



Durée de l'épreuve	1 h 30mn
Usage des calculatrices	Autorisé
Nombre de pages	6

Année universitaire 2019-2020

Sections MP&PT (Chimie inorganique)

Nom : Prénom (s) : Classe :

Données:

Electronégativité :

Elément	Cs	Ca	Mg	Si	Ge	Cl	H
Electronégativité de Pauling	0,79	1,00	1,31	1,90	2,01	3,16	2,20

Conversion :

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

Problème I : Comparaison de divers types de cristaux

On peut classer les cristaux selon leurs propriétés physiques.

Cristaux	type A	type B	type C	type D
Température de fusion	moyenne à élevée	Assez élevée	élevée	faible
Dureté	variable	élevée	élevée	faible
Comportement mécanique	(malléable)	fragile	rigide	friable
Conductivité électrique	élevée	médiocre (solide) bonne (liquide)	très faible	nulle (isolants)

1) Identifier, parmi les quatre types présentés ci-dessus, les cristaux métalliques, macro-covalents, moléculaires et ioniques, en justifiant la réponse.

Type A : métallique (conductivité élec. élevée) ;

Type B : ionique (mauvais conducteurs électriques (solide), bons conducteurs électrique (liquide)).

Type C macro-covalent (conductivité faible et température de fusion élevée) ;

Type D : moléculaire (température de fusion faible et isolant)

2) La nature des liaisons inter-motifs est en relation avec l'ordre de grandeur de la température de fusion pour les différents types de cristaux. Indiquer pour chacun des quatre types de cristaux, à quoi est due la liaison inter-motifs ?

Cristaux	type A	type B	type C	type D
Température de fusion	moyenne à élevée	Assez élevée	élevée	faible
La liaison inter-motifs est due aux :	Interactions électrostatiques entre le gaz d'électrons (formé par les électrons libres) et les cations fixes.	Interactions électrostatiques entre les ions de charges opposées qui le constituent	liaisons covalentes fortes	Interactions de Van Der Waals (Vdw) et/ou pont H

3) À quoi est due la conductivité électrique élevée des cristaux type A ?

La délocalisation des électrons (électrons libres) est l'origine de la bonne conductivité électrique dans un solide métallique.

4) Pourquoi les cristaux de type D sont des isolants électriques ?

Les cristaux moléculaires sont de mauvais conducteurs électriques à cause de l'absence de la mobilité électronique.

5) D'après les électronégativités fournies, dans quel type classeriez-vous les composés binaires suivants : CsCl, SiGe et HCl (Cs est un métal alcalin et Ge est dans la même colonne que le silicium et le carbone).

CsCl : est un cristal ionique ;

SiGe : est un cristal macrocovalent (éléments du bloc p) ;

HCl : est un cristal moléculaire

Questions du cours :

Dites si l'énoncé ci-dessous est vrai ou faux en sélectionnant une réponse.

Question 1 : L'état cristallin est caractérisé par un ordre seulement à courte distance des atomes ou molécules du solide.

☐ Vrai

☒ Faux

Question 2 : Quand l'indice d'une direction réticulaire est égal à zéro, cette direction est parallèle à l'axe cristallographique portant cet indice.

☐ Vrai

☒ Faux

Question 3 : Quand l'indice d'un plan réticulaire est égal à zéro, ce plan est parallèle à l'axe cristallographique portant cet indice.

☒ Vrai

☐ Faux

Question 4 : Deux directions réticulaires ayant tous leurs indices de signe opposé sont perpendiculaires.

☐ Vrai

☒ Faux

Problème II : Étude d'une maille cubique d'un métal par diffraction des rayons X :

Un cristal métallique "A" est étudié à l'aide des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 154 \text{ pm}$.

1) Sachant que ce métal cristallise dans un réseau cubique centré de paramètre $a = 317 \text{ pm}$.

1-a) Identifier les trois premières familles de plans réticulaires qui diffractent les RX dans cette structure.

Pour un réseau cubique centré, $h + k + l = 2n$.

