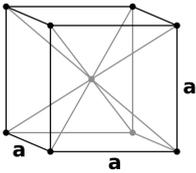


Solides cristallins

Exercices

Exercice 1 : Structure cristalline du niobium

[◆◆◆]



Le niobium Nb, élément de numéro atomique $Z = 41$ et de masse molaire $M = 92,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, cristallise à température ambiante dans la structure cubique centrée CC de paramètre de maille $a = 330 \text{ pm}$. Les atomes occupent les sommets et le centre d'une maille cubique, voir ci-contre.

- 1 - Déterminer la population N de la maille.
- 2 - Calculer la masse volumique ρ du niobium.

- 3 - Déterminer le rayon métallique R du niobium en précisant au préalable où a lieu le contact entre les atomes.
- 4 - Définir et calculer la compacité C de la structure cubique centrée.

Exercice 2 : Galène

[◆◆◆]

L'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation d'un minerai appelé galène : le sulfure de plomb PbS. Ce minerai cristallise selon une structure du type chlorure de sodium, où les cations Pb^{2+} occupent les sites octaédriques d'un réseau CFC d'anions S^{2-} .

Données : $M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{S}} = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; densité de la galène 7,62.

- 1 - Représenter la maille élémentaire de la galène.
- 2 - Déterminer la coordinence de chacun des ions de cette structure.
- 3 - Déterminer le paramètre de maille a de la structure.

Exercice 3 : Trioxyde de tungstène

[◆◆◆]

Le trioxyde de tungstène WO_3 solide est, en première approche, un solide ionique. Il présente une structure cubique telle que les ions tungstène W^{6+} occupent les sommets de la maille et les ions oxyde O^{2-} le milieu des arêtes. On note a le paramètre de maille.

- 1 - Dessiner une maille et vérifier la stœchiométrie du cristal.
- 2 - On admet une tangence anion-cation. Calculer la compacité du cristal WO_3 .
- 3 - Le centre du cube et les centres des faces de la maille dessinée précédemment sont vides. Calculer le rayon maximal d'un hétéroélément qui pourrait s'insérer dans ces sites sans déformation de la structure.
- 4 - On observe expérimentalement que les cations M^+ , où M peut être H, Li, Na ou K, peuvent s'insérer dans le cristal et occupent tous le même type de site. En déduire de quel site il s'agit.

Espèce	H^+	Li^+	Na^+	K^+	O^{2-}	W^{6+}
Rayon ionique (pm)	10^{-5}	78,0	98,0	133	132	62,0

Exercice 4 : 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).

Données :

- ▷ masse volumique du cuivre pur : $\rho_{\text{Cu}} = 8,96 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- ▷ masses molaires : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▷ rayons métalliques : $r_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$; $r_{\text{Ag}} = 144 \text{ pm}$; $r_{\text{Zn}} = 134 \text{ pm}$.

- 1 - Le cuivre pur cristallise dans un réseau cubique faces centrées. Représenter la maille et déterminer sa population. 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.

2.a - Faire un schéma de la maille. Quelle est la stœchiométrie de l'alliage ?

2.b - Déterminer le nouveau paramètre de maille a' ainsi que la masse volumique ρ' de l'alliage. Commenter.

3 - Le laiton, alliage Cu-Zn, est l'alliage le plus fabriqué. Il permet d'augmenter la résistance mécanique et la dureté du cuivre, mais diminue la densité et la conductivité thermique. La structure du laiton peut être décrite par un réseau cubique hôte d'atomes de cuivre avec un atome de zinc au centre du cube.

3.a - Faire un schéma de la maille. Quelle est la stœchiométrie de l'alliage ?

3.b - Déterminer le nouveau paramètre de maille a'' ainsi que la masse volumique ρ'' de l'alliage.

4 - Les différences structurales induites par la substitution sont responsables d'une modification des propriétés de conduction électrique et de résistance mécanique. Proposer une explication.

Exercice 5 : Solide ionique ou covalent ?

[◆◆◆]

L'objectif de cet exercice est de déterminer lequel des modèles de liaison ionique ou covalente décrit le mieux l'iodure cuivreux CuI. Les atomes d'iode y forment un réseau cubique faces centrées où les atomes de cuivre occupent la moitié des sites tétraédriques en alternance. On mesure expérimentalement un paramètre de maille $a = 615$ pm.

