

Michèle Sindt
Sandrine Rup-Jacques
Hervé Charrette
Éric Jacques

BTS
Métiers de la
Chimie
L1/L2

Synthèses chimiques

Des cristaux métalliques
aux molécules organiques

Rappels de cours et exercices progressifs



ellipses

Références sciences

BTS
Métiers de la
Chimie
L1/L2

Synthèses chimiques

Des cristaux métalliques
aux molécules organiques

Rappels de cours et exercices progressifs

Michèle Sindt

Sandrine Rup-Jacques

Hervé Charrette

Éric Jacques (dir.)



Collection Références sciences

dirigée par Paul de Laboulaye
paul.delaboulaye@editions-ellipses.fr

Retrouvez tous les livres de la collection et des extraits sur www.editions-ellipses.fr



ISBN 9782340-082564
© Ellipses Édition Marketing S.A., 2023
8/10 rue la Quintinie 75015 Paris



Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5.2° et 3°a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

www.editions-ellipses.fr

Introduction

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants en formation en chimie, que ce soit en BTS Métiers de la chimie ou en Licence de chimie, L1-L2. Il s'intéresse à la synthèse chimique sous toutes ses formes, qu'elle soit en rapport avec la formation de produits organiques, minéraux ou inorganiques. Il contient plus de 300 exercices corrigés sur l'ensemble de ses vingt-neuf chapitres où sont développés les outils théoriques nécessaires à la synthèse dans son ensemble.

Tous les exercices présentés sont intégralement corrigés avec des explications pour éclairer le corrigé. Dans cet ouvrage, les exercices ont été répartis en trois niveaux principaux :

Niveau 1 : rappels de cours

Niveau 2 : application directe (et mathématique) du cours

Niveau 3 : démarche scientifique pour répondre à une problématique utilisant des éléments des niveaux 1 et 2.

Tous les exercices sont contextualisés, soit par des données historiques, soit en rapport avec l'actualité des domaines scientifiques auxquels ils se rattachent, c'est-à-dire la recherche ou l'industrie. Pour rendre les exercices faisables en un temps acceptable, ils ont généralement été limités à cinq questions. Cependant, certains exercices sont en lien les uns avec les autres : c'est ce fil qui permet de suivre la « fonction » **Écho**. Elle permettra de s'intéresser à des thématiques au travers de tout l'ouvrage pour des révisions ou pour travailler à un niveau de difficulté plus élevé.

Ainsi par exemple, le nickel en tant que métal, alliage, catalyseur, son influence sur la cinétique de certaines réactions, sa stabilité thermodynamique, son risque de dégradation par corrosion et sa protection, est étudié dans un nombre filé d'exercices : c'est l'**Écho** 8, 41, 91, 283, 295, 310. Cette approche permettra à l'apprenant de constater que lors d'un apprentissage classique, on ne s'intéresse généralement qu'à un seul type de propriétés d'une espèce chimique. C'est ici une vision plus panoramique de la chimie dans son ensemble qu'il est ainsi possible d'avoir. Pour parfaire encore cet apprentissage et permettre aux étudiants de mobiliser leurs connaissances et leurs compétences, chaque exercice a aussi été associé à un certain nombre de mots-clés. Des révisions par mots-clés sont donc aussi également possibles.

Dans ce même objectif, il a paru fondamental aux auteurs d'associer tous les exercices à une culture indispensable de la chimie. Pour les techniciens, une

culture de l'industrie chimique, des procédés industriels. Pour les étudiants universitaires, une culture de la recherche, de l'innovation et donc un accès à cette culture par l'intermédiaire de multiples publications. Enfin, pour tous les étudiants, un lien avec l'histoire de cette discipline et les acteurs qui l'ont façonnée. Toutes ces références nous ont semblé importantes quelle que soit la voie de formation suivie. Car les mondes de la recherche et de l'industrie de la chimie sont immanquablement liés et figurent même dans l'ADN des « premiers chimistes modernes », désireux de rendre la chimie appliquée et impliquée dans la société, Lavoisier en tête.

Afin de préparer les étudiants aux examens, des exercices de niveau 4 et 5 seront également proposés. Ils utiliseront principalement des extraits de sujet dont la provenance sera rappelée : extraits de sujet de BTS, d'examens de licence, de concours, etc.

Les auteurs, outre de nombreuses références bibliographiques, ont également principalement utilisé les sites suivants :

<https://www.elementschimiques.fr/>

<https://lelementarium.fr/>

<https://www.organic-chemistry.org/>

https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi

Indiquons enfin pour terminer que certains chapitres sont orientés vers l'une ou l'autre de ces filières. Cela est indiqué par une mention entre parenthèses (BTS) ou (L1, L2). Nous avons cependant fait le choix de les conserver car bien que les programmes aient guidé le choix, la création et la rédaction des exercices, nous avons voulu faire un livre qui pourrait être utile à des prolongements d'étude en L3 par exemple. Dans cette optique où les programmes finissent par se rejoindre et où il nous a semblé important de montrer la richesse à la fois de l'enseignement universitaire et technologique de la chimie, nous avons conservé ces chapitres que certains étudiants pourront passer (comme certains exercices d'ailleurs).

En espérant que vous trouverez autant de plaisir à découvrir cette chimie et ses différents aspects que nous avons aimé écrire ce livre, nous vous souhaitons une agréable lecture.

Les auteurs

Remerciements

Les spectres RMN ^1H , RMN ^{13}C , IR et les spectres de masse sont issus du site Spectral Database of Organic Compounds avec l'accord du National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) basé au Japon. La base de données est consultable sur le site internet : <http://sdfs.db.aist.go.jp>.

Certains spectres RMN ^1H et tous les spectres RMN 2D du TD 22 ont été réalisés par analyse des composés avec un spectromètre Bruker Avance Neo 400 MHz appartenant à la plateforme RMN du pôle scientifique Chimie et Physique Moléculaires de l'Université de Lorraine, l'appareil est localisé à l'Institut de Chimie Physique et Matériaux de Metz - Technopôle.

Table des matières

<i>Bibliographie.....</i>	<i>9</i>
<i>Abréviations.....</i>	<i>10</i>
PREMIÈRE PARTIE	
<i>Synthèses cristallines.....</i>	<i>11</i>
<i>TD n° 1 : synthèse de cristaux métalliques.....</i>	<i>13</i>
<i>TD n° 2 : synthèse de cristaux ioniques et covalents.....</i>	<i>23</i>
DEUXIÈME PARTIE	
<i>Approche thermodynamique des réactions de synthèse</i>	<i>33</i>
<i>TD n° 3 : équilibres, avancement, constantes et quotients de réaction</i>	<i>35</i>
<i>TD n° 4 : utilisation des grandeurs de réaction</i>	<i>45</i>
<i>TD n° 5 : synthèse par déplacement d'équilibre</i>	<i>61</i>
TROISIÈME PARTIE	
<i>Approche cinétique des réactions de synthèse</i>	<i>77</i>
<i>TD n° 6 : cinétique de réaction, approche graphique.....</i>	<i>79</i>
<i>TD n° 7 : cinétique de réaction, cinétique formelle</i>	<i>91</i>
<i>TD n° 8 : cinétique des mécanismes réactionnels en une étape.....</i>	<i>103</i>
<i>TD n° 9 : cinétique des mécanismes réactionnels en deux étapes ou plus.....</i>	<i>119</i>
<i>TD n° 10 : catalyses homogène, hétérogène, enzymatique.....</i>	<i>129</i>
QUATRIÈME PARTIE	
<i>Réactions en synthèse organique.....</i>	<i>139</i>
<i>TD n° 11 : nomenclature (transition lycée – supérieur)</i>	<i>141</i>
<i>TD n° 12 : stéréochimie</i>	<i>165</i>
<i>TD n° 13 : réactivité des liaisons C=C et C≡C.....</i>	<i>181</i>
<i>TD n° 14 : réactivité des dérivés halogénés et des organomagnésiens.....</i>	<i>201</i>
<i>TD n° 15 : réactivité des composés aromatiques.....</i>	<i>219</i>
<i>TD n° 16 : réactivité des alcools.....</i>	<i>239</i>

<i>TD n° 17 : réactivité des amines.....</i>	<i>255</i>
<i>TD n° 18 : réactivité des aldéhydes et cétones</i>	<i>275</i>
<i>TD n° 19 : réactivité des acides carboxyliques et dérivés.....</i>	<i>295</i>
<i>TD n° 20 : synthèse de précurseurs de polymères (BTS)</i>	<i>315</i>
<i>TD n° 21 : analyse ou suivi de réaction par LC-MS et GC-MS (BTS).....</i>	<i>323</i>
<i>TD n° 22 : analyses spectroscopiques en RMN 1D et RMN 2D (BTS).....</i>	<i>345</i>

CINQUIÈME PARTIE

<i>Synthèses multi-étapes.....</i>	<i>363</i>
<i>TD n° 23 : protection - déprotection et synthèse de molécules polyfonctionnelles.....</i>	<i>365</i>
<i>TD n° 24 : chimiosélectivité et synthèses multi-étapes.....</i>	<i>381</i>
<i>TD n° 25 : stratégies de synthèse et chimie durable.....</i>	<i>391</i>

