

Corrigé de l'examen de Chimie inorganique

Questions de cours :

R1: Les systèmes : cubique ($a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), quadratique ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) et hexagonal ($a=b \neq c$, $\beta=\gamma=90^\circ$, $\alpha=120^\circ$)

Les systèmes cristallins sont sept, et à part ces trois il existe les systèmes : rhomboédrique, orthorhombique, monoclinique et triclinique.

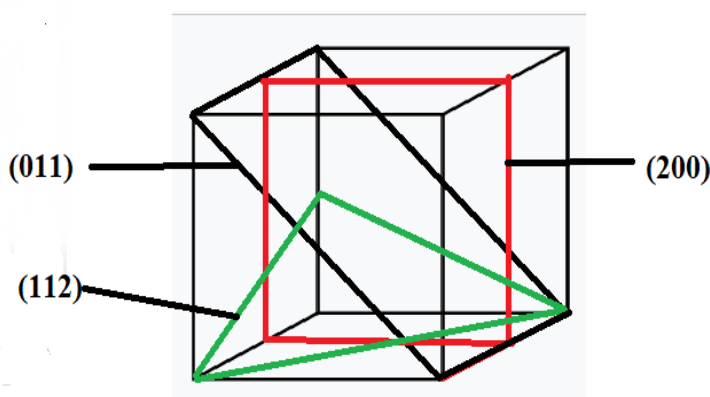
R2 : Les réseaux : cubique centré (C.C), cubique à faces centrées (C.F.C), et hexagonal compacte (H.C).

Il y a 14 réseaux cristallins appelés aussi réseaux de BRAVAIS.

R3 : La compacité est par définition : $C = \frac{\text{Volumés des atomes}}{\text{Volumé de la maille}}$, La compacité nous renseigne sur le pourcentage du volume occupé par la matière (les atomes).

R4 : Les deux types de sites interstitiels sont : Octaédriques et tétraédrique.

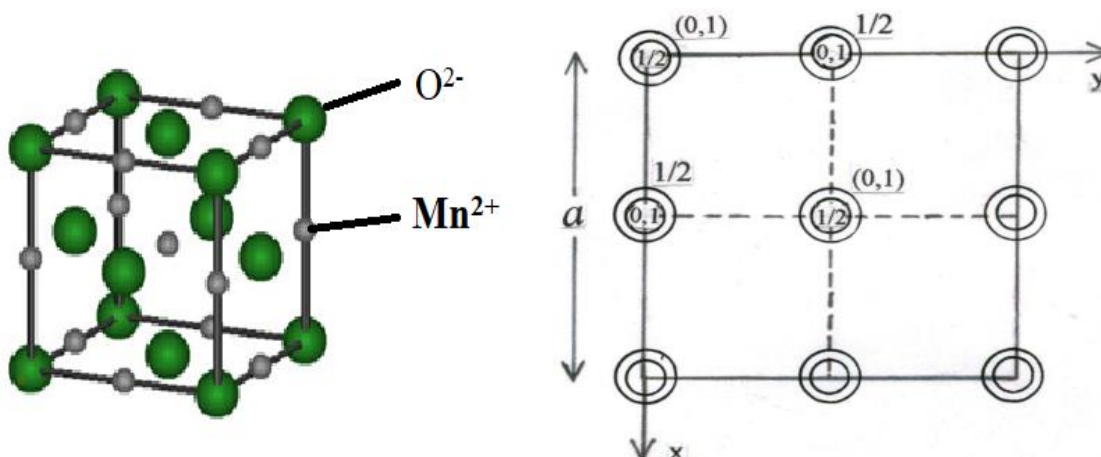
R5 : Représentation des plans



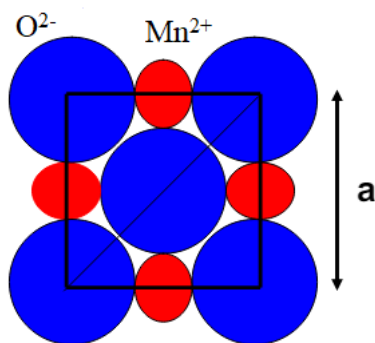
Exercice 1 :

- 1) La forte différence d'électronégativité entre le manganèse et l'oxygène entraîne un transfert d'électrons du manganèse vers l'oxygène donc la liaison est ionique
- 2) MnO est un oxyde ionique de type MX, il pourrait cristalliser dans une structure de type : CsCl, NaCl ou ZnS blende.
- 3) $\frac{R(\text{Mn}^{2+})}{R(\text{O}^{2-})} = \frac{0,8}{1,42} = 0,563$ $0,414 < 0,563 < 0,732$ donc MnO cristallise dans une structure de type NaCl
- 4) - Les anions O^{2-} occupent les sommets et les centres des faces, $(0\ 0\ 0)$; $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$; $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$; $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$
 - Les cations Mn^{2+} occupent le centre du cube et les milieux des arêtes : $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(0\ 0\ \frac{1}{2})$
 4 O^{2-} /maille et 4 Mn^{2+} /maille donc la multiplicité $Z= 4$ MnO/maille

5-Projection de la maille projection dans le plan (xoy)



