

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 blende (45 min / 7,5 points)

Données : valeur des rayons ioniques de Zn^{2+} et S^{2-} : $r(Zn^{2+}) = 74 \text{ pm}$; $r(S^{2-}) = 184 \text{ pm}$
 Masses molaires : Zn : $65,4 \text{ g.mol}^{-1}$; S : 32 g.mol^{-1}
 Masse volumique de la blende = $4,084 \text{ g.cm}^{-3}$
 $N = 6.022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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 $r(Zn^{2+})$ et $r(S^{2-})$. 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 ?

B – Diagramme de phases Zn-As (45 min / 7,5 points)

On considère le diagramme binaire isobare Zinc(Zn)-Arsenic(As).

B1. Déterminer les formules des composés définis C et D.

B2. Indiquer la nature de la ou des phases présentes dans les différents domaines.

On s'intéresse au refroidissement, à partir de 1000°C , de 1000 moles d'un mélange de fraction molaire en arsenic égale à 0,9.

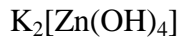
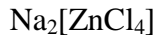
B3. A quelle température apparaît le premier cristal de solide et déterminer la composition en fraction molaire de ce premier cristal. Puis donner la température pour laquelle la dernière goutte de liquide est observée et déterminer sa composition en fraction molaire.

B4. A 750°C , le mélange est constitué d'une phase solide et d'une phase liquide. Donner la composition en fraction molaire de ces phases. Calculer le nombre de moles de zinc et d'arsenic dans chacune des phases.

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

Autour du zinc...

C1. Nommer les complexes suivants :



C2. Expliquer pourquoi, selon vous, la plupart des complexes octaédriques de Zn(II) sont incolores (numéro atomique Zn = 30).

C3. 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.

C4. Calculez la constante de formation du 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 : $F = 96500 \text{ C}$

N° d'anonymat :

