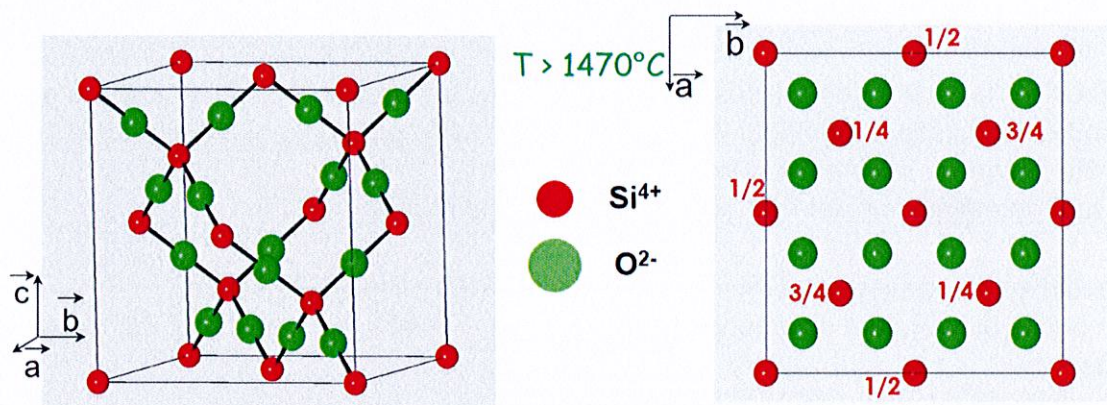


Contrôle terminal CHIM3B – Session 2

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

A - Structure cristallographique : La silice (45 min / 7,5 points)

La figure ci-dessous représente la structure cristalline d'une variété allotropique de la silice nommée cristobalite (β - SiO_2). Cette variété est stable pour une température supérieure à 1470°C .



- A1.** Décrire la position des cations Si^{4+} dans la structure cristobalite. A quelle structure type peut-on faire appel pour décrire ce réseau de cations ?
- A2.** Déterminer la coordinence des anions et des cations.
- A3.** Déterminer le nombre de cations et d'anions présents dans la maille.
- A4.** Exprimer puis calculer la compacité de la maille de cristobalite.
- A5.** Exprimer puis calculer la masse volumique de la cristobalite.
- A6.** Exprimer puis calculer la distance entre les deux cations de coordonnées $(0,0,0)$ et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

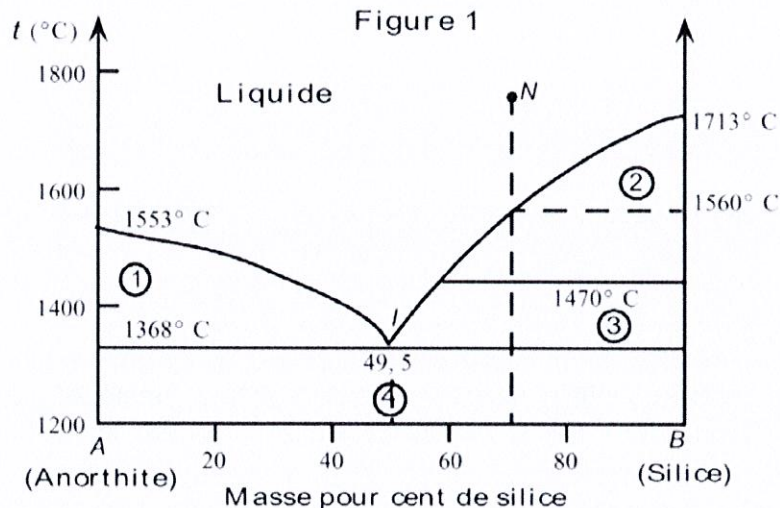
Données : paramètre de maille $a = 0,717 \text{ nm}$

Masses atomiques : $M(\text{Si}) = 28,1 \text{ g/mol}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$; $N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