6-le paramètre de la maille : la tangence anion-cation est selon l'arête **a** :



$$a = 2R^{+} + 2R^{-} = 2(R^{+} + R^{-})$$

$$\text{AN: } a = 2(0,8 + 1,42) = 4,44 \text{ \AA}$$

$$a = 4,44 \text{ \AA}$$

7- La masse volumique : $\rho = \frac{Z M_{\text{MnO}}}{N_A a^3}$

$$\rho = \frac{4(54,9 + 16)}{6,02 \cdot 10^{23} (4,44 \cdot 10^{-8})^3} = 5,38 \text{ g/cm}^3 \quad \rho = 5,38 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{La compacité : } C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \frac{4\pi}{3} ((R^{+})^3 + (R^{-})^3)}{a^3} = 0,64 = 64\%$$

Exercice 2 :

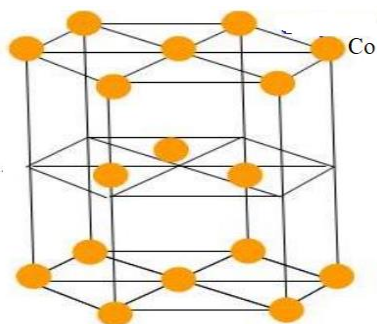
Cobalt variété $\alpha \rightarrow$ structure hexagonale compacte

1- Le cobalt possède une faible électronégativité, il s'agit donc d'une liaison métallique. Une liaison métallique est forte et non directionnelle.

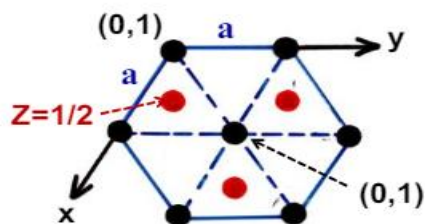
2-

$$\begin{cases} a = b \neq c \\ \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ \end{cases}$$

3- La maille en perspective



Projection dans le plan (xoy)



4- La multiplicité : $Z = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$ Co/maille

5- Calcul des paramètres a et c : le contact entre les atomes est selon l'arête a,

$$a = 2R \rightarrow a = 2 \times 1,25 = 2,5 \text{ \AA} \quad a = 2,5 \text{ \AA}$$

$$\text{La relation entre a et c : } c = \sqrt{\frac{8}{3}} a$$

$$\text{AN : } c = 2,5 \sqrt{\frac{8}{3}} = 4,08 \text{ \AA} \quad c = 4,08 \text{ \AA}$$

6- La masse volumique : $\rho = \frac{z M_{Co}}{N_A V_{maille}}$

$$V_{hc} = c \times S_{\text{hexagone}} = c \times 6 \times S_{\text{triangle équilatéral}}$$

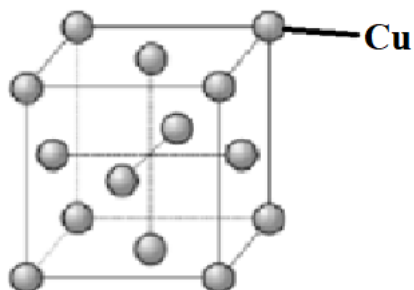
$$V = 3 \sqrt{2} a^3$$

$$\rho = \frac{6 \times 58,93}{6,02 \times 10^{23} \times 3 \times (2,5 \times 10^{-8})^3 \sqrt{2}} = 8,86 \text{ g/cm}^3 \quad \rho = 8,86 \text{ g/cm}^3$$

Comparaison : $\rho(\alpha) = \rho(\beta)$

Exercice 3 : Le cuivre cristallise dans un réseau CFC, $a = 361 \text{ pm}$

a- La maille du cuivre : les atomes du cuivre sont aux sommets du cube et aux centres des faces



$$\text{La multiplicité : } Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

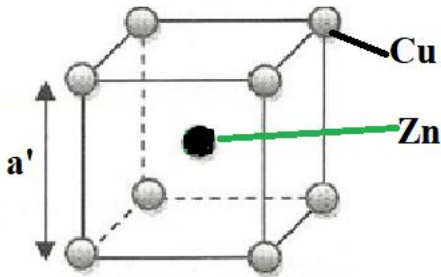
$$Z = 4 \text{ Co/ maille}$$

b- Les sites octaédriques dans un cfc occupent le centre de la maille et les milieux des arêtes. Sur le schéma de la maille sont représentés par des croix

$$\text{c- la masse volumique : } \rho = \frac{4 M_{Cu}}{N_A a^3} = \frac{4 \times 63,5}{6,02 \times 10^{23} \times (361 \times 10^{-10})^3} = 8,91 \text{ g/cm}^3$$

2- Alliage Cu-Zn :

a- La maille de l'alliage



b) - nombre (Cu) = $8 \times 1/8 = 1$ Cu/maille

nombre (Zn) = 1 Zn / maille

La formule chimique de l'alliage : Cu-Zn

c) $a' = 303$ pm

$$\rho = \frac{M_{Cu} + M_{Zn}}{N_A \times a'^3} = \frac{63,1 + 65,4}{6,0210^{23} (303 \times 10^{-10})^3} 7,67 \text{ g/cm}^3$$

La compacité de l'alliage : $C = \frac{V_{Cu} + V_{Zn}}{V_{maille}} = \frac{\frac{4}{3}\pi((R_{Cu})^3 + (R_{Zn})^3)}{(a')^3}$

Détermination de rayon du Zn : les atomes sont en contact selon la diagonale (D) du cube

$$R_{Cu} + R_{Zn} = \frac{\sqrt{3}}{2} a' \Rightarrow R_{Zn} = \frac{\sqrt{3}}{2} a' - R_{Cu} \text{ Donc } R_{Zn} = 134,4 \text{ pm}$$

$$C = 0,68 = 68\%$$