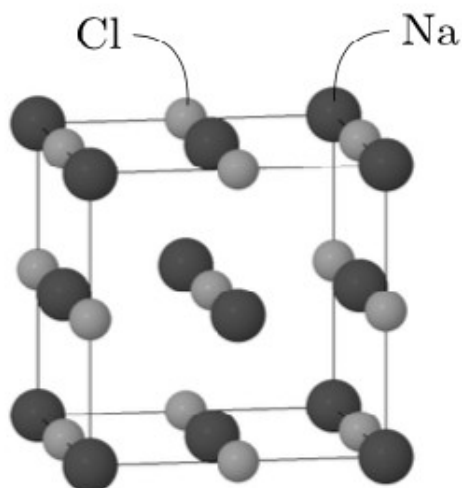


Exercices de chimie C2

Exercice n°1

On donne ci-dessous la représentation de la maille cristalline du sel de cuisine. Les ions (Na^+) occupent les coins de la maille et les centres des faces, les ions chlore (Cl^-) occupent les milieux des arêtes et un atome se trouve au centre de la maille.

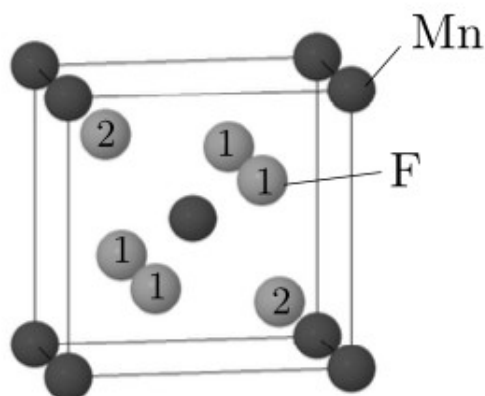


Donner sa formule chimique.

Exercice n°2

On donne ci-dessous la représentation de la maille cristalline du fluorure de manganèse.

Les atomes de manganèse (Mn) occupent les coins de la maille et il y a deux types d'atomes de fluor. Les 4 atomes de types 1 sont situés sur les faces de la maille et les deux atomes de type 2 sont à l'intérieur.



Donner la formule chimique de ce cristal.

Exercice n°3

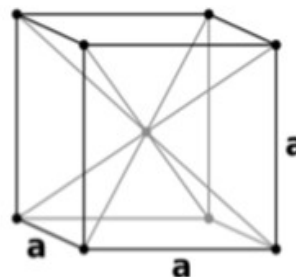
Le trioxyde de tungstène WO_3 solide est, en première approche, un solide ionique. Il présente une structure cubique telle que les ions tungstène W^{6+} occupent les sommets de la maille et les ions oxyde O^{2-} le milieu des arêtes. On note a le paramètre de maille.

Dessiner une maille et vérifier la stœchiométrie du cristal.

Exercice n°4: Structure cristalline du niobium

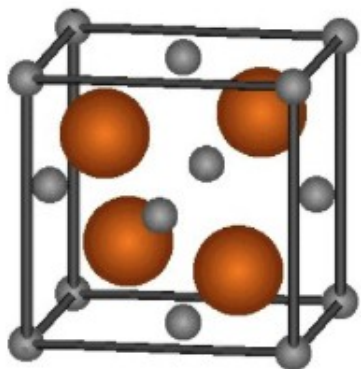
Le niobium Nb, élément de numéro atomique $Z = 41$ et de masse molaire $M = 92,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, cristallise à température ambiante dans la structure cubique centrée CC de paramètre de maille $a = 330 \text{ pm}$. Les atomes occupent les sommets et le centre d'une maille cubique, voir ci-dessous.

- 1 - Déterminer la population N de la maille.
- 2 - Calculer la masse volumique ρ du niobium.



