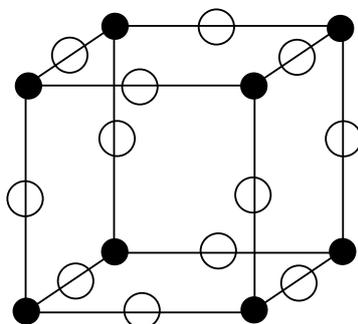


Corrigé exercice 9

STRUCTURE DE L'OXYDE CHROMIQUE

1) Dessin de la maille élémentaire :



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

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

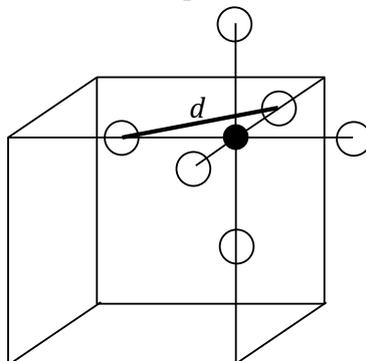
2) On détermine qu'il y a $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ion Cr^{n+} par maille et $12 \times \frac{1}{4} = 3$ ions O^{2-} .

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 :

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

La condition de non-tangence des anions n'est donc pas vérifiée ici !

Conclusion : Dans un 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 les anions 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 est mis en défaut dans la structure étudiée ici, 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. Pour expliquer cet écart au modèle, on peut évoquer le fait que la liaison Cr-O possède un certain caractère covalent ; les éléments situés au milieu du bloc d comme le chrome ont en effet une électronégativité relativement élevée pour des métaux : la différence d'électronégativité entre Cr et O n'est donc pas assez grande pour que la liaison puisse être considérée comme purement ionique.

Remarque : le caractère covalent de la liaison Cr-O est confirmé par l'existence d'entités moléculaires dérivées de CrO_3 en solution aqueuse, comme l'acide chromique H_2CrO_4 ou l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.