



IPEIS
Section : BG1
Date : 24/02/2022
Durée : 1h30min



DEVOIR DE CONTROLE CHIMIE GENERALE

2^{ème} SEMESTRE

- Il sera tenu compte de la clarté et du soin apportés à la rédaction de la copie.

Exercice N°1 : (les deux parties I et II sont indépendantes)

NB : Dans cet exercice, les ions Cl^- et NH_4^+ seront assimilés à des sphères indéformables.

Le composé ionique NH_4Cl peut cristalliser sous deux formes allotropiques α et β , selon la température.

I/ Au-dessous de $184^\circ C$, le chlorure d'ammonium solide $\alpha-NH_4Cl$, ou forme basse température, cristallise avec une structure de symétrie cubique dans laquelle les coordinences des ions Cl^- et NH_4^+ sont respectivement 8 et 8.

I.1. Préciser et décrire le type structural auquel appartient le $\alpha-NH_4Cl$ solide.

I.2. Représenter en perspective la maille élémentaire de cette structure.

I.3. Projeter la maille élémentaire de $\alpha-NH_4Cl$ dans le plan d'une face. On précisera la cote de chaque ion suivant l'axe perpendiculaire du plan de projection.

I.4. Quel est le nombre de motif NH_4Cl par maille. Justifiez votre réponse.

I.5. Sachant que le paramètre de la maille cubique est $a_\alpha = 3,87 \text{ \AA}$, calculez, en $g \cdot cm^{-3}$, la masse volumique ρ_α .

I.6. Etablissez la relation entre le paramètre de maille a_α et les rayons des ions chlorure Cl^- (R_{Cl^-}) et ammonium NH_4^+ ($R_{NH_4^+}$). En déduire la valeur du ($R_{NH_4^+}$).

I.7. Calculez la compacité C_α de $\alpha-NH_4Cl$.

II/ Au-dessus de $184^\circ C$, il existe une autre forme de chlorure d'ammonium solide, $\beta-NH_4Cl$, dite forme haute température. Ce nouveau type structural peut-être décrit comme un arrangement cubique à faces centrées d'ions Cl^- dans lequel tous les sites octaédriques sont occupés par les ions NH_4^+ .

II.1. Représenter en perspective la maille élémentaire de cette structure $\beta-NH_4Cl$.

II.2. Précisez le type structural de $\beta-NH_4Cl$.

II.3. Quel est le nombre de motif NH_4Cl par maille. Justifiez votre réponse.

II.4. Quelles sont les valeurs des coordinences des ions Cl^- et NH_4^+ dans cette structure.

II.5. Etablissez la relation entre le paramètre de maille a_β et les rayons des ions chlorure Cl^- (R_{Cl^-}) et ammonium ($R_{\text{NH}_4^+}$).

II.6. Si on suppose que les rayons ioniques ne varient pas par rapport à ceux de la forme α - NH_4Cl précédente, calculez la valeur a_β du paramètre de maille de β - NH_4Cl .

II.8. Calculez la compacité C_β de β - NH_4Cl .

On donne :

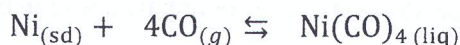
- Rayon de l'ion chlorure Cl^- : $R_{\text{Cl}^-} = 1,87 \text{ \AA}$.

- Masse molaire de NH_4Cl en g.mol^{-1} : $M = 53,49$.

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

Exercice N°2 :

Du nickel de très haute pureté peut être obtenu par l'intermédiaire du complexe de nickel carbonyle (tétracarbonyle nickel) $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Ce complexe se forme à température modérée et pression ordinaire par simple passage de monoxyde de carbone gazeux sur des pastilles de nickel selon la réaction d'équation suivante :



1.a. Calculer, à $T = 298 \text{ K}$, l'enthalpie standard de cette réaction $\Delta_r H_{298\text{K}}^0$ puis commenter son signe.

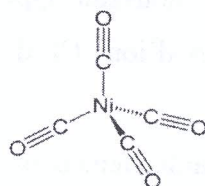
1.b. Déduire l'énergie interne standard de cette réaction $\Delta_r U_{298\text{K}}^0$.

2. Sachant que la température de vaporisation du nickel carbonyle liquide ($\text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{liq})}$) est égale à 316 K , donner l'expression de l'enthalpie standard de cette réaction à $T = 400\text{K}$ ($\Delta_r H_{400\text{K}}^0$) en indiquant la loi utilisée

3.a. Définir l'énergie d'une liaison covalente.

3.b. Ecrire la réaction chimique de l'énergie de liaison de $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

3.c. Calculer l'énergie de liaison Ni-C dans le $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sachant que la structure de Lewis de cette molécule est la suivante :



Structure de Lewis de $\text{Ni}(\text{CO})_4$

On donne :

- Les enthalpies de formation à l'état standard à 298°K :

Composé	$Ni_{(sd)}$	$CO_{(g)}$	$Ni(CO)_4(l)$
$\Delta_f H_{298}^0 (kJ.mol^{-1})$	0	-111	-632

- La constante des gaz parfaits $R = 8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}$.
- Enthalpie de vaporisation standard de $Ni(CO)_4(l)$: $\Delta_{vap} H^0 (Ni(CO)_4(l)) = 30 kJ.mol^{-1}$
- Enthalpie de sublimation standard du nickel solide : $\Delta_{sub} H^0 (Ni_{(sd)}) = 428 kJ.mol^{-1}$
- Enthalpie de sublimation standard du carbone graphite solide : $\Delta_{sub} H^0 (C_{(s)}) = 818 kJ.mol^{-1}$
- Energie de liaison de O_2 : $E_L(O=O) = 498 kJ.mol^{-1}$
- Energie de liaison $C\equiv O$: $E_L(C\equiv O) = 1077 kJ.mol^{-1}$

Exercice N°3 :

- Définir l'énergie réticulaire d'un cristal donné.
- Calculer l'énergie réticulaire d'oxyde Baryum ($BaO_{(sd)}$) en utilisant cycle de Born-Haber.

On donne :

- Enthalpie de formation standard de BaO_{sd} : $\Delta_f H_{298}^0 (BaO_{(sd)}) = -553,5 kJ.mol^{-1}$
- Energie de la première ionisation de Ba gazeux : $El_1 = 502,9 kJ.mol^{-1}$
- Energie de la deuxième ionisation de Ba gazeux : $El_2 = 965,2 kJ.mol^{-1}$
- Enthalpie de sublimation standard de Ba solide : $\Delta_{sub} H^0 (Ba_{(sd)}) = 176 kJ.mol^{-1}$
- Energie de liaison de O_2 : $E_L(O=O) = 498 kJ.mol^{-1}$
- Energie de la réaction : $O_{(g)} + 2e^- \rightleftharpoons O_{(g)}^{2-}$: $\Delta_r H^0 = -771 kJ.mol^{-1}$

Bonne chance