Données :

▷ Électronégativités de Pauling : $\chi(\text{I}) = 2,66$ et $\chi(\text{Cu}) = 1,90$;

▷ Rayons ioniques : $R(\text{I}^-) = 220$ pm, $R(\text{Cu}^+) = 96$ pm et $R(\text{Cu}^{2+}) = 73$ pm ;

▷ Rayons covalents : $R(\text{I}) = 133$ pm et $R(\text{Cu}) = 117$ pm.

1 - Représenter la maille CFC et déterminer sa population. Rappeler la localisation des sites tétraédriques dans la maille et en déduire leur nombre. Conclure quant à la stœchiométrie du cristal.

2 - Donner la structure électronique de l'iode ($Z = 53$) et du cuivre ($Z = 29$). Le cuivre est une exception à la règle de Klechkowski : contrairement à ce que prévoit cette règle, sa dernière sous-couche d est pleine.

Étudions dans un premier temps l'iodure cuivreux en supposant qu'il s'agit d'un solide ionique.

3 - Quels sont les ions monoatomiques les plus stables que ces deux éléments peuvent former ? Cela est-il cohérent avec la stœchiométrie du cristal ?

4 - Pour qu'un cristal ionique soit stable, il faut qu'il y ait davantage de contact entre ions de charge opposée qu'entre ions de même charge. Montrer que pour que les cations et les anions puissent être en contact il faut que les rayons ioniques soient tels que

$$\frac{R(\text{Cu}^+)}{R(\text{I}^-)} > \sqrt{\frac{3}{2}} - 1.$$

Compte tenu des valeurs numériques données en début d'énoncé, que peut-on en conclure ?

5 - Déterminer le paramètre de maille théorique a_i de l'iodure cuivreux en fonction des rayons ioniques. Comparer sa valeur à celle mesurée. Conclure.

Considérons maintenant que les liaisons sont de nature covalente au sein de l'iodure cuivreux.

6 - Déterminer sans calcul supplémentaire le paramètre de maille a_c dans le modèle covalent. Conclure quant à la nature des liaisons au sein du cristal.

7 - Pourrait-on anticiper ces résultats compte tenu des électronégativités des deux éléments ?

Annale de concours

Exercice 6 : Oxyde de zirconium solide

[écrit PT 2015, ◆◆◆]

Les piles à combustible à oxyde solide permettent d'avoir en contact deux phases solide et gazeuse, ce qui supprime les problèmes liés à la gestion de trois phases, notamment la corrosion. Les électrodes sont poreuses de façon à permettre un transport rapide des gaz. Un matériau de choix pour l'électrolyte est l'oxyde de zirconium, appelé zircone, stabilisé à l'yttrium.

1 - Le zirconium se situe dans la classification périodique (fournie en annexe du sujet original, à reprendre dans votre cours AM2) dans la colonne du titane, directement en dessous de cet élément. Indiquer à quelle famille d'éléments appartient le zirconium.

2 - Indiquer la configuration électronique fondamentale du titane et celle du zirconium.

3 - Énoncer les règles utilisées pour établir ces configurations électroniques.

La zirconite peut être assimilée à un cristal ionique formé de cations Zr^{4+} et d'anions O^{2-} assimilés à des sphères dures de rayons respectifs r^+ et r^- . Les cations sont distribués aux nœuds d'un réseau cubique faces centrées cfc.

- 4 - Représenter la maille conventionnelle d'une structure de cations cfc. Indiquer le nombre de cations par maille.
- 5 - Donner sans démonstration la compacité d'une telle structure dans le cas d'une maille métallique. Commenter.
- 6 - Indiquer où se situent les sites tétraédriques de cette maille. Combien y en a-t-il ?
- 7 - Exprimer le rayon maximal r^- de la particule sphérique pouvant s'insérer dans ces sites sans induire de déformation en fonction de a , le paramètre de la maille et de r^+ .

Les anions occupent tous les sites tétraédriques de la maille cfc formée par les cations.