SIXIÈME PARTIE

<i>Synthèses par voie électrochimique</i>	<i>401</i>
<i>TD n° 26 : thermodynamique d'oxydoréduction en synthèse minérale et organique</i>	<i>403</i>
<i>TD n° 27 : diagrammes de Pourbaix et visualisation thermodynamique des phénomènes d'oxydoréduction en fonction du pH</i>	<i>415</i>
<i>TD n° 28 : courbes intensité - potentiel, approche cinétique des phénomènes d'oxydoréduction</i>	<i>427</i>
<i>TD n° 29 : synthèse par électrolyse et électrodéposition.....</i>	<i>439</i>
<i>Appendices</i>	<i>449</i>
<i>Glossaire des termes utiles.....</i>	<i>453</i>
<i>Abréviations en chimie organique.....</i>	<i>454</i>
<i>Index des noms de physiciens et chimistes.....</i>	<i>455</i>
<i>Index des noms de molécules.....</i>	<i>459</i>
<i>Index des industries chimiques.....</i>	<i>461</i>

Bibliographie

Les ressources bibliographiques seront citées de la manière suivante : nom de l'auteur précédé de la première lettre de son prénom, titre de l'article, *revue*, volume (numéro), **année** : pages. Les noms des revues les plus couramment citées seront abrégés à l'aide des abréviations données ci-dessous. Lorsqu'une revue ne publie que des numéros, celui-ci sera cité seul et sans parenthèses. Pour la citation d'un livre : nom de l'auteur précédé de la première lettre de son prénom, *titre du livre*, maison d'édition, ville, **année**, pages.

<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>	Angewandte Chemie International Edition
<i>Ann. Chim.</i>	Annales de Chimie
<i>Ber. Dtsch. Chem. Ges.</i>	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
<i>Bull. Soc. Chim.</i>	Bulletin de la Société Chimique de France
<i>Chem. Cat. Chem.</i>	The European Society Journal for Catalysis
<i>Chem. Soc. Rev.</i>	Chemical Society Reviews
<i>CRAS</i>	Comptes Rendus des séances de l'Académie des Sciences
<i>Green Chem.</i>	Green Chemistry
<i>Helv. Chim. Acta</i>	Helvetica Chimica Acta
<i>Inorg. Chem.</i>	Inorganic Chemistry
<i>J. Am. Chem. Soc.</i>	Journal of the American Chemical Society
<i>J. Chem. Soc.</i>	Journal of Chemical Society
<i>J. Chim. Phys.</i>	Journal de Chimie Physique
<i>JIEC</i>	The Journal of Industrial & Engineering Chemistry
<i>J. Org. Chem.</i>	The Journal of Organic Chemistry
<i>L'Act. Chim.</i>	L'Actualité Chimique
<i>Liebigs Ann.</i>	Justus Liebigs Annalen der Chemie
<i>Makromol. Chem. Phys.</i>	Macromolecular Chemistry and Physics
<i>Org. Lett.</i>	Organic Letters
<i>Org. Synth.</i>	Organic Syntheses
<i>Philos. Trans. R. Soc.</i>	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
<i>Proc. Am. Philos. Soc.</i>	Proceedings of the American Philosophical Society
<i>Z. Phys. Chem.</i>	Zeitschrift für Physikalische Chemie

Abréviations

Les expressions des grandeurs, des unités et des constantes couramment utilisées dans cet ouvrage seront abrégées ou représentées par les abréviations données ci-dessous. Sans précision particulière toutes les grandeurs et constantes sont exprimées sous la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

K_T	Constante associée à un équilibre à la température T
K°_T	Constante d'équilibre dans les conditions standard de pression
T_f	Température de fusion
$\Delta_f H^\circ$	Enthalpie standard de formation
$\Delta_{vap} H^\circ$	Enthalpie standard de vaporisation
$\Delta_{dis} H^\circ$	Enthalpie standard de dissociation
$\Delta_f G^\circ$	Enthalpie libre standard de formation
$\Delta_r H^\circ$	Enthalpie standard de réaction
$\Delta_r S^\circ$	Entropie standard de réaction
$\Delta_r G^\circ$	Enthalpie libre standard de réaction
C_p°	Capacité thermique isobare standard
C_v°	Capacité thermique isochore standard
K_a	Constante d'acidité
β	Constante globale de formation d'un complexe
K_s	Produit de solubilité
F	Constante de Faraday. $F = 96320 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.
N_A	Nombre d'Avogadro. $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
R	Constante des gaz parfaits. $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Abréviations supplémentaires

c.c.	cubique centré
c.f.c.	cubique à faces centrées
c.s.	cubique simple
ee	excès énantiomérique
eq.	équivalent
f.e.m.	force électromotrice
h.c.	hexagonal compact
n.o.	nombre d'oxydation
r.t.	room temperature (température ambiante)
rdt	rendement

Première partie
Synthèses cristallines

TD n° 1 : synthèse de cristaux métalliques

1.1 Structure cristalline et état amorphe

Un solide cristallin possède une organisation à l'échelle moléculaire qui est tridimensionnelle et répétitive. Cette organisation définit une partie de ses propriétés physiques (conductivité thermique et électrique, température de fusion) et son aspect macroscopique (poudre scintillante dont les cristaux sont distinguables). Les solides amorphes, quant à eux, ne possèdent pas d'organisation. La transition solide – liquide, devient plus difficile à percevoir. La température jugée correspondante à un passage d'un état associé au solide à celui du liquide (visqueux) est appelée température de fluidification (voir 20.6.1).

1.2 Structures cubiques et hexagonale compacte

Il existe un nombre conséquent de mailles élémentaires. Les deux mailles principales étudiées ici dérivent d'une structure cubique pour les premières (cubique simple, cubique centrée, cubique à faces centrées) et hexagonale pour les secondes ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$). L'association de trois mailles élémentaires quadratiques ainsi décrites sont nécessaires à la représentation de la maille hexagonale compacte.

1.3 Compacité et conséquence

La compacité de la maille élémentaire d'une structure cristalline étant toujours inférieure à 100 %, cela implique qu'il reste de la place pour insérer des espèces chimiques extérieures à la maille. Des endroits privilégiés, définis par leur géométrie, représenteront ce qui sera appelé des sites interstitiels.

1.4 Sites interstitiels

Ce sont des endroits spécifiques de la maille où l'absence de matière est plus favorable à l'inclusion d'une espèce extérieure. En fonction du nombre d'espèces présentes dans la maille qui entoure ce site (à la plus petite distance égale possible), se définissent les sites T (tétraédriques) ou O (octaédriques).

Le nombre de sites et leurs positions varient d'une maille à l'autre. Ils sont un lieu privilégié d'inclusion d'une espèce dans la structure initiale pour les alliages d'insertion.

1.5 Conception des alliages métalliques

Deux métaux en fusion qui sont mélangés pour une solidification peuvent cristalliser ensemble ou séparément. S'ils cristallisent séparément, le résultat de la solidification est alors constitué de grains (zones de cristallisation) de l'un ou de l'autre des métaux. Les zones de passage d'un grain à l'autre sont appelées joints de grains. Si les deux métaux ont cristallisé ensemble alors ils forment un alliage homogène d'insertion ou de substitution.

1.6 Mesures des paramètres de la maille

La cristallisation métallique peut être observée par diffraction aux rayons X, méthode qui permet d'accéder aux paramètres a , b et c de la maille. L'homogénéité de la structure, pour les solides et les métaux en particulier, s'observe en tomographie. Un autre paramètre physique mesurable qui peut rendre compte de la réussite de la cristallisation et de l'absence d'imperfections ou de mélange, est la masse volumique. En effet, les paramètres de la maille et la masse volumique μ sont reliés ensemble par une formule mathématique.

Dans le cas de la maille hexagonale compacte par exemple, la formule reliant la masse volumique μ (exprimée en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), et les paramètres de maille a , b et c (exprimés en m), est la suivante :

$$\mu = N_{at/maille} \times \frac{M(atome)}{a \times b \times c \times \sin 120 \times N_a} \times 10^{-3}$$

Dans cette formule la masse molaire $M(atome)$ est exprimée en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. L'approche théorique d'Auguste Bravais (niv. 1)

Mots-clés : réseau, maille, compacité, coordinence

À la suite des travaux sur les cristaux de René Just Haüy (1743 – 1822)¹, Auguste Bravais (1811 – 1863) imagine une structure géométrique des solides sous forme de réseaux² (1849). Il définit les bases théoriques de la cristallographie qui seront ensuite vérifiées expérimentalement grâce à la diffraction aux rayons X mise au point par Max von Laue (1879 – 1960) et utilisée pour la résolution des structures cristallines par William Henry Bragg (1862 – 1942).

Q1. Définir un réseau, un motif et une maille cristalline.

Q2. Définir les six paramètres d'une maille élémentaire.

Q3. Qu'appelle-t-on compacité ?

Q4. Qu'est-ce que la coordinence ?

Q5. Qu'est-ce que le modèle des sphères dures ?

