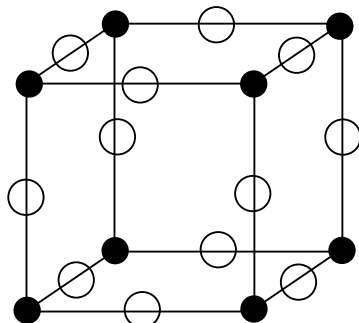


Corrigé exercice 9

STRUCTURE DE L'OXYDE CHROMIQUE

1) Dessin de la maille élémentaire :



En noir, ions Cr^{n+} : $(0,0,0)$

En blanc, ions O^{2-} : $(0,0,\frac{1}{2})$; $(0,\frac{1}{2},0)$; $(\frac{1}{2},0,0)$

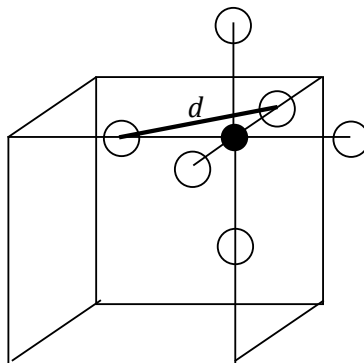
2) On détermine qu'il y a $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ion Cr^{n+} par maille et $12 \times \frac{1}{4} = 3$ ions O^{2-} .

On en déduit la formule brute de l'oxyde : CrO_3 .

Les ions de l'oxygène étant les ions O^{2-} , on détermine par l'électroneutralité de CrO_3 que les ions du chrome sont

des ions Cr^{6+} .

3) La coordinence de l'oxygène vaut $c_{\text{O}} = 2$ (environnement **linéaire**) et celle du chrome vaut $c_{\text{Cr}} = 6$. Le chrome est dans un environnement **octaédrique** :



Dans un cristal ionique, la cohésion est due à l'attraction entre les anions et les cations, qui doivent donc en principe se trouver en contact. En utilisant les rayons des ions fournis, le paramètre de maille (arête du cube) devrait donc être :

$$a = 2(R_+ + R_-) = 0,384 \text{ nm}$$

Cependant, pour que cette valeur soit possible, on doit vérifier que les anions ne se touchent pas entre eux (les cations ne risquent pas de se toucher vu leur éloignement). Les anions les plus proches sont ceux situés sur deux arêtes adjacentes (segment en gras sur le schéma ci-dessus). Or cette distance d est égale à une demi-diagonale de face, donc :

$$d = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 0,272 \text{ nm}$$

On constate que :

$$d < 2R_- = 280 \text{ nm}$$

Ceci est incohérent, car signifierait que les sphères modélisant les ions O^{2-} sont interpénétrées les

unes dans les autres, ce qui contredit le modèle des sphères dures.

Conclusion : Dans le modèle des sphères dures, **les anions constituant l'octaèdre sont donc en contact** et les cations flottent dans les interstices octaédriques.

4) On a établi à la question précédente que c'était les anions qui étaient en contact entre eux. il faut donc recalculer le paramètre a en tenant compte de cette tangence :

$$d = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 2R_- \Rightarrow a = 2\sqrt{2} \times R_- = 0,396 \text{ nm}$$

La valeur théorique de la masse volumique est donc :

$$\rho = \frac{M(\text{Cr}) + 3M(\text{O})}{N_a(2\sqrt{2} \times R_-)^3} = 2,68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

On retrouve donc la valeur théorique à 2% près.

Le modèle du cristal ionique parfait ne marche pas en toute rigueur car les anions ne sont pas en contact avec les cations. Cependant, on n'en est pas loin, car la taille de l'interstice octaédrique est de $\frac{a}{2} - R_- = 58 \text{ pm}$, contre un rayon de 52 pm pour Cr^{6+} , et la masse volumique donne un résultat très satisfaisant. L'oxyde chromique est donc assez bien décrit comme un empilement d'ions, modélisés comme des sphères dures. Les écarts sont probablement dus au caractère fortement polarisant de l'ion Cr^{6+} qui est très petit et très chargé.