Rayons ioniques : $R(\text{Si}^{4+}) = 0,026 \text{ nm}$; $R(\text{O}^{2-}) = 0,136 \text{ nm}$

B – Etude du diagramme binaire anorthite-silice (45 min / 7,5 points)

L'anorthite (Ano) est un silicate de formule $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et la silice (Sil) a pour formule SiO_2 . Le diagramme binaire isobare solide-liquide est donné Figure 1. A l'état solide, la silice présente ici deux variétés allotropiques à envisager : la tridymite (Tri) si la température est inférieure à 1470°C , et la cristobalite (Cri) si la température est supérieure à 1470°C .



- B1.** Préciser la nature des phases en présence dans les plages 1, 2, 3 et 4. Vous pourrez reprendre les notations Ano pour Anorthite, Sil pour Silice et Cri pour cristobalite ou Tri pour tridymite lorsque la silice est à l'état solide.
- B2.** Que représente le point I à 1368°C et à 49,5% de silice ?

On étudie le refroidissement d'un mélange liquide à 70% en masse de silice.

- B3.** A quelle température commence-t-il à cristalliser ? Quelle est alors la nature des cristaux formés ?

On continue de refroidir jusqu'à 1368°C.

- B4.** Comment évolue (qualitativement) la composition de la phase liquide au cours du refroidissement depuis la température du point N.

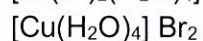
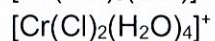
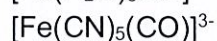
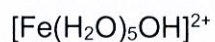
- B5.** Lorsque la température arrive à 1368°C (c'est-à-dire lorsque $T = 1368^\circ\text{C} + \varepsilon$), calculer le rapport massique des phases solide et liquide qui coexistent.

- B6.** A 1368°C la température n'évolue pas pendant un certain temps. Montrer, à l'aide d'un calcul de variance, qu'après cristallisation totale, la température peut à nouveau baisser si on continue de refroidir.

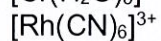
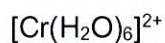
- B7.** Quelle sera alors la composition globale du système solide, à 1280°C ?

C - Complexes (30 min / 5 pts)

- C1.** Nommer les complexes suivants :



C2. Pour chacun des ions complexes octaédriques suivants :

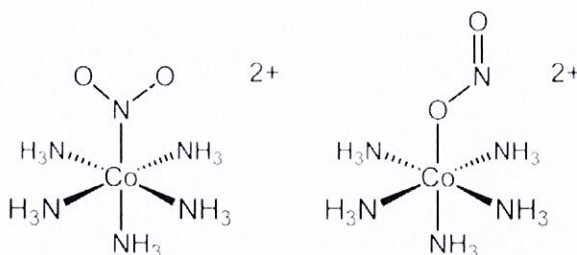


Schématiser le remplissage des niveaux électroniques d'après le modèle du champ cristallin, sachant que l'eau est un ligand à champ faible et que les ions cyanure sont des ligands à champ fort.

Données : Cr : Z = 24 ; Rh : Z = 45.

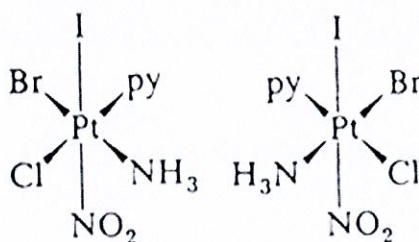
C3. Préciser quel type d'isomérisation caractérise les complexes suivants :

Couple 1 :



[https://fr.wikipedia.org/wiki/Complexe_\(chimie\)#/media/Fichier:Linkagesomers.png](https://fr.wikipedia.org/wiki/Complexe_(chimie)#/media/Fichier:Linkagesomers.png)

Couple 2 :



<http://www.chimdocet-inorganica.it/file48a.htm>

C4. 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.