

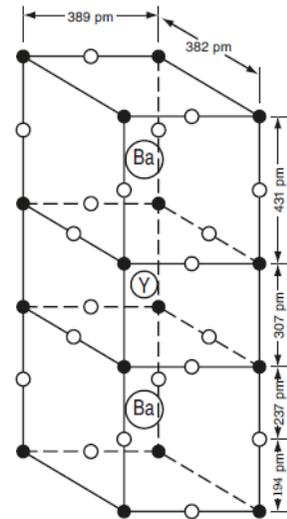
Ex 0 : Stœchiométrie d'un cristal

On se propose d'étudier le supraconducteur $YBa_2Cu_3O_x$. Ce solide contient des anions oxyde et des cations Y^{3+} et Ba^{2+} ainsi que des ions cuivre Cu^{2+} et Cu^{3+} , en proportions variables.

La structure cristalline idéale du supraconducteur $YBa_2Cu_3O_x$ est de type perovskite ; elle figure ci-contre. Elle est de type quadratique (parallélépipède de rectangle).

IV.B.1) Retrouver à l'aide de cette maille conventionnelle la formule brute du supraconducteur.

IV.B.2) Quelle serait la valeur de x si tous les ions cuivre dans le supraconducteur étaient au nombre d'oxydation II ? Même question dans le cas où tous les ions cuivre seraient au nombre d'oxydation III ?



Légende : ions cuivre (II) et (III) : sphères noires ; ions O^{2-} : sphères blanches.

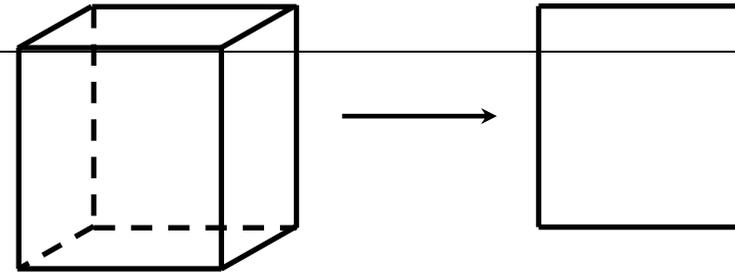
Ex 1 : ETUDE DU CRISTAL ZnO

ZnO est un cristal ionique qui peut exister selon la pression, sous trois structures cristallines différentes : l'hexagonale Würtzite stable à pression atmosphérique, la cubique Blende existant à des pressions élevées et la cubique Rocksalt existant à des pressions très élevées.

On s'intéresse par la suite à la structure Rocksalt :

- les ions oxyde O^{2-} occupent les sommets du cube et le centre de chaque face ;
- les ions zinc (II) Zn^{2+} occupent tous les sites octaédriques du cube.

1. En utilisant les figures dessinées ci-dessous, compléter la maille élémentaire de ZnO (vue en perspective et vue d'une face, en faisant apparaître sur cette dernière les éventuels contacts entre ions).



Vue en perspective

Vue d'une face

- Déterminer le nombre d'ions Zn^{2+} et O^{2-} contenus dans une maille élémentaire.
- A l'aide des rayons ioniques, déterminer le paramètre de maille a .
- Déterminer la masse volumique de l'édifice en $g.cm^{-3}$.

Données numériques générales

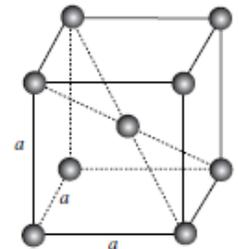
- Masses molaires atomiques ($g.mol^{-1}$) : Zn : 65,4 ; O : 16,0
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$
- Rayons ioniques : $r(Zn^{2+}) = 72 pm$; $r(O^{2-}) = 140 pm$
- Masse volumique du zinc : $\rho(Zn) = 7,14 g.cm^{-3}$

Ex 2 :**DONNEES :**

Masse molaire du fer : $M_{Fe} = 55,85 g.mol^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$

Dans les conditions de la synthèse, le fer se présente sous une forme finement divisée déposée sur un support de silice et d'alumine ; sa grande surface de contact multiplie son activité catalytique. Il cristallise dans sa variété allotropique α selon une structure cubique centrée dont la maille conventionnelle est représentée ci-contre. Le paramètre de maille est noté a .