2. Cristallisation du polonium (niv. 2)

Mots-clés : maille c.s., condition de contact

Découvert en 1898 par Pierre Curie (1859 – 1906) et Marie Sklodowska-Curie (1867 – 1934), le polonium³ est naturellement présent dans les minerais d'uranium dont la pechblende. C'est par séparation, extraction et purification que put être isolé le polonium. Radioactif, il est notamment utilisé dans les piles d'alimentation des rovers d'exploration de la planète Mars. C'est l'un des quelques rares éléments chimiques à cristalliser dans une maille cubique simple.

Q1. Décrire, à l'aide de phrases et d'un schéma, la maille élémentaire cubique simple.

Q2. Indiquer le nombre d'atomes par maille contenus dans la maille élémentaire.

¹ R.J. Haüy, *Essai d'une théorie sur la nature des cristaux*, Gogue & Née de la Rochelle, Paris, **1784**.

² A. Bravais, Mémoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace, *Journal de l'École polytechnique*, 19, **1850** : 1 – 128.

³ P. Curie, Mme P. Curie, G. Bémont, Sur une nouvelle substance fortement radio-active contenue dans la pechblende, *CRAS*, 127, **1898** : 1215 – 1217.

Q3. Donner en la justifiant, l'expression de la condition de contact entre deux atomes de rayon r et le paramètre de maille a .

Q4. Par quelle(s) technique(s) spectroscopique(s) mesure-t-on les paramètres de maille ?

Q5. Le paramètre de la maille élémentaire ayant été calculé à la valeur $a = 340 \pm 41$ pm, calculer la valeur du rayon atomique r du polonium.

3. Obtention du cuivre métallique (niv. 2)

Écho : 7, 50, 282, 286, 289, 309

Mots-clés : maille c.f.c., masse volumique

Le cuivre métallique peut être obtenu par électrodéposition (raffinage électrolytique produisant le cuivre sous forme de cathodes) ou à la suite d'un traitement de minerai à base de cuivre sulfuré oxydé par grillage puis réduction sur sulfure de fer. Depuis quelques années, une troisième voie de production se développe de plus en plus : le recyclage. Le cuivre formé cristallise dans une maille cubique à faces centrées.

Q1. Décrire, à l'aide de phrases et d'un schéma, la maille élémentaire cubique à faces centrées.

Q2. Calculer le nombre d'atomes de cuivre par maille, N_{Cu} .

Q3. Donner l'expression littérale de la condition de contact entre deux atomes de cuivre de rayon r_{Cu} et le paramètre de maille a . Pour ce faire, on utilise le modèle des sphères dures. Décrire succinctement ce modèle.

Q4. Le rayon atomique ayant été mesuré à $r_{Cu} = 140$ pm, en déduire la valeur du paramètre de maille attendu a .

Q5. Calculer la valeur de la masse volumique du cuivre μ_{Cu} exprimée en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

4. Zinc cristallisé (niv. 2)

Écho : 135, 161, 300, 301, 306

Mots-clés : maille h.c., masse volumique

Métal de première importance utilisé sous forme d'alliage dès l'Antiquité, le zinc est principalement produit par grillage des minerais (on obtient l'oxyde de zinc ZnO), puis lixiviation acide (qui donne Zn^{2+}) et enfin par réduction hydrométallurgique (qui transforme Zn^{2+} en Zn).

Q1. Le zinc cristallise dans une maille élémentaire de type hexagonal compact. Dessiner cette maille. Dessiner la pseudo-maille hexagonale compacte, que l'on appelle aussi le tiers de maille.

Q2. La diffraction aux rayons X a permis de déterminer $a = 266$ pm et $c = 498$ pm. En déduire la valeur du rayon atomique du zinc, r_{Zn} .

Q3. Un moyen d'identifier si la cristallisation est parfaite est de calculer le rapport c/a qui doit donner une valeur de 1,63. Faire ce calcul et conclure.

Q4. La maille d'empilement hexagonal compact est censée contenir six atomes par maille. Valider ce résultat par un décompte des atomes par maille.

Q5. En déduire la valeur de la masse volumique du zinc, μ_{Zn} .

5. Synthèse électrolytique du sodium, NaCl (niv. 3)

Écho : 13, 181, 307

Mots-clés : maille c.c., densité, rayon atomique

Le sodium est un métal réducteur qui sert dans l'industrie à la fois à l'affinage des métaux (plomb, zinc, aluminium) mais aussi à la synthèse de composés organiques et inorganiques. Si le procédé historique de son obtention date de 1809, la première synthèse industrielle (par électrolyse) quant à elle n'a été développée qu'à partir de 1921 par la firme Du Pont de Nemours. Le sodium cristallise dans une maille cubique centrée.

Q1. Décrire, à l'aide de phrases et d'un schéma, la maille élémentaire cubique centrée.

Q2. Indiquer le nombre d'atomes par maille élémentaire et donner l'expression littérale de la condition de contact entre le rayon r_{Na} d'un atome de sodium et le paramètre de la maille, noté a .

Q3. Donner l'expression littérale de la formule de la masse volumique μ en fonction du paramètre de maille a .

Q4. Pour le sodium, sachant que la valeur de sa densité vaut $d = 0,968$, calculer la valeur du paramètre de maille a . En déduire la valeur du rayon atomique r_{Na} d'un atome de sodium.

Q5. Comparer à la valeur du rayon atomique mesurée à $r_{mes} = 185$ pm et conclure.

6. Fabrication des fontes et aciers (niv. 2)

Écho : 9

Mots-clés : alliage, sites interstitiels

Les fontes et les aciers sont des alliages métalliques à base de fer dont la composition en carbone varie en masse (moins de 2 % pour un acier, de 2 à 7 % pour une fonte). À température ambiante, dans un fer cristallisé dans une maille cubique centrée (ferrite, $a = 288$ pm), on cherche à vérifier si le carbone peut occuper les sites interstitiels octaédriques (notés O) de la maille sans déformation de celle-ci.

Q1. Justifier la position des sites O sur le centre des faces et le milieu des arêtes.

Q2. Établir la relation de condition de contact entre un atome de fer de rayon $r_{Fe} = 144$ pm et un site O de rayon r_O .

Q3. Calculer la valeur du rayon r_O .

Q4. Le carbone peut-il faire un alliage d'insertion dans cette maille ($r_C = 77$ pm) ?

Q5. Si tous les sites O sont occupés par un atome d'hélium ($r_{He} = 33$ pm), quelle est la formule chimique représentant cet alliage ?

7. Contrôle qualité d'un alliage métallique (niv. 3)

Écho : 8, 56, 94

Mots-clés : maille c.f.c., alliage, masse volumique

L'or est utilisé en joaillerie pour réaliser de nombreux bijoux dont certains à base d'alliages de substitution. Un des plus anciens qui fut utilisé est le tumbaga fabriqué par les civilisations précolombiennes (qui pouvait contenir jusqu'à 97 % d'or en masse et 3 % en cuivre). Après fusion d'un mélange d'or et de cuivre (ces deux métaux cristallisant dans une structure cristalline élémentaire du type c.f.c.), la masse volumique du mélange est mesurée afin vérifier l'obtention d'un alliage de ce type.

Q1. Donner la définition d'un alliage de substitution.

Q2. L'or de cet alliage supposé a cristallisé dans une maille élémentaire de type c.f.c. où le cuivre a remplacé un atome d'or sur chaque sommet de la maille. Calculer le nombre d'atomes de chaque élément présent dans la maille élémentaire.

Q3. En déduire la formule brute de cet alliage et le nombre de motifs qu'il contient par maille élémentaire.

Q4. Le paramètre de maille après substitution est mesuré à la valeur $a' = 427$ pm.

Calculer la masse volumique μ attendue pour cet alliage.

Q5. La cristallisation a-t-elle permis de fabriquer du tumbaga ?

Données (à 298 K) :

Teneur en cuivre (% massique)	Masse volumique de l'alliage ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
4,4	15 387
30,4	10 263

Indications : pour les objets religieux la teneur en cuivre dans les alliages en tumbaga varie de 30 à 70 %.

8. Structure cristalline de l'or (niv. 4, d'après BTS 2015)

Écho : 7, 56, 94

Mots-clés : condition de contact, sites interstitiels

L'or cristallise dans un réseau c.f.c. Les atomes d'or sont modélisés par des sphères dures de rayon $r = 144$ pm.

Q1. Établir la relation entre le rayon d'un atome et le paramètre de maille a .

Q2. En déduire la valeur numérique du paramètre de maille a .

Q3. Établir la condition d'acceptabilité pour qu'un atome de rayon r_O puisse occuper un site octaédrique de cette maille.

Q4. Calculer la valeur maximale du rayon r_O acceptable.

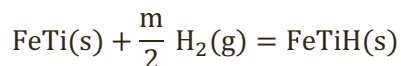
Q5. En déduire le type d'alliage formé par l'or et le nickel ($r_{Ni} = 125$ pm).

