IPEIN
المعهد التحضيري للدراسات الهندسية بنابل
Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Nabeul

A.U. 2020/2021

Série n° 1 :

Chimie Inorganique

Chap. 1 (Introduction et notions de base de la cristallographie) + Chap.2 (Cristaux métalliques)

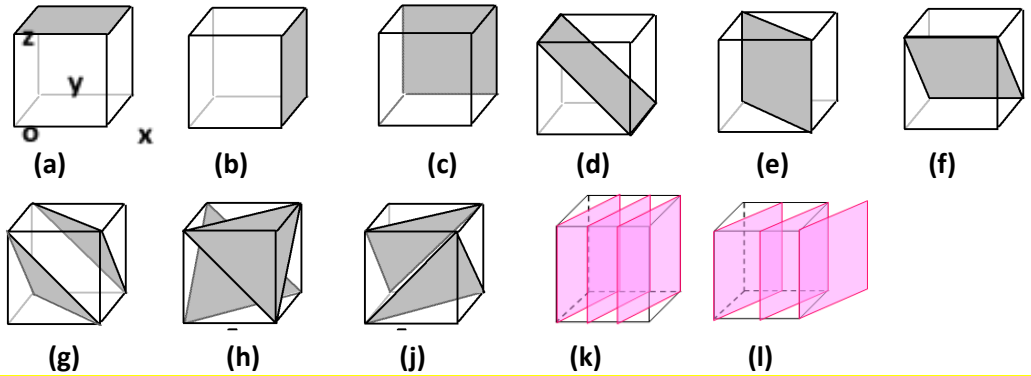
SM, ST & SP

Questions de cours

1. Complétez le tableau suivant :

Cristaux	Unité structurale	Nature des forces de cohésion du cristal	Quelques propriétés physico-chimiques	Exemples
Métalliques				
Ioniques				
Moléculaires				
Covalents				

2. Définir : Motif ; Maille élémentaire ; Multiplicité (m) d'une maille ; Groupement formulaire ; Coordinence ; Famille de plans réticulaires
3. Déterminer les indices de Miller des plans réticulaires suivants :



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

(g) (h) (j) (k) (l)

Exercice n°1:

On donne les angles de diffraction du premier ordre et les intensités des raies pour le spectre de poudre d'un minéral inconnu de symétrie cubique réalisé avec une anticathode de cuivre (longueur d'onde λ_{Cu} = 1,5406 Å).

1. Tracer sur un papier millimètre le diffractogramme correspondant.
2. Rappeler la loi de Bragg en donnant la signification de chaque terme.
3. Déterminer la nature du réseau.
4. Indexer le diffractogramme.

Minéral	Valeurs de d (Å)
Apatite	2,81(x) 2,78(6) 2,72(6) 3,44(4) 1,84(4) 1,94(3) 2,63(3) 2,26(2)
Baryte	3,45(x) 3,10(x) 2,12(8) 2,11(8) 3,32(7) 3,90(5) 2,84(5) 2,73(5)
Calcite	3,04(x) 2,29(2) 2,10(2) 1,91(2) 1,88(2) 2,50(1) 3,86(1) 1,60(1)
Dolomite	2,89(x) 1,79(3) 2,19(3) 1,78(3) 1,80(2) 2,02(2) 1,39(2) 2,67(1)
Gypse	7,56(x) 3,06(6) 4,27(5) 2,68(3) 2,87(3) 3,79(2) 1,90(2) 2,08(1)
Halite	2,82(x) 1,99(6) 1,63(2) 3,26(1) 1,26(1) 1,15(1) 1,41(1) 0,89(1)
Quartz	3,34(x) 4,26(4) 1,82(2) 1,54(2) 2,46(1) 2,28(1) 1,38(1) 2,13(1)
Sylvite	3,14(x) 2,22(3) 1,81(1) 1,40(1) 1,28(1) 1,57(1) 1,04(1) 0,99(1)
Topaze	2,94(x) 3,20(7) 3,69(6) 2,36(5) 2,11(4) 3,04(4) 1,67(3) 2,38(3)

Tableau. Les valeurs de d de quelques minéraux. Les chiffres entre parenthèses indiquent l'intensité idéale des pics relative au pic le plus intense du minéral. x = 100 % (plus intense) ; 9 = 90 %, 8 = 80 %, etc..

