

Contrôle terminal CHIM3B – Session 2

Calculatrices autorisées. Il sera tenu compte du français et de la présentation dans la notation des copies

A - Structure cristallographique de la blende (45 min / 7,5 points)

Données : valeur des rayons ioniques de Zn^{2+} et S^{2-} : $r(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$; $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$

Le principal minerai de zinc est le sulfure de zinc ZnS de type blende. La blende est la variété allotropique qui cristallise dans le système cubique. On se propose d'étudier la structure cristalline de la blende dans le cadre du modèle du cristal parfait de type ionique. Dans ce modèle, les ions constitutifs du cristal ionique sont assimilés à des sphères dures. Dans la blende, les ions S^{2-} occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées et les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques.

A1. Sur le document joint représenter la maille conventionnelle du réseau cristallin de la blende, ainsi que sa projection cotée selon z sur le plan (Oxy) (figure de droite).

A2. Définir le terme « coordinence » et donner la coordinence des ions dans cette structure.

A3. Exprimer la valeur du paramètre de maille a en fonction des rayons ioniques $r(\text{Zn}^{2+})$ et $r(\text{S}^{2-})$. Calculer la valeur de a .

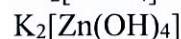
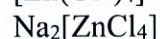
A4. Soient r_T et r_O les rayons des cavités tétraédriques et octaédriques dans un empilement *cfc* supposé compact d'anions de rayon r^- . Calculer les rapports r_T/r^- et r_O/r^- .

A5. L'occupation des cavités tétraédriques par les cations Zn^{2+} était-elle prévisible compte tenu de la valeur du rapport $r(\text{Zn}^{2+})/r(\text{S}^{2-})$?

B – Composés de coordination (30 min / 5 points)

Autour du zinc...

B1. Nommer les complexes suivants :



B2. Expliquer pourquoi, selon vous, la plupart des complexes octaédriques de $\text{Zn}(\text{II})$ sont incolores (numéro atomique $\text{Zn} = 30$).

B3. Quel est le nombre de coordination de Zn dans $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$? Donner le nombre de stéréoisomères possibles et les dessiner.

B4. Calculez la constante de formation de l'ion complexe $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, en ayant à disposition les données suivantes :

- $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) = -0,76 \text{ V/ENH}$
- $E^\circ([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) = -1,03 \text{ V/ENH}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C}$

C – Diagramme de phases Ag-Au (45 min / 7,5 points)

L'argent et l'or sont miscibles en toutes proportions à l'état solide. La composition du diagramme d'équilibre solide/liquide de ce système est exprimée en **fractions molaires**.

Données :

Constituant	Argent (Ag)	Or (Au)
Masse molaire (g.mol^{-1})	108	197

On chauffe à la pression atmosphérique un alliage de **masse totale égale à 1000 g** dont la **fraction molaire en argent est 0,25**.

C1. D'un point de vue cristallographique, comment appelle-t-on le solide formé par Ag et Au, $S(\text{Ag,Au})$ qu'on chauffe? Quelles conditions doivent remplir Ag et Au pour être totalement miscibles à l'état solide.

C2. A quelle température apparait la première goutte de liquide et quelle est sa composition en **fraction molaire en argent**?

C3. Donner la température pour laquelle le dernier cristal de cet alliage est observé et déterminer sa composition en **fraction molaire en argent**.

C4. Déterminer la composition des différentes phases en présence à 1040°C .

C5. Calculer le **nombre de moles** de chacune de ces phases.

N° d'anonymat :

