

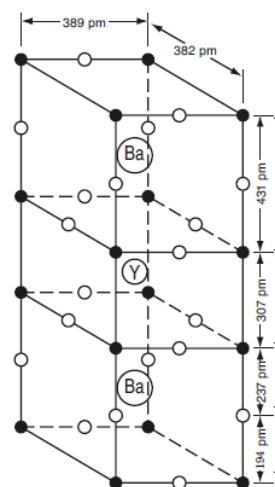
Ex 0 : Stœchiométrie d'un cristal

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.

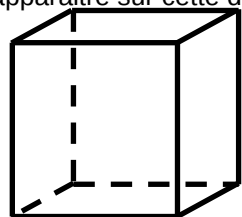
Ex 1 : ETUDE DU CRISTAL ZnO

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.

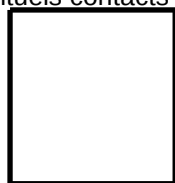
On s'intéresse par la suite à la structure Rocksalt :

- 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

2. Déterminer le nombre d'ions Zn^{2+} et O^{2-} contenus dans une maille élémentaire.

3. A l'aide des rayons ioniques, déterminer le paramètre de maille a .

4. 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 : $N_A = 6,02.10^{23} mol^{-1}$
- 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 : Cristallochimie

Le calcium métallique cristallise selon une structure de type cubique à faces centrées, notée Ca_F , 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_F . 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_F . 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_F

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

Ex 3 :

Le tétrahydroborate de sodium $NaBH_4$ solide cristallise selon une structure de type NaCl, les anions constituant un réseau de type cubique faces centrées et les cations occupant l'ensemble des sites interstitiels octaédriques de ce réseau. Le paramètre de maille a vaut 0,610 nm. Des valeurs de rayons covalents et ioniques sont fournies dans les données.

Q35. Représenter, dans une maille conventionnelle cubique, les positions des centres des anions tétrahydroborate BH_4^- . Établir la relation de « non-contact » entre ces anions. Conclure.

Q36. Indiquer la position des centres des sites interstitiels octaédriques occupés par les cations sodium Na^+ . Établir la relation de « contact » entre les cations sodium Na^+ et les anions tétrahydroborate BH_4^- . En déduire une valeur du rayon de l'anion tétrahydroborate BH_4^- .

Q37. Comparer cette valeur à celles pouvant être calculées à partir des données fournies. Conclure quant à la nature de la liaison B-H dans l'anion tétrahydroborate.

Données

espèce	H	B	Na
Rayon covalent (nm)	0.040	0.080	
Rayon ionique (nm)	0.160 (hydrure H^-)	0.030	0.1
électronégativité	2.20	2.04	

Ex 4 : Hydrure de zirconium ZrH_x

Le dihydrogène H_2 constitue un combustible de choix dans les propergols destinés aux fusées spatiales. Son stockage, problématique, peut être toutefois envisagé sous forme atomique au sein de divers matériaux : métaux et alliages par exemple. Ainsi, l'action directe du dihydrogène H_2 sur le zirconium métallique engendre un hydrure, de formule ZrH_x , avec x entier naturel à déterminer. La structure cristalline du zirconium métallique est de type cubique faces centrées (CFC). Dans la structure cristalline de l'hydrure ZrH_x , les atomes d'hydrogène H s'insèrent dans des sites interstitiels du réseau CFC du zirconium métallique.

Q4. Quelle est la nature de la réaction conduisant à la formation d'hydrure de zirconium ZrH_x à partir de dihydrogène et de zirconium métallique ? Justifier.

Q5. Représenter la maille conventionnelle du réseau CFC du zirconium métallique. Situer explicitement les centres des sites interstitiels de type octaédrique, notés O et de type tétraédrique, notés T, du réseau CFC du zirconium métallique.

On note r_O et r_T le rayon d'un atome assimilé à une sphère, et $r(\text{Zr})$ le rayon du zirconium métallique. Les indices O et T représentant respectivement les sites octaédriques et tétraédriques, dans lesquels peuvent s'insérer l'atome sans déformation du réseau CFC du zirconium métallique.

Q6. Déterminer les rapports $r_O/r(\text{Zr})$ et $r_T/r(\text{Zr})$.

Les atomes d'hydrogène H se situent dans la totalité des sites interstitiels tétraédriques, l'occupation de ces sites assurant à l'hydrure de zirconium ZrH_x une meilleure cohésion.

Q7. En déduire la formule brute de l'hydrure ZrH_x .

L'aptitude au stockage du dihydrogène par un métal, noté Mét, s'exprime par sa capacité volumique d'absorption, notée $C_{va}(\text{Mét})$. Celle-ci est définie comme le rapport $\frac{m(H)}{V}$, avec $m(H)$ la masse d'atomes d'hydrogène H absorbés dans la maille conventionnelle du métal Mét et V le volume de la maille conventionnelle du métal Mét pur.

Q8. Exprimer la capacité volumique d'absorption $C_{va}(\text{Zr})$ du zirconium métallique, en fonction de la masse molaire de l'hydrogène $M(H)$ et du rayon du zirconium métallique $r(\text{Zr})$.

