

Chimie Inorganique

Exercices Cristaux Ioniques

Exercice 1

Les minerais naturels de zinc sont, par ordre d'importance quantitative décroissante, la blende (le sulfure de zinc ZnS), la smithsonite (le carbonate de zinc ZnCO_3), la willémite (le silicate de zinc ZnSiO_4), l'hémimorphite (le silicate de zinc $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), la zincite (l'oxyde de zinc ZnO) et la franklinite (l'oxyde mixte de zinc, fer et manganèse).

1/ La structure de la blende peut être décrite comme suit : les ions sulfure S^{2-} occupent les nœuds d'un réseau cubique (de côté a) à faces centrées, et les ions zinc Zn^{2+} occupent, alternativement, la moitié des sites tétraédriques du réseau.

Représenter la maille conventionnelle. Déterminer la distance $\text{Zn} - \text{S}$.

2/ Exprimer puis calculer la masse volumique du sulfure de zinc.

3/ Quelle(s) relation(s) doivent vérifier les rayons ioniques $r(\text{Zn}^{2+})$ et $r(\text{S}^{2-})$?

4/ On donne : $r(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$ et $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$. Ces valeurs sont-elles compatibles avec la valeur de a et avec les relations précédentes ?

Données :

Le paramètre de maille est: $a = 541 \text{ pm}$

Les masses molaires sont: $M_{\text{Zn}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{S}} = 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 2 (Concours National 2004)

A/ On considère l'oxyde de manganèse MnO .

1/ Préciser les différents types de structure dans lesquelles pourrait cristalliser cet oxyde.

2/ Quelle est la structure réelle de MnO ?

3/ Donner les coordonnées réduites des ions O^{2-} et Mn^{2+} .

4/ Calculer le paramètre de la maille en supposant la tangence anion-cation.

5/ Déterminer la masse volumique de cet oxyde.

B/ On considère à présent un autre oxyde de manganèse non stœchiométrique tel que le rapport (nombre d'atomes d'oxygène)/(nombre d'atomes de manganèse) soit supérieur à 1. Cet oxyde cristallise dans la même structure que MnO et sa masse volumique est égale à $\rho = 4,927 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Le paramètre de maille a été déterminé par diffraction d'un rayonnement X de longueur d'onde $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$. On trouve une réflexion du premier ordre sur les plans (002) pour un angle d'incidence $\theta = 20,32^\circ$.

1/ Calculer le paramètre de la maille de cet oxyde.

2/ Quelle est la formule de cet oxyde ?

3/ Quel est le pourcentage massique en manganèse ?

Données :

$M(\text{Mn}) = 54,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $r(\text{Mn}^{2+}) = 0,80 \text{ \AA}$, $r(\text{O}^{2-}) = 1,42 \text{ \AA}$

Exercice 3 (Concours Communs Polytechniques 2004)

Le titanate de plomb est un solide ionique qui existe à l'état naturel sous le nom de macédonite, il est utilisé dans l'industrie électronique. Sa structure cristalline à haute température est du type pérovskite dont la description est la suivante : les ions plomb Pb^{2+} occupent les sommets d'un cube d'arête a ; les ions oxyde O^{2-} occupent les centres des faces du cube, l'ion titane Ti^{4+} occupe le centre du cube.

1/ Représenter la maille cubique décrite ci-dessus.

2/ En vous référant à la description de la structure, indiquer le nombre d'ions de chaque type par maille, en déduire la formule brute du titanate de plomb et vérifier la neutralité électrique de la maille cubique.

3/ Indiquer, pour un ion titane, le nombre d'ions oxyde qui sont ses plus proches voisins.

4/ Répondre à la même question pour un ion plomb en considérant les 7 autres mailles qui entourent l'ion étudié.

5/ Dans les structures ioniques idéales, les ions sont assimilés à des sphères dures et tous les anions sont tangents aux cations qui les entourent.

Calculer, dans une structure pérovskite idéale, la longueur de l'arête a du titanate de plomb de deux façons différentes en considérant d'une part que les ions plomb et oxyde sont tangents et d'autre part que les ions titane et oxyde sont tangents (on exprimera la distance entre les centres des ions en fonction des rayons ioniques, puis en fonction de a). La structure du titanate de plomb est-elle une structure idéale?

Données :

Rayons ioniques : $r(\text{Pb}^{2+}) = 120 \text{ pm}$, $r(\text{Ti}^{4+}) = 68 \text{ pm}$, $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$