

DEVOIR DE CÔNTROLE DE CHIMIE MINÉRALE

2ème SEMESTRE

EXERCICE 1 :

Soit A un solide cristallin dont les paramètres de la maille sont :

$$a = 3,98 \text{ \AA}, b = 3,98 \text{ \AA} \text{ et } c = 6,50 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ.$$

1) Déterminer :

- le système cristallin de A en justifiant votre réponse.
- le volume de la maille.
- le nombre d'atomes par maille dans cette structure.
- la compacité de cette structure. Commenter le résultat.

2) Représenter :

- en perspective la maille du cristal A.
- les deux rangées R_1 et R_2 de directions respectives $[1\bar{1}1]$ et $[110]$.

EXERCICE 2 :

A) Le nickel cristallise dans une structure cubique de paramètre $a = 3,52 \text{ \AA}$. Son volume molaire vaut $V_{mol} = 6,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

1) a) Calculer la masse volumique (en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) du nickel dans cette structure.

b) Dédurre le mode du réseau cristallin.

2) Calculer le rayon métallique du nickel.

B) Le nickel est utilisé dans la fabrication des accumulateurs ainsi que des pièces de monnaie. Il est également employé dans l'élaboration de nombreux alliages. Le nickel se cristallise dans une structure cubique à faces centrés. On envisage ici la formation d'un alliage entre le nickel et le fer. Le rayon métallique de fer est $R_{Fe} = 1,26 \text{ \AA}$.

1) Représenter la maille du nickel.

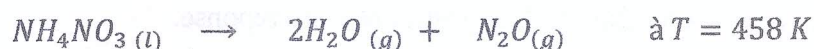
2) Représenter un plan de famille (130) dans cette maille. Peut-on observer ce plan par diffraction des rayons-X, justifier.

- 3) Déterminer les positions des sites tétraédriques et octaédriques de cette maille.
- 4) Représenter la projection du contenu de la maille du nickel ainsi que les sites tétraédriques et octaédriques sur le plan (110).
- 5) Calculer le rayon de chacun de deux sites tétraédriques R_T et octaédriques R_O .
- 6) Identifier la position la plus adoptée de l'atome de fer dans la maille du nickel. Déduire la nature de l'alliage formé.

EXERCICE 3 :

Partie A

Le protoxyde d'azote $N_2O_{(g)}$ est préparé par décomposition du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 à l'état liquide à une température 458 K, selon la réaction bilan suivante :



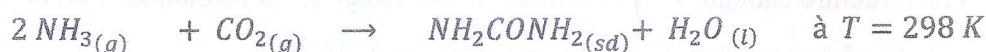
- 1) a) Donner la définition de l'enthalpie standard formation d'un composé.
b) Calculer l'enthalpie standard formation $\Delta_f H^\circ$ de NH_4NO_3 à l'état liquide à 458 K.
- 2) a) Calculer l'enthalpie standard de la réaction bilan $\Delta_r H^\circ$ à 458 K. Commenter le résultat.
b) Déduire la quantité de chaleur de cette réaction à volume constant à 458 K.
- 3) Calculer l'entropie standard de la réaction bilan $\Delta_r S^\circ$ à 458 K. Justifier son signe.
- 4) Calculer l'enthalpie libre de la réaction bilan $\Delta_r G^\circ$ à 458 K. Cette réaction est-elle thermodynamique favorisée ? Justifier votre réponse.

Partie B

L'urée solide ($NH_2CONH_{2(sd)}$) est un composé organique important, utilisé notamment comme engrais et dans diverses applications industrielles.

La combustion complète d'une mole $NH_2CONH_{2(sd)}$ à 298 K et sous une pression 1 atm, libère 633,1 kJ.

- 1) Ecrire la réaction de combustion de l'urée à 298 K. Déduire l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ de ce composé.
- 2) La réaction de synthèse de l'urée est donnée par :



Sachant que l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K est de $-142,73 \text{ kJ.mol}^{-1}$, déterminer l'entropie molaire standard S_{298}° de l'urée solide.

- 3) Ecrire la réaction de dissociation de l'urée à l'état gaz.

- 4) Calculer, à l'aide d'un cycle thermodynamique, l'énergie de liaison C=O dans l'urée sachant que sa structure est la suivante :



Les données :

Constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Masse molaire atomique de Nickel : $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Données thermodynamique à 298 K

Composés chimiques	$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$S_{298}^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	$C_p^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{sd})$	-365,6	151,1	139,3
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{l})$	x	x	214
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,1	69,91	74,2
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,9	188,724	38,2
$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	82,05	219,9	77,615
$\text{NH}_3(\text{g})$	-48,0	192,5	x
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,1	213,7	-

	H-H	N-H	C-N	O-O
$E_{\text{liaison}}^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	436	390	293	142

- Enthalpie standard de sublimation de carbone : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{C}_{\text{gr}}) = 716 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de sublimation de l'urée : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_{\text{sd}} = 110 \text{ kJ.mol}^{-1}$

	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{sd})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Enthalpie standard de fusion : $\Delta_{\text{fus}} H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	5,86	x
Température de fusion : $T_{\text{fus}} (\text{K})$	443	x
Enthalpie standard de vaporisation : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	x	40,8
Température de vaporisation : $T_{\text{vap}} (\text{K})$	x	373