Ex 5 :

Les olivines ferro-magnésiennes sont, sous diverses formes, le composant majeur du manteau terrestre. Mais cet assemblage chimique ne conserve pas la même structure cristallographique selon la profondeur à laquelle il se situe car cette structure dépend des conditions de température et de pression. Ainsi, vers 660 km de profondeur, sous une température de 1 830 K, l'olivine (phase γ) ou ringwoodite se transforme en silicate de magnésium MgSiO_3 de structure perovskite et en magnésio-wüstite assimilable à l'oxyde de magnésium MgO .

La magnésio-wüstite MgO possède la même structure cristallographique que le chlorure de sodium NaCl : les O^{2-} se situent sur les nœuds d'un réseau cfc et les Mg^{2+} occupent l'ensemble des sites octaédriques. Les ions seront assimilés à des sphères parfaites.

Données : rayons ioniques

ions	Mg^{2+}	O^{2-}	Si^{4+}
Rayons (pm)	70	140	41

I.8. Donner une représentation de la maille de la magnésio-wüstite MgO .

I.9. Déterminer la plus petite distance d entre deux ions de signes opposés ainsi que le paramètre de maille a_1 .

I.10. Exprimer, en fonction des rayons ioniques, puis calculer la compacité de la structure.

La structure perovskite est la structure adoptée par le minéral du même nom, CaTiO_3 . Cette structure usuelle a donné son nom à un type structural adopté par de nombreux matériaux synthétiques de type ABX_3 . La structure cristallographique d'une perovskite parfaite peut être décrite de la façon suivante :

- le cation A occupe les sommets du cube ;
- le cation B occupe le centre du cube ;
- les anions X occupent les centres des faces du cube.

I.11. Représenter la structure cristallographique décrite ci-dessus.

I.12. La description de la maille est-elle en accord avec la formule proposée

pour la perovskite résultant de la décomposition de la ringwoodite ?

Le facteur de tolérance de Goldschmidt t rend compte de l'influence des rayons ioniques sur la structure cristalline adoptée par les composés du type ABX_3 . Ce facteur exprime la condition de tangence simultanée :

- entre l'ion B au centre de la maille et l'ion X au centre d'une face ;
- entre l'ion A au sommet de la maille et ce même ion X.

Le facteur de tolérance t est un indicateur de stabilité pour les structures de type perovskite.

Il est défini par :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} \times (r_B + r_X)}$$

I.13. Etablir les deux relations traduisant la condition de tangence en faisant intervenir le paramètre de maille a_2 dans le cas d'une perovskite parfaite.

I.14. Quelle est la valeur de t dans le cas d'une perovskite parfaite ?

I.15. La structure de la perovskite $MgSiO_3$ est-elle parfaite ? Commenter la valeur de t obtenue en indiquant quels ions peuvent être éventuellement en contact.

Ex 6 :

La maille élémentaire de la forme β du trifluorure d'aluminium AlF_3 peut être décrite comme un réseau cubique simple, avec occupation des sommets par des atomes d'aluminium et occupation du milieu de chaque arête du cube par un atome de fluor (figure (1)). Les rayons ioniques et atomiques de ces éléments sont donnés en fin d'exercice.

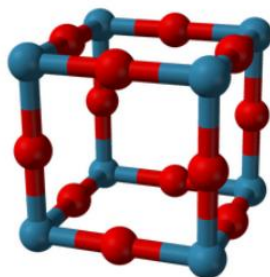


Figure 1 – Structure d'une maille de β - AlF_3 (bleu : aluminium, rouge : fluor).

4. Déterminer les coordinences des atomes d'aluminium et de fluor.

5. La masse volumique expérimentale du trifluorure d'aluminium est $\rho = 2,84 \text{ g.cm}^{-3}$. En justifiant chaque hypothèse de calcul, et à l'aide des données tabulées, justifier la nature ionique des liaisons fluor-aluminium dans β - AlF_3 . Commenter.

Contrairement au trifluorure d'aluminium, dont le point de fusion est d'environ 1290°C , le trifluorure de bore est un gaz à température ambiante. On admettra que, pour qu'une espèce de type AF_n puisse avoir une structure ionique tri-dimensionnelle infinie, l'atome A doit avoir une coordinence de $2n$.

6. À l'aide de la charge partielle du bore dans BF_3 donnée fin d'exercice, calculer le pourcentage d'ionité de la liaison bore-fluor dans cette structure. En déduire la nature de la liaison bore-fluor, et commenter la valeur expérimentale de d_{B-F} donnée en fin d'exercice.

7. Déterminer si les données expérimentales sur BF_3 en fin d'exercice sont compatibles avec un réseau cristallin ionique tri-dimensionnel analogue à celui de β - AlF_3 . Donner, en justifiant, la géométrie avec laquelle elles sont en accord.

Caractéristiques de BF_3 :

$d_{B-F} = 130,7 \text{ pm}$; $d_{F \cdots F} = 226 \text{ pm}$; Charge partielle : $\delta = 2,58 \times e$

	Bore	Aluminium	Fluor
Numéro atomique	5	13	9
Masse molaire atomique (g/mol)	10,8	27,0	19,0
Rayons ioniques (pm)	$r_{B^{3+}} = 27$	$r_{Al^{3+}} = 51$	$r_{F^-} = 133$
Rayons atomiques (pm)	$r_B = 85$	$r_{Al} = 143$	$r_F = 50$