

Contrôle terminal CHIM3B

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

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

Le procédé d'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation d'un minerai, le sulfure de plomb PbS ou galène qui possède une structure de type chlorure de sodium.

Données : valeur des rayons ioniques de Pb^{2+} et S^{2-} : $r(Pb^{2+}) = 118 \text{ pm}$; $r(S^{2-}) = 184 \text{ pm}$
 Masses atomiques : Pb : 207 g.mol^{-1} ; S : 32 g.mol^{-1}
 $N = 6.022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

A1. Sur le document joint représenter la maille conventionnelle du réseau cristallin de la galène, 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 $r(Pb^{2+})$ et $r(S^{2-})$. Calculer la valeur de a .

A4. Montrer que la connaissance du paramètre de maille a permet la détermination de la masse volumique ρ de ce solide: on établira, pour cela, la relation existant entre a et ρ . Calculer la valeur de ρ

A5. Soient r_T et r_O les rayons des cavités tétraédriques et octaédriques dans un empilement supposé compact d'anions de rayon r^- . Calculer les rapports r_T/r^- et r_O/r^- .

A6. Montrer que l'on peut prévoir une structure de type chlorure de sodium d'après les valeurs des rapports calculés précédemment.

B – Etude du diagramme binaire plomb / antimoine (45 min / 7,5 points)

Le diagramme binaire isobare solide-liquide simplifié du système plomb-antimoine est donné en *figure 1*. La composition est exprimée par la fraction massique en antimoine (X_{Sb}).

B1. Identifier la nature des phases présentes dans les domaines I à IV. Nommer le point E ainsi que les deux courbes d'équilibre (les surligner d'une couleur différente sur la *figure 1*).

B2. Tracer, sur la *figure 2*, l'allure de la courbe d'analyse thermique lors du refroidissement des systèmes représentés par les points M1 et M2.

B3. Un mélange contenant 12,0 g d'antimoine et 8,0 g de plomb est fondu, homogénéisé, puis refroidi lentement. Déterminer :

- a/ la fraction massique X_{Sb} du mélange.
- b/ la température de début de solidification du mélange.
- c/ la masse et la composition des phases en équilibre à 400 °C.

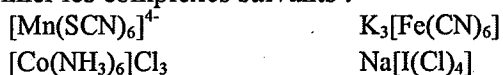
B4. On ajoute de façon isotherme de l'antimoine à une masse $m = 60,0$ g d'un mélange représenté par le point M2.

- a/ préciser la composition du liquide lorsqu'apparaît le premier cristal.
- b/ déterminer la masse d'antimoine qu'il a fallu ajouter pour observer le début de cristallisation.

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

Exercice 1

a. Nommer les complexes suivants :



b. Pour chacun des ions complexes octaédriques suivants :



Schématiser le remplissage des niveaux électroniques d d'après le modèle du champ cristallin, sachant que les ions cyanure sont des ligands à champ fort et que l'eau est un ligand à champ faible.

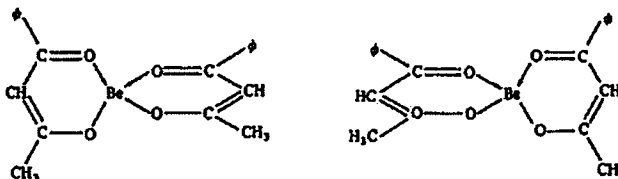
Données : Fe : Z = 26 ; Mn : Z = 25 ;

c. Préciser quel type d'isomérisation caractérise les complexes suivants :

Couple 1 :



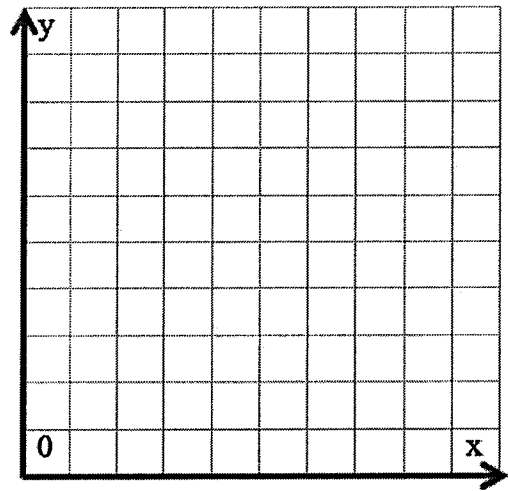
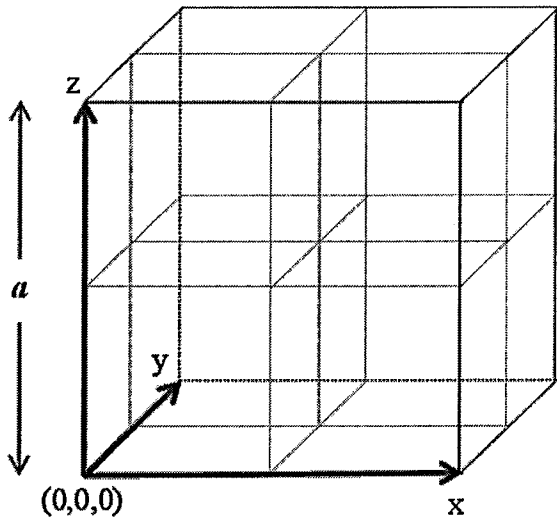
Couple 2 :



Exercice 2

Les ions Ag^+ forment avec CN^- l'ion complexe dicyanoargentate (I), dont la constante de dissociation K_d est de 10^{-20} . On considère une solution A de nitrate d'argent et une solution B de cyanure de potassium ayant la même concentration égale à 4×10^{-2} mol/L. On mélange deux volumes identiques de solutions A et B. En faisant le moins de calculs possibles et en justifiant les approximations utilisées, calculer la concentration finale de toutes les espèces présentes en solution.

N° d'anonymat :



N° ANONYMAT :