9. Stockage du dihydrogène (niv. 5, d'après CAPES 1989)

Écho : 34, 37, 38, 42, 91, 92, 188, 271, 283, 297, 308

Mots-clés : alliage, maille c.s., sites interstitiels

On peut envisager de stocker l'hydrogène sous différentes formes : à l'état gazeux sous pression, à l'état liquide à basse température, à l'état condensé sous forme d'hydrure ionique. On se propose ici d'étudier l'une de ces méthodes d'absorption du dihydrogène par le composé intermétallique FeTi :



Q1. Cet alliage FeTi a une structure cubique simple : la maille élémentaire est cubique et comporte un atome de fer à chaque sommet du cube et un atome de titane au centre du cube. Représenter cette maille élémentaire.

Q2. Dans les composés intermétalliques FeTi, seuls les sites octaédriques, formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane, peuvent être occupés par des atomes d'hydrogène. Représenter à partir d'une maille cubique simple d'atomes de titane, les positions des atomes de fer et les sites octaédriques susceptibles d'accueillir des atomes d'hydrogène.

Q3. En déduire la formule stœchiométrique de l'alliage contenant le maximum théorique d'hydrogène.

Q4. En réalité l'absorption maximale d'hydrogène correspond à l'espèce de formule FeTiH_{1,9}. En admettant que la maille reste encore cubique, calculer la masse volumique de l'espèce formée. On indique la valeur du paramètre de maille $a = 298$ pm et $M(\text{FeTi}) = 103,74$ g·mol⁻¹.

Q5. Calculer également la capacité volumique d'absorption d'hydrogène par FeTi (on exprimera le résultat en kg d'hydrogène par m³ de FeTi).

10. Peste de l'étain. Changement de variété allotropique (niv. 5)

Écho : 304

Mots-clés : allotropie, maille c.c, masse volumique

Au Moyen Age, l'étain était utilisé dans la construction des tuyaux des orgues d'église. Ceux-ci avaient tendance à se dégrader avec la formation d'une poudre d'étain dès que la température diminuait (en dessous de 13 °C). Il s'agit de la manifestation d'une transformation par autocatalyse de l'étain changeant de variété allotropique.

Q1. Rappeler la définition d'une variété allotropique.

Q2. À température ambiante, l'étain cristallise dans une maille quadratique centrée : c'est l'étain β (tous les angles sont égaux à 90 ° ; $a = b = 320$ pm et $c = 550$ pm). Dessiner cette maille élémentaire. Calculer le nombre d'atomes par maille.

Q3. En déduire la masse volumique μ_b de l'étain β .

Q4. Lorsque la température diminue en dessous de 13 °C, l'étain passe de la variété allotropique β à la variété α , de masse volumique $\mu_a = 5600$ kg·m⁻³. Comment évolue la masse volumique au cours de cette variation de température ? Cela correspond-il à une contraction ou à une dilatation de l'étain à l'état solide ?

Q5. Comment justifier alors la transformation en poudre de l'étain lorsqu'il passe de la variété β à α ?

11. Détermination de la nature d'une maille cristalline (test)**Écho : 94, 281, 299, 301, 303****Mots-clés : nombre d'espèces par maille**

Le platine est l'un des rares métaux à exister à l'état natif même si on le trouve principalement dans des gisements souterrains où l'on récupère en moyenne 10 g de platine pour une tonne de minerai. Il est aujourd'hui utilisé de manière incontournable comme catalyseur dans l'industrie chimique (synthèse de l'ammoniac, des engrais) et automobile (pots catalytiques). Il est possible d'identifier la nature de la maille cristalline du platine à l'aide de la détermination de sa masse volumique et de son paramètre de maille.

- Q1. Proposer un protocole de mesure de la masse volumique d'un solide.
Q2. Proposer une technique de mesure du paramètre de maille d'un solide cristallin.
Q3. Donner l'expression du nombre d'atomes par maille N_{at} d'une maille cristalline cubique en fonction de son paramètre de maille a et de sa masse volumique μ .
Q4. Quelles sont les valeurs attendues pour une cristallisation dans chacune des mailles cubiques (c.s. ; c.c. ; c.f.c.) ?
Q5. Faire le calcul pour le platine et conclure sur la nature de sa maille cristalline.

Données (à 298 K) :

	μ (g·cm ⁻³)	r (nm)	M (g·mol ⁻¹)
Pt	21,45	0,135	195,1

$$N_a = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

TD n° 2 : synthèse de cristaux ioniques et covalents

2.1 Structure cristalline ionique

Les ions forment entre eux des structures cristallines de grande stabilité. La maille élémentaire résultant de cette cristallisation décrit les positions de chaque ion.

2.1.1 Analyse par type d'ions

Chaque ion peut être étudié séparément et caractériser un type de maille élémentaire. Les deux mailles obtenues sont alors décalées l'une par rapport à l'autre en fonction des paramètres de maille.

Exemple : la blende de formule ZnS peut être décrite par l'association d'une maille élémentaire cubique à faces centrées d'ions S^{2-} de paramètre de maille a et d'une maille élémentaire cubique à faces centrées d'ions Zn^{2+} , de même paramètre de maille, l'une et l'autre décalées dans la direction $u\left(\frac{1}{4}a; \frac{1}{4}a; \frac{1}{4}a\right)$.

2.1.2 Analyse selon un ion hôte accepteur et un ion inséré dans la maille

L'un des deux ions (le plus volumineux) décrit une cristallisation dans une maille élémentaire dans laquelle l'autre ion (le moins volumineux) occupe tout ou partie des sites interstitiels de la maille.

Exemple : la blende de formule ZnS est décrite par une maille élémentaire cubique à faces centrées tenue par les ions S^{2-} dans laquelle un site interstitiel tétraédrique sur deux est occupé par un cation Zn^{2+} .

2.2 Coordinence et coordination

Du fait qu'il existe deux espèces ioniques, positives et négatives, dans un cristal ionique, il est parfois utilisé les termes de coordinence et de coordination pour distinguer le décompte des plus proches voisins des espèces identiques entre elles, par rapport au décompte des plus proches voisins des anions avec les cations et *reciproquement*. La question est généralement réglée par le fait qu'il est parfois clairement spécifié à quelle coordination on s'intéresse.

2.3 Condition de contact et modèle des sphères dures

Il y a maintenant trois conditions de contact possibles dans la structure ionique (anion – anion ; anion – cation ; cation – cation). Dans l'ordre sont faites les hypothèses suivantes :

- les anions sont plus volumineux que les cations,
- les anions sont considérés comme en contact,
- les anions et les cations sont considérés en contact,
- rarement, on peut alors supposer les cations également en contact.

La première condition de contact peut être discutable en raison de la répulsion électrostatique. Elle est cependant parfois vérifiée en même temps que la seconde.

2.4 Rayons ionique, covalent, rayon de van der Waals

Du fait qu'il existe différents types de cristallisation, un même élément chimique pourra, à l'état atomique, être défini par différents types de rayons associés à sa structure dans l'édifice cristallin et sous l'influence des autres espèces alentours. Il existe donc différents types de rayons qui peuvent décrire une même espèce chimique. Ces rayons, du fait des interactions voisines différentes ne sont pas les mêmes. La cristallographie est un moyen de déterminer expérimentalement ces rayons par rapport à leur valeur théorique calculée en laboratoire.

2.5 Cristaux covalents

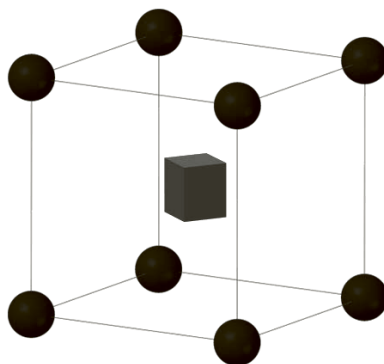
Les édifices covalents concernent des éléments chimiques formant des liaisons covalentes. Il peut s'agir d'éléments différents (comme SiC, le carbure de silicium) ou d'éléments formant ces liaisons avec eux-mêmes. Le carbone dans ses variétés allotropiques diamant (cristallisation type blende) et graphite (cristallisation type hexagonal compact) en est un exemple.

2.6 Cristaux moléculaires

Enfin, des molécules peuvent également devenir un motif de cristallisation dans une maille élémentaire. Ce sont alors les organisations de ces molécules (liées entre elles par des liaisons de Van der Waals et/ou des ponts hydrogène) qui sont décrites par l'un des modèles de maille élémentaire.

12. Étude du chlorure de césium (niv. 1)**Écho : 183 Mots-clés : maille élémentaire, condition de contact, sites O**

Le chlorure de césium de formule CsCl est un composé inorganique possédant des applications en médecine thérapeutique des cancers par radiothérapie. Il est aussi utilisé comme agent de diagnostic de l'infarctus du myocarde par photoscanning. Le chlorure de césium cristallise selon la maille élémentaire suivante :



● : Cl^- ■ : Cs^+ (© Wikimediacommons)

- Q1. Identifier la nature de cette maille élémentaire.
 Q2. Dénombrer le nombre d'ions Cs^+ et d'ions Cl^- par maille. Quel type de maille élémentaire décrit l'organisation de chacun de ces ions ?
 Q3. Indiquer la relation de condition de contact entre deux anions Cl^- de rayon r_- et le paramètre de maille a .
 Q4. Donner l'expression littérale de la relation exprimant la condition de contact entre un anion de rayon r_- et un cation de rayon r_+ et le paramètre de maille a .
 Q5. Peut-on dire que l'ion Cs^+ occupe un site octaédrique de la maille cubique décrite par les ions chlorure ? Justifier votre réponse.

