

Série N° 2  
(Structures cristallines et Energie réticulaire)

**Exercice 1 :**

Déterminer la valeur du rapport  $\rho_{\min}$  dans le cas de sites interstitiels respectivement cubique, octaédrique et tétraédrique.

**Exercice 2 :**

Quelles sont les structures adoptées par les composés suivants?  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{LiVO}_2$ ,  $\text{InFeO}_3$ ,  $\text{MgVO}_3$ . On donne les rayons ioniques  $r_{\text{O}^{2-}} = 126 \text{ pm}$

Cation	$\text{Li}^+$	$\text{Cu}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{In}^{3+}$	$\text{V}^{3+}$	$\text{V}^{4+}$
$r_i$ (pm)	90	60	103	79	94	78	72

**Exercice 3 :**

Les oxydes  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , possèdent la structure spinelle  $[\text{A}]_T[\text{B}_2]_O\text{O}_4$ .

1°) Montrer qu'en considérant les rayons ioniques, ce fait expérimental s'explique difficilement.

2°) Montrer qu'à partir des énergies de stabilisation du champ cristallin en symétrie octaédrique et tétraédrique, ces structures ne sont plus anormales.

On admettra que l'ion oxygène est un ion de type haut spin.

Données : Ni : 28, Mn : 25, Fe : 26, Cr : 24. On rappelle que  $\Delta_T = 4/9\Delta_O$ . On donne les valeurs du paramètre de champ cristallin :

Cation	(rayon O-T en pm)	$\Delta_O(\text{cm}^{-1})$
$d^3$ $\text{Cr}^{3+}$	73,5 (O)	17600
$d^4$ $\text{Mn}^{3+}$	78,5 (O)	21000
$d^5$ $\text{Mn}^{2+}$	97-80	7500
$d^8$ $\text{Ni}^{2+}$	83-69	8600

**Exercice 4 :**

L'énergie cristalline, résultant de l'énergie d'interaction coulombienne  $E_c$  entre ions et de l'énergie de répulsion électronique  $E_r$ , a pour expression (Born-Landé) :

$$U_R = E_c + E_r = -\frac{NA_{M_{z_+z_-}}}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}$$

Déterminer l'expression de l'énergie réticulaire pour le système à l'équilibre quand  $r = r_{\text{equil}}$ .

**Exercice 5 :**

L'oxyde de chrome divalent  $\text{CrO}$  n'a jamais pu être préparé, contrairement aux autres monoxydes de la première période des éléments de transition. Son enthalpie standard de formation  $\Delta H^\circ_f$  est inconnue et on se propose de la déterminer, après avoir calculé son énergie réticulaire à partir de la relation de Kapustinskii :

$$U_0(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = \frac{120\,200 \text{ v}}{r_c + r_a} z_+ z_- \left[ 1 - \frac{34,5}{r_c + r_a} \right]$$

*Données :*

$r_c = 87 \text{ pm}$   $r_a = 126 \text{ pm}$

Énergie de dissociation de  $\text{O}_2(\text{gaz}) : 494,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpie de vaporisation de  $\text{Cr} : 356 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Potentiels d'ionisation de  $\text{Cr} : I_1 = 6,76 \text{ eV}$  et  $I_2 = 16,5 \text{ eV}$

Affinités électroniques de l'oxygène :  $A_1 = 1,46 \text{ eV}$  et  $A_2 = -8,75 \text{ eV}$

1°) Calculer  $\Delta H^\circ_f(\text{CrO})$ . Que penser du résultat obtenu ?

2°) Peut-on expliquer l'instabilité de  $\text{CrO}$  si on connaît l'enthalpie standard de formation de l'oxyde de chrome trivalent  $\Delta H^\circ_f(\text{Cr}_2\text{O}_3) = -1\,128 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ?