

TD AM1 : Molécules et cristaux

Questions de cours à savoir refaire

Molécules

Décrire les atomes et éléments, constitués d'électrons, de protons et de neutrons. Décrire les noyaux avec les nombres Z et A , reconnaître des isotopes. Représenter les électrons de valence des éléments des 3 premières périodes. Décrire des entités chimiques moléculaires (molécules ou ions polyatomique) à l'aide d'un schéma de LEWIS. Utiliser le modèle limite de la liaison covalente localisée et les règles de l'octet et du duet.

1 Quelques molécules usuelles

Construire les schémas de LEWIS des entités suivantes. Préciser les éventuelles charges formelles.

- | | | |
|---|--------------------------------------|--|
| * Méthane CH_4 . | * Dioxyde de carbone CO_2 . | * Ion oxonium H_3O^+ . |
| * Cyclohexane C_6H_{12} . | * Acide méthanoïque HCOOH . | * Ion ammonium NH_4^+ . |
| * Eau H_2O . | * Ion hydroxyde OH^- . | * Ion hypochlorite ClO^- . |
| * Ammoniac NH_3 . | * Monoxyde de carbone CO . | * Acide nitrique HNO_3 . |

Cristaux

Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Sur des mailles simples de cristaux métalliques, ioniques ou covalents, reconnaître la formule chimique qui représente le solide, déterminer la masse volumique du cristal, positionner les sites interstitiels et déterminer des paramètres géométriques.

Exercices

2 Isotopes de l'uranium (*)

- L'uranium est un élément qui possède plusieurs noyaux isotopes. Citer deux noyaux isotopes d'un autre élément.
- Les deux principaux isotopes de l'uranium sont $^{235}_{92}\text{U}$ et $^{238}_{92}\text{U}$ de masses molaires respectives $235,0439 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $238,0508 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Donner la composition de chacun des noyaux isotopes de l'uranium.
- La masse molaire de l'uranium naturel est de $238,0289 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. En déduire la teneur x (abondance isotopique, en %) en uranium 235 de l'uranium naturel.

3 Schémas de Lewis (**)

Construire les schémas de LEWIS des entités suivantes. Préciser les éventuelles charges formelles.

- | | | |
|---|---|--|
| * Dichlorométhane CH_2Cl_2 . | * Benzène C_6H_6 (cyclique). | hypervalent, pas de charge). |
| * Méthylamine CH_3NH_2 . | * Ion cyanure CN^- . | * Ozone O_3 (non cyclique). |
| * Éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. | * Ion hydrogénocarbonate HCO_3^- (pas de O—O). | * Ion thiocyanate SCN^- . |
| * Acide éthanoïque CH_3COOH . | * Acide phosphorique H_3PO_4 (P central | * Aziridine $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ (cyclique). |

4 À base de C, N, O (**)

L'ordre des atomes successifs diffère dans l'ion cyanate NCO^- et l'ion fulminate CNO^- .

- Proposer un schéma de Lewis pour chacune des ces deux espèces.
- Alors que l'ion cyanate forme des composés ioniques stables avec de nombreux cations métalliques, l'ion fulminate forme des composés instables, dont certains sont explosifs. Proposer une explication.
- L'ion NOC^- n'existe pas. Proposer une explication.

5 L'uranium (*)

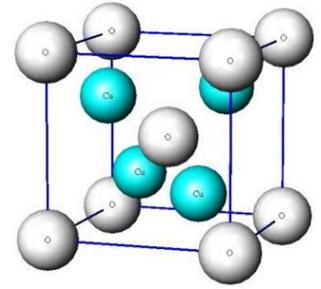
L'uranium possède trois variétés allotropiques entre la température ambiante et sa température de fusion. La variété γ est de type c.c. pour $775^\circ\text{C} < T < 1132^\circ\text{C}$. Son paramètre de maille vaut $a = 350 \text{ pm}$ et sa masse molaire $M(\text{U}) = 238 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Faire un schéma de la maille et calculer le rayon de l'atome d'uranium.
- Calculer le nombre d'atomes par maille, la coordinence et la compacité.
- Calculer la masse volumique de l'uranium (en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).