- 8 - Déterminer le nombre d'anions contenus dans cette maille.
- 9 - Indiquer alors la formule de la zirconite.
- 10 - Donner la coordinence des anions par rapport aux cations, et des cations par rapport aux anions.
- 11 - Exprimer la masse volumique de la zirconite en fonction du paramètre de maille a , de la masse molaire M_{Zr} du zirconium, de la masse molaire M_{O} de l'oxygène et du nombre d'Avogadro.

La formule de l'oxyde d'yttrium est Y_2O_3 .

- 12 - En déduire la charge du cation yttrium.
- 13 - Le dopage consiste à substituer dans la maille élémentaire de l'oxyde de zirconium une fraction molaire x des cations Zr^{4+} par des cations yttrium. Expliquer pourquoi l'électroneutralité de la structure n'est alors pas respectée.
- 14 - Proposer une modification de la formule chimique impliquant le nombre y d'anions O^{2-} présents dans la zirconite dopée à l'oxyde d'yttrium, au moyen de x , pour rétablir cette électroneutralité.

Résolution de problème

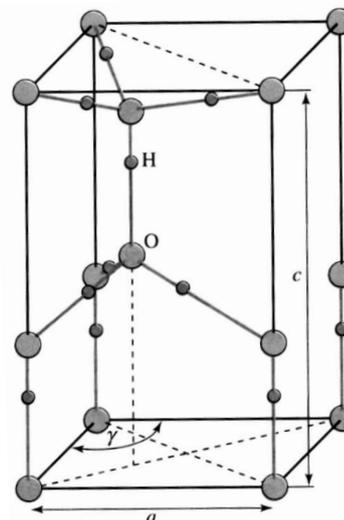
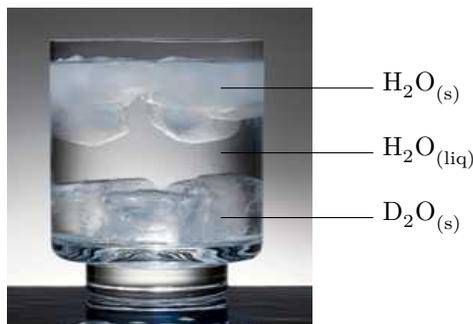
Pour aborder un exercice de type résolution de problème, il peut notamment être utile de faire un schéma modèle, d'identifier et nommer les grandeurs pertinentes, d'utiliser l'analyse dimensionnelle, de proposer des hypothèses simplificatrices, de décomposer le problème en des sous-problèmes simples, etc. Le candidat peut également être amené à proposer des valeurs numériques raisonnables pour les grandeurs manquantes ... et toutes les valeurs données ne sont pas forcément utiles. Le tout est évidemment à adapter à la situation proposée !

Exercice 7 : Un glaçon qui coule ! ?

[◆◆◆]

Expliquer pourquoi le glaçon d'eau deutérée D_2O coule au fond du verre. Des valeurs numériques sont attendues en appui du raisonnement.

D est le deutérium, aussi noté ^2H : c'est un isotope de l'hydrogène dont le noyau contient un neutron. La glace ordinaire cristallise dans un réseau hexagonal compact¹, dont la maille est représentée à droite. Il s'agit d'un prisme à base losange de côté $a = 452$ pm et de hauteur $c = 739$ pm, dans laquelle $\gamma = 2\pi/3$.



1. Pour la culture, il s'agit du réseau obtenu par empilement compact ABAB. C'est de là que vient la valeur de l'angle γ .

Solides cristallins

Exercices

Exercice 1 : Structure cristalline du niobium

1 Un atome sur un des sommets est partagé entre huit mailles et compte pour $1/8$, l'atome central n'appartient qu'à une seule maille, donc

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2.$$

2 La masse d'un atome de niobium est égale à $m_{\text{Nb}} = M/\mathcal{N}_A$, la masse d'une maille vaut donc $2M/\mathcal{N}_A$, d'où

$$\rho = \frac{2M}{\mathcal{N}_A a^3} = 8,51 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

3 La distance entre atomes situés sur deux sommets vaut a , celle entre atomes situés sur un sommet et au centre de la maille vaut $a\sqrt{3}/2 < a$: le contact a donc lieu le long de la grande diagonale du cube. Ainsi, en comptant successivement les atomes,

$$a\sqrt{3} = R + 2R + R \quad \text{d'où} \quad R = \frac{\sqrt{3}}{4}a = 143 \text{ pm}.$$