- La première famille : (110),
- la deuxième famille : (200).
- la troisième famille : (211)

1-b) Quelles sont les translations permises ?

$$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \frac{(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})}{2}$$

2) Donner l'expression puis calculer pour les deux premiers plans de diffraction :

2-a) les distances interréticulaires ;

Pour une maille cubique on peut écrire : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

Applications numériques :

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}} = \frac{317}{\sqrt{2}} = 224,15 \text{ pm}$$

$$d_{200} = \frac{a}{\sqrt{4}} = \frac{a}{2} = \frac{317}{2} = 158,5 \text{ pm}$$

2-b) les angles de diffraction du premier ordre, exprimés en degrés.

$$\text{D'après la loi de Bragg } 2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = \lambda \Rightarrow \sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \times d_{hkl}} = \frac{\lambda \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \times a}$$

$$\theta_{hkl} = \text{Arc sin} \left(\frac{\lambda \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \times a} \right)$$

Applications numériques :

$$\theta_{110} = \text{Arc sin} \left(\frac{\lambda \times \sqrt{2}}{2 \times a} \right) = \text{Arc sin} \left(\frac{154 \times \sqrt{2}}{2 \times 317} \right) = 20,09^\circ$$

$$\theta_{200} = \text{Arc sin} \left(\frac{\lambda \times \sqrt{4}}{2 \times a} \right) = \text{Arc sin} \left(\frac{154 \times \sqrt{4}}{2 \times 317} \right) = 29,07^\circ$$

3) Donner l'expression puis calculer :

3-a) le rayon métallique de l'atome A, sachant que ces atomes sont tangents le long de la grande diagonale du cube.

Les atomes sont tangents selon la grande diagonale du cube : $a \times \sqrt{3} = 4 \times R_A$ d'où

$$R_A = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

Application numérique :

$$R_A = \frac{317 \times \sqrt{3}}{4} = 137,27 \text{ pm}$$

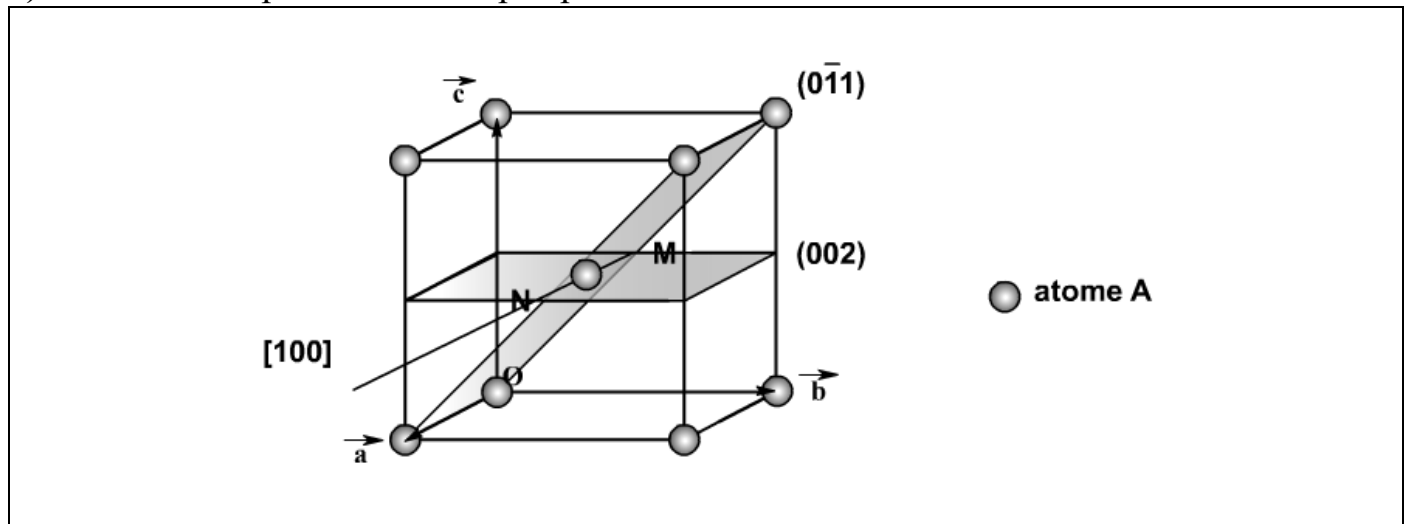
3-b) la compacité de cette structure.