- Déterminer la population de la maille et sa compacité. Indiquer la coordinence d'un atome de fer. Localiser et dénombrer les sites octaédriques. Donner l'habitabilité des sites octaédrique
- Déterminer la valeur de a à partir de la masse volumique ρ du fer α ($\rho = 7,874 g.cm^{-3}$) puis la comparer à la valeur $a = 2,886 \cdot 10^{-10} m$ obtenue par diffraction des rayons X.

Ex 3 : Cristallochimie

Le calcium métallique cristallise selon une structure de type cubique à faces centrées, notée Ca_{α} , de paramètre de maille a .

1 Représenter les positions des centres des atomes de calcium projetées sur une des faces de la maille cubique. Préciser leur côte, exprimée en fraction du paramètre de maille a , sur un axe perpendiculaire à cette face.

2 Indiquer la coordinence et le nombre d'atomes par maille conventionnelle de la structure Ca_{α} . Ecrire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon métallique du calcium $R(Ca)$.

3 Préciser la position des centres des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans la structure Ca_{α} . Indiquer leur nombre par maille conventionnelle.

4 Quelle peut être la nature de l'alliage calcium-magnésium ? La réponse à cette question nécessite une argumentation qui s'appuie sur le calcul de grandeurs pertinentes réalisé à l'aide des données numériques).

Rayon métallique en pm : $R(Mg) \approx 150$; $R(Ca) \approx 200$

Paramètre de maille : $a = 560$ pm pour la structure Ca_{α}

Masse molaire en $g \cdot mol^{-1}$: C : 12 ; O : 16 ; Mg : 24 ; Ca : 40

Valeurs numériques :

Ex 4 : étude d'alliages du cuivre

Le cuivre peut être utilisé pur, notamment pour des applications exploitant sa haute conductivité électrique, ou bien en alliage, tel que le laiton (alliage cuivre-zinc) et le bronze (alliage cuivre-étain).

– Masse volumique du cuivre pur : $\rho_{Cu} = 8,96 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$;

– Masses molaires : $M_{Cu} = 63,5 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{Ag} = 108 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{Zn} = 65,4 \text{ g mol}^{-1}$;

– Rayons métalliques : $r_{Cu} = 128 \text{ pm}$; $r_{Ag} = 144 \text{ pm}$; $r_{Zn} = 134 \text{ pm}$.

1 - Le cuivre pur cristallise dans un réseau cubique faces centrées. Déterminer le paramètre de maille a .

Lorsqu'un atome a un rayon voisin de celui du cuivre, il peut former des alliages dits de substitution, où l'hétéroatome remplace un ou plusieurs atomes de cuivre par maille.

2 - L'alliage Cu–Ag est utilisé pour augmenter la résistance à la température du matériau. Dans cette structure, les atomes d'argent remplacent les atomes de cuivre aux sommets de la maille CFC.

- Faire un schéma de la maille. Quelle est la stœchiométrie de l'alliage ?
- Déterminer le nouveau paramètre de maille a' ainsi que la masse volumique ρ' de l'alliage. Commenter.

3 - Le laiton est alliage de cuivre et de zinc en proportions variables. On s'intéresse ici à la proportion 50/50. Cet alliage permet d'augmenter la résistance mécanique et la dureté du cuivre, mais diminue la densité et la conductivité thermique. La structure de ce laiton peut être décrite par un réseau cubique simple hôte d'atomes de cuivre avec un atome de zinc au centre du cube.

- Faire un schéma de la maille. Quelle est la stœchiométrie de l'alliage ?
- Déterminer le nouveau paramètre de maille a'' ainsi que la masse volumique ρ'' de l'alliage.

Ex 5 :

1. La cérine, CeO_2 , cristallise dans une structure cubique de type fluorine (CaF_2) : les cations forment un réseau cubique à faces centrées (cfc) et les anions occupent tous les sites interstitiels tétraédriques. Représenter une maille de ce réseau cristallin. Préciser la valeur de la coordinence (nombre de voisins de charge opposée) des cations et celle des anions dans la cérine. Justifier.

2. Calculer la masse volumique (en $kg \cdot m^{-3}$) de cet oxyde sachant que la longueur, a , de l'arête de la maille vaut 0,541 nm.

3. Rappeler la condition de contact (de tangence) qui lie la longueur, a , de l'arête de la maille aux rayons ioniques, r^- et r^+ , des anions et des cations constitutifs de la cérine. Calculer r^+ sachant que r^- vaut 0,140 nm. Calculer la compacité du réseau dans lequel cristallise la cérine.

