Exercice 0

Rappel sur la multiplicité ou le nombre d'atomes par maille

Localisation de l'atome	**Sur une face**	**Sur une arête**	**Sur un sommet**	**Dans la maille**
Décompte dans la maille	**½**	**¼**	**1/8**	**1**

IV.B.1)

Motif	Y	Ba	Cu	O
Nbre de motif par maille Z	1×1=1	2×1=2	8×1/8 + 8×1/4 = 3	12× ¼ + 8× ½ = 7

D'où la stœchiométrie : **$Y_1Ba_2Cu_3O_7$.**

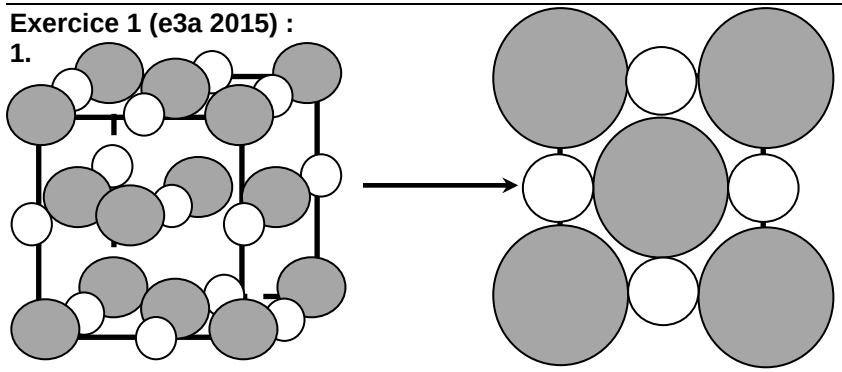
IV.B.2) La maille doit être électriquement neutre :

Si les Cu sont (+II) cad Cu^{2+} alors 1×3 + 2×2+ 3×2 + x×-2=0 ⇒ **x=13/2**

Si les Cu sont (+III) cad Cu^{3+} alors 1×3 + 2×2+ 3×3 + x×-2=0 ⇒ **x=8**

Exercice 1 (e3a 2015) :

1.



2. Maille élémentaire :

Nombre d'ions O^{2-} : 1 CFC d'ions O^{2-} : (8 x1/8) + (6 x1/2) = **4** ions O^{2-}

Nombre d'ions Zn^{2+} : tous les sites octaédriques occupés : 1 + (12 x1/4) = **4** ions Zn^{2+}

(On vérifie l'électroneutralité de l'édifice et la stœchiométrie 1-1).

3. Paramètre de maille *a* :

En faisant l'hypothèse d'un contact anion-cation le long d'une arête de la maille : $\boldsymbol{a = 2r_{O2-} + 2r_{Zn2+}}$

A.N. : *a* = (2 x 140) + (2 x 72) **= 424 pm = 4,24.10^{-8} cm**

4. Masse volumique ρ en g.cm^{-3} :

$\rho = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = \frac{4(M_{Zn}+M_O)}{N_A.a^3}$ A.N.: $\rho = \frac{4\times(65{,}4+16{,}0)}{6{,}02.10^{23}\times(424.10^{-10})^3}$ **= 7,1 g.cm^{-3}**

A rapprocher de la masse volumique du Zn (fournie dans les données : ρ = 7,14 g.cm^{-3}), on constate ici que c'est le zinc qui impose sa masse volumique au cristal ZnO Rocksalt.

Exercice 2 (e3a 2016) :

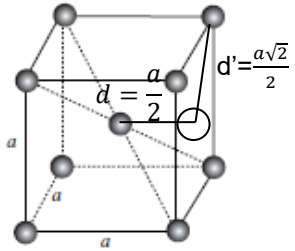
1. Population= 8×1/8+1×1=2 atomes/maille

Compacité : $C = \frac{2*\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3}$

Or la ligne de contact est la ½ grande diagonale : $r = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0{,}68$

Coordinence = 8 (se voit bien sur l'atome central)

Les sites octaédriques sont au centre des faces et au milieu des arêtes (ce ne sont pas des octaèdres réguliers). Il y a $6\times\frac{1}{2}+12\times\frac{1}{4}$ = 6 sites octaédriques/maille.