13. Obtention du chlorure de sodium (niveau 2)**Écho : 5, 181, 307 Mots-clés : coordinence, coordination, masse volumique**

Le chlorure de sodium de formule brute NaCl peut s'obtenir par combustion du sodium dans le dichlore gazeux. Le solide obtenu est ensuite analysé par diffraction aux rayons X et le paramètre de maille mesuré vaut $a = 562$ pm.

- Q1. Représenter la maille conventionnelle cubique à faces centrées de chlorure de sodium.
- Q2. Dénombrer le nombre d'ions et le nombre de motifs par maille.
- Q3. Donner la valeur de la coordinence des ions Na^+ et celle des ions Cl^- .
- Q4. Donner la valeur de la coordination des ions Na^+ avec les ions Cl^- et celle des ions Cl^- avec les ions Na^+ .
- Q5. Calculer la valeur de la masse volumique μ_{NaCl} du chlorure de sodium.

Données (à 298 K) :

Élément	Na	Cl
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	22,99	35,45
Rayon ionique (pm)	97	181

14. Synthèse de la fluorine CaF_2 (niv. 2)

Écho : 17, 21, 146, 183, 253 Mots-clés : c.f.c., sites T, condition de contact

La fluorine est une espèce minérale composée de fluorure de calcium. Présente dans la nature, elle est utilisée dans la synthèse de l'acide fluorhydrique (par ajout d'acide sulfurique sur la fluorine). Elle est également utilisée dans la fabrication de verre fluoré utilisé dans les fibres optiques. La maille élémentaire de fluorine peut être décrite comme une maille c.f.c. d'ions Ca^{2+} dans laquelle tous les sites interstitiels tétraédriques sont occupés par les ions fluorure.

- Q1. Faire un schéma de la maille conventionnelle de fluorure de calcium.
- Q2. Dénombrer le nombre d'ions Ca^{2+} et le nombre d'ions F^- par maille.
- Q3. Dénombrer le nombre de motifs par maille et justifier le fait que la formule brute CaF_2 puisse représenter la maille élémentaire.
- Q4. Indiquer la valeur de la coordinence anion – cation et cation – anion.
- Q5. Connaissant la valeur du paramètre de maille $a = 546$ pm et celle du rayon anionique $r_{\text{F}^-} = 128$ pm, en déduire la valeur du rayon ionique $r_{\text{Ca}^{2+}}$ de l'ion calcium.

15. Synthèse de l'oxyde de lithium Li_2O (niv. 3)**Écho : 283****Mots-clés : maille c.f.c., (anti)fluorine, condition de contact**

La décomposition thermique du peroxyde de lithium Li_2O_2 (que l'on retrouve utilisé comme absorbeur de CO_2 dans les engins spatiaux) donne un solide cristallin d'oxyde de lithium qui cristallise dans une maille de type antifluorine ($M = 29,88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $d = 2,01$).

- Q1. Sachant que la formule de l'oxyde obtenu est Li_2O , en déduire dans la maille élémentaire les positions occupées par les cations Li^+ et les anions O^{2-} .
- Q2. Combien de motifs Li_2O compte-t-on dans la maille élémentaire ?
- Q3. Déterminer la valeur du paramètre de maille a .
- Q4. En supposant que seuls les anions soient en contact dans la maille, établir la relation entre le rayon anionique r_- et le paramètre de maille a .
- Q5. Calculer la valeur de ce rayon et comparer à la valeur théorique de référence $r_{\text{O}^{2-}} = 140 \text{ pm}$. Conclure sur les hypothèses formulées.

16. Étude du graphite (niv. 3)**Écho : 20, 36, 49****Mots-clés : maille h.c., masse volumique, compacité**

Le carbone graphite peut-être d'origine naturelle ou de synthèse (obtenu par pyrolyse de la houille et du pétrole). Avec la demande du développement des batteries électriques, les exploitations minières de carbone sont de plus en plus convoitées dans le monde. La structure cristalline du graphite est hexagonale compacte. Les paramètres de mailles sont : $a = 247 \text{ pm}$; $c = 671 \text{ pm}$.

- Q1. Dessiner et décrire la maille conventionnelle hexagonale compacte.
- Q2. Déterminer N_C le nombre d'atomes de carbone par maille.
- Q3. Connaissant les valeurs des paramètres de maille, en déduire la valeur du volume V de la maille en m^3 .
- Q4. Calculer la valeur de la masse volumique μ de la maille.
- Q5. La compacité de la maille étant de $C = 74 \%$, le graphite permet-il de fabriquer des alliages d'insertion ou de substitution ? Justifier votre réponse.

17. Utilisation de la cérine comme capteur de CO₂, (niv.4, d'après BTS 2014)**Écho : 21****Mots-clés : fluorine, condition de contact, compacité**

Actuellement, le dioxyde de carbone industriel est capté grâce à des solvants en phase liquide. Mais le procédé nécessite une énergie très importante, ce qui le rend trop coûteux. Afin de diminuer ces coûts de captage, des recherches sont menées pour piéger le dioxyde de carbone émis dans des solides poreux, comme certains oxydes métalliques tels que la cérine (oxyde de cérium CeO₂). L'oxyde de cérium solide possède la même structure cristalline que la fluorine CaF₂. On peut considérer CeO₂ comme indiqué ci-après : les ions Ce⁴⁺ forment une structure cubique à faces centrées, les ions O²⁻ occupent la totalité des sites tétraédriques de cette structure.

Q1. Dessiner et décrire la maille conventionnelle de l'oxyde de cérium.

Q2. Écrire la relation de tangence entre anion et cation dans cette structure, en fonction de r_+ (rayon ionique de Ce⁴⁺), r_- (rayon ionique de O²⁻) et a , le paramètre de maille.

Q3. Déterminer la valeur numérique du paramètre de maille a .

Q4. Définir la compacité C d'un cristal.

Q5. On trouve que la compacité C de la cérine est égale à 0,67. Commenter la valeur obtenue compte tenu de l'utilisation envisagée de la cérine.

Indications : cation Ce⁴⁺ : $r_+ = 94$ pm ; anion O²⁻ : $r_- = 140$ pm.

18. Étude structurale de la blende (niv.4, d'après BTS 2004)**Écho : 30****Mots-clés : coordinence, tangence, paramètre de maille**

Le principal minerai de zinc est le sulfure de zinc ZnS de type blende – de l'allemand blenden, briller. La blende est la variété allotropique du sulfure de zinc qui cristallise dans le système cubique. Dans la blende, des études par diffraction aux rayons X montrent que les ions sulfure occupent un réseau cubique à faces centrées et les ions zinc(II) occupent un site tétraédrique sur deux.

Q1. Déterminer le nombre d'unités ZnS dans la maille.

Q2. Déterminer la coordinence entre cations Zn^{2+} et celle entre anions S^{2-} . Déterminer la coordination anion – cation et cation – anion.

Q3. Établir la condition de tangence entre les ions Zn^{2+} et les ions S^{2-} en fonction de a , paramètre de maille, r_+ et r_- , rayons des ions constituant le cristal.

Q4. En déduire la valeur théorique du paramètre de maille, $a_{théo}$.

Q5. La masse volumique μ de la blende a pour valeur $4084 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. En déduire la valeur du paramètre de maille expérimental, a_{exp} . Conclure.

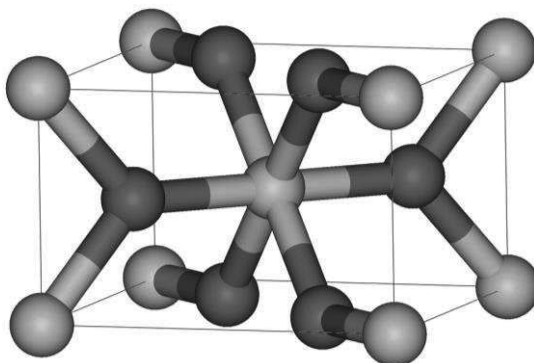
Indications : $r_+ = 74 \text{ pm}$; $r_- = 184 \text{ pm}$; $M(\text{ZnS}) = 97,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

19. Identification d'une forme cristalline de TiO_2 (niv.4, d'après BTS 2018)

Écho : 9, 55, 63, 294

Mots-clés : allotropie, nombre d'espèces par maille

Le dioxyde de titane existe sous trois formes allotropiques : anatase, brookite et rutile.



Les ions O^{2-} sont en gris foncé et les ions Ti^{4+} en gris clair (© Wikipédia)

Phase	Anatase	Brookite	Rutile
Densité	3,88	4,12	4,25

Afin de déterminer la nature d'un échantillon, deux analyses sont réalisées :

- une diffraction aux rayons X qui permet de déterminer le volume de la maille $V = 62,43 \times 10^{-30} \text{ m}^3$;
- une mesure de densité qui est ensuite effectuée.