4 La compacité est la proportion du volume de la maille réellement occupé par la matière. Dans le cas de la structure CC,

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{8\pi}{3} \times \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 \quad \text{d'où} \quad C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68.$$

Exercice 2 : Galène

1 Voir figure 1.

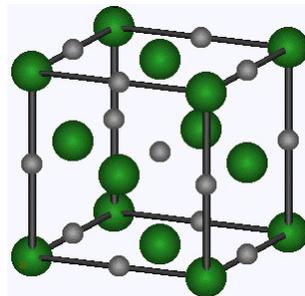


Figure 1 – Maille élémentaire de la galène. Les anions S^{2-} sont représentés en vert, les cations Pb^{2+} en gris. Version couleur sur le site de la classe.

2 Raisonnons d'abord sur un cation. Le plus simple pour la visualisation est de raisonner à partir du cation situé au centre du cube. Ses plus proches voisins sont les anions situés au centre des six faces du cube, distants de $a/2$. **Les cations ont donc une coordination 6.**

Raisonnons maintenant sur un anion, en considérant par exemple celui situé au centre de la face avant de la maille représentée. Ses plus proches voisins sont les cations situés au milieu des arêtes du cube, auquel il ne faut pas oublier

d'ajouter le cation central de la maille représentée et le cation central de l'autre maille à laquelle appartient la face considérée. On en déduit que **les anions ont également une coordination 6**.

3 La population d'une maille CFC est de $4(8 \times 1/8 + 6 \times 1/2)$, d'où on déduit la population en anions $N_{S^{2-}} = 4$, et elle compte quatre sites octaédriques en propre (1 au centre et 1 au centre de chacune des 12 arêtes, ces arêtes étant partagées entre 4 mailles). On en déduit la population en cations $N_{Pb^{2+}} = 4$. Ainsi, la masse volumique de la galène vaut

$$\rho = \frac{4M_{Pb} + 4M_S}{N_A a^3} \quad \text{d'où} \quad a = \left(\frac{4(M_{Pb} + M_S)}{N_A \rho} \right)^{1/3} = 596 \text{ pm}.$$

Exercice 3 : Trioxyde de tungstène

1 Voir figure 2. Cette maille compte $8 \times 1/2 = 1$ cation W^{6+} et $12 \times 1/4 = 3$ anions O^{2-} . On retrouve bien la stœchiométrie WO_3 .

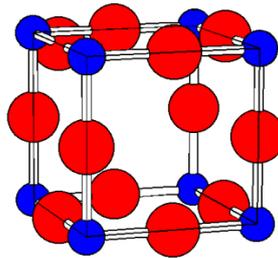


Figure 2 – Maille élémentaire du trioxyde de tungstène. Les anions O^{2-} sont représentés en rouge, les cations W^{6+} en bleu. Version couleur sur le site de la classe.

2 Le contact anion-cation se fait selon l'arête du cube, donc $a = 2R_W + 2R_O = 388 \text{ pm}$. On en déduit alors la compacité,

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi R_W^3 + 3 \times \frac{4}{3}\pi R_O^3}{(2R_W + 2R_O)^3} = 0,51.$$

3 Les anions O^{2-} ont un rayon ionique supérieur aux cations W^{6+} , ce sont donc eux qui contraignent l'habitabilité des sites. Pour loger un hétéroélément au centre d'une face, il faut que son rayon R soit tel que

$$2R_O + 2R \leq a \quad \text{soit} \quad R \leq \frac{a}{2} - R_O = 62 \text{ pm}.$$

Pour loger un hétéroélément au centre du cube, la contrainte est imposée par les anions au centre de deux arêtes opposées le long de la « diagonale » du cube. On en déduit

$$2R_O + 2R \leq a\sqrt{2} \quad \text{soit} \quad R \leq \frac{a\sqrt{2}}{2} - R_O = 142 \text{ pm}.$$

4 H^+ pourrait s'insérer dans les deux types de sites, mais les autres cations alcalins ne peuvent s'insérer qu'**au centre du cube**.