Exercice n°5:

Le zinc se trouve à l'état naturel sous forme de sulfure ZnS qui possède plusieurs formes allotropiques dont la structure blende : une maille cubique faces centrées pour les ions sulfure S^{2-} dont quatre des huit sites tétraédriques sont occupés par des ions zinc Zn^{2+} .



Données :

Masses molaires : $M(\text{S}) 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Zn}) = 32,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

paramètre de la maille $a = ?$.

masse volumique de la Blende: $\rho = 4100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

1. Vérifier la formule de la blende (neutralité).
2. Donner l'expression littérale reliant le paramètre de maille « a » à la masse volumique de la Blende. Calculer a .

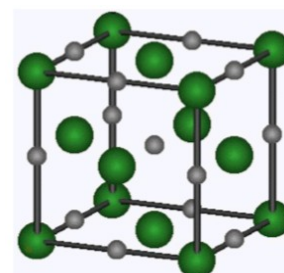
Exercice n°6:

L'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation d'un minéral appelé galène : le sulfure de plomb PbS . Ce minéral cristallise selon une structure du type chlorure de sodium, où les cations Pb^{2+} occupent les sites octaédriques d'un réseau CFC d'anions S^{2-} .

Données :

$M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{S}} = 32,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; densité de la galène 7,62.

- 1 - Justifier la formule de la galène (neutralité).
- 2 - Donner l'expression de sa masse volumique ρ , en déduire le paramètre a .



Exercice n°7

Le cuivre peut être utilisé pur, notamment pour des applications exploitant sa haute conductivité électrique, ou en alliage, tel que le laiton (alliage cuivre-zinc) et le bronze (alliage cuivre-étain).

Données :

∠ masse volumique du cuivre pur : $\rho_{\text{Cu}} = 8,96 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;

∠ masses molaires: $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

∠ rayons métalliques : $r_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$; $r_{\text{Ag}} = 144 \text{ pm}$; $r_{\text{Zn}} = 134 \text{ pm}$.

∠ $a = 361 \text{ pm}$

1 - Le cuivre pur cristallise dans un réseau cubique faces centrées.

Représenter la maille et déterminer sa population.

Lorsqu'un atome a un rayon voisin de celui du cuivre, il peut former des alliages dits de substitution, où un autre atome remplace un ou plusieurs atomes de cuivre par maille.

2 - L'alliage Cu–Ag est utilisé pour augmenter la résistance à la température du matériau. Dans cette structure, les atomes d'argent remplacent les atomes de cuivre aux sommets de la maille CFC.

2.1 - Faire un schéma de la maille. Quelle est la stœchiométrie de l'alliage ?

2.2- Le nouveau paramètre de maille est $a' = 385 \text{ pm} > a$, déterminer la masse volumique ρ' de l'alliage. Commenter.

3 - Le laiton, alliage Cu–Zn, est l'alliage le plus fabriqué. Il permet d'augmenter la résistance mécanique et la dureté du cuivre, mais diminue la densité et la conductivité thermique.

La structure du laiton peut être décrite par un réseau cubique d'atomes de cuivre avec un atome de zinc au centre du cube.

3.1 - Faire un schéma de la maille. Quelle est la stœchiométrie de l'alliage ?

3.2 - Le nouveau paramètre de maille est $a'' = 303 \text{ pm}$, déterminer la masse volumique ρ'' de l'alliage.

4 - Les différences structurales induites par la substitution sont responsables d'une modification des propriétés de conduction électrique et de résistance mécanique. Proposer une explication.

Exercice n°1

On compte le nombre de chaque type d'atome dans une maille cristalline :

- Les 8 ions Na^+ aux **sommets** de la maille comptent chacun pour $1/8$ et les 6 ions Na^+ aux **centres des faces** comptent chacun pour $1/2$ ce qui donne un total de $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ Na}^+$.
- Les 12 ions Cl^- qui occupent les **centres des arêtes** comptent chacun pour $1/4$ et l'ion Cl^- au **centre de la maille** compte pour **1** (à l'intérieur de la maille), ce qui donne un total de : $12 \times 1/4 + 1 = 4 \text{ Cl}^-$.