Q1. Identifier la forme allotropique de l'échantillon sachant que la masse volumique se calcule à l'aide de la relation :

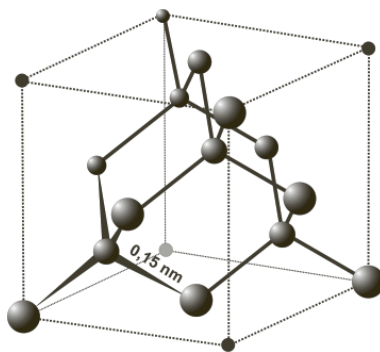
$$\rho = \frac{n \times M_{\text{TiO}_2}}{N_A \times V}$$

Indications : $M(\text{TiO}_2) = 79,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

20. Analyse d'une maille diamant (niveau 4)

Écho : 16, 36, 49 **Mots-clés : nombre d'espèces par maille, sites interstitiels**

Le carbone diamant peut être synthétisé au laboratoire sous 58 000 bars à 1400 °C. Les premiers procédés ont été développés par Henri Moissan (1852 – 1907) vers 1893 au moyen d'un four à arc électrique atteignant des températures de 3500 °C. Les impuretés dans la structure cristalline donnent aux diamants artificiels des propriétés supplémentaires ou indésirables par rapport aux diamants naturels.



© Wikipédia

Q1. Décrire à l'aide de quelques phrases la maille diamant et indiquer le nombre d'atomes par maille qu'elle possède.

Q2. La densité du diamant est de $d = 3,52$. En déduire le rayon covalent d'un atome de carbone.

Q3. Dans le schéma ci-dessus, la distance interatomique entre le centre de deux noyaux atomiques est estimée à 0,15 nm. En utilisant la réponse à la question Q2, indiquer si cette réponse est valide.

Q4. Cela permet-il de valider le modèle des sphères dures en contact dans l'étude de cette maille diamant ?

Q5. Si des impuretés ont cristallisé dans la maille (bore, phosphore ou azote), où sont-elles susceptibles de se retrouver (sites T ou O) ?

Espèce chimique	B	P	N
Rayon covalent (pm)	84	107	71

Q6. Citer au moins deux paramètres physiques qui pourront être modifiés par ces impuretés (conductivité électrique, thermique, dureté, masse volumique, couleur).

21. Cristallographie de la cérine (niv. 5, d'après CCP 2016)

Écho : 14, 17, 146, 183, 253

Mots-clés : c.f.c., coordinence, compacité

La cérine de formule brute CeO_2 ($M = 172,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) cristallise dans une structure type fluorine dont les cations forment le réseau d'accueil c.f.c.

Q1. Préciser la coordinence des anions entre eux et des cations entre eux dans la maille.

Q2. Calculer la masse volumique en kg/m^3 de la cérine sachant que le paramètre de maille vaut $a = 0,541 \text{ nm}$.

Q3. Donner la relation mathématique décrivant la condition de contact entre anion et cation dans la maille en fonction du paramètre de maille a et des rayons ioniques r_+ et r_- .

Q4. Calculer r_+ sachant que $r_- = 140 \text{ pm}$.

Q5. Calculer la compacité de la maille.

22. Étude cristallographique du diiode (niv.5)

Écho : 27, 60, 87, 298, 299

Mots-clés : maille orthorhombique

Découvert par Bernard Courtois (1777 – 1838) en 1811 dans les cendres de varech, le diiode est produit industriellement par lixiviation du diiodate de calcium $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ qui, une fois réduit sous courant de dioxyde de soufre, donne du diiode. Le diiode cristallise dans une maille orthorhombique.

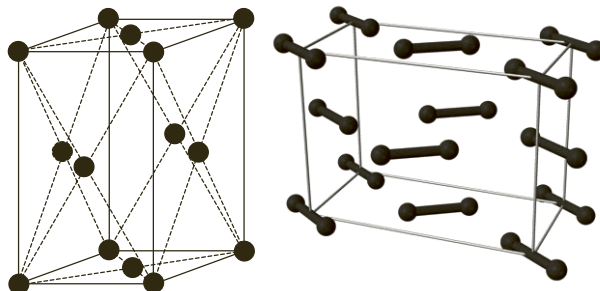
Q1. Indiquer les différences entre les paramètres d'une maille cubique et d'une maille orthorhombique.

Q2. Connaissant la valeur des paramètres de maille, en déduire le volume de la maille élémentaire de diiode.

Q3. Montrer à l'aide d'un schéma que l'on peut calculer la valeur du nombre de molécules de diiode par maille. Faire ce calcul.

Q4. En assimilant la molécule à une sphère centrée sur le sommet de la maille et au centre des faces, en déduire entre ces sphères une condition de contact qui permettrait d'établir la valeur de la taille de la molécule.

Q5. Évaluer la validité de ce modèle en comparant la valeur trouvée à la distance interatomique dans la molécule de diiode donnée à 266 pm ou au rayon atomique calculé d'un atome d'iode entre 115 et 215 pm.



À gauche, une maille orthorhombique à faces centrées pour un composé atomique. À droite, la maille orthorhombique de diiode © Wikipédia

Indications : $a = 726$ pm ; $b = 479$ pm ; $c = 979$ pm ; $d = 4,93$; $M = 253,8$ g·mol⁻¹.

23. Synthèse de la rhénite, ReO₃ (test)

Le trioxyde de rhénium de formule brute ReO₃ est un composé inorganique de couleur rouge à l'éclat métallique utilisé comme catalyseur d'hydrogénation pour la réduction des amides. ReO₃ cristallise dans une maille cubique avec une tangence simultanée anion-anion et cation-cation.

Q1. Sachant que les ions O²⁻ occupent les douze milieux des arêtes de la maille et que les ions Re³⁺ occupent les sommets de la maille, décompter le nombre de chaque ion présent par maille. Cette structure est-elle celle d'une maille cubique à faces centrées ?

Q2. Du décompte précédent, en déduire la formule brute et le nombre d'unités par maille.

Q3. Calculer la valeur de la masse volumique μ de la maille sachant que $a = 373$ pm.

Q4. Calculer la valeur du rayon r_- . Comparer à la valeur expérimentale $r_- = 135$ pm et valider l'expression « tangence anion-anion ».

Q5. Calculer la valeur du rayon cationique r_+ (à comparer à la valeur calculée $r_+ = 55$ pm) et commenter l'expression « tangence simultanée des anions et des cations ». Indication : $M(\text{ReO}_3) = 234,20$ g·mol⁻¹.

Deuxième partie
**Approche thermodynamique des réactions
de synthèse**

TD n° 3 : équilibres, avancement, constantes et quotients de réaction

3.1 Notion d'équilibre chimique et modélisation

À l'échelle macroscopique une série de transformations chimiques élémentaires est modélisée par une seule et unique réaction que l'on associe à une équation-bilan. Elle permet d'identifier les espèces remarquables de la synthèse, à savoir les réactifs que l'on a préparés, et les produits que l'on a récupérés, sans connaître les espèces intermédiaires formées. On estime que lorsque les quantités d'espèces mesurées n'évoluent plus, la réaction est dite terminée. S'il existe alors coexistence des réactifs et des produits, quelles que soient les quantités, il y a alors équilibre.

3.2 Constante de réaction associée à un équilibre chimique

L'équation de la réaction peut être associée à deux grandeurs : le quotient de réaction Q_r et la constante d'équilibre K_T . Cette dernière relie les concentrations et/ou les pressions des réactifs et des produits (à T et P donnés) une fois l'équilibre atteint. Sa valeur permet d'évaluer la répartition des quantités d'espèces à l'équilibre et de savoir si la réaction sera favorable au sens direct ou indirect choisi. Si $P = P^\circ$, alors K_T s'écrit K_T° , constante d'équilibre pour P° .

$K_T^\circ < 10^{-4}$	Réaction peu favorable à la formation des produits. À l'équilibre, les réactifs sont majoritaires et peu consommés ($C \approx C_0$ et les produits sont ultra-minoritaires (ε)).
$10^{-4} < K_T^\circ < 1$	À l'équilibre, les réactifs sont peu consommés et majoritaires tandis que les produits sont peu fabriqués et minoritaires. On utilise cependant l'avancement de la réaction ξ pour décrire le système.
$K_T^\circ = 1$	À l'équilibre, il y a coexistence des réactifs et des produits avec des quantités relativement proches en ordre de grandeur.

$1 < K_T^\circ < 10^4$	À l'équilibre, les réactifs sont suffisamment consommés pour être minoritaires et les produits suffisamment fabriqués pour être majoritaires. On utilise cependant l'avancement de la réaction ξ pour décrire le système.
$K_T^\circ > 10^4$	Réaction fortement favorable à la formation des produits. À l'équilibre, les réactifs sont quasi inexistantes (ε) et les produits fabriqués sont majoritairement présents ($C \approx C_0$).

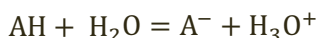
3.3 Quotient de réaction

Il exprime à « tout moment » la valeur de la constante de réaction hors équilibre. Il est un indicateur du sens de la réaction.