La compacité du réseau s'écrit : $\zeta = \frac{n_{\text{atome}}(M) \times \frac{4}{3} \times \pi \times R_A^3}{V_{\text{maille}}}$

Application numérique :

$$\zeta = \frac{n_{\text{atome}}(A) \times \frac{4}{3} \times \pi \times R_A^3}{a^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \times \pi \times R_A^3}{\left(\frac{4 \times R_A}{\sqrt{3}} \right)^3} = \frac{\sqrt{3} \times \pi}{8} = 0,68$$

4) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



5) En se limitant à la maille de la figure ci-dessus, représenter le premier plan réticulaire après celui passant par l'origine de la famille :

5-a) (002)

Justifier

Ce plan coupe l'axes des x à l'infini, l'axe des y à l'infini et l'axe des z en $a/2$.
C'est le plan parallèle à x et y et coupe c en $1/2$.

5-b) ($0\bar{1}1$)

Justifier

Ce plan coupe l'axes des x à l'infini, l'axe des y en -a et l'axe des z en a.
C'est le plan parallèle à x et coupe y en -1 et z en 1.

6) Donner le(s) coordonnée(s) réduite(s) de(s) atome(s) commun(s) à ces deux plans.

L'atome commun aux deux plans a pour coordonnée réduite : $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

7) Quels sont les indices [u v w] de la direction commune à ces deux plans ?

1^{ère} méthode :

Le vecteur directeur MN de la rangée commune s'écrit sous la forme :

$$\overrightarrow{MN} = \overrightarrow{MO} + \overrightarrow{ON}$$

$$\overrightarrow{OM} = \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}$$

$$\overrightarrow{ON} = \vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}$$

D'où $\overrightarrow{MN} = \vec{a}$ c'est-à-dire la rangée [100]

Ou bien $\overrightarrow{NM} = -\vec{a}$ c'est-à-dire la rangée [$\bar{1}00$]

2^{ème} méthode :

Il suffit de changer l'origine O en N et écrire directement $\overrightarrow{MN} = \vec{a}$.

Nom : Prénom(s) :

Classe : Section : N° :

C.I.N. / N° du passeport pour les étrangers :

--	--	--	--	--	--	--	--



Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieur d'EL Manar
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Examen de : **Chimie inorganique** (sections MP-PT)

Date : **10/12/2019**

DUREE : 2^{H00}

Instructions

- Cette épreuve comporte 8 pages.
- Tout résultat devra être écrit dans les cadres adéquats.
- L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Les résultats numériques sans unité ou avec unité fausse ne seront pas comptabilisés.

Notations et données numériques

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

Masses molaires atomiques en (g.mol⁻¹) : Cu = 63,5 ; Ag = 107,9.

Numéros atomiques Z : Ag = 29; Cu = 47.

Rayon métallique en pm : Ag = 144.

Rayons ioniques en pm : I⁻ = 220 ; Cu⁺ = 77.

Le réseau cristallin de l'argent est cubique à faces centrées.

Paramètre de la maille de cuivre $a = 0,361 \text{ nm}$.

Note /20	
-----------------	--

Ne rien écrire ici

Problème I :

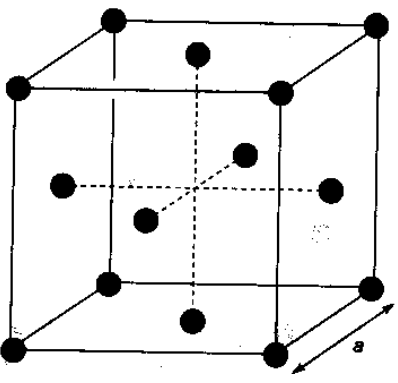
A. Cristaux métalliques (4,5 points)

Le cuivre, de masse volumique 8920 kg.m^{-3} , cristallise dans un système cubique.

1) Déterminer le nombre de motifs par maille. En déduire le mode de réseau.