d' > d

Le contact se fait donc selon la ½ arête :

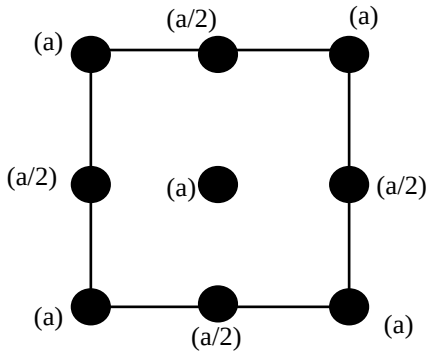
$\frac{a}{2} = r + r_O = \frac{2r}{\sqrt{3}} \Rightarrow r_O = r\left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right) = 0.155r$

2. $\rho = \frac{2M_{Fe}}{Na^3} \Rightarrow a = \left(\frac{2M_{Fe}}{N\rho}\right)^{1/3} = 2{,}867.10^{-10}\,m$

Ecart relatif inférieur à 0,7% par rapport à la valeur obtenue par diffraction des rayons X.

Ex 3 : CCINP 2015

1. Structure cfc projetée sur une des faces :



2. La coordinence est de 12, il y a $Z_{Ca} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes de calcium par maille.
Les atomes sont tangents sur la diagonale d'une face soit la relation $4R_{Ca} = a\sqrt{2}$ avec a le paramètre de maille.
3. Il y a 4 sites octaédriques par maille. Ils sont situés au milieu des arrêtes et au centre du cube.
Il y a 8 sites tétraédriques par maille. Ils sont situés au centre des cubes d'arrête a/2.
4. Il y a deux possibilités d'alliage : soit par insertion, soit par substitution. La réponse nécessite le calcul des rayons des sites O et T.

- Sites O

La tangence pour les sites O se fait sur la ½ arête $\Rightarrow \frac{a}{2} = R_{Ca} + r_O = \frac{2r}{\sqrt{2}} = \sqrt{2}r \Rightarrow r_O = r(\sqrt{2} - 1) = 0.414r$

- Site T

La tangence pour les sites T se fait sur ¼ de la grande diagonale

$\Rightarrow \frac{a}{4}\sqrt{3} = R_{Ca} + r_t = r\sqrt{\frac{3}{2}} \Rightarrow r_t = r\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) = 0.225r$

Les deux sites sont trop petits pour accueillir un atome de magnésium donc seuls les alliages de substitution sont envisageables.

Ex 4 :

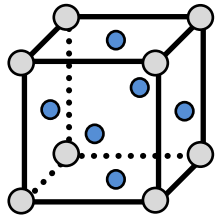
1- ligne de contact : ½ diagonale d'une face $\Rightarrow 4R_{Cu} = a\sqrt{2}$

$$Z_{Cu} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$\rho = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = \frac{4(M_{Cu})}{N_A.a^3}$ A.N.: $a = \sqrt[3]{\frac{4(M_{Cu})}{N_A\rho}}$ **=3.61 10^{-10} m=361 pm**

2- La structure reste cubique, les Ag étant plus gros, on s'attend à un paramètre de maille a'>a

$Z_{Cu} = 6 \times \frac{1}{2} = 3$ et $Z_{Ag} = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \Rightarrow$ Alliage **Cu_3Ag**



Le contact pourrait se faire :

- entre 2 Ag : ligne de contact : arête : a'=2R_{Ag}=288 pm
- entre 2 Cu : ligne de contact : d' : $2R_{Cu} = d' = a'\frac{\sqrt{2}}{2}$ =362pm
- Entre 1 Ag et 1 Cu $R_{Cu} + R_{Ag} = d' = a'\frac{\sqrt{2}}{2}$

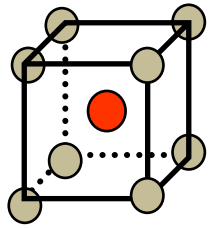
a' = 385 pm
Le bon paramètre de maille est le plus grand (car sinon on aurait interpénétration des sphères) $\Rightarrow$ **a' = 385 pm = $(R_{Cu} + R_{Ag})\sqrt{2}$**

$\rho'' = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = \frac{(3M_{Cu}+1M_{Ag})}{N_A.a''^3}$ **=8.69 10^{3}kg.m^{-3}**

La masse volumique est quasiment la même que celle de Cu pur.