Exercice 4 : Alliages du cuivre

1 Voir cours : $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$. Dans une maille CFC, il y a contact entre atomes le long de la diagonale d'une face. Ainsi,

$$a\sqrt{2} = 4r_{Cu} \quad \text{d'où} \quad a = \frac{4r_{Cu}}{\sqrt{2}} = 361 \text{ pm}$$

2.a Schéma à faire. La maille compte $8 \times 1/8 = 1$ atome d'argent et $6 \times 1/2 = 3$ atomes de cuivre, l'alliage est donc Cu_3Ag .

2.b Le contact entre atomes a lieu le long de la diagonale d'une face, donc

$$a'\sqrt{2} = 2r_{Cu} + 2r_{Ag} \quad \text{d'où} \quad a' = 385 \text{ pm} > a,$$

ce qui est logique puisque le rayon métallique de l'argent est supérieur à celui du cuivre. La masse volumique vaut

$$\rho' = \frac{3M_{\text{Cu}} + M_{\text{Ag}}}{N_A a'^3} = 8,71 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

3.a Voir figure 3. On compte $8 \times 1/8 = 1$ atome de cuivre par maille et 1 atome de zinc, ce qui donne bien la stœchiométrie CuZn annoncée.

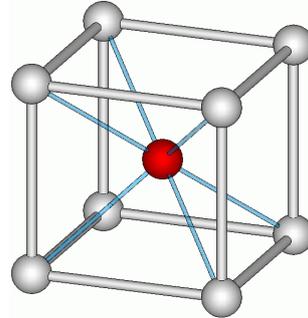


Figure 3 – Maille élémentaire du laiton. Les atomes de cuivre sont représentés en gris, l'atome de zinc en rouge. Version couleur sur le site de la classe.

3.b Le contact a lieu le long de la grande diagonale du cube, donc

$$a''\sqrt{3} = 2r_{\text{Cu}} + 2r_{\text{Zn}} \quad \text{d'où} \quad a'' = 303 \text{ pm}.$$

La masse volumique vaut

$$\rho'' = \frac{M_{\text{Cu}} + M_{\text{Zn}}}{N_A a''^3} = 7,71 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

4 On constate à partir des résultats précédents que les mailles sont déformées dans les alliages, ce qui a un effet sur la facilité de déplacement des électrons de conduction au sein du cristal, et donc un effet sur les propriétés de conduction électrique. La présence d'hétéroéléments rend plus difficile le glissement des plans de cations les uns sur les autres dans le matériau, ce qui explique la modification des propriétés mécaniques.

Exercice 5 : Solide ionique ou covalent ?

1 Voir cours. La maille CFC compte quatre atomes en propre. Les sites tétraédriques sont situés au centre de chaque octant (cube huitième) de la maille : il y en a donc huit par maille. En conclusion, il y a dans le cristal autant d'atomes (ou d'ions) iode (4) que d'atomes (ou d'ions) cuivre ($0,5 \times 8 = 4$ aussi), la stœchiométrie est bien CuI.

2 L'iode compte tellement d'électrons qu'il est incontournable de reproduire le diagramme en triangle ...

▷ I : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$.

▷ Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ car l'énoncé indique qu'il s'agit d'une exception.

3 L'ion monoatomique le plus stable pour l'iode est celui qui lui donne une configuration externe en $5p^6$, comme le xénon qui le suit : c'est donc le bien connu I^- . Pour le cuivre, l'ion le plus stable est celui qui lui permet de n'avoir que des couches remplies, donc une configuration en $4s^0$: c'est donc Cu^+ .

4 Les ions Cu^+ occupent les sites T du réseau CFC formé par les ions I^- . Pour que la structure soit stable, il faut qu'il y ait contact entre anion et cation, donc au sein des sites T, mais pas entre anions, qui sont les plus proches le long de la diagonale d'une face. Le non-contact entre anions se traduit par

$$a\sqrt{2} > 4R(\text{I}^-).$$

Le contact entre anion et cation au sein du site T a lieu le long de la grande diagonale du cube octant (ou cube huitième), voir figure 4. L'atome hôte du site se trouve au milieu de cette diagonale, donc une extrémité est occupée par un atome du réseau CFC. Rappelons aussi que ce cube octant a pour côté $a/2$ donc sa grande diagonale mesure $a\sqrt{3}/2$. La condition de contact s'écrit

$$R(\text{I}^-) + R(\text{Cu}^+) = \frac{1}{2} \times \frac{a}{2} \sqrt{3} \quad \text{d'où} \quad a = \frac{4}{\sqrt{3}} [R(\text{I}^-) + R(\text{Cu}^+)].$$