On a	$\rho = \frac{n_{at} \times M}{N_A \times V_{maille}}$	0.5
D'où	$n_{at} = \frac{\rho \times N_A \times V_{maille}}{M} = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{M}$	
	$n_{at} = \frac{8920 \times 6,02 \cdot 10^{23} \times (0,361 \cdot 10^{-9})^3}{63,5 \cdot 10^{-3}} = 3,97 \approx 4$	0.25
Donc le mode de réseau est F.		0.25

2) Représenter en perspective la maille et son contenu.

	0.25
	0.5

3) Donner les coordonnées réduites des atomes de cuivre.

Cu : (0,0,0) ; (1/2,1/2,0) ; (1/2,0,1/2) ; (0,1/2,1/2)	0.75
--	------

4) Donner la distance entre deux plans réticulaires compacts consécutifs.

Le plan compact dans cfc est le plan (111).	0.25
$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,361}{\sqrt{3}} = 0,208 \text{ nm}$	0.25

Ne rien écrire ici

5) Calculer le rayon de l'atome de cuivre.

On a contact selon la diagonale d'une face ; $4R = a\sqrt{2}$

0.25

$$R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{0,361 \times \sqrt{2}}{4} = 0,128 \text{ nm}$$

0.25

6) Donner l'expression puis calculer la compacité de cette maille. Conclure.

$$\zeta = \frac{V_{occ}}{V_{maille}} = \frac{4 \times \frac{4\pi}{3} \times R^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$$

0.5

0.25

Cet empilement est compact.

0.25

B. Sites interstitiels dans la maille cubique à faces centrées (3,25 points)

1) Dénombrer et donner les coordonnées réduites des sites :

1-a) tétraédriques ;

Il y a 8 sites tétraédriques aux centres de petits cubes d'arête $a/2$

0.25

Ils ont pour coordonnées réduites : $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 3/4)$.

0.5

1-b) octaédriques.

Il existe 4 sites octaédriques aux milieux des arêtes et au centre du cube.

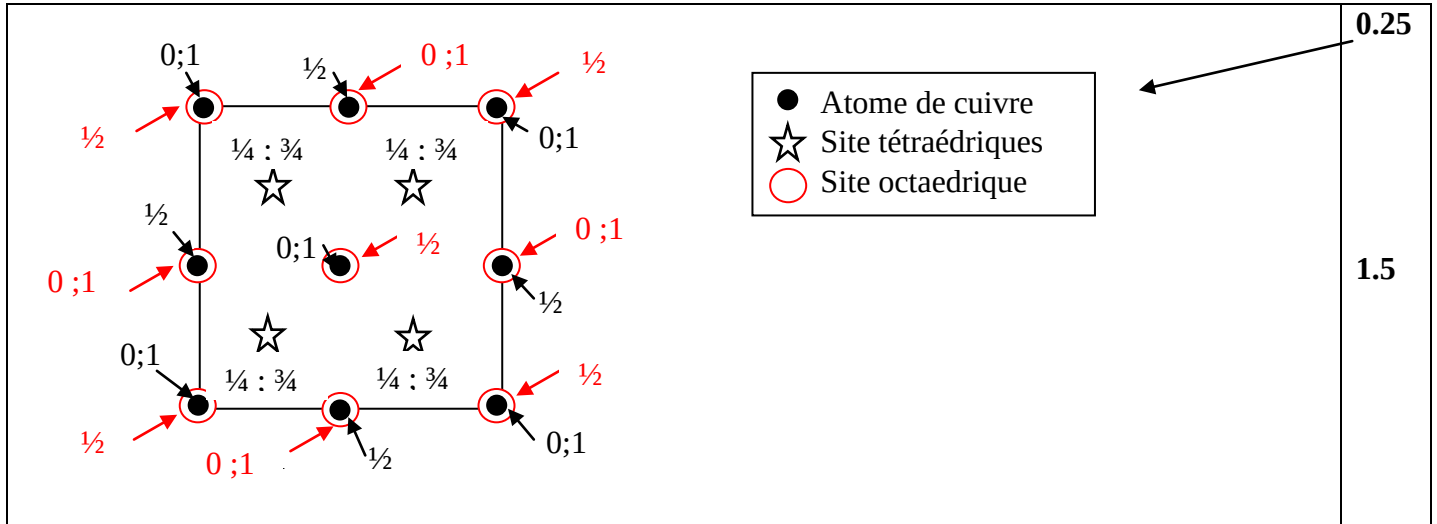
0.25

Ils ont pour coordonnées réduites : $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$, $(0, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$

0.5

Ne rien écrire ici

2) Faire une projection cotée de maille et son contenu ainsi que les sites interstitiels sur le plan (001) passant par l'origine.