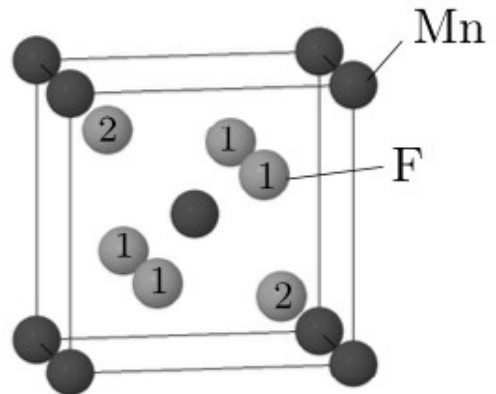
La formule chimique de cette maille est donc 4 NaCl , que l'on peut simplifier en NaCl .

Exercice n°2

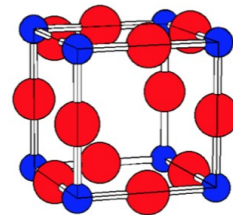
On compte le nombre de chaque type d'atome dans une maille cristalline :

- Les 8 atomes de Mn aux **sommets** de la maille comptent chacun pour $1/8$ et l'atome de Mn au **centre de la maille** compte pour **1**, ce qui donne un total de $8 \times 1/8 + 1 = 2 \text{ Mn}$
- Les 4 atomes de F (type 1) sur les **faces** comptent chacun pour $1/2$ et les 2 atomes de F (à l'intérieur comptent pour 1). Total: $4 \times 1/2 + 2 = 4 \text{ F}$

Formule: **Mn_2F_4** On simplifie en: **MnF_2**

**Exercice n°3**

Cette maille compte $8 \times 1/8 = 1$ cation W^{6+} et $12 \times 1/4 = 3$ anions O^{2-} . On retrouve bien la stœchiométrie WO_3 .



Exercice n°4

1. Un atome sur un des sommets est partagé entre huit mailles et compte pour 1/8, l'atome central n'appartient qu'à une seule maille, donc $N = 8 \times 1/8 + 1 = 2$

2. La masse d'un atome de niobium est égale à $m_{Nb} = M/N_A$, la masse d'une maille vaut donc $2M_{Nb}/N_A$, d'où $\rho = 2M_{Nb}/(N_A a^3) = 8,52 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Exercice n°5

1)

Population de S^{2-} : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ ions zinc

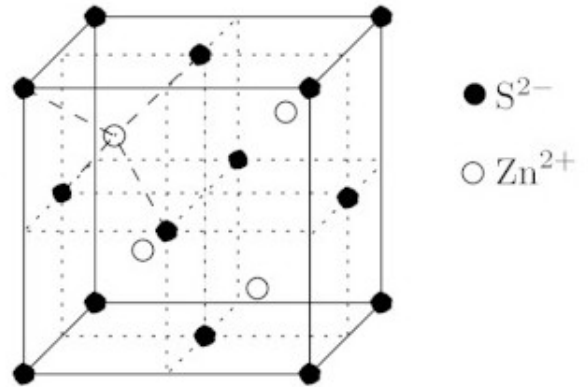
Il y a dans la maille, 4 ions soufre parce qu'ils sont à l'intérieur de la maille.

Comme ZnS est neutre et qu'il y a autant d'ions soufre que d'ions zinc: $4 \times (-2) + 4 \times 2 = 0$

2)

$$\rho = (N \times m_{ZnS})/a^3 = (N \times (M_{Zn} + M_S))/(N_A a^3)$$

Donnée: $\rho = 4100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.



$$\rho = \frac{4 (M(S) + M(Zn))}{N_A a^3}$$

$$a = (4 (M(S) + M(Zn))/(N_A \rho))^{1/3} = [(4 \times (65,4 + 32,1)) \cdot 10^{-3} / (6,02 \times 10^{23} \times 4100)]^{1/3}$$

$$a = 5,40 \cdot 10^{-10} \text{ m. Attention aux unités!}$$

Exercice n°6

La population d'une maille CFC est de 4 ($8 \times 1/8 + 6 \times 1/2$), d'où on déduit la population en anions $N(S^{2-}) = 4$, et elle compte quatre sites octaédriques en propre (1 au centre et 1 au centre de chacune des 12 arêtes, ces arêtes étant partagées entre 4 mailles).

