

Série N°04. UEM22 / M223 Chimie Inorganique

Exo 01.

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées, et sa masse volumique a pour valeur 8920 kg.m^{-3} .

1. Représenter la maille et indiquer les atomes tangents.
2. Calculer le rayon atomique du cuivre.
3. On considère l'alliage cuivre-argent, dont la structure est également cubique à faces centrées, des atomes d'argent remplaçant les atomes de cuivre aux huit sommets dans le motif initial. A quel type d'alliage a-t-on affaire ?
 - Calculer la nouvelle valeur a' de l'arête de la maille, sachant que le rayon atomique de l'atome d'argent est de 144 pm.
 - Déterminer la masse volumique de cet alliage ainsi que son titre massique en argent.

Données: masses molaires : Cu : $63,5 \text{ g.mol}^{-1}$ et Ag : 108 g.mol^{-1}

Exo02

Les iodures de sodium et de césium possèdent des structures cubiques dans lesquelles les coordinences des ions Na^+ et Cs^+ sont respectivement de 6 et 8.

- 1- Préciser et décrire le(s) type(s) structural(aux) au(x)quel(s) appartiennent ces iodures.
- 2- Calculer la valeur approximative du rayon de l'ion I^- dans l'iodure de sodium. En déduire si le réseau des anions est compact ou non.
- 3- Déterminer la valeur approximative du paramètre a_{CsI} de l'iodure de césium.
- 4- Calculer la masse volumique et la compacité de ces deux iodures

masses molaires (g.mol^{-1}):	Na : 23	I : 126,9	Cs : 132,9
rayons ioniques (pm):	Na^+ : 97	Cs^+ : 169	
paramètre (pm):	a_{NaI} : 648		

$N_A = 6,02 \times 10^{23}$

Exo03

L'oxyde de magnésium MgO a une structure type NaCl .

- a- Dessiner la structure
- b- Montrer que cette structure est en accord avec la composition stoechiométrique de MgO .
- c- L'arête de la maille mesure $4,1 \times 10^{-10} \text{ m}$. Calculer la masse volumique et la compacité.
- d- Parmi les composés suivants : KF , RbF , NaI , FeO , MgCl_2 quels sont ceux qui a priori cristallisent avec une même structure ?

Données : $M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

rayons ioniques en nm :

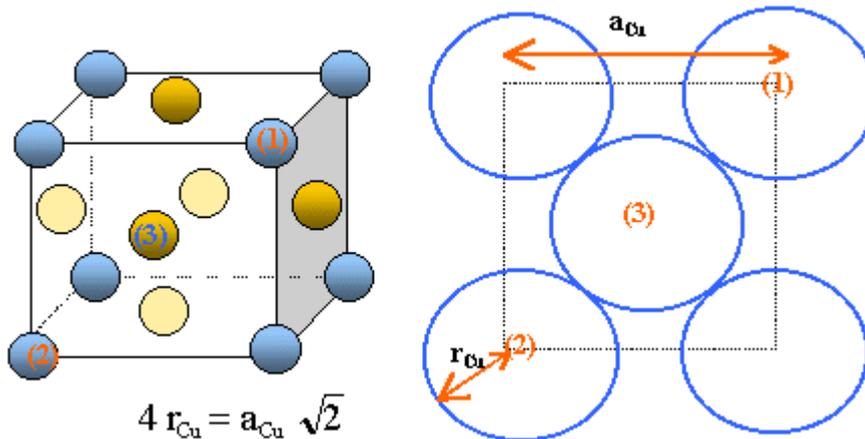
O^{2-}	Mg^{2+}	K^+	Fe^{2+}	F^-	Rb^+	Cl^-	Na^+	I^-
0,140	0,065	0,138	0,063	0,136	0,149	0,181	0,102	0,220

Exo04

La formule de Lewis de l'eau permet de prévoir pour l'atome d'oxygène un environnement de type tétraédrique qu'on observe dans l'une des variétés cristallisées de la glace qui a la structure du diamant : les atomes O occupent les emplacements des atomes de carbone dans le diamant tandis que les atomes H se placent entre deux atomes O, à distance $d_{\text{OH}} = 0,100 \text{ nm}$ (liaison covalente) et à distance $d_{\text{H}} = 0,176 \text{ nm}$ (liaison hydrogène).