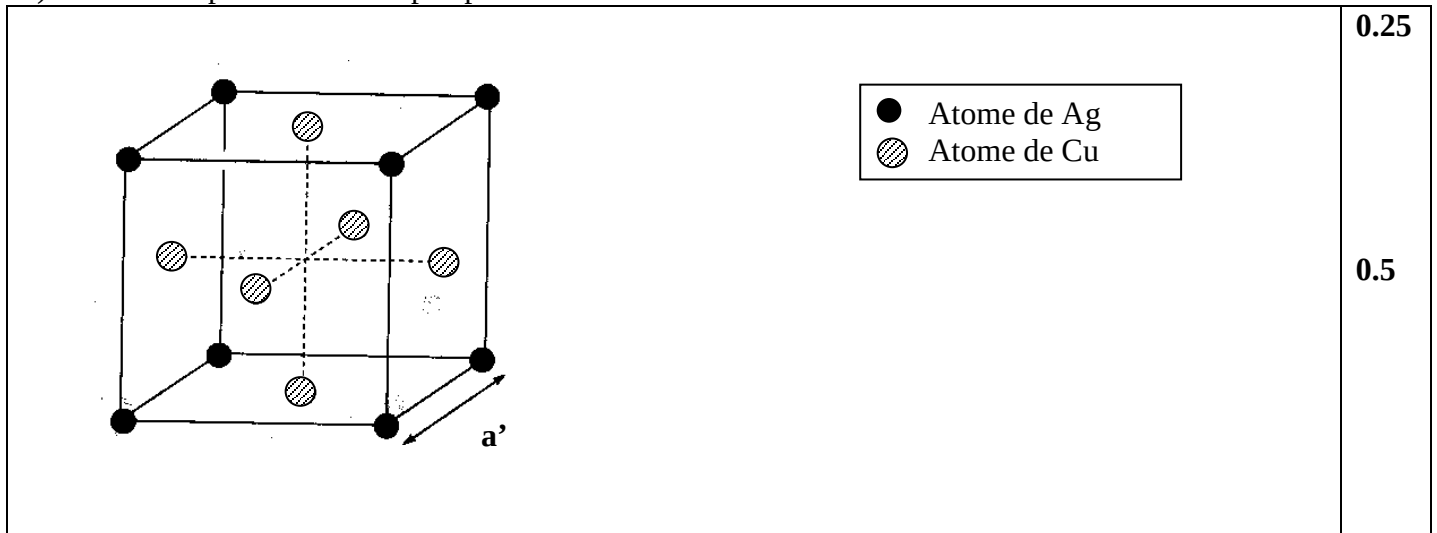


C. Alliages (5 points)

L'alliage Cu-Ag cristallise dans un système cubique. Les atomes ont pour coordonnées réduites suivantes :

- Ag : (0,0,0) ;
- Cu : (0,1/2,1/2) ; (1/2,0,1/2) ; (1/2,1/2,0).

1) Faire une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



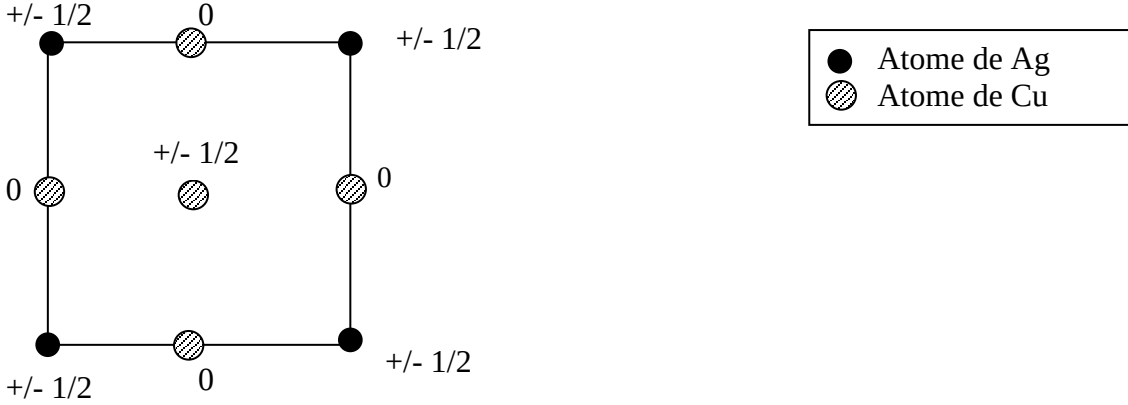
2) Quel est le type d'alliage ? Justifier la réponse.