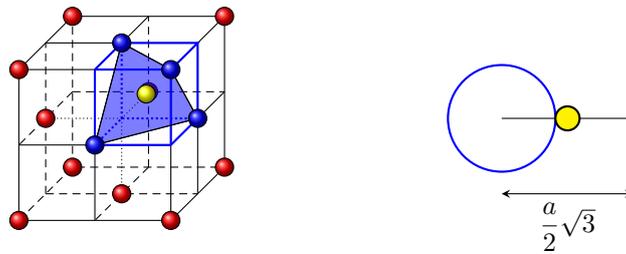


Figure 4 – Site T de la structure CFC. Le contact au sein d'un site T a lieu sur la grande diagonale du cube octant. Les ions I^- sont représentés en rouge et bleu, et un ion Cu^+ est représenté en jaune. Version couleur sur le site de la classe.

En remplaçant l'expression de a dans l'inégalité issue du non contact entre anions, on en déduit

$$\frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} [R(I^-) + R(Cu^+)] > 4R(I^-) \quad \text{soit} \quad R(I^-) + R(Cu^+) > \sqrt{\frac{3}{2}} R(I^-)$$

ce qui conduit à

$$\boxed{\frac{R(Cu^+)}{R(I^-)} > \sqrt{\frac{3}{2}} - 1.}$$

Autre approche possible : Calculer l'habitabilité R_T du site T en supposant le réseau d'anions compact, et dire qu'il y a contact anion-cation seulement si $R(Cu^+) > R_T \dots$ ce qui a aussi pour effet de « faire gonfler » la maille et de perdre le contact entre anions, ce qui est favorable.

5 On vient de montrer qu'il y avait contact entre les anions et les cations au sein des sites T, dont on a exprimé la taille en fonction du paramètre de maille. Ainsi,

$$R(I^-) + R(Cu^+) = \frac{1}{2} \times \frac{a_i}{2} \sqrt{3} \quad \text{d'où} \quad \boxed{a_i = \frac{4}{\sqrt{3}} [R(I^-) + R(Cu^+)] = 730 \text{ pm.}}$$

Cette valeur est beaucoup plus grande que celle mesurée, d'environ 20 %. Cet écart est élevé, trop élevé pour que le modèle de liaison ionique puisse être considéré comme satisfaisant.

6 Comme la structure est exactement la même que précédemment, et que les rayons covalents vérifient toujours $R(Cu)/R(I) > 0,225$ (habitabilité du site T) alors le contact entre atomes se fait toujours sur la grande diagonale des petits cubes huitièmes. En utilisant cette fois les rayons covalents, on déduit de la question précédente que

$$\boxed{a_c = \frac{4}{\sqrt{3}} [R(I) + R(Cu)] = 577 \text{ pm.}}$$

On trouve cette fois une valeur inférieure d'environ 7 % à la valeur mesurée. L'écart est plus faible, signe que le modèle covalent décrit mieux les liaisons que le modèle ionique. Cependant, il ne peut pas non plus être considéré comme parfaitement satisfaisant. Les liaisons dans le cristal sont des liaisons **covalentes polarisées**, qui présentent des caractéristiques intermédiaires entre une liaison covalente et une liaison ionique.

7 La différence d'électronégativité entre l'iode et le cuivre est de l'ordre de 0,7, elle est donc trop faible pour que la liaison soit purement ionique (limite usuelle à 1,5) et trop élevée pour que la liaison soit purement covalente (limite usuelle à 0,5). Compte tenu de cette valeur, il est donc logique de trouver un comportement plutôt covalent, sans que le modèle covalent ne soit pour autant parfaitement en accord avec l'expérience.

Annale de concours

Exercice 6 : Oxyde de zirconium solide

[écrit PT 2015]

1 Le zirconium et le titane font partie du **bloc d** de la classification périodique, ce sont donc des **métaux**.

2 $Z_{Ti} = 22$, donc la configuration est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$.

$Z_{Zr} = 40$, donc la configuration est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$.

