

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	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	1

IV.B.1)

Motif	Y	Ba	Cu	O
Nbre de motif par maille Z	$1 \times 1 = 1$	$2 \times 1 = 2$	$8 \times \frac{1}{8} + 8 \times \frac{1}{4} = 3$	$12 \times \frac{1}{4} + 8 \times \frac{1}{2} = 7$

D'où la stœchiométrie : $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

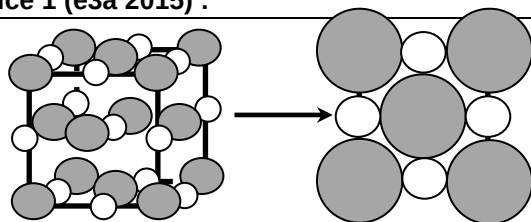
IV.B.2) La maille doit être électriquement neutre :

Si les Cu sont (+II) cad Cu^{2+} alors $1 \times 3 + 2 \times 2 + 3 \times 2 + x \times -2 = 0 \Rightarrow x = 13/2$

Si les Cu sont (+III) cad Cu^{3+} alors $1 \times 3 + 2 \times 2 + 3 \times 3 + x \times -2 = 0 \Rightarrow x = 8$

Exercice 1 (e3a 2015) :

1.



2. Maille élémentaire :

Nombre d'ions O^{2-} : 1 CFC d'ions O^{2-} : $(8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2}) = 4$ ions O^{2-}

Nombre d'ions Zn^{2+} : tous les sites octaédriques occupés : $1 + (12 \times \frac{1}{4}) = 4$ 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 : $a = 2r_{\text{O}^{2-}} + 2r_{\text{Zn}^{2+}}$

A.N. : $a = (2 \times 140) + (2 \times 72) = 424 \text{ pm} = 4,24 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

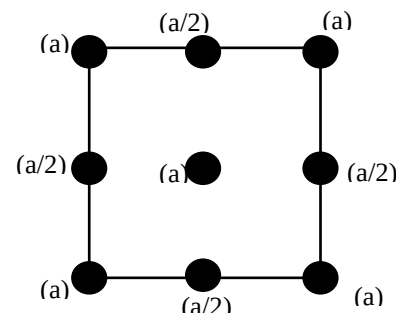
4. Masse volumique ρ en g.cm^{-3} :

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4(M_{\text{Zn}} + M_{\text{O}})}{N_A a^3} \quad \text{A.N.: } \rho = \frac{4 \times (65,4 + 16,0)}{6,02 \cdot 10^{23} \times (4,24 \cdot 10^{-10})^3} = 7,1 \text{ g.cm}^{-3}$$

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

Ex 2 : CCINP 2015

1. Structure cfc projetée sur une des faces :



2. La coordinence est de 12, il y a $Z_{\text{Ca}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes de calcium par maille.

Les atomes sont tangents sur la diagonale d'une face soit la relation $4R_{\text{Ca}} = a\sqrt{2}$ avec a le paramètre de maille.

3. Il y a 4 sites octaédriques par maille. Ils sont situés au milieu des arêtes et au centre du cube.

Il y a 8 sites tétraédriques par maille. Ils sont situés au centre des cubes d'arête $a/2$.

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 $\frac{1}{2}$ arête $\Rightarrow \frac{a}{2} = R_{\text{Ca}} + r_{\text{O}} = \frac{2R_{\text{Ca}}}{\sqrt{2}} = \sqrt{2}r \Rightarrow r_{\text{O}} = R_{\text{Ca}}(\sqrt{2} - 1) = 0,414r$

• Site T

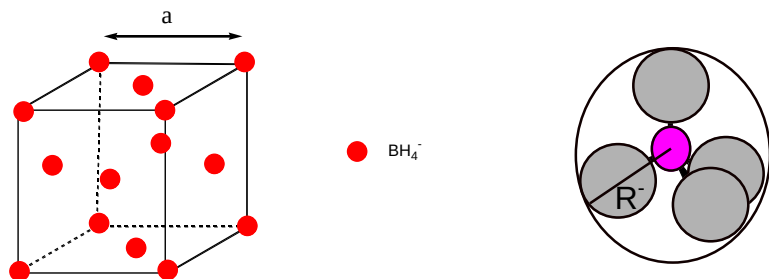
La tangence pour les sites T se fait sur $\frac{1}{4}$ de la grande diagonale

$$\Rightarrow \frac{a}{4}\sqrt{3} = R_{\text{Ca}} + r_{\text{T}} = R_{\text{Ca}}\sqrt{\frac{3}{2}} \Rightarrow r_{\text{T}} = R_{\text{Ca}}\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) = 0,225R_{\text{Ca}}$$

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

Ex 3 : CCINP 2020

Q35.