Masses molaires atomiques M ($g \cdot mol^{-1}$) :

Élément	O	Ce
M ($g \cdot mol^{-1}$)	16,0	140,1

Ex 6 :

1- Déterminer la coordinence des atomes d'oxygène dans la structure représentée dans le Document n°1 donné à la fin de cette partie.

2- Déterminer le nombre d'atomes d'oxygène présents dans la maille complète. En déduire la population en indium dans cette même maille. En déduire le nombre d'oxydation de In.

Donner la configuration électronique fondamentale de l'indium et son nombre d'électron de valence. Indiquer sa place dans la classification périodique et 2 éléments de sa famille.

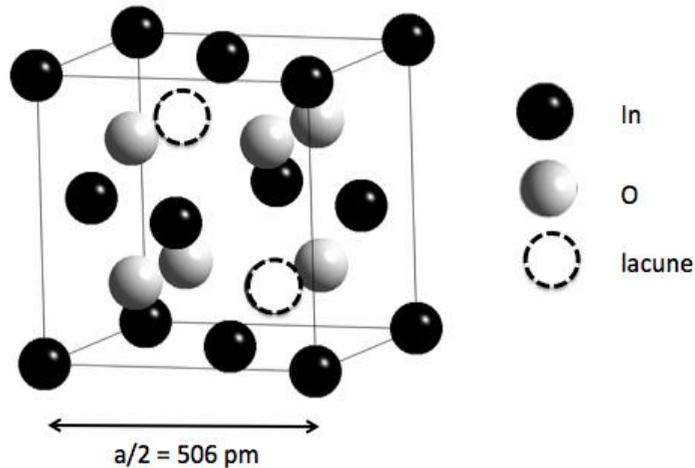
L'indium dans ce cristal est-il stable ?

$Z(\text{In})=49$.

3- Calculer la distance entre un atome d'oxygène et un atome d'indium.

4- Les rayons ioniques et covalents de l'indium sont donnés ci-dessous. Qu'en concluez-vous ?

	O^{2-}	In^{n+}	O	In
R : pm	140	80	60	144



document n°1: structure de l'oxyde d'indium. Seul un huitième de la maille cubique est représenté par souci de lisibilité. Les atomes d'indium occupent les centres des faces et les sommets du cube, les atomes d'oxygène occupent les sites tétraédriques en laissant 1/4 vacant. La structure de l'I.T.O. découle de celle-ci en substituant des atomes d'indium par des atomes d'étain.

Ex 7

Une consultation de Wikipédia donne ces indications concernant le palladium métallique :

« Le palladium appartient au groupe 10 du tableau périodique des éléments mais il possède une configuration très atypique de ses couches électroniques périphériques par rapport au reste des éléments du groupe mais aussi par rapport à tous les autres éléments. Le palladium est un métal blanc argenté mou semblable au platine. Il est le moins dense des éléments du groupe du platine (ruthénium, rhodium, osmium, iridium et platine). Les états d'oxydation usuels du palladium sont 0, +1, +2 et +4. [...] Ce métal possède la capacité rare d'absorber jusqu'à 900 fois son propre volume de dihydrogène à température ambiante.

Rayon atomique : 140 pm ; structure cristalline : cubique à faces centrées. »

1) Positionner le palladium (symbole Pd) dans la classification périodique en indiquant son numéro atomique, le numéro de la ligne, le numéro de la colonne et en explicitant la méthode utilisée.

2) Apporter une analyse critique détaillée des indications données sur le site wikipédia.

3) Évaluer la masse volumique du palladium ; commenter le résultat.

4) En déduire la masse de dihydrogène qui peut être absorbée par 1 kg de palladium à la température ambiante.

5) Citer une application du palladium en lien avec cette propriété d'absorption citée dans l'extrait de Wikipédia.

Extrait du tableau périodique (masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, masses volumiques en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Numéro atomique	1	6	7	8	12	30	53
Symbole	H	C	N	O	Mg	Zn	I
Masse molaire	1,01	12,0	14,0	16,0	24,3	65,4	127
Masse volumique					1,74	7,13	

26	27	28	29
Fe	Co	Ni	Cu
55,8	58,9	58,7	63,5
7,9	8,9	8,9	8,9
44	45	46	47
Ru	Rh	Pd	Ag
101	103	106	108
12,1	12,4	12,0	10,5
76	77	78	79
Os	Ir	Pt	Au
190	192	195	197
22,6	22,6	21,5	19,3