



BLAISE PASCAL
PT 2023-2024

Architecture de la matière

Exercice 1 : Oxyde de baryum

écrit PT 2022 | 💡 1 | ✂️ 1 | Ⓜ️

-  ▷ Maille CFC ;
▷ Sites interstitiels.

- 6 **Cours** Un atome se trouvant sur l'un des huit sommets du cube est partagé entre huit mailles, et un atome situé au centre de l'une des six faces est partagé entre deux mailles. Ainsi,

$$N_{\text{motifs}} = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{faces}} = 4.$$

- 7 **Cours** Les sites T sont situés au centre des huit petits cubes qui constituent la maille, il y a donc

$$N_{\text{T}} = 8 \text{ sites T par maille.}$$

Les sites O sont situés au centre de la maille et au milieu des 12 arêtes de la maille, où ils sont partagés entre quatre mailles. Ainsi,

$$N_{\text{O}} = 1 + 12 \times \frac{1}{4} \quad \text{soit} \quad N_{\text{O}} = 4 \text{ sites O par maille.}$$

- 8 **Classique** Le cristal de BaO compte autant d'ion Ba^{2+} que d'ions O^{2-} , soit quatre ions Ba^{2+} , qui occupent donc **tous les sites octaédriques**.

- 9 **Classique** La maille est représentée figure 1.

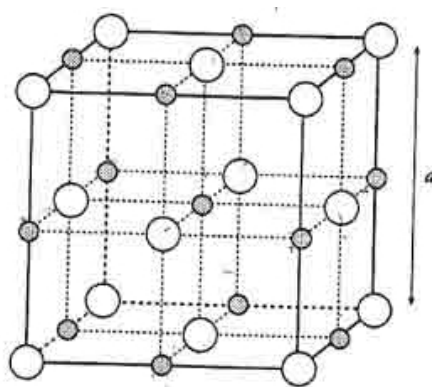


Figure 1 – Maille du cristal BaO. Les anions O^{2-} sont représentés par les cercles blancs, les cations Ba^{2+} par les points gris.

- 10 **Classique** En supposant une tangence entre anions et cations le long d'une arête,

$$R_{\text{O}^{2-}} + 2R_{\text{Ba}^{2+}} + R_{\text{O}^{2-}} = a \quad \text{soit} \quad R_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{a}{2} - R_{\text{O}^{2-}} = 0,137 \text{ nm.}$$

Exercice 2 : Oxyde de zirconium solide

écrit PT 2015 | 💡 2 | ✂️ 2


 ▷ Mailles CFC ;
 ▷ Sites intersticiels.

1 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

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

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

3 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.

4 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 2, soit

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

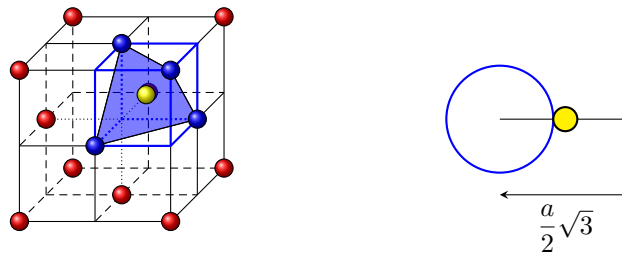


Figure 2 – Site T de la structure CFC. La contrainte sur l'habitabilité du site T est donnée par la tangence le long de la diagonale du cube octant. Version couleur sur le site de la classe.

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.

5 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**.

6 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 !

7 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**.

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

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

9 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+} .

10 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.

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

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

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 $y = 2$.

Exercice 3 : Autour du soufre et de l'oxygène

adapté écrit PT 2014 | 💡 2 | ✂ 1



- ▷ Configuration électronique;
- ▷ Électronégativité;
- ▷ Schémas de Lewis.

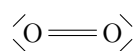
1 Les éléments d'une même famille sont situés **dans une même colonne** de la classification périodique. Ainsi, le soufre est juste en dessous de l'oxygène.

2 L'oxygène se trouve dans la sixième colonne du tableau périodique (ce que vous devez savoir !) et compte donc six électrons de valence. Un autre argument (qui n'est plus celui privilégié par le programme actuel) consiste à écrire la configuration de l'oxygène : $1s^2 2s^2 2p^4$, et en déduire il compte donc six électrons de valence (sous-couches $2s$ et $2p$). Le soufre étant placé dans la même colonne que l'oxygène, il compte autant d'électrons de valence. 3 Un anion est chargé négativement. L'anion le plus stable formé par l'oxygène est celui dans lequel il compte autant d'électrons de valence que le gaz noble qui le suit, en l'occurrence le néon. Pour qu'il ait ces huit électrons, il doit en gagner deux, d'où on conclut que **l'anion le plus courant formé par l'oxygène est donc O^{2-}** .

En termes de configurations (désormais hors programme !), cet anion s'obtient en saturant sa sous-couche $3p$ pour lui permettre d'atteindre une configuration en $3p^6$ identique à celle du gaz noble qui le suit, en l'occurrence le néon.

4 L'oxygène doit respecter la règle de l'octet (il appartient à la deuxième période), au contraire du soufre qui peut être hypervalent.

▷ Dioxygène O_2 :



▷ Radical anion superoxyde O_2^- : l'espèce compte un électron supplémentaire par rapport à O_2 , qui est célibataire puisqu'il s'agit d'un radical. Comme il est indispensable que l'oxygène respecte la règle de l'octet, la seule représentation possible est



▷ Ozone O_3 :

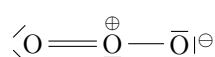
→ Nombre d'électrons de valence : $3 \times 6 = 18$;

→ Nombre de doublets : 9;

→ Squelette : $O - O - O$;

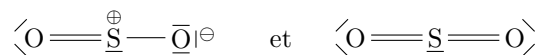
→ Liaisons multiples : si toutes les liaisons étaient simples, il faudrait $3 + 2 + 3 = 8$ doublets pour que les trois atomes respectent la règle de l'octet. Comme il ne reste que $9 - 2 = 7$ doublets à attribuer, on en déduit que la molécule compte une liaison double.

→ Répartition des doublets et charges formelles :



Les molécules cycliques sont rares : l'énoncé vous le précisera forcément si vous en recontrez, et il ne faut pas prendre l'initiative de proposer des structures cycliques. En outre, les cycles de trois atomes sont très instables et n'existent presque pas. En effet, les angles sont trop fermés et la répulsion entre doublets d'électrons trop forte. La quasi-totalité des cycles relativement stables comptent cinq ou six atomes.

- ▷ Dioxyde de soufre SO_2 : on peut proposer la même structure que l'ozone en remplaçant l'oxygène central par le soufre, mais comme le soufre peut être hypervalent un schéma sans charge formelle est possible et plus proche de la réalité de la molécule.



- ▷ Trioxyde de soufre SO_3 :