Numéro de la raie	2θ(°)	I(%)
1	24,502	1
2	28,368	100
3	40,541	37
4	50,211	10
5	58,691	5

6	66,440	9
7	73,801	5
8	87,765	1
9	94,654	2

5. Calculer le paramètre de la maille a.
6. Déterminer la nature du minéral en se basant sur les données du tableau suivant :

Exercice n°2 (Extrait du DS n°1, IPEIN 2019-2020) :

Le magnésium cristallise dans un réseau hexagonal compact. Dans cette structure le motif est constitué de deux atomes Mg de coordonnées réduites (0,0,0) et $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right)$.

1.a. Ecrire la configuration électronique de magnésium dans son état fondamental.
1.b. Quelle est la position (numéros de ligne et de colonne) dans le tableau périodique ? Justifier.
1.c. A quelle famille d'éléments appartient le magnésium ?
1.d. A quelle famille de cristaux appartient le magnésium ?
1.e. Citer trois propriétés des matériaux appartenant à cette famille de cristaux**.**
2.a. Donner le nom et le symbole du mode de réseau du magnésium.
2.b. Quelle est la multiplicité (m) de la maille élémentaire ?
3. Déterminer les paramètres de la maille.
4. Dessiner une vue en perspective de la maille élémentaire et son contenu.
5. Déterminer le nombre de groupements formulaire (Z) par maille élémentaire.
6. Vérifier si la masse volumique mesurée ρ_{exp} = 1,738 g cm^{-3} s'accorde avec les paramètres de maille calculés.
7. Calculer la compacité de la structure du magnésium.
Données : Nombre d'Avogadro : N_A = 6,022 10^{23} mol^{-1} ; Masse molaire du magnésium : M_{Mg} = 24,3 $g.mol^{-1}$; numéro atomique de magnésium : Z_{Mg}=12 ; Rayon atomique du magnésium R_{Mg}=160 pm.

Exercice n°3 (Extrait du DS n°1, IPEIN 2019-2020):

Le fer γ : A haute température la variété γ du fer cristallise suivant l'empilement compact de type ABC.

1. Dans quel type de réseau de Bravais cristallise le fer γ ?
2. Quelles sont les translations permises ?
3. Dessiner une projection cotée de la maille élémentaire et son contenu sur le plan (xOy).
4. Dessiner le polygone représentant l'intersection du plan (111) avec la maille élémentaire en précisant l'emplacement exact des atomes qu'il contient.
5. Calculer, en angström (Å), le paramètre de maille aγ.
6. La diffraction des rayons X, de longueur d'onde λ =1,54 Å, sur un cristal de fer γ donne une réflexion du premier ordre avec un angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi égale à 42,8°. Déterminer les indices de Miller de la famille de plans réticulaires diffractant correspondant à cette réflexion.

L'austénite : L'austénite (acier riche en carbone) est une solution solide de carbone dans le fer γ, stable entre 911°C et 1392°C. Le carbone, de rayon atomique R_C = 0,077 nm, s'insère dans les sites octaédriques du fer γ.

7. Dénombrer et donner les coordonnées réduites des sites octaédriques dans la maille élémentaire du fer γ.
8. Un atome de carbone peut-il se loger dans un site octaédrique sans expansion de la maille ?
9. Calculer, en angström (Å), le paramètre de maille a' de l'austénite.
10. Sachant qu'il y a 1,33 % de carbone en masse dans l'austénite, déterminer le nombre d'atomes de carbone en moyenne par maille.
11. Que vaut la masse volumique, en kg m^{-3}, de l'acier ? Commenter.

Données : Nombre d'Avogadro : N_A = 6,022 10^{23} mol^{-1} ; Numéro atomique du fer : Z_{Fe} = 26 ; Masse molaire du fer : M_{Fe} = 55,8 $g.mol^{-1}$; Masse molaire du carbone : M_C = 12,0 $g.mol^{-1}$; Masse volumique du fer γ : $\rho_{Fe\gamma}$ = 7625 $kg.m^{-3}$; Rayon atomique du fer γ : Rγ = 129 pm.

Exercice n°4:

A la température ambiante, le nickel a une structure cubique de paramètre de maille a=352,4pm. Le motif est formé d'un atome de nickel.

1. Quel est l'unité formulaire dans cette structure ?
2. Déterminer la multiplicité (m) de la maille élémentaire ? En déduire le mode de réseau (nom et symbole).
3. Représenter une vue en perspective de la maille élémentaire et son contenu, préciser la coordinence d'un atome et déterminer en le justifiant le nombre de groupements formulaires (Z) par maille.
4. Déterminer le rayon atomique R_{Ni} du nickel.
5. Calculer la compacité de cette structure.
6. On envisage la formation d'un alliage de nickel avec du titane. Le rayon atomique du titane est R_{Ti}=144,8pm.