- a- Représenter les atomes d'oxygène de la maille et, pour plus de clarté, l'environnement en atomes d'hydrogène d'un seul des atomes d'oxygène. Quel est le paramètre de la maille ?
- b- Combien y-a-t-il de molécules d'eau par maille ? Combien y-a-t-il de liaisons hydrogène par maille ?
- c- Calculer la densité de la glace par rapport à l'eau.

corrigé
Exo.01



masse volumique = 8920 kg.m^{-3} = masse (kg) des 4 atomes de cuivre propres à la maille / volume de la maille (m^3).

masse des 4 atomes de cuivre : $4 * 63,5 \cdot 10^{-3} / 6,02 \cdot 10^{23} = 4,22 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$.

volume de la maille a^3 ; $8920 = 4,22 \cdot 10^{-25} / a^3$; $a^3 = 4,22 \cdot 10^{-25} / 8920 = 4,73 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$

$a = 3,61 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 361,6 \text{ pm}$.

Or $r_{Cu} = 1,414 a / 4 = 1,414 * 361,6 / 4 = \underline{127,8 \text{ pm}}$.

L'alliage cuivre-argent est un alliage de substitution.

Les atomes de cuivre et d'argent sont tangents suivant la diagonale d'une face du cube de côté a' .

$2 r_{Cu} + 2 r_{Ag} = 1,414 a'$; $a' = 2 / 1,414 (r_{Cu} + r_{Ag})$

$a' = 2 / 1,414 (127,8 + 144) = \underline{384,4 \text{ pm}}$.

masse volumique de cet alliage :

Le motif élémentaire compte en propre 3 atomes de cuivre et un atome d'argent.

masse des atomes : $(3 * 63,5 \cdot 10^{-3} + 0,108) / 6,02 \cdot 10^{23} = 4,96 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$.

volume de la maille : $a'^3 = (3,844 \cdot 10^{-10})^3 = 5,68 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$.

masse volumique = masse / volume = $4,96 \cdot 10^{-25} / 5,68 \cdot 10^{-29} = \underline{8732 \text{ kg m}^{-3}}$.

1. titre massique en argent :

masse d'un atome d'argent / masse des atomes de la maille

$0,108 / (6,02 \cdot 10^{23} * 4,96 \cdot 10^{-25}) = 0,361 (\underline{36,1 \text{ \%}})$.

Exo.02

1- Pour $(\text{Na}^+, \text{I}^-)$: la coordinance est 6 \rightarrow chaque cation Na^+ est entouré de 6 anions I^- et réciproquement pour $\text{I}^- \rightarrow$ c'est la structure de NaCl.

Pour $(\text{Cs}^+, \text{I}^-)$: la coordinance est 8 \rightarrow chaque cation Na^+ est entouré de 8 anions I^- et réciproquement pour $\text{Cs}^+ \rightarrow$ c'est la structure de CsCl.

2- Les ions I^- et Na^+ sont tangents selon l'arête : $a_{\text{NaI}} = 2(r_{\text{Na}^+} + r_{\text{I}^-}) \rightarrow r_{\text{I}^-} = 227(\text{pm.})$

Le réseau des anions est compact si ils sont tangents selon la diagonale d'une face : $4r_{\text{I}^-} = 908(\text{pm.})$ et $a_{\text{NaI}}\sqrt{2} = 916(\text{pm.}) \rightarrow$ Le réseau des anions n'est pas compact.

3- Les ions I^- et Cs^+ sont tangents selon la grande diagonale: $a_{\text{CsI}}\sqrt{3} = 2(r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{I}^-}) \rightarrow$

$$a_{\text{CsI}} = 488(\text{pm.})$$

4- Pour NaI :

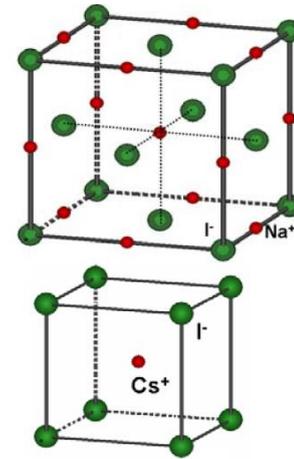
$Z = 4$ NaI par maille.

