reporte le tout dans l'équation des gaz parfaits :

$$P \cdot V = n_g \cdot RT \text{ soit } PV = (n(\text{AsH}_3) + n(\text{H}_2))RT \text{ soit } P = (x + [H_2])RT$$

On reporte alors (α) et (β) dans P et on obtient :  $P(t) = \frac{P_0}{2}(3 - e^{-kt})$

L'état P<sub>1</sub>=P(t<sub>1</sub>) donne alors  $k = 0,12 \text{ h}^{-1}$ .

3) On calcule alors  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 5,8 \text{ h}$  et P(t<sub>1/2</sub>)=950 mm de Hg.

**Exercice B.**

Si on suppose une loi cinétique d'ordre 1, on obtient :  $[N_2O_5](t) = [N_2O_5]_0 \cdot e^{-kt}$

Donc  $f(t) = \ln \left( \frac{[N_2O_5](t)}{[N_2O_5]_0} \right)$  est une fonction linéaire du temps.

Donc un graphe de f(t) montre que les points sont correctement alignés. ET une régression linéaire à la machine donne  $k = 6,23 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

**Exercice C.**

Si la loi d'Arrhénius s'applique, la constante de vitesse s'écrit :  $k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

Donc Ln(k) en fonction 1/T est une droite de pente  $-E_a/R$  et d'ordonnée à l'origine LnA.

Un graphe indique que les quatre points sont correctement alignés et une régression linéaire donne :

$$A = 2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = 103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A 30°C, soit 303K, on calcule alors  $k = 3,44 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  puis  $t_{1/2} = \ln(2)/k = 5,6 \text{ h}$ .

**Exercice D.**

Même principe que pour l'exercice B. On vérifie que la loi proposée est compatible avec les données numériques et on calcule par régression linéaire  $k = 0,46 \text{ h}^{-1}$  puis  $t_{1/2} = 1,5 \text{ h}$ .

**Exercice E.**

On suppose que la réaction a un ordre. On note α et β les deux ordres partiels. La vitesse à l'instant t=0<sup>+</sup> s'écrit alors :  $v(t=0^+) = k \cdot [A]_0^\alpha \cdot [B]_0^\beta$

Les données sont alors compatibles avec : α=0 et β=2 ; on calcule alors  $k = 0,2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

**Exercice F.**

1)  $v = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$ . On résout alors  $[A](t) = a_0 \exp(-kt)$  avec  $a_0 = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On en déduit alors  $[B](t) = a_0 [1 - \exp(-kt)]$ .

2) On remarque alors que  $y = \ln \left( \frac{a_0 - [B](t)}{a_0} \right) = -kt$ . Donc si on trace y=y(t), on doit obtenir une droite passant par l'origine, et de pente -k.

Calculatrice ou graphe valident cette hypothèse et on obtient :  $k \approx 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  soit  $t_{1/2} \approx 203 \text{ h}$ .

3) En utilisant la loi d'Arrhénius, on calcule  $k_1 \approx 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ , soit  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx 3850 \text{ h}$  soit 160 jours.