6.a Déterminer le rayon r_T des sites tétraédriques du nickel.

6.b. Déterminer le rayon r_O des sites octaédriques du nickel.

6.c. En déduire la nature de cet alliage d'insertion ou de substitution.

7. On considère un alliage cubique de nickel et d'aluminium de paramètre a'=359 pm. La maille contient un atome d'aluminium aux sommets et un atome de nickel au centre de chaque face.

7.a. Dessiner une vue en perspective de la maille de cet alliage et son contenu.

7.b. Déterminer la formule de l'alliage Ni_xAl_y en calculant x et y.

7.c. Calculer la masse volumique de cet alliage.

Données : Masse volumique du nickel ρ= 8,902 $g.cm^{-3}$; Nombre d'Avogadro : N_A = 6,022 10^{23} mol^{-1}; M_{Ni}=58,7 $g.Mol^{-1}$; M_{Al}=27 $g.Mol^{-1}$

IPEIN
المعهد التحضيري للدراسات الهندسية بنابل
Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Nabeul

A.U. 2020/2021

Série n° 1(corrigé) :
Chimie Inorganique

Chap. 1 (Introduction et notions de base de la cristallographie)
+ Chap.2 (Cristaux métalliques)

SM, ST & SP

Questions de cours

1.

Cristaux	Unité structurale	Nature des forces de cohésion du cristal	Quelques propriétés physico-chimiques	Exemples
Métalliques	Atomes	Electrostatiques (coulombiennes) entre le gaz d'électrons (formé par les électrons libres) et les cations métalliques fixes	Malléabilité; ductilité, point de fusion assez variable, bon conducteurs électriques et thermiques	Alcalins, alcalino-terreux; métaux de transitions
Ioniques	Cations et anions	Electrostatiques; non localisées	Fragilité; point de fusion élevé; isolants modérés	Halogénures d'alcalins (NaCl, CsCl…)
Moléculaires	Molécules	Principalement covalentes à l'intérieur de la molécule; **Van der Waals** et/ou **hydrogène** entre les molécules	Point de fusion faible; isolants; solubilité dans de nombreux solvants	Glace (H_2O); carboglace(CO_2); naphtalène($C_{10}H_8$); aspirine ($C_9H_8O_4$); les gaz rares; les dihalogènes
Covalents	Atomes	Principalement covalentes (liaisons de forte énergies)	Dureté; point de fusion très élevé; isolants (diamant); semi-conducteurs (Si, Ge); conducteurs unidirectionnels (graphite)	Diamant; graphite; Si; Ge; Sn

2. Motif : Le motif est la plus petite entité discernable (qui peut être discerné, perçu, senti), dans un cristal, qui se répète périodiquement par translation dans les trois directions de l'espace. La position du motif dans le réseau périodique est appelée nœud du réseau.

Le motif peut être un atome, un ensemble d'atomes de même nature ou de nature différente, une ou plusieurs molécules ou un groupement électriquement neutre d'ions.

Maille élémentaire : La maille bâtie sur les trois vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ du réseau cristallin s'appelle maille élémentaire.

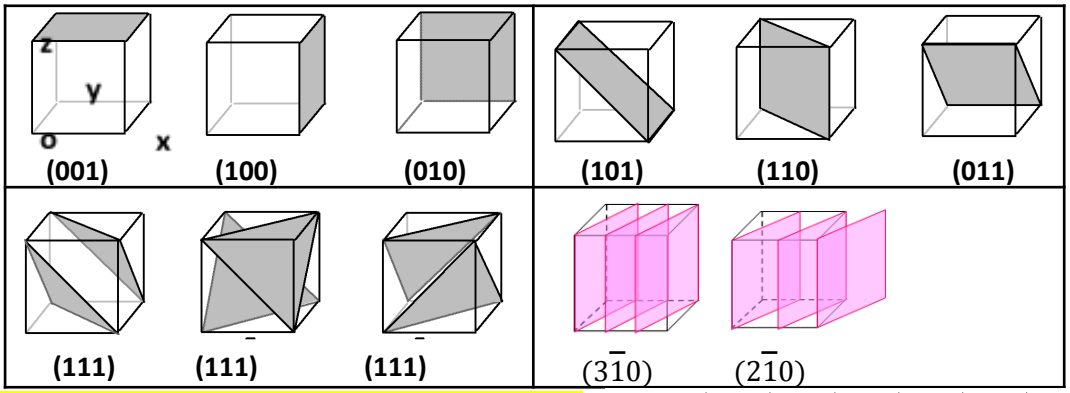
Multiplicité (m) d'une maille : La multiplicité (m) d'une maille correspond au nombre de nœuds (ou de motifs) du réseau appartenant en propre à la maille.