$$C_{\text{NaI}} = \frac{4 \times (4\pi/3) \times (r_{\text{Na}^+}^3 + r_{\text{I}^-}^3)}{a_{\text{NaI}}^3} = 0,77 \text{ et } \rho_{\text{NaI}} = \frac{4 \times M_{\text{NaI}}}{N_A a_{\text{NaI}}^3} = 3,6(\text{Kg.L}^{-1})$$

Pour CsI :

$Z = 1$ NaI par maille.

$$C_{\text{CsI}} = \frac{(4\pi/3) \times (r_{\text{Cs}^+}^3 + r_{\text{I}^-}^3)}{a_{\text{CsI}}^3} = 0,60 \text{ et } \rho_{\text{CsI}} = \frac{1 \times M_{\text{CsI}}}{N_A a_{\text{CsI}}^3} = 1,8;10^7(\text{Kg.L}^{-1})$$



Exo. 03

a- Les ions O^{2-} sont aux sommets du cube et au centre des faces (forment un cfc). Les ions Na^+ occupent tous les sites octaédriques cad le centre du cube et les milieux des arêtes.

b- Le nombre de O^{2-} par maille : $Z(\text{O}^{2-}) = 4$ et le nombre de Mg^{2+} par maille : $Z(\text{Mg}^{2+}) = 4 \rightarrow$ conforme à la stoechiométrie.

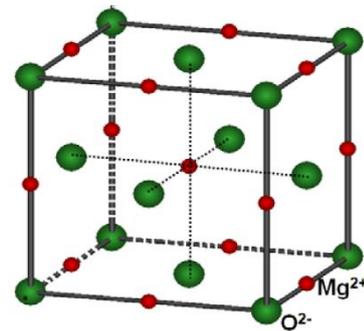
$$\text{c- } \rho = \frac{4M_{\text{MgO}}}{N_A a^3} \rightarrow \rho = 65,3(\text{Kg.L}^{-1})$$

$$C = \frac{4 \times (4\pi/3)(r_{\text{Mg}^{2+}}^3 + r_{\text{O}^{2-}}^3)}{a^3} \rightarrow C = 0,73$$

d- Condition de stabilité de la structure type NaCl :

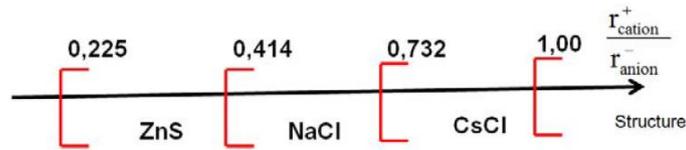
Les ions Cl^- et Na^+ sont tangents selon l'arête $\rightarrow a = 2(r^- + r^+)$.

Les ions Cl^- sont à la limite tangents entre eux selon la diagonale de la face $\rightarrow 4r^- \leq a\sqrt{2}$.



Donc : $0,414 \leq r^+ / r^- < 0,732$.

Selon la valeur du rapport $r^+ < r^-$, un cristal ionique peut avoir éventuellement l'une des structures suivantes :



Cristal ionique	KF	RbF	NaI	FeO	MgCl ₂
r^+ / r^-	1,015	1,079	0,464	0,450	0,359
Structure de NaCl	Non	Non	Oui	Oui	Non

exo04

a- Les atomes

La structure dérive de celle du diamant en substituant les atomes de carbone par les atomes d'oxygène de la molécule de l'eau. Chaque molécule d'eau est entourée de 4 doublets :

- deux liants : liaisons covalentes avec 2 atomes d'hydrogène H
- deux non liants : doublets libres présentant 2 liaisons hydrogène avec 2 atomes de 2 d'oxygène de 2 autres molécules d'eau.

On considère un atome d'oxygène placé au centre d'un tétraèdre situé dans un cube de côté $a/2$:

$$d_{\text{OH}} + d_{\text{H}} = a\sqrt{3}/4 \rightarrow a = 0,638(\text{nm.})$$

b- Nombre de molécules par maille est le même nombre d'oxygène par maille, soit :

$$Z = 4 \times 1/4 + 6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 8 \text{ molécules H}_2\text{O par maille.}$$

Le nombre de liaisons hydrogène par maille est égale à $2Z = 16$.

c- $\rho_{\text{glace}} = \frac{8M_{\text{H}_2\text{O}}}{N_A a^3} \rightarrow d_{\text{glace}} = \rho_{\text{glace}} / \rho_{\text{eau}} = 0,92$: la glace est moins dense que l'eau liquide.

