UNIVERSITE IBN ZOHR
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT de PHYSIQUE
Agadir

Agadir : 2015-16

TD 2 SUPPL.

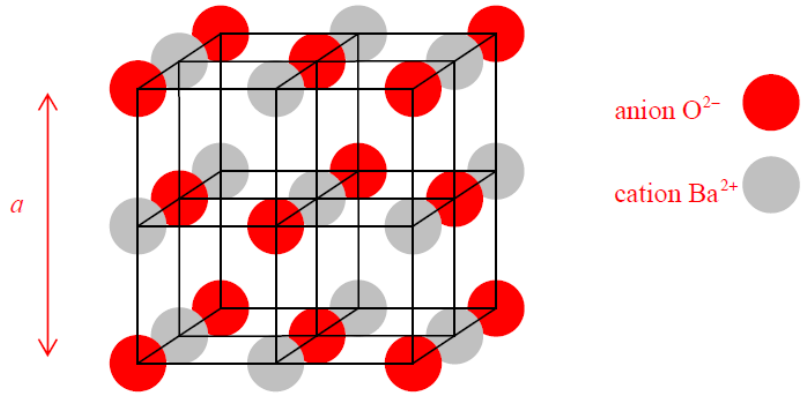
1- Quelles sont les charges respectives des ions les plus stables du baryum et de l'oxygène ? (Justifiez votre réponse). BaO respecte t-il la règle 1 ?

Le baryum $(Z=56)$, en perdant deux électrons, acquiert la configuration électronique du gaz noble xénon $(Z=54)$. Il est donc particulièrement stable dans sa forme cationique Ba^{2+}.

L'oxygène $(Z=8)$, en gagnant deux électrons, acquiert la configuration électronique du gaz noble néon $(Z=10)$. Il est donc particulièrement stable dans sa forme anionique O^{2-}.

Du fait de la stœchiométrie 1-1, l'oxyde BaO est bien électriquement neutre : la règle 1 est vérifiée.

2- Représenter la maille élémentaire de la structure BaO décrite ci-dessus.
Donner la relation littérale entre la valeur de l'arête a et celles des rayons ioniques des ions.
On détermine expérimentalement a = 553 ± 5 pm, la règle 2a est elle respectée ?
Calculer la masse volumique de BaO.



Les anions et les cations sont au contact sur une arête du cube : $a=2(R+r)$

Application numérique : $a=2\times(140+135)=550$ pm. Cette valeur est compatible avec la valeur expérimentale annoncée, $a_{exp}=553\pm5$ pm soit $548\text{ pm}<a<558\text{ pm}$. La règle 2a est bien vérifiée.

La maille cubique est une maille quadruple par rapport à l'écriture stœchiométrique BaO. La masse d'une telle maille est donc $m=4(M_O+M_{Ba})/N_A$ et la masse volumique a pour valeur :

$$\rho=\frac{4(M_O+M_{Ba})}{a^3N_A}=\frac{4\times(16+137)\times10^{-3}}{(550\times10^{-12})^3\times6\times10^{23}}=6130\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

3- Montrer que la plus grande sphère que l'on peut insérer dans un interstice octaédrique a un rayon : r_O tel que $\frac{r_O}{R}=\sqrt{2}-1\approx0{,}41$.

On admettra que le rayon de la plus grande sphère que l'on peut insérer dans un autre interstice est :

Interstice Tétraédrique : r_T tel que $\frac{r_T}{R}=\sqrt{\frac{3}{2}}-1\approx0{,}23$

Interstice Cubique : r_C tel que $\frac{r_C}{R}=\sqrt{3}-1\approx0{,}73$

Rappeler la coordinence du cation dans chacun des trois types d'interstices.

Compte tenu des valeurs des rayons r et R, quel est le type d'interstice qui satisfait à la règle 2b dans le cas de l'oxyde de baryum ? La règle 2b est elle respectée ?

Dans un réseau compact cubique faces centrées, les centres des sites d'insertion octaédriques se trouvent au milieu des arêtes tandis que les atomes sont au contact sur les diagonales des faces. Nous avons donc :

$$a'\sqrt{2} = 4R \text{ et } a' = 2\left(R + r_O\right),$$

soit : $r_O = R\left(\sqrt{2} - 1\right)$

Pour une stœchiométrie 1-1, nous pouvons envisager trois coordinences différentes :

Coordinence 8 : La structure type $CsCl$ de coordinence 8-8 où les anions forment un réseau cubique simple et les cations s'insèrent dans les interstices cubiques. Les cations doivent écarter les anions et il faut donc pour cela que $r > r_C = R\left(\sqrt{3} - 1\right)$.

Coordinence 6 : La structure type $NaCl$ de coordinence 6-6 où les anions forment un réseau cubique faces centrées et les cations s'insèrent dans les interstices octaédriques. Les cations doivent écarter les anions et il faut donc pour cela que $r > r_O = R\left(\sqrt{2} - 1\right)$.

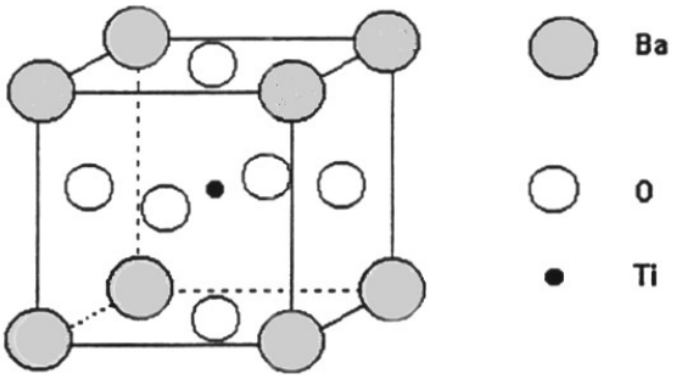
Coordinence 4 : La structure type ZnS (blende) de coordinence 4-4 où les anions forment un réseau cubique faces centrées et les cations s'insèrent dans un interstice tétraédrique sur deux. Les cations doivent écarter les anions et il faut donc pour cela que $r > r_T = R\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)$.

Dans le cas de l'oxyde de Baryum, les cations sont suffisamment gros pour permettre un structure de coordinence 8 de type CsCl et pourtant la structure est du type NaCl : la règle 2b n'est pas observée.

4- A l'aide de la représentation de la maille élémentaire, dire si la règle 3 est respectée.

Chaque cation est entouré de 6 anions, chaque anion est entouré de 6 cations. Le rapport de la valeur absolue de la charge sur la coordinence a la même valeur 1/3 pour l'anion et pour le cation. La règle de 3 de Pauling est respectée.

5 - Le titanate de baryum a pour formule $Ba_xTi_yO_z$. ; à l'aide du schéma de la maille élémentaire représentée ci-dessous dentifier la formule chimique du titanate de baryum.



Les cations Baryum sont au nombre de 8 et, disposés aux sommets de la maille cubique, ils comptent chacun pour 1/8 : $x = 8 \times \frac{1}{8} = 1$.

Nous avons affaire à un seul cation titane placé au cœur de la maille cubique : $y = 1$.

Enfin, 6 anions oxygène apparaissent, placés au centre des faces, comptant donc chacun pour 1/2 : $z = 6 \times \frac{1}{2} = 3$. La formule stœchiométrique du titanate de baryum est donc : $BaTiO_3$