- Pour que les anions ne soient pas en contact : $a\sqrt{2} > 4 \times R^-$

$$\Rightarrow R^- < \frac{a\sqrt{2}}{4} = \mathbf{216 \text{ pm}}$$

Q36. • Les cavités octaédriques se localisent au milieu de chaque arête et au centre du cube.

- La ligne de contact entre un ion BH_4^- et un ion Na^+ est la $\frac{1}{2}$ arête:

$$\frac{a}{2} = R^- + r^+ \Rightarrow R^- = \frac{a}{2} - r^+ = \mathbf{205 \text{ pm}}$$

Q37. L'ion BH_4^- a une géométrie tétraédrique. Or le tétraèdre s'inscrit dans un cercle de centre l'atome de bore et de rayon $R^- = r(\text{B}) + 2 \times r(\text{H})$. (cf. ci-dessus)

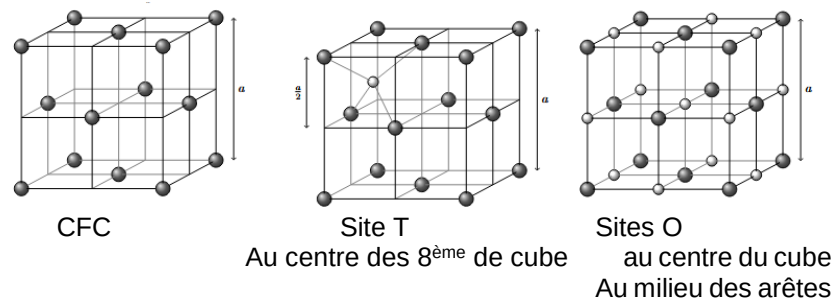
- Dans le modèle covalent : $R^- = 2 \times r(\text{H}) + r(\text{B}) = 2 \times 40 + 80 = \mathbf{160 \text{ pm}}$
- Dans le modèle ionique : $R^- = 2 \times r_i(\text{H}) + r_i(\text{B}) = 2 \times 160 + 30 = \mathbf{350 \text{ pm}}$

On peut en conclure que la liaison B-H dans l'anion BH_4^- est plutôt de nature covalente légèrement polarisée. Cela est en accord avec la faible différence d'électronégativité entre le bore et l'hydrogène.

Ex 4 : CCINP 2024 :

Q4 Lors de la réaction, il y a variation du nombre d'oxydation de l'hydrogène (0 dans le réactif H_2 , -1 dans l'hydruure de zirconium ZrH_x) et de Zr (no = 0 dans Zr métallique, +x dans ZrH_x). Il s'agit donc d'une réaction d'oxydo-réduction.

Q5 Maille conventionnelle du zirconium métallique



Q6 : Les atomes sont tangents sur la $\frac{1}{2}$ diagonale d'une face soit la relation $4R_{\text{Zr}} = a\sqrt{2}$ avec a le paramètre de maille.

- Sites O

La tangence pour les sites O se fait sur la $\frac{1}{2}$ arête

$$\Rightarrow \frac{a}{2} = R_{\text{Zr}} + r_{\text{O}} = \frac{2R_{\text{Zr}}}{\sqrt{2}} = \sqrt{2}R_{\text{Zr}} \Rightarrow \frac{r_{\text{O}}}{R_{\text{Zr}}} = (\sqrt{2} - 1) = \mathbf{0.414}$$

- Site T

La tangence pour les sites T se fait sur $\frac{1}{4}$ de la grande diagonale

$$\Rightarrow \frac{a}{4}\sqrt{3} = R_{\text{Zr}} + r_{\text{t}} = R_{\text{Zr}}\sqrt{\frac{3}{2}} \Rightarrow \frac{r_{\text{t}}}{R_{\text{Zr}}} = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) = \mathbf{0.225}$$

Q7 On suppose que H occupe tous les sites tétraédriques. Il y a donc 8 atomes d'hydrogène par maille.