$Q_r < K_T$	La transformation chimique poursuit son évolution dans le sens direct jusqu'à ce que $Q_r = K_T$.
$Q_r = K_T$	La transformation chimique a atteint son équilibre. Le système chimique n'évolue plus.
$Q_r > K_T$	La transformation chimique évolue dans le sens indirect de la réaction jusqu'à ce que $Q_r = K_T$.

3.4 Constante d'acidité et constante d'équilibre

La constante d'acidité d'une réaction acido-basique établissant un équilibre entre un acide, sa base conjuguée et l'eau est différente de la constante de cet équilibre même si les deux expressions sont liées :



K_T	K_a
$K_T = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}] \times [\text{H}_2\text{O}]}$	$K_a = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}] \times C^\circ}$

Dans une constante d'équilibre, tous les composés participant à l'équilibre et possédant une concentration ou une pression interviennent. Dans une constante d'acidité, la concentration du solvant est « remplacée » en quelque sorte par $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En fait, la concentration du solvant a été intégrée dans la valeur du K_a : $K_a = K_T \times \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{C^\circ}$.

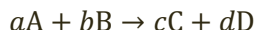
3.5 Avancement de réaction

L'avancement de réaction ξ est la grandeur fondamentale associée à une équation de réaction. Il permet de suivre l'efficacité de la transformation chimique. Il permet d'évaluer le taux de conversion et le rendement d'une réaction.

3.5.1 Avancement maximal

Pour calculer l'avancement maximal ξ_{max} de la réaction il faut identifier le réactif limitant. Connaissant sa quantité initiale n_0 et son coefficient stœchiométrique a , l'avancement maximal ξ_{max} vaut alors : $\xi_{max} = \frac{n_0}{a}$.

3.5.2 Taux de conversion et rendement d'une réaction



	A	B	C	D
État initial	n_0	n_1	n_2	n_3
État final	$n_0 - a \times \xi$	$n_1 - b \times \xi$	$n_2 + c \times \xi$	$n_3 + d \times \xi$

Si B est le réactif limitant, alors $\xi_{max} = \frac{n_1}{b}$.

Taux de conversion de A	Rendement de la réaction
$\tau = \frac{n(A)_{initial} - n(A)_{final}}{n(A)_{initial}}$	$r = \frac{\xi}{\xi_{max}}$

3.6 Expression de la constante d'équilibre aux faibles concentrations

3.6.1 Activité chimique d'un soluté ou d'un gaz parfait d'un mélange

Dans l'expression de la constante d'équilibre, on devrait utiliser le produit des activités chimiques $a(X_i)$ avec $a(X_i) = \gamma_i \times [X_i]/C^\circ$ pour une espèce solubilisée dans un solvant et $a(X_i) = \gamma_i \times P_i/P^\circ$ pour un gaz dans un mélange, avec γ_i le coefficient d'activité de l'espèce i .

3.6.2 Cas des milieux peu concentrés et des gaz parfaits

Pour des concentrations volumiques en quantités de matière faibles (moins d'1 % en quantité de matière de solvant voire moins de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et des gaz parfaits formant un mélange, l'écriture de la constante d'équilibre suit les approximations suivantes :

- Les coefficients d'activité des solutés et des gaz parfaits valent 1.
- Les activités des solides et des liquides valent 1.

3.7 Modélisation d'une réaction par combinaison d'équations : équilibres simultanés

Lorsqu'un ensemble d'espèces est à l'équilibre et que ces espèces appartiennent à la description de plusieurs transformations chimiques *simultanées*, il est possible de modéliser la répartition globale de ces espèces en combinant entre elles les équations de réaction.

3.7.1 Combinaison linéaire d'équation de réaction

Ainsi toute équation globale peut être obtenue par la combinaison linéaire des équations d'équilibre sur lesquelles les opérations mathématiques fondamentales (addition ou soustraction des équations, multiplication par un coefficient) sont possibles.



3.7.2 Calcul d'une constante d'équilibre d'équations combinées

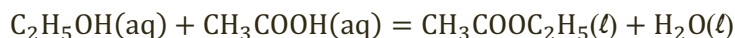
On identifie pour chaque équation le coefficient multiplicateur a_i appliqué. On calcule :

$$K = \prod_{i=1}^n K_i^{a_i}$$

$$(3) = -1 \times (1) + 1 \times (2) ; \quad K_3 = K_1^{(-1)} \times K_2^{(1)}$$

24. Expression d'une constante d'équilibre (niv.1)**Écho : 35, 40, 46, 48, 231, 265 Mots-clés : estérification, équilibre de réaction**

Un équilibre chimique à avoir été étudié fut la réaction d'estérification⁴ par Léon Péan de Saint-Gilles (1832 – 1863) et Marcellin Berthelot (1827 – 1907) en 1862. Un exemple d'équation de cet équilibre est donné ci-dessous :



Il s'avère qu'en mélangeant une mole d'éthanol avec une mole d'acide éthanoïque, on obtient à l'équilibre 0,68 mole d'ester (on choisira d'appeler ce sens de réaction, le sens direct). Inversement, une mole d'ester mis au contact d'une mole d'eau donne à l'équilibre 0,68 mole d'ester et 0,68 mole d'eau (on appellera ce sens de réaction, le sens indirect).

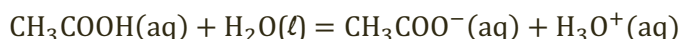
- Q1. Identifier et nommer pour le sens direct et le sens indirect de la réaction, les réactifs et les produits.
- Q2. À l'aide d'un tableau d'avancement, pour le sens direct de la réaction, déterminer à l'équilibre, la valeur de l'avancement ξ de la réaction.
- Q3. Quelle est la valeur de l'avancement maximal ξ_{max} et du taux de conversion τ de la réaction d'estérification étudiée ici ?
- Q4. Donner l'expression littérale de la constante K_T associée à cet équilibre à l'aide des concentrations d'espèces (on travaillera avec un litre de mélange à volume constant).
- Q5. Calculer la valeur de cette constante d'équilibre. Conclure sur l'efficacité de la réaction à l'aide de la valeur trouvée.

25. Expression d'une constante d'équilibre en milieu aqueux à faibles concentrations (niv.2)**Mots-clés : équilibre acido-basique, constante d'équilibre, constante d'acidité**

L'étude des lois de dissociation des acides faibles a notamment été menée par Svante Arrhenius (1859 – 1927) et Wilhelm Ostwald (1853 – 1932). Ils ont

⁴ M. Berthelot, L. Péan de Saint-Gilles, Recherches sur les affinités. De la formation et de la décomposition des éthers, *Ann. Chim.*, série 3 (LXV), **1862** : 385 – 422.

contribué à mettre en évidence que la réaction d'un acide faible avec l'eau donne un équilibre chimique. Ainsi, dans le cas de la réaction acido-basique de décomposition de l'acide éthanóique au contact de l'eau, 10,00 mL d'acide éthanóique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont mélangés à une quantité d'eau suffisante pour produire un litre de solution. L'équation de la réaction de décomposition est :



Q1. Sachant qu'à l'équilibre, le taux de dissociation de l'acide vaut $\tau = 11,8 \%$, en déduire les concentrations de toutes les espèces présentes.

Q2. Donner l'expression littérale de la constante K_T associée à cet équilibre.

Q3. Montrer que la quantité d'eau consommée par rapport à la quantité d'eau initialement présente est négligeable.

Q4. En déduire la valeur de la constante K_T dans le cadre de l'approximation réalisée à la question Q3.

Q5. Après avoir rappelé la relation qui relie K_T à K_a dans le cadre de l'étude d'un équilibre acido-basique, déduire des réponses aux questions Q1 à Q4, la valeur de la constante d'acidité K_a pour cet équilibre.

26. Exemple d'un équilibre hétérogène du procédé Solvay (niv. 3)

Écho : 31, 53

Mots-clés : Solvay, constante d'équilibre

La décomposition du carbonate de calcium (CaCO_3) en chaux vive (CaO) et en dioxyde de carbone est une réaction qui permet de régénérer la chaux vive. Cette transformation est associée à un équilibre (notamment utilisé dans le procédé Solvay). Il peut être modélisé par l'équation de réaction :



Q1. Donner l'expression de la constante K_T associée à cet équilibre.

Q2. En déduire l'expression littérale de la pression partielle P_{CO_2} en dioxyde de carbone à l'équilibre.

Q3. À $900 \text{ }^\circ\text{C}$, la valeur de la constante d'équilibre vaut $K_{1173} = 2,18$. Quel est le sens favorable de cette réaction à cette température ?

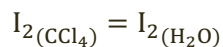
Q4. En déduire la valeur de la pression en dioxyde de carbone à l'équilibre.

Q5. L'air contient $0,04 \%$ de CO_2 . La réaction de décomposition du carbonate de calcium peut-elle se faire à l'air libre ? Justifier votre réponse.