Groupement formulaire : Le groupement (ou l'unité) formulaire est la plus petite entité caractéristique de la nature chimique du cristal. Ce groupement peut être un atome, une molécule, un ensemble d'ions mono ou polyatomiques

Coordinence : La coordinence (ou nombre de coordination / ou indice de coordination) d'un atome (ou d'un ion) est le nombre d'atomes (ou ions de signes opposés) voisins les plus proches dans les trois directions de l'espace. Elle varie de 2 à 12.

Famille de plans réticulaires : Les nœuds du réseau peuvent être regroupés en plans parallèles et équidistants : on obtient ainsi une famille de plans réticulaires.

3.



Exercice n°1:

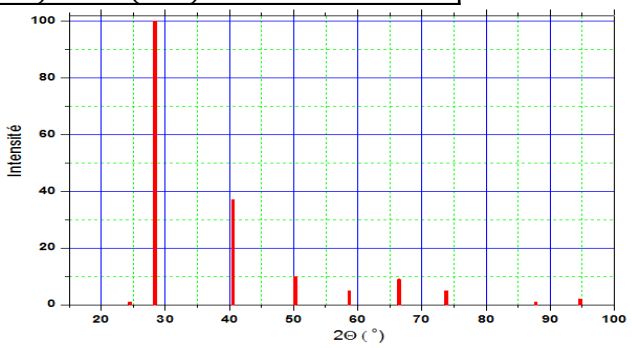
1. Voir figure
2. **Relation de Bragg : 2 d_{hkl} sinθ = n λ**

θ : Angle de Bragg (angle de diffraction) (°)

λ : Longueur d'onde de la radiation X utilisée (Å)

d_{hkl}: distance réticulaire (Å)

n: ordre de diffraction (entier généralement pris égal à 1)



3.

Numéro de la raie	2θ(°)	I(%)	d(Å)	$\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	2 x $\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	3x $\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^2$	(hkl)	a(Å)
1	24,502	1	3,63	1,00	2,00	3,00	(111)	6,29
2	28,368	100	3,14	1,34	2,68	4,02	(200)	6,29
3	40,541	37	2,22	2,67	5,34	8,01	(220)	6,28
4	50,211	10	1,81	4,02	8,04	12,06	(222)	6,28
5	58,691	5	1,57	5,34	10,68	16,02	(400)	6,28
6	66,440	9	1,41	6,63	13,26	19,89	(420)	6,28
7	73,801	5	1,28	8,04	16,08	24,12	(422)	6,27
8	87,765	1	1,11	10,69	21,38	32,07	(440)	6,28
9	94,654	2	1,05	11,95	23,90	35,85	(442)	6,29

Réseau F

4. Voir tableau ci-dessus
5. a=6,29 Å
6. Sylvite

Exercise n°2:

1.a. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$

1.b. Mg occupe la 3e ligne (car n_{max}=3) et la 2e colonne (car la configuration de la couche de valence est ns^2) du tableau périodique

1.c. Famille des alcalino-terreux.

1.d. Famille des cristaux métalliques.

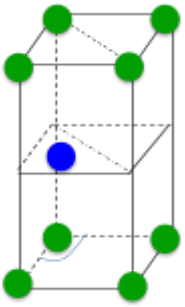
1.e. Malléable, ductile, conducteur électrique et thermique,…

2.a. Mode de réseau : Primitif / Symbole : P

2.b. Multiplicité de la maille élémentaire : m = 1

3. a = b = 2 R_{Mg} et $c = \sqrt{\frac{8}{3}}$ AN : a = b = 3,2 Å et c ≈ 5,22 Å

4. Voir figure



5. Nombre de groupements formulaire par maille élémentaire : Z=2

6. $\rho_{cal} = \frac{Z\,M(Mg)}{N_A V_{maille}}$ or $V_{maille} = (\vec{a}\,\vec{b}).\vec{c} = a\,a\,sin120\,a\sqrt{\frac{8}{3}} = \sqrt{2}\,a^3$ donc $\rho_{cal} = \frac{Z\,M(Mg)}{N_A\sqrt{2}\,a^3}$

AN : $\rho_{cal}\ 1,742\ g\ cm^{-3}$; $\rho_{cal} = \rho_{exp}$ ⇒la valeur mesurée s'accorde avec les paramètres de maille calculés.