3 ▷ Règle de Klechkowski : les niveaux d'énergie se remplissent par ordre de $n + \ell$ croissant, puis à $n + \ell$ égal par ordre de n croissant.

- ▷ Principe d'exclusion de Pauli : deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leur quatre nombres quantiques identiques, ce qui a pour conséquence qu'une orbitale contient au plus deux électrons.
- ▷ Règle de Hund inutile quand on s'intéresse au remplissage des sous-couches plutôt que des OA.

4 Voir cours. Les six cations au centre des faces sont partagés entre deux mailles, et les huit cations aux sommets sont partagés entre huit mailles, d'où

$$N = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} \quad \text{donc} \quad \boxed{N = 4 \text{ cations par maille.}}$$

5 La compacité de la structure est de **74 %**, ce qui est la **compacité maximale** pour une structure de sphères dures identiques.

6 Dans la structure CFC, les sites tétraédriques sont **au centre des huit cubes d'arête $a/2$** . Il y en a donc évidemment huit par maille.

7 À la limite où l'anion occupe le site T sans déformer la structure de cations, le contact anion-cation se fait sur la grande diagonale du petit cube d'arête $a/2$, voir figure 5, soit

$$r^+ + r^- \leq \frac{1}{2} \times \frac{a}{2} \times \sqrt{3} \quad \text{d'où} \quad \boxed{r^- \leq \frac{a\sqrt{3}}{4} - r^+ .}$$

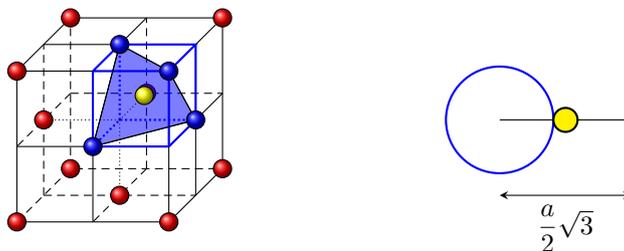


Figure 5 – Site T de la structure CFC. La contrainte sur l'habitabilité du site T est donnée par la tangence le long de la diagonale du cube octant. Version couleur sur le site de la classe.

Les anions ont presque toujours un rayon ionique bien plus grand que les cations, et donc n'ont aucune chance de loger dans un site T du réseau de cations. La question telle qu'elle est posée veut vous faire refaire un calcul du cours mais n'a pas grand sens, puisqu'elle considère un cas qui ne se produit jamais en pratique.

8 Les sites tétraédriques appartiennent en propre à la maille, il y a donc autant d'anions que de sites, c'est-à-dire **huit anions par maille**.

9 On voit à partir des questions précédentes que la maille compte deux fois plus d'anions O^{2-} que de cations Zr^{4+} . La formule la plus simple qui convient est donc ZrO_2 .

Pensez à vérifier que la formule proposée donne bien un cristal neutre : un solide ne peut pas être chargé !

10 La coordinence est le nombre de plus proches voisins. Un anion est situé dans un site T, il a donc quatre plus proches voisins : **la coordinence des anions par rapport aux cations est de 4**. Un cation au centre d'une face (plus facile à voir) ou au sommet de la maille (sans doute moins facile mais équivalent) est entouré de huit cubes d'arête $a/2$ dans lesquels se trouvent les sites T et donc les anions. On en déduit que **la coordinence des anions par rapport aux cations est de 8**.

11 La masse volumique s'exprime à partir de la masse des atomes contenus dans la maille et de son volume,

$$\rho = \frac{4m_{Zr} + 8m_O}{a^3} \quad \text{soit} \quad \rho = \frac{4M_{Zr} + 8M_O}{N_A a^3}$$

12 Comme l'oxygène se trouve toujours sous la forme d'anions O^{2-} (c'est le cas dans tous les oxydes), on déduit la charge z du cation yttrium par la neutralité de la structure,

$$2z + 3 \times (-2) = 0 \quad \text{soit} \quad z = 3,$$

le cation yttrium est donc Y^{3+} .

13 Si la substitution se fait le plus simplement possible, un cation Zr^{4+} est remplacé par un cation Y^{3+} : tout se passe donc comme si le cristal avait perdu une charge $+$, c'est-à-dire qu'il s'est chargé négativement.