27. Calcul d'une constante d'un équilibre de partage⁵ (niv. 3)**Écho : 22, 60, 87, 298, 299****Mots-clés : équilibre, constante de partage**

Le diiode solide possède une solubilité différente dans l'eau et dans le tétrachlorure de carbone (CCl_4). Après avoir dissous 1 g de diiode dans 100 mL de tétrachlorure de carbone, 20 mL de cette solution organique sont prélevés pour être mis en contact avec 200 mL d'eau. Après fermeture et décantation durant 15 minutes, le diiode est dosé dans chaque phase à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium et les résultats suivants sont obtenus : $[\text{I}_2]_{(\text{CCl}_4)} = 0,0368 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{I}_2]_{(\text{H}_2\text{O})} = 0,257 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'équation qui modélise cet équilibre est :



Q1. Établir l'expression littérale de la constante K_T associée à cet équilibre. Calculer sa valeur. Indiquer si le choix d'extraire le diiode avec de l'eau est judicieux.

Q2. Montrer que : $[\text{I}_2]_0 \times V_{\text{CCl}_4} = [\text{I}_2]_{\text{CCl}_4} \times V_{\text{CCl}_4} + [\text{I}_2]_{\text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{H}_2\text{O}}$.

Q3. Le rendement de l'extraction s'écrivant $r = ([\text{I}_2]_{\text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{H}_2\text{O}}) / ([\text{I}_2]_0 \times V_{\text{CCl}_4})$, exprimer ce rendement en fonction de la constante de partage K_T et des volumes $V_{\text{H}_2\text{O}}$ et V_{CCl_4} .

Q4. Comment évolue le rendement de l'extraction si le volume de solvant d'extraction augmente ?

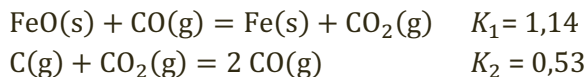
Q5. Quelle est la valeur du rendement d'extraction pour une extraction avec 30 mL de solvant d'extraction, et celui obtenu après trois extractions successives avec 10 mL de solvant d'extraction ?

28. Coexistence de deux équilibres (niv. 4)**Écho : 36, 49, 54****Mots-clés : équilibres simultanés, Boudouard, Chaudron**

La réduction de l'oxyde de fer(II) appelé wüstite (FeO) peut se faire en présence de carbone, de monoxyde et de dioxyde de carbone. Le système

⁵ D'après F. Daumarie, P. Griesmar, S. Salzard, *Florilège de chimie pratique*, Hermann, Paris, 1998, p. 122.

chimique doit permettre l'établissement de deux équilibres, l'équilibre de Chaudron et l'équilibre de Boudouard :

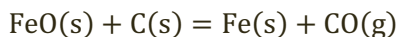


Ces deux équilibres interviennent dans la synthèse industrielle du fer à partir de ses oxydes par un procédé de réduction ayant lieu à l'intérieur d'un haut-fourneau. Le mélange se fait à $T = 950 \text{ K}$ dans un volume $V = 1000 \text{ m}^3$ (1/5 de la capacité d'un haut-fourneau).

Q1. Donner l'expression littérale de chaque constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des gaz, P_{CO} et P_{CO_2} .

Q2. Calculer les valeurs de P_{CO} et P_{CO_2} à l'équilibre.

La transformation chimique de la réduction de FeO est modélisée par l'équation de réaction suivante :



Q3. Calculer la valeur de la constante K_3 associée à cet équilibre à l'aide de K_1 et de K_2 .

Q4. Dans les conditions d'équilibre, la transformation chimique envisagée est-elle favorisée ? Justifier la réponse.

Q5. 10 tonnes d'oxyde de fer (réactif limitant) sont introduites dans le haut fourneau. Calculer le nombre de moles de monoxyde de carbone à l'équilibre et en déduire la valeur du taux de conversion, noté τ , pour cette étape de la transformation chimique.

Indications : $M(\text{FeO}) = 71,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$.

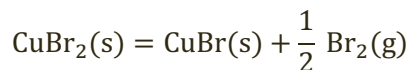
29. Composition d'un équilibre hétérogène (niv.4, d'après BTS 2005)

Écho : 116, 291

Mots-clés : constante d'équilibre, équilibre hétérogène

Le bromure de cuivre(II) est un composé chimique utilisé comme agent de bromation en synthèse organique mais il est aussi utilisé dans certains lasers en dermatologie comme source de lumière jaune ou verte. Sa stabilité est alors

importante. On étudie ici l'équilibre de décomposition du bromure de cuivre(II) selon l'équation de réaction :



Des relevés de la valeur de P_{Br_2} , la pression partielle en dibrome gazeux ont été réalisés à deux températures différentes :

$$P_1 = 6,71 \times 10^{-3} \text{ bar à } T_1 = 450 \text{ K ;}$$

$$P_2 = 6,71 \times 10^{-1} \text{ bar à } T_2 = 550 \text{ K.}$$

- Q1. Calculer les valeurs de la constante d'équilibre K_T à T_1 et T_2 .
 Q2. Indiquer si à ces températures, CuBr_2 est une espèce majoritaire à l'équilibre.
 Q3. Sachant que le laser envisagé doit travailler à température ambiante, comment évoluera la stabilité de CuBr dans ce cas ?
 Q4. Dans un récipient vide de volume $V = 2,0 \text{ L}$ on introduit à 550 K , $0,2 \text{ mol}$ de bromure de cuivre(II) solide. Calculer les quantités de matière des espèces chimiques présentes à l'équilibre.
 Q5. Déterminer l'expression du volume maximal de la cavité du laser contenant CuBr_2 à concevoir pour limiter la perte (ou disparition) du bromure de cuivre à 5% de la masse initiale introduite m_0 à 550 K .

Indications : $M(\text{CuBr}_2) = 223,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Application numérique : $m_0 = 1 \text{ g}$.

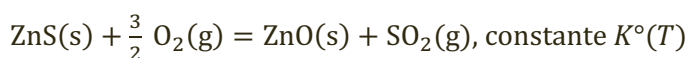
30. Grillage de la blende (niv.4, d'après BTS 2004)

Écho : 18

Mots-clés : constante d'équilibre, équilibre hétérogène

L'oxyde de zinc ZnO est un composé chimique ayant l'apparence d'une poudre blanche abondamment utilisée dans la fabrication des verres et des céramiques. Il est possible de l'obtenir par grillage du sulfure de zinc ZnS .

La réaction de grillage à 298 K est donnée ci-dessous :



Q1. Donner l'expression de la constante $K^\circ(T)$ de cet équilibre en fonction des activités des constituants.

Q2. Exprimer $K^\circ(T)$ en fonction des paramètres suivants : $p(\text{O}_2)$, $p(\text{SO}_2)$, p° .

Q3. Exprimer $K^\circ(T)$ en fonction des paramètres suivants : $n(\text{O}_2)$, $n(\text{SO}_2)$, p° , P_T , où P_T est la pression totale des constituants, et n_T le nombre de mole total des constituants.

Q4. Sachant que $K^\circ(T) = 2,48 \times 10^{73}$ et que l'on travaille à l'air libre (à la pression constante $p(\text{O}_2) = 0,2$ bar), calculer la valeur de $p(\text{SO}_2)$ pour une transformation chimique à l'équilibre. Commenter la valeur du résultat obtenu.

Q5. Quelle serait la quantité de sulfure de zinc à griller dans ces conditions pour synthétiser un gramme d'oxyde de zinc ? Comment neutraliser alors la quantité de dioxyde de soufre SO_2 dégagé ?

Indication : $M(\text{ZnO}) = 81,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

TD n° 4 : utilisation des grandeurs de réaction

Introduction

Les éléments chimiques sous leurs formes atomiques ou moléculaires, sont les premières ressources nécessaires à la synthèse chimique. Rares sont ceux qui existent sous une forme native abondante. Ils sont généralement présents dans la nature sous des formes oxydées ou réduites comme Al_2O_3 , B_2O_3 , MgBr_2 , NaCl , Cr_2O_3 , CuS , Fe_3O_4 , PbS , ZnS , etc. Une part importante de la chimie industrielle consiste à produire ces éléments purs à l'aide de réactions favorables thermodynamiquement. Que ce soit pour la synthèse des corps purs simples ou composés, il est nécessaire d'utiliser les grandeurs de réaction afin de trouver les conditions les plus favorables à l'obtention de l'espèce ciblée.

4.1 Grandeurs de réaction

Grandeur standard	Description	Utilité
$\Delta_r H^\circ$	Représente le bilan énergétique des créations et des ruptures de liaisons durant une réaction chimique.	La réaction est favorable du point de vue enthalpique lorsque $\Delta_r H^\circ < 0$: Réaction exothermique.
$\Delta_r S^\circ$	Représente le bilan en termes de désordre, d'agitation, de transport de l'information chimique de la réaction.	La réaction est favorable du point de vue entropique lorsque $\Delta_r S^\circ > 0$.
$\Delta_r G^\circ$	Représente le bilan énergétique de la réaction couplant à la fois l'aspect enthalpique et entropique	La réaction est favorable lorsque $\Delta_r G^\circ < 0$: réaction exergonique.

Pour les gaz parfaits et pour les milieux incompressibles pour lesquels $P = \text{cste}$, un état standard est défini à la température T sous la pression $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$. Les calculs sont réalisés en se référant à cet état standard.