

Exercice XIV-2 : Chimie du bore**Énoncé**

La chimie du bore est très riche. Cet élément peut s'associer à un grand nombre de métaux pour former des composés de stœchiométrie très variée : TiB_2 , V_3B_2 , Ni_4B_3 , CeB_4 , AsB_6 , BaB_{15} ,..., mais aussi avec d'autres éléments comme l'azote pour donner des composés réfractaires résistant à de hautes températures.

Dans le borure de zirconium, les atomes sont organisés suivant une alternance de plans compacts d'atomes de Zirconium où la figure de base est un triangle équilatéral, et de plans d'atomes de Bore où les atomes en contact avec trois autres atomes forment des hexagones réguliers. Dans les différentes structures les atomes sont assimilés à des sphères.

Les rayons des atomes de Zirconium et de Bore, que l'on notera R_{Zr} et R_B , permettent un empilement où chaque atome de Bore se trouve au contact de 3 atomes de Zirconium du plan inférieur et de 3 autres atomes de Zirconium du plan supérieur.

I-1a Représenter un plan formé par les atomes de Zirconium.

I-1b Représenter un plan formé par les atomes de Bore.

I-1c Représenter l'empilement de deux plans successifs formés par les atomes de Zirconium et de Bore.

I-1d Représenter la maille du borure de zirconium (on prendra comme maille élémentaire un prisme droit à base losange ; on appellera a le côté du losange et c la hauteur du prisme.

I-2a En raisonnant sur l'atomicité de la maille, déterminer la formule du borure de zirconium.

I-2b Quelle relation y-a-t-il entre R_{Zr} et R_B ? En déduire une relation entre a et c .

I-2c Calculer la masse volumique de ce solide. On donne la valeur : $a = 330$ pm.

I-2d Quelle est la taille du gros site d'insertion dans cette structure ?

I-2e Déterminer la compacité de cette structure.

I-3 Dans d'autres borures métalliques de formule M_yB , les atomes métalliques M occupent les nœuds d'un réseau cubique faces centrées (cfc) et les atomes de Bore occupent les sites octaédriques (tous ou une partie selon le cas).

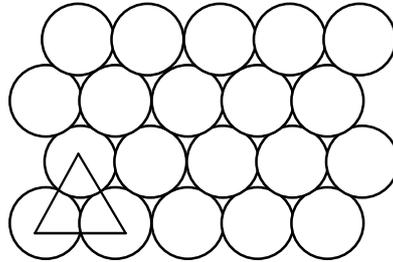
- I-3a** Représenter les sites octaédriques d'une structure cfc. Quelle est la valeur minimale de y ?
- I-3b** Quelle est la valeur minimale de y si le Bore occupe en alternance un centre de maille sur deux.
- I-3c** Quelle inégalité doivent vérifier les rayons des atomes R_B et R_M ?
- I-3d** Montrer que la mesure de la masse volumique permet de déterminer la valeur de y . On exprimera la masse volumique en fonction de y , des masses molaires M_M , M_B , du rayon de l'atome métallique R_M et de la constante d'Avogadro N .
- I-4** Dans le borure d'azote de formule BN, les atomes de Bore et d'Azote sont en alternance stricte et constituent une structure de type graphite avec une longueur de liaison B-N égale à $a = 145$ pm et une distance entre deux plans successifs égale à $c/2 = 334$ pm.
- I-4a** Quelle est l'atomicité du prisme droit à base hexagonale ?
- I-4b** Exprimer le volume de ce prisme en fonction de a et c .
- I-4c** Déterminer la masse volumique de cette variété allotropique du borure d'azote.

Données :

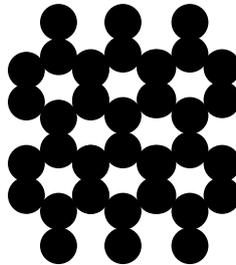
- Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: Zr : 91,22 ; B : 10,81 ; N : 14,01 ;
- Constante d'Avogadro : $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Correction :

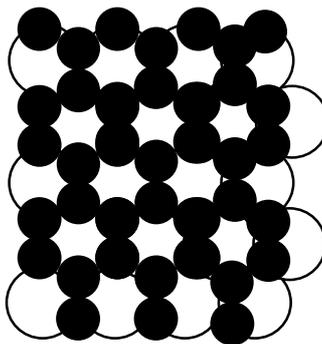
I-1a Plan formé par les atomes de Zirconium :



I-1b Plan formé par les atomes de Bore :