7. $C = \frac{Z\frac{4}{3}\pi R_{Mg}^3}{V_{maille}} = \frac{Z\frac{4}{3}\pi R_{Mg}^3}{\sqrt{2}\,a^3} = \frac{4Z\pi R_{Mg}^3}{3\sqrt{2}\,a^3}$ or a= $2R_{Mg}$ AN : $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}\ 0,74$

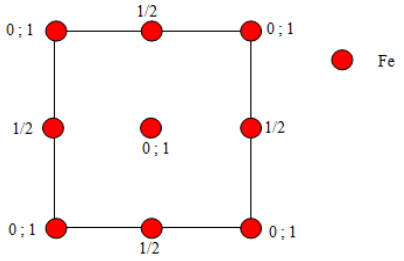
Exercice n°3:

Le fer γ

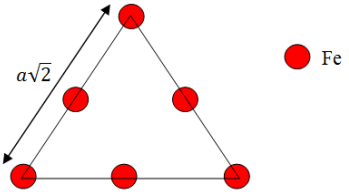
1. Réseau de Bravais du fer γ : cfc

2. Translations permises : 0,0,0 ; ½,½,0 ; ½,0,½ et 0,½,½ ou $m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ (m,n,p)∈ Z^3; $\frac{\vec{a}}{2} + \frac{\vec{b}}{2}$; $\frac{\vec{a}}{2} + \frac{\vec{c}}{2}$ et $\frac{\vec{b}}{2} + \frac{\vec{c}}{2}$

3.



4.



5. 1ère méthode:

$4R_\gamma = a_\gamma\sqrt{2} \Rightarrow a_\gamma = 2\sqrt{2}R_\gamma$ AN : $a_\gamma \approx 3,65Å$ $\rho_\gamma = \frac{Z\,M(Fe)}{N_A V_{maille}} = \frac{Z\,M(Fe)}{N_A a_\gamma^3} \Rightarrow a_\gamma = \sqrt[3]{\frac{Z\,M(Fe)}{\rho_\gamma N_A}}$ AN : $a_\gamma \approx 3,65Å$

2e méthode :

6. $2\,d_{hkl}\sin\theta = n\,\lambda$ Or $d_{hkl} = \frac{a_\gamma}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ donc $2\frac{a_\gamma}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}sin\theta = n$ d'où $h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{2\,a_\gamma\,sin\theta}{n}\right)^2$ AN : $h^2 + k^2 + l^2$ 3 ⇒ (hkl) = (111) ou $(\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1})$ ou $(\bar{1}\,11)$ ou $(1\bar{1}1)$ ou $(11\bar{1})$ ou $(1\,\bar{1}\,\bar{1})$ ou $(\bar{1}\,1\,\bar{1})$ ou $(\bar{1}\,\bar{1}\,1)$

L'austénite

7. Cordonnées réduites des sites octaédriques dans la maille élémentaire de fer γ :
(1/2, 1/2, 1/2) ; (1/2, 0, 0) ; (0, 1/2 ,0) et (0, 0, 1/2).
Nombre des sites octaédriques dans la maille élémentaire de fer γ : 04

8. R_O : rayon d'un site octaédrique dans la structure du fer γ :

$2R_\gamma + 2R_O = a$ **et** $4R_\gamma = a_\gamma\sqrt{2} \Rightarrow a_\gamma = 2\sqrt{2}R_\gamma$

$2R_\gamma + 2R_O = 2\sqrt{2}R_\gamma \Rightarrow R_O = (\sqrt{2} - 1)R_\gamma$ AN : $R_O \approx 53,43$ pm

$R_c > R_O$ ⇒ Un atome de carbone ne peut pas se loger dans un site octaédrique sans expansion de la maille.

9. $a' = 2R_\gamma + 2R_C$ AN : a'= 412 pm

10. n_C : nombre d'atomes de carbone en moyenne par maille ; n_{Fe} : nombre d'atomes de fer par maille

$w_C = \frac{m_C}{m_C+m_{Fe}} = \frac{n_C\times M(C)}{n_C\times M(C)+n_{Fe}\times M(Fe)} \Rightarrow w_C(n_C \times M(C) + n_{Fe} \times M(Fe)) = n_C \times M(C)$

$\Rightarrow n_C = \frac{w_C\times n_{Fe}\times M(Fe)}{M(C)(1-w_C)}$ AN : $n_C \approx 0,25$

Il y a donc en moyenne un 1/4 d'atome de carbone par maille. La majorité des sites octaédriques est inoccupée.

