

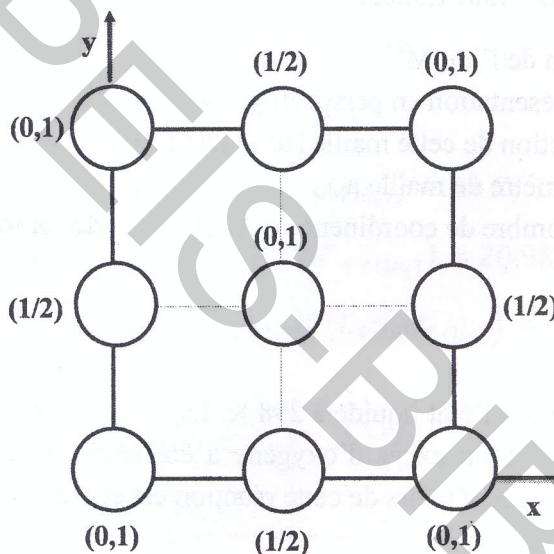
**EXERCICE N° 1 :**

**N.B :** Les parties I, II et III sont indépendantes.

**I.**

Soit un métal (A) qui cristallise avec une symétrie cubique.

La projection de la maille élémentaire sur le plan (xoy) est donnée à la figure suivante :



1. Dessiner la maille élémentaire en perspective : placer les atomes dans leurs positions respectives.
2. Quel est le mode du réseau de Bravais correspondant.
3. Représenter sur la même figure l'axe d'empilement. Donner ces coordonnées  $[u \ v \ w]$
4. Sachant que le paramètre de la maille élémentaire est  $a = 4,09 \text{ \AA}$ . Calculer le rayon atomique  $R_A$  et la masse volumique  $\rho_A$  de ce métal (A).
5. Indiquer par un schéma clair la position des sites tétraédriques. Préciser leurs nombres par maille et donner leurs coordonnées.
6. Déterminer également le rayon maximal de site tétraédrique  $r_T$  des atomes pouvant se loger dans ce site, sans déformation de la maille.

**Données :**

$$M_{(A)} = 107,9 \text{ g.mol}^{-1} ; N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

## II.

A température ordinaire, un métal (B) cristallise dans le système hexagonal.

1. Représenter la perspective de la maille élémentaire, dessiner les plans réticulaires (002) et (110) et donner les indices de la rangée cristalline correspondante à l'intersection de ces deux plans.
2. Etablir la relation reliant les paramètres de la maille élémentaire.
3. Calculer le rapport  $c/a$  du (B). Conclure.
4. Calculer la compacité de maille.

**Données :**

$M_{(B)} = 47,9 \text{ g/mol}$ ;  $R_B = 1,448 \text{ \AA}$ ;  $a = 2,95 \text{ \AA}$  et  $c = 4,686 \text{ \AA}$

## III.

Soit un cristal  $MO_{(sd)}$  où la liaison M-O est ionique pure, a une longueur  $d_{M-O} = 2,036 \text{ \AA}$ . Si le rayon de l'ion  $O^{2-}$  vaut  $1,320 \text{ \AA}$ .

1. Calculer le rayon de l'ion  $M^{2+}$
2. Donner une représentation en perspective de cette maille
3. Donner la projection de cette maille sur le plan (xoy)
4. Calculer le paramètre de maille  $a_{MO}$
5. Déterminer le nombre de coordination des cations et des anions.

## EXERCICE N°2

L'acroléine  $C_3H_4O$  est à l'état liquide à 298 K. La combustion de  $4 \cdot 10^{-3}$  moles de ce composé à 298 K en présence d'un excès d'oxygène a été réalisée dans un calorimètre à volume constant. La chaleur dégagée lors de cette réaction est égale à  $6,52 \text{ KJ}$ .

1. Ecrire la réaction de combustion de l'acroléine à 298 K.
2. Sachant que cette combustion est totale :
  - a) déterminer le nombre de mole d'oxygène consommé lors de cette réaction.
  - b) calculer la quantité de chaleur molaire à volume constant de la combustion de l'acroléine liquide à 298 K.
  - c) déduire l'enthalpie de combustion à pression constante.
  - d) calculer l'enthalpie standard de formation de l'acroléine liquide à 298 K.
3. On appelle « **réaction d'atomisation** » d'un composé chimique, c'est la réaction au cours de laquelle une molécule gazeuse de ce composé est entièrement décomposée en ses atomes à l'état gazeux.
  - a) Ecrire la réaction d'atomisation d'une mole d'acroléine à l'état gazeux.

- b) Exprimer l'enthalpie standard de cette réaction ( $\Delta_{atom}H^\circ$ ) en fonction des différentes énergies de liaison impliquées dans la molécule  $C_3H_4O$  à l'état gazeux, puis calculer sa valeur.
- c) Calculer l'enthalpie standard de combustion  $\Delta_{Com}H_{298K}^\circ$  de l'acroléine gazeux à 298 K; on représentera clairement le cycle envisagé.
- d) En précisant loi utilisée, déduire l'enthalpie standard de combustion  $\Delta_{Com}H_{380K}^\circ$  de l'acroléine gazeuse à 380 K.

4. L'acroléine peut être produite par la déshydratation du glycérol comme illustré dans la réaction suivante :



- a) Ecrire la réaction de combustion du glycérol à l'état liquide.
- b) Déterminer l'enthalpie standard de déshydratation  $\Delta_{deshy}H_{298K}^\circ$  du glycérol.

**Données 298 K:**

- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- L'enthalpie de vaporisation de l'eau :  $\Delta_{vap}H^\circ(H_2O_{(liq)}) = 44 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- L'enthalpie de vaporisation de l'eau :  $\Delta_{vap}H^\circ(C_3H_4O_{(liq)}) = 20,9 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- L'enthalpie de combustion de glycérol :  $\Delta_{comb}H^\circ(C_3H_8O_{3(l)}) = -1654,3 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

|                                             | $H_2O(liq)$ | $O_2(g)$ | $CO_2(g)$ | $H_2O(g)$ | $C_3H_4O(g)$ |
|---------------------------------------------|-------------|----------|-----------|-----------|--------------|
| $\Delta_f H^\circ (KJ \cdot mol^{-1})$      | -286        | -        | -393,5    | -         | -            |
| $C_p^\circ (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ | 75,2        | 29,3     | 37,4      | 33,24     | 71           |

**N.B :** On suppose que les capacités calorifiques molaires standard sont constantes et indépendantes de la température

| Liaisons                        | C-H | C-C | C=C | C=O |
|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| $E_L^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$ | 416 | 340 | 620 | 720 |

- Formule chimique développée de l'acroléine.