6 La cuprite (**)

La cuprite est un composé d'ions oxyde O^{2-} et d'ions cuivre Cu^{x+} . Les atomes d'oxygène forment un réseau cubique centré. Les atomes de cuivre occupent le milieu de 4 des 8 demi diagonales.



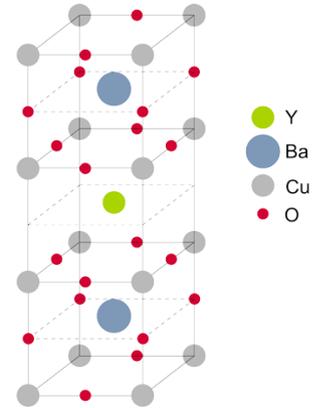
1. Quel est le contenu de cette maille ? En déduire la formule de la cuprite et la charge des ions cuivre.

La densité de la cuprite vaut $d = 6$ et sa masse molaire vaut $M = 143,1 \text{ g.mol}^{-1}$.

2. Déterminer l'expression de la masse volumique μ en fonction de M , N_A et a .
3. En déduire le paramètre de maille a .

7 Un cristal supraconducteur (***)

On se propose d'étudier le supraconducteur $YBa_2Cu_3O_x$. Ce solide contient des anions oxydes O^{2-} et des cations yttrium Y^{3+} et barium Ba^{2+} ainsi que des ions cuivre Cu^{2+} et Cu^{3+} en proportions variables. Le x dans la formule signifie que l'on ne connaît pas a priori la proportion d'atomes d'oxygène dans ce cristal. La structure cristalline idéale de ce supraconducteur est de type perovskite avec une maille quadratique, c'est-à-dire parallélépipédique rectangle.



1. Vérifiez qu'il y a le bon nombre d'atomes d'yttrium Y, de baryum Ba et de cuivre Cu dans la maille proposée par rapport à la formule du solide.
2. Déterminer la proportion x .
3. Ce supraconducteur étant électriquement neutre, en déduire la proportion d'ions Cu^{2+} et Cu^{3+} .

8 Alliages du cuivre (**)

Le cuivre peut être utilisé pur, notamment pour des applications exploitant sa haute conductivité électrique, ou bien en alliage, tel que le laiton (alliage cuivre-zinc) et le bronze (alliage cuivre-étain). Lorsqu'un atome a un rayon voisin de celui du cuivre, il peut former des alliages dits de substitution, où l'hétéroatome remplace un ou plusieurs atomes de cuivre par maille.

On donne les masses molaires (en g.mol^{-1}) : $M(\text{Cu}) = 63,5$; $M(\text{Ag}) = 108$; $M(\text{Zn}) = 65,4$ et les rayons métalliques (en pm) : $r(\text{Cu}) = 128$; $r(\text{Ag}) = 144$; $r(\text{Zn}) = 134$.



1. Le cuivre pur cristallise dans un réseau cubique à faces centrées. Représenter la maille et déterminer sa population.
2. En considérant les rayons atomiques, déterminer le paramètre de maille a . Vérifier que la masse volumique vaut $\mu(\text{Cu}) = 8,96.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

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 c.f.c.

3. Faire un schéma de la maille. Quelle est la composition chimique de l'alliage ?
4. Déterminer le nouveau paramètre de maille a_1 ainsi que la masse volumique μ_1 de l'alliage. Commenter.

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 hôte d'atomes de cuivre avec un atome de zinc au centre du cube.

5. Reprendre les deux questions précédentes avec le nouveau cristal.
6. Les différences structurales induites par la substitution sont responsables d'une modification des propriétés de conduction électrique et de résistance mécanique. Proposer une explication.

9 La carboglace (***)

La carboglace est du CO_2 solide. Les atomes de carbone occupent un réseau c.f.c. de paramètre de maille $a = 558 \text{ pm}$. Les molécules s'orientent ensuite selon les diagonales des faces du cube. On donne $r(\text{C}) = 77 \text{ pm}$ et $r(\text{O}) = 73 \text{ pm}$.

1. Représenter la maille et déterminer la population d'une maille.
2. Déterminer la distance d entre deux atomes de carbone voisins. Comparer à la longueur de la double liaison $\text{C}=\text{O}$ valant 120 pm dans la molécule de CO_2 .
3. Déterminer la compacité ainsi que la densité de la carboglace.