Or il y a 4 atomes de zirconium par maille ($8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}$).

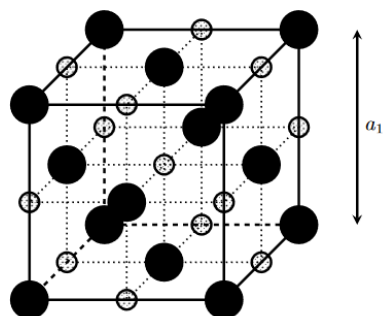
La formule de l'hydruure est donc Zr_4H_8 ou encore **ZrH_2** .

Q8 La capacité volumique d'absorption s'écrit :

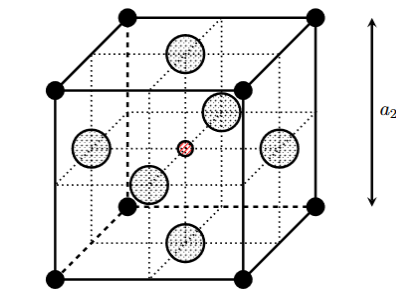
$$C_{va}(\text{Zr}) = \frac{8 \times \frac{M(\text{H})}{Na}}{a^3} = \frac{8 \times \frac{M(\text{H})}{Na}}{\left(\frac{4R(\text{Zr})}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{M(\text{H})}{2\sqrt{2}Na(R(\text{Zr}))^3}$$

Ex 5 : CCINP MP 2014

8.



sphères noires = O^{2-}
sphères grises = Mg^{2+} .



Sphères noires = A
Sphère rose = B
Sphères grises grosses = X

9. la ligne de contact est les $\frac{1}{2}$ arête : $R(O^{2-}) + R(Mg^{2+}) = \frac{a_1}{2} = d = 210 \text{ pm}$
alors **$a_1 = 420 \text{ pm}$**

10. Il y a $Z(O^{2-}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ et $Z(Mg^{2+}) = 1 \times \frac{1}{1} + 12 \times \frac{1}{4} = 4$

$$C = \frac{4 \times \left(\frac{4}{3} \pi (R(O^{2-})^3 + R(Mg^{2+})^3) \right)}{a_1^3} = 0.70$$

11. cf. ci-dessus

12. $Z(A) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$, $Z(B) = 1 \times 1 = 1$ et $Z(X) = 6 \times \frac{1}{2} = 3$

La structure est donc **$A_1B_1X_3 = ABX_3$** ce qui est concordant avec $MgSiO_3$.

13. Tangence :

- B-X : $\frac{1}{2}$ arête : $r_B + r_X = \frac{a}{2}$
- A-X : $\frac{1}{2}$ diagonale d'une face : $r_A + r_X = \frac{a\sqrt{2}}{2}$

$$14. t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} \times (r_B + r_X)} = \frac{\frac{a\sqrt{2}}{2}}{\sqrt{2} \times \frac{a}{2}} = 1$$

15. $t = \frac{r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}}}{\sqrt{2} \times (r_{Si^{4+}} + r_{O^{2-}})} = 0.82 \neq 1 \Rightarrow$ la pérovskite n'est pas parfaite !

Si contact entre Si^{4+} et O^{2-} , alors $a_2 = 2 (r_{Si^{4+}} + r_{O^{2-}}) = 362 \text{ pm}$

alors $a_2 \frac{\sqrt{2}}{2} = 256 \text{ pm} > (r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}}) = 210 \text{ pm}$: donc non contact entre Mg^{2+} et O^{2-} .

• Si contact entre Mg^{2+} et O^{2-} , alors $a_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \times 2 \times (r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}}) = 297 \text{ pm}$
alors $a_2/2 = 148 \text{ pm} > (r_{Si^{4+}} + r_{O^{2-}}) = 181 \text{ pm}$: IMPOSSIBLE !