On en déduit la population en cations $N(Pb^{2+}) = 4$.

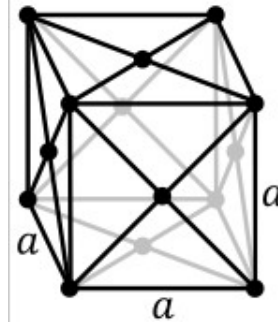
Ainsi, la masse volumique de la galène:

$$\rho = \frac{4M_{Pb} + 4M_S}{N_A a^3} \quad \text{d'où} \quad a = \left(\frac{4(M_{Pb} + M_S)}{N_A \rho} \right)^{1/3}$$

$$a = 593 \text{ pm}$$

Exercice n°7

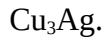
1- Population: $N = 8 \times 1 + 6 \times 1 = 4$.



2-

Cu et Ag

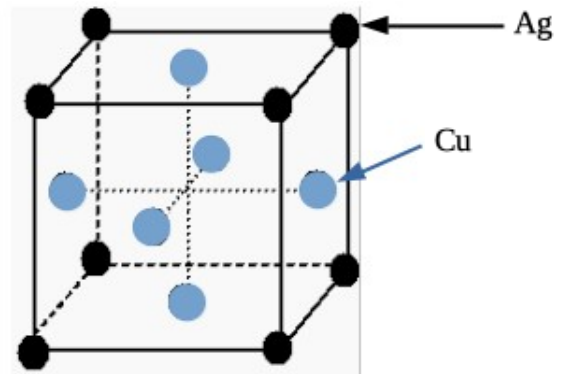
2.1. La maille compte $8 \times 1/8 = 1$ atome d'argent et $6 \times 1/2 = 3$ atomes de cuivre, l'alliage est donc



2.2. La masse volumique vaut

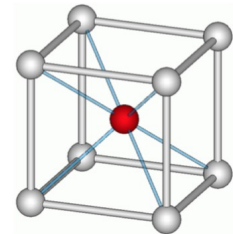
$$\rho' = \frac{3M_{\text{Cu}} + M_{\text{Ag}}}{N_A a'^3} = 8,71 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

8 689 kg/m³



3.1. On compte $8 \times 1/8 = 1$ atome de cuivre par maille et 1 atome de zinc, ce qui donne bien la stœchiométrie CuZn (1 atome de cuivre pour 1 atome de zinc) annoncée.

Les atomes de cuivre sont représentés en gris, l'atome de zinc en rouge.



3.2. La masse volumique vaut

$$\rho'' = \frac{M_{\text{Cu}} + M_{\text{Zn}}}{N_A a''^3} = 7,71 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

7 697 kg/m³

4. On constate à partir des résultats précédents que les mailles sont déformées dans les alliages, ce qui a un effet sur la facilité de déplacement des électrons de conduction au sein du cristal, et donc un effet sur les propriétés de conduction électrique.

(l'argent est le métal qui a la plus grande conductivité thermique et électrique de tous les métaux)

La présence d'autres atomes rend plus difficile le glissement des plans les uns sur les autres dans le matériau, ce qui explique la modification des propriétés mécaniques. Les caractéristiques mécaniques des métaux purs sont la plupart du temps relativement faibles. Le fait d'ajouter d'autres éléments permet de « durcir » le métal en augmentant ses caractéristiques mécaniques.