3- La structure reste cubique

$Z_{Zn} = 1 \times 1 = 1$ et $Z_{Cu} = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \Rightarrow$ Alliage **CuZn**



Le contact pourrait se faire :

- entre 2 Cu : ligne de contact : arête : $a'' = 2R_{Cu}$= 256pm
- entre 2 Zn : ligne de contact : arête : $a'' = 2R_{Zn}$=268pm
- Entre 1 Zn et 1 Cu : ligne de contact : $\frac{1}{2}$ grande diagonale : $R_{Cu} + R_{Zn} = a''\frac{\sqrt{3}}{2} \Rightarrow$ a'' = 303 pm

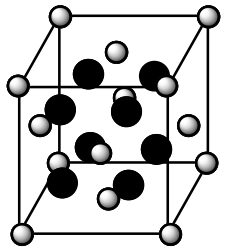
$\Rightarrow$ **a'' = 303 pm = $(R_{Cu} + R_{Ag})\sqrt{2}$**

$\rho'' = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = \frac{(1M_{Cu}+1M_{Zn})}{N_A.a''^3}$ **=7.70 10^{3}kg.m^{-3}**

La masse volumique est plus faible que celle de Cu pur.

Ex 5 : CCINP 2016

1.
Coordinence des anions : 4 (au centre d'un site tétraédrique de cation).
Coordinence des cations : 8



cation
anion

2. Nombre de motif par maille = 4

$\rho = \frac{4M(CeO_2)}{a^3 \times Na}$ **=7.22 10^3 kg.m^{-3}**

3. Tangence : ¼ de grande diagonale du cube

$\Rightarrow r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow$ **r^+ = 0.0943 nm**

$C = \frac{4\times\frac{4}{3}\pi(r^+)^3+8\times\frac{4}{3}\pi(r^-)^3}{a^3}$ =**0.669**

Ex 6 : inspiré de MP 2017

1- Les ions O^{2-}occupent certains des **sites tétraédriques** d'un quart de maille cubique à faces centrées d'ions In^{3+}. On en déduit que leur **coordinence** vis-à-vis de In^{3+} est de **4**.

2- Précisément, le huitième de maille représenté ici contient 6 ions O^{2-} et 4=$8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}$ In^{x+}. **La maille complète en contient donc $6\times 8 = 48$ O^{2-} et $4\times 8 = 32$ In^{x+}**.

La maille doit être électriquement neutre : $48\times -2+32\times x = 0 \Rightarrow$ x=+III

In : $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^6$ **$5s^2$** $4d^{10}$ **$5p^1$** : l'In possède **3 e- de valence** : les 2 5s et le 5p

Il est dans **la même famille que Al e B.**

In est dans la **5ème ligne 13ème colonne** (1ière colonne du bloc p)

In^{3+} : $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^6$ $4d^{10}$: toutes ses sous-couches sont pleines car il a perdu tous ses e- de valence $\Rightarrow$ In(+III) est stable.

3- In^{3+} et O^{2-} sont en contact selon ¼ de la grande diagonale diagonale de huitième de maille cubique, dont le côté mesure $a/2$. Ce quart de diagonale mesure $\frac{a}{2}\times\frac{\sqrt{3}}{4} = d_{In-O}$.

AN : **d_{InO} = 219 pm**

4- $r_{In^{3+}} + r_{O^{2-}} \approx d_{In-O} \approx 220$ pm. $r_{In} + r_O \approx d_{In-O} \approx 204$ pm

On en déduit que **la liaison** au sein du cristal **est ionique** (et NON covalente).

Ex 7 : Centrale 2015

1) Le numéro atomique du palladium Z = 46 se trouve dans l'extrait de la classification périodique.

En appliquant le principe de construction et en respectant le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund on trouve la configuration électronique de cet élément :

Pd : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^8$ ou [Kr] $5s^2 4d^8$

Le palladium est alors **un métal de transition de la cinquième période** qui se situe dans la 8ième colonne du bloc d soit dans la **dixième colonne** de la classification périodique à 18 colonnes.