$\Rightarrow Si^{4+}$ et O^{2-} peuvent donc être en contact et alors il n'y a pas contact entre Mg^{2+} et O^{2-} . Ce qui concorde avec la valeur de t inférieure à celle dans le cas parfait car $r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}}$ est trop faible, le cation Mg^{2+} n'est pas assez gros.

Ex 6 : ENS Lyon 2023

4. 1 Al entouré de 6 F : coordination Al/F = 6

1 F entouré de 2 Al : coordination F/Al = 2

5. Par maille cubique, $Z(Al) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$ et $Z(F) = 12 \times \frac{1}{4} = 3$ soit 1 motif AlF_3 de masse molaire $M = 27 + 3 \times 19 = 84 \text{ g.mol}^{-1}$

$$\rho = \frac{M}{N_A a^3} \Leftrightarrow a = \left(\frac{M}{N_A \rho} \right)^{\frac{1}{3}} \approx \left(\frac{84}{6.0210^{23} \times 2.84.10^6} \right)^{\frac{1}{3}} = 3.66 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 366 \text{ pm} = a$$

Données tabulées : ligne de contact : $\frac{1}{2}$ arête $\Rightarrow a/2 = (r(Al) + r(F))$

Si liaison ionique : $a = 2 (r_{Al^{3+}} + r_{F^-}) = 2(51 + 133) = 368 \text{ pm}$

Si liaison covalente : $a = 2 (r_{Al} + r_F) = 2(143 + 50) = 386 \text{ pm}$

La liaison Al-F est donc principalement **une liaison ionique**.

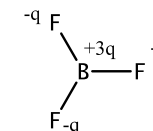
6. Charge partielle **globale** portée par B :

$$\delta_B = 2.58.e = +3q \text{ donc } q = \frac{2.58.e}{3}.$$

Le pourcentage d'ionicité d'une liaison B-F est défini par :

$$\% = \frac{q}{e} \cdot 100$$

il vaut ici $2.58/3 \approx 85\%$: **liaison fortement ionique**.



Caractéristique de BF_3 donnée en annexe : $d_{B-F} = 130.7 \text{ pm}$

Si liaison ionique : $r_{B^{3+}} + r_{F^-} = 27 + 133 = 160 \text{ pm}$

Si liaison covalente : $r_B + r_F = 85 + 50 = 135 \text{ pm}$

La comparaison de la somme des rayons avec la valeur réelle de la longueur de liaison BF_3 est pourtant davantage en accord avec le modèle d'une liaison covalente. Ce n'est pas en accord avec le pourcentage ionique calculé.

7. Si BF_3 adopte à l'état solide un réseau cristallin analogue à celui de $\beta-AlF_3$, il faut que l'atome B ait une coordination de $2n = 6$, c'est-à-dire qu'il soit entouré de 6 F. Ces 6 F décrivent un octaèdre.

Si on considère qu'anion et cation sont tangents, on a : $a = 2d_{B-F} = 2 \times 130.7 = 261.4 \text{ pm}$

Et on doit aussi avoir d'après le schéma de la maille $d_{F-F} = a$ or $d_{F-F} = 226 \text{ pm} \ll 261.4 \text{ pm}$ donc **les données expérimentales ne sont pas compatibles avec cette structure**.

TD S-12 correction

Le seul réseau réellement au programme étant un CFC, on part sur un CFC de B avec occupation de tous ses sites T et O par F :

Population de B : $8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$

Population de F : $8 \times 1 + 1 \times 1 + 12 \times (1/4) = 12$: on aurait bien la formule BF_3 .

Condition de tangence anion-cation : on l'écrit dans les sites T, les plus petits, pour lesquels $r_+ + r_- = d_{\text{BF}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow a = 302 \text{ pm}$

Condition de non tangence des cations : $2r_+ < \frac{a\sqrt{2}}{2} = 214 \text{ pm}$: VRAIE

Condition de non tangence des anions, les plus gros des ions :

$2r_- = d_{\text{F..F}} = 226 < \frac{a}{2} : 151 \text{ pm}$: IMPOSSIBLE

$\Rightarrow$ impossible de conclure...