11. ρ_a : masse volumique de l'acier $\rho_a = \frac{n_C\times M(C)+n_{Fe}\times M(Fe)}{N_A a'^3}$ AN : $\rho_a \approx 5373$ k g m^{-3}

L'acier est bien moins dense que le fer : la dilatation de la maille l'emporte sur l'ajout d'atomes de carbone

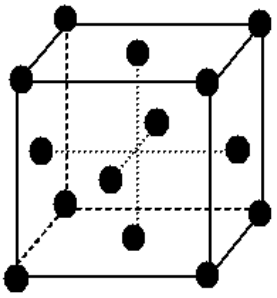
Exercice n°4:

1. Un atome de nickel

2.$\rho = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = \frac{m\times m_{d'un\ motif}}{V_{maille}} = \frac{m\times\left(\frac{M_{motif}}{N_A}\right)}{V_{maille}} = \frac{m\times M_{motif}}{N_A\times V_{maille}}$;

m : le nombre de motif par maille $m = \frac{\rho\times N_A\times V_{maille}}{M_{motif}} = \frac{\rho\times N_A\times a^3}{M_{motif}}$

AN : m=4 ⇒ Réseau toutes les faces centrées - F



3. Vue en perspective de la maille élémentaire du nickel et son contenu :

Coordinence de Ni : 12 ; Z=4

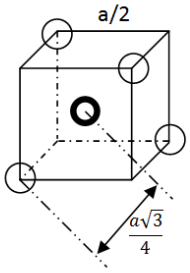
4. $4\,R_{Ni} = a\sqrt{2} \Rightarrow R_{Ni} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$ AN : R_{Ni} = 1,246 Å

5. $C = \frac{Z \times \frac{4}{3}\pi R^3}{V_{maille}}$ avec Z = 4 et $V_{maille} = a^3$

Or dans une structure cfc, les atomes se touchent selon les diagonales des faces donc $4R = a\sqrt{2}$

d'où $a = 2\sqrt{2}\,R$ $V_{maille} = 16\sqrt{2}\,R^3$; $C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{16\sqrt{2}\,R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$

6.a. <u>Rayon d'un site tétraédrique :</u>

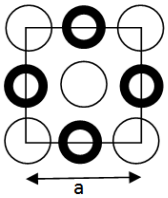




$R_{Ni} + R_T = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ or $4R_{Ni} = a\sqrt{2} \Rightarrow a = \frac{4R_{Ni}}{\sqrt{2}}$

d'où $R_{Ni} + R_T = \sqrt{\frac{3}{2}}\,R_{Ni} \Rightarrow R_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) R_{Ni}$ AN: R_T = 0,28 Å

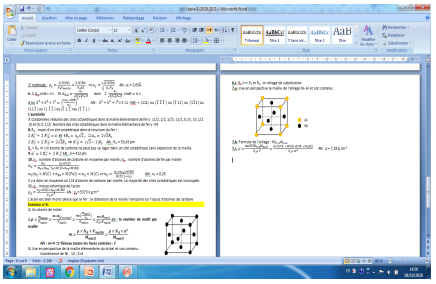
6.b. <u>Rayon d'un site octaédrique</u> :





$2R_{Ni} + 2R_O = a$ or $4R_{Ni} = a\sqrt{2} \Rightarrow a = \frac{4R_{Ni}}{\sqrt{2}}$

d'où $2R_{Ni} + 2R_O = \frac{4R_{Ni}}{\sqrt{2}} \Rightarrow R_O = (\sqrt{2}\text{-}1)R_{Ni}$ AN: R_O = 0,52 Å



6.c. $R_{TI} >>> R_T$ et $R_O \Rightarrow$ alliage de substitution.

7.a. Vue en perspective la maille de l'alliage Ni-Al et son contenu :

7.b. Formule de l'alliage : $Ni_{0,75}Al_{0,25}$

7.c. $\rho = \frac{mM(Ni_{0,75}Al_{0,25})}{N_A V} = \frac{4 \times (0,75\ M(Ni) + 0,25\ M(Al))}{N_A a'^3}$ AN : ρ = 7,29 g.cm^{-3}