2) Question ouverte : **CA VAUT DES POINTS !!! A NE PAS NEGLIGER !!!**

On peut imaginer que si le palladium possède une structure atypique, elle **n'est pas en accord avec la règle de Klechkowski.** On peut proposer **[Kr] $4d^{10}5s^0$** en accord avec la mention du **groupe 10**. Il y a **confusion entre couche et sous-couche**. Par ailleurs la **notion de groupe du platine semble très vague** puisqu'elle inclut des éléments de la même colonne Pt (sans Ni) aussi bien que des éléments de la même période Ru et Rh ou de la période suivante Os Ir.

L'article mentionne des propriétés du Pd caractéristiques d'un métal :

• éclat métallique

• divers états d'oxydation positifs correspondant à la perte logique d'électrons de valence pour un métal conducteur et réducteur ; **les degrés d'oxydation +I et +IV sont difficilement justifiables** au vu des configurations électroniques proposées (si on va jusqu'à la sous-couche d ½ remplie no(Pd) = +V).

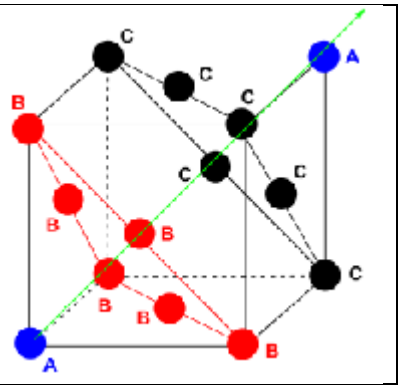
• structure cristallographique **la plus compacte possible cfc compacité 0,74**

• Absorption du dihydrogène : **les rayons des sites interstitiels (octaédrique ou tétraédrique) sont adaptés à la taille de l'atome d'hydrogène** d'où les propriétés d'absorption. En effet $R_O=(\sqrt{2}-1)R(Pd) \approx$ 56 pm et $R_T=(\sqrt{\frac{3}{2}}-1)R(Pd) \approx$ 31 pm. Or le R(H)=$a_0 \approx$ 52pm $\Rightarrow$ les atomes d'H devraient s'insérer dans les sites octaédriques.

• **Faible densité : ce n'est pas si net** au vu des valeurs de masse volumique : μ(Ag) < μ(Pd) ≈ μ(Rh) < μ(Rh)

3)

La masse volumique se déduit de la structure cristallographique.
La maille conventionnelle du réseau cfc est représentée ci-contre. Un atome est placé à chaque sommet (commun à huit mailles) et un atome au centre de chaque face (commun à deux mailles) du cube.
Dans cette structure cfc, les atomes sont tangents sur la diagonale d'une face ⇒ **$4R = a\sqrt{2}$** avec R rayon atomique.



La population Z se calcule de la manière suivante : Z = 8 × 1/8 + 6 × 1/2 = 4.

La masse volumique s'écrit : $\rho = \frac{Z \times M}{Na \times a^3}$ = **$11.3 .10^3$ kg.m^{-3}, d = 11.3**

On ne retrouve pas la valeur 12,0 donnée dans l'extrait de classification périodique. On peut s'interroger sur la **pertinence du modèle cfc** (on signale que le palladium est un métal mou) **ou remettre en cause la valeur du rayon atomique proposée** par l'extrait de wikipédia.
Cette valeur est bien moindre que celle du platine (d = 21,5) mais supérieure à celle du nickel (d =8,9) ce qui tend à dire que cet élément **n'est pas le moins dense de son groupe**.

4) En prenant d=11.3 alors 1.0 kg de palladium équivaut à $8.85.10^{-5}$ m^3 de métal. Ce métal absorbant jusqu'à 900 fois son propre volume de dihydrogène, il peut absorber 0,080 m^3 de dihydrogène. Or sous p° et T=298K : $n(H_2)=P°V(H_2)/RT$ = 3.2 mol et donc à une **masse de 6,4 g en dihydrogène**.

5) On peut citer les **pots catalytiques** (adsorption et transformation des NOx et autres polluants), certains systèmes de **stockage de H_2** dans les piles à combustibles ou encore la **catalyse hétérogène** pour l'hydrogénation des liaisons multiples carbone-carbone.