Cet alliage est de substitution (de substitution ordonnée), car la taille des atomes d'argent et de cuivre sont proches.

Et les atomes ne sont pas dans des sites interstitiels mais occupent les positions des motifs dans le réseau.

Ne rien écrire ici

3) Faire une projection cotée de la maille et de son contenu sur le premier plan après celui passant par l'origine de la famille (002).

	0.25
	0.5

4) Quelle est la formule de l'alliage ? En déduire le mode de réseau.

$n_{Ag} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$	0.25
$n_{Cu} = 6 \times \frac{1}{2} = 3$	0.25
D'où on a 1 motif de $AgCu_3$ par maille. Le mode de réseau est centré P.	0.25

5) Déterminer le paramètre de maille « a' ».

Les atomes d'argent et de cuivre sont tangents selon la diagonale d'une face $r_{Ag} + r_{Cu} = a' \times \frac{\sqrt{2}}{2} \Rightarrow a' = \sqrt{2} \times (r_{Ag} + r_{Cu})$	0.5
$a' = \sqrt{2} \times (144 + 127) = 383 \text{ pm}$	0.25

6) Écrire, pour cet alliage l'expression puis calculer :

6-a) la compacité

$\zeta = \frac{n_{Ag} \times V_{Ag} + n_{Cu} \times V_{Cu}}{V_{maille}} = \frac{n_{Ag} \times \frac{4}{3} \pi \times r_{Ag}^3 + n_{Cu} \times \frac{4}{3} \pi \times r_{Cu}^3}{(a')^3}$	0.5
$\zeta = \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi \times (144)^3 + 3 \times \frac{4}{3} \pi \times (128)^3}{(383)^3} = 0,68$	0.25

Ne rien écrire ici

6-b) la masse volumique.

$\rho = \frac{n_{Ag} \times M_{Ag} + n_{Cu} \times M_{Cu}}{N_A \times V_{maille}} = \frac{n_{Ag} \times M_{Ag} + n_{Cu} \times M_{Cu}}{N_A \times (a')^3}$	0.5
$\rho = \frac{1 \times 107,9 + 3 \times 63,5}{6,02 \times 10^{23} \times (383 \times 10^{-10})^3} = 8,82 g.cm^{-3}$	0.25

Problème II : (7,25 points)

Dans l'hypothèse du modèle ionique, l'iodure cuivreux CuI cristallise avec une structure de type blende.

1) Décrire la structure cristalline de CuI.

Les ions I ⁻ occupent les sommets et les centres des faces du cube. Les ions Cu ⁺ occupent la moitié des sites tétraédriques d'un cfc de manière alternée.	0.5
--	-----

2) Préciser le nombre de cations dans la structure de CuI.

Il y a 4 cations de Cu ⁺ dans la maille car les cations n'occupent que la moitié des sites tétraédriques d'un cfc qui sont 8 dans la maille.	0.5
---	-----

3) Le site tétraédrique intérieur à la maille, le plus proche de l'origine, est occupé par un ion Cu⁺. Indiquer les coordonnées réduites des autres cations situés à l'intérieur de la maille.

Les coordonnées du cation de Cu⁺ le plus proche de l'origine est : (1/4, 1/4, 1/4) ; les autres coordonnées sont : (3/4, 3/4, 1/4) ; (3/4, 1/4, 3/4) ; (1/4, 3/4, 3/4).	0.5
--	-----

4) En déduire la nature du réseau des ions Cu.