14 En fonction de x et y , la formule chimique de la structure s'écrit $Y_xZr_{1-x}O_y$. La neutralité impose

$$3x + 4(1 - x) - 2y = 0 \quad \text{soit} \quad \boxed{y = 2 - \frac{x}{2}}$$

Ainsi, au cours du processus de substitution, certains sites tétraédriques de l'alliage se vident de leurs ions O^{2-} pour préserver la neutralité de la structure.

Un moyen efficace de vérifier le calcul est de contrôler que le cas $x = 0$ (pas de dopage) redonne bien $y = 2$.

Résolution de problème

Exercice 7 : Un glaçon qui coule ! ?

Supposons que la glace d'eau H_2O et la glace d'eau deutérée D_2O cristallisent dans la même structure, avec les mêmes paramètres de maille. Cela semble plutôt raisonnable, car la présence du neutron supplémentaire n'affecte que le noyau et n'a donc pas d'impact sur les électrons et les liaisons. Le problème n'est alors pas très difficile au niveau de la démarche : il suffit d'estimer les masses volumiques de la glace d'eau H_2O et celle de la glace d'eau deutérée D_2O pour les comparer à celle de l'eau liquide.

Commençons par calculer le volume de la maille. L'aire du losange se détermine à partir de la longueur de ses diagonales. En raisonnant sur les triangles rectangles délimités par les traits pointillés, la petite diagonale a pour longueur

$$d = 2a \cos \frac{\gamma}{2} = 2a \cos \frac{\pi}{3} = a$$

même s'il faut bien admettre que cela ne se voit pas bien sur le dessin ! La longueur de la grande diagonale se déduit du théorème de Pythagore,

$$\left(\frac{D}{2}\right)^2 + \left(\frac{d}{2}\right)^2 = a^2 \quad \text{d'où} \quad \frac{D^2}{4} = \frac{3}{4}a^2 \quad \text{et} \quad D = a\sqrt{3}.$$

Pour déterminer l'aire du losange, rien ne vaut un dessin : elle est égale à la moitié de celle d'un rectangle dont les côtés seraient d et D . On en déduit donc

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2}d \times D = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2.$$

Le volume de la maille s'obtient ensuite par $\mathcal{V} = \mathcal{A} \times c$ soit

$$\mathcal{V} = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c = 1,3 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3.$$

Calculons maintenant la masse de matière contenue dans une maille en dénombrant les molécules qui lui appartiennent en propre. En se basant sur les atomes d'oxygène,

$$N = \underbrace{2}_{\text{intérieur}} + \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{4 \times \frac{1}{4}}_{\text{arêtes}} = 4$$

Pour vérifier le résultat, on peut compter également les molécules à partir des atomes d'hydrogène,

$$N = \frac{1}{2} \left(\underbrace{7}_{\text{intérieur}} + \underbrace{4 \times \frac{1}{4}}_{\text{arêtes}} \right) = 4$$

Les deux décomptes sont bien cohérents, il y a donc quatre molécules qui appartiennent en propre à la maille. La masse d'une molécule d'eau dépend de l'isotope de l'hydrogène qu'elle contient. Pour l'eau H_2O ,

$$m_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{\mathcal{N}_A} = \frac{2M_H + M_O}{\mathcal{N}_A} = 3,0 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

(masses molaires à connaître). On en déduit alors la masse volumique du cristal d'eau H_2O ,

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{N m_{\text{H}_2\text{O}}}{\mathcal{V}} = 9,2 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Pour estimer la masse molaire du deutérium, on peut raisonnablement considérer que la masse d'un proton est égale à celle d'un neutron et négliger les électrons : on a alors $M_{\text{D}} = 2M_{\text{H}}$. Ainsi, la masse d'une maille d'eau deutérée vaut

$$m_{\text{D}_2\text{O}} = \frac{2 \times 2M_{\text{H}} + M_{\text{O}}}{\mathcal{N}_{\text{A}}} = 3,3 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

et donc la masse volumique du cristal d'eau deutérée est égale à

$$\rho_{\text{D}_2\text{O}} = 1,02 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Finalement, les masses volumiques des deux solides et celle de l'eau liquide s'ordonnent selon

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}_s} < \rho_{\text{liq}} < \rho_{\text{D}_2\text{O}_s},$$

ce qui permet d'expliquer la position des différents glaçons.