Ne rien écrire ici

Par une translation de $3/4$ de la grande diagonale du cube, les coordonnées des ions Cu^+ seront : **0.25**
 $(0,0,0)$; $(1/2,1/2,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$.

D'où les ions Cu^+ occupent un réseau cubique à faces centrées. **0.25**

5) Quelle est la coordinence de chaque type d'ion par rapport aux ions de charges opposées ? En déduire leur polyèdre de coordination.

$\text{Cu}^+/\text{I}^- = 4$ **0.25**

$\text{I}^-/\text{Cu}^+ = 4$ **0.25**

Le polyèdre de coordination est un tétraèdre. **0.25**

6) Établir la limite inférieure que doit vérifier le rapport $R_{\text{Cu}^+}/R_{\text{I}^-}$. Quelle est la condition de stabilité d'une structure de type ZnS blende ? Que peut-on en conclure ?

Pour que la structure soit stable, il faut qu'il y ait contact entre anion et cation, mais pas entre

anions. Le non-contact entre anions se traduit par $a\sqrt{2} \geq 4 \times R_{\text{I}^-}$ **0.25**

$$R_{\text{Cu}^+} + R_{\text{I}^-} = a \frac{\sqrt{3}}{4} \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} \times (R_{\text{Cu}^+} + R_{\text{I}^-})$$
 0.25

En remplaçant l'expression de a dans l'inégalité issue du non contact entre anions, on en

déduit $\frac{4}{\sqrt{3}} \times (R_{\text{Cu}^+} + R_{\text{I}^-}) \times \sqrt{2} \geq 4 \times R_{\text{I}^-} \Rightarrow (R_{\text{Cu}^+} + R_{\text{I}^-}) \geq \sqrt{\frac{3}{2}} \times R_{\text{I}^-}$ **0.5**

ce qui conduit $(R_{\text{Cu}^+} + R_{\text{I}^-}) \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,225$

Condition de stabilité de la structure de ZnS blende : $0,225 \leq R^+/R^- < 0,414$ **0.25**

$R_{\text{Cu}^+}/R_{\text{I}^-} = 77/220 = 0,35$. On peut conclure que la structure est de type ZnS blende. **0.25**

7) Évaluer le paramètre de maille théorique « a_{th} » de l'iodure cuivreux dans le modèle ionique.

$$R_{\text{Cu}^+} + R_{\text{I}^-} = a \frac{\sqrt{3}}{4} \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} \times (R_{\text{Cu}^+} + R_{\text{I}^-})$$
 0.5

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} \times (77 + 220) = 685,9 \text{ pm}$$
 0.25

Ne rien écrire ici

8) Donner l'expression puis calculer :

8-a) la distance la plus courte entre deux ions de cuivre ;

$d_{Cu-Cu} = a \frac{\sqrt{2}}{2} = 485 pm$	0.25
---	------

8-b) la distance la plus courte entre deux ions d'iodure ;

$d_{I-I} = a \frac{\sqrt{2}}{2} = 485 pm$	0.25
---	------

8-c) la compacité de la maille.

$\zeta = \frac{n_{Cu^+} \times V_{Cu^+} + n_{I^-} \times V_{I^-}}{V_{maille}} = \frac{n_{Cu^+} \times \frac{4}{3} \pi \times r_{Cu^+}^3 + n_{I^-} \times \frac{4}{3} \pi \times r_{I^-}^3}{(a')^3}$	0.5
$\zeta = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \times [(77)^3 + (220)^3]}{(685,9)^3} = 0,58$	0.25

9) Comparer la valeur du paramètre «a_{th}» de la question 7) à la valeur expérimentale a_{exp} = 615 pm.

La valeur théorique est plus grande que celle mesurée. La valeur théorique est calculée dans l'hypothèse d'une liaison purement ionique.	0.5
--	-----

10) Conclure quant à la nature des liaisons au sein du cristal.

$R_{Cu^+} + R_{I^-} = a_{exp} \frac{\sqrt{3}}{4} = 266 pm$ Or pour une liaison ionique : $R_{Cu^+} + R_{I^-} = 77 + 220 = 297 pm$ On peut conclure que dans ce cristal les liaisons ne sont pas des liaisons ioniques mais des liaisons covalentes polarisées.	0.5
---	-----