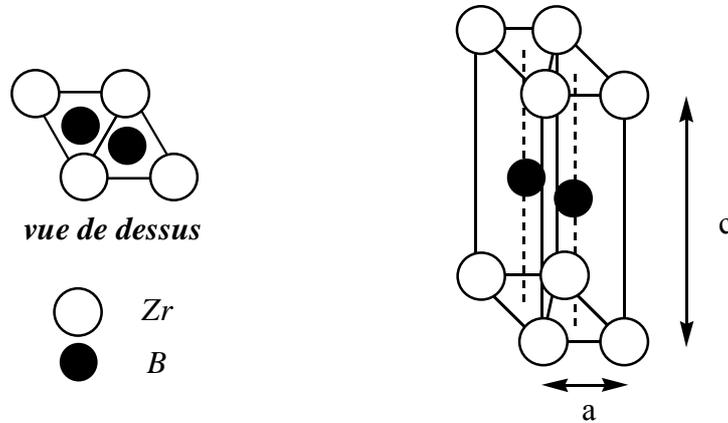


I-1c Représentation de l'empilement de deux plans successifs formés par les atomes de Zirconium et de Bore :



Exercice XIV-2

I-1d Représentation la maille du borure de zirconium en prenant comme maille élémentaire un prisme droit à base losange :



I-2a Il y a $8 \times \frac{1}{8}$ de Zr et 2 B : d'où la formule brute ZrB_2 .

I-2b Il y a contact entre les atomes de Zr : donc :

$$a = 2R_{Zr} ; R_B = 2 \cdot GH = 2 \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a = \frac{a}{\sqrt{3}} ;$$

$$\text{on en déduit : } R_B = \frac{R_{Zr}}{\sqrt{3}} .$$

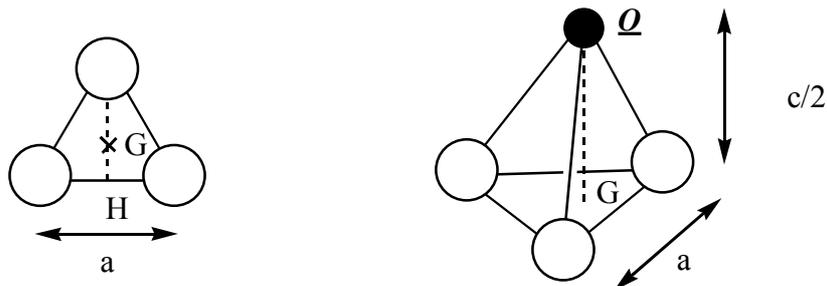
Par ailleurs :

$$\left(\frac{c}{2}\right)^2 + (GH)^2 = OC^2 = (R_B + R_{Zr})^2$$

$$\text{avec } GH = \frac{a}{\sqrt{3}} \text{ soit :}$$

$$\left(\frac{c}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 = R_{Zr}^2 \cdot \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 \cdot \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2$$

$$\text{d'où } c = a \cdot \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}}$$



Application numérique : $a = 330 \text{ pm}$; $c = 355 \text{ pm}$ et $R_{Zr} = 165 \text{ pm}$; $R_B = 95,3 \text{ pm}$.

I-2c La masse volumique de ce solide vaut :

$$\mu = \frac{2 \cdot M_B + M_{Zr}}{N_a \cdot a^2 \cdot c \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}} = 5606 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

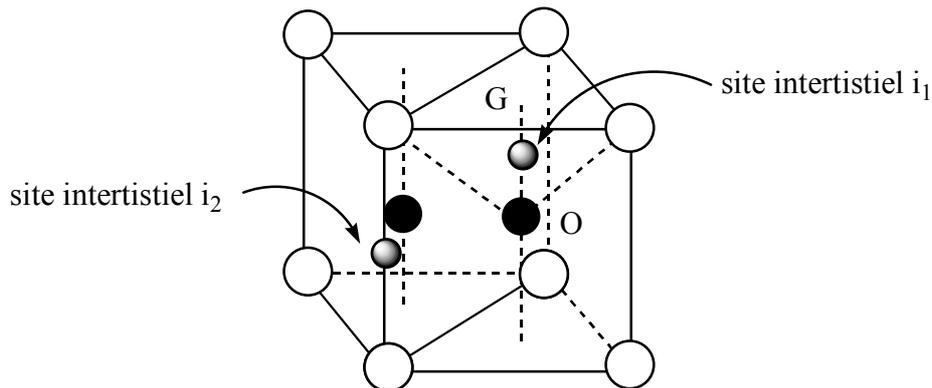
I-2d Il y a deux sites interstitiels, notés i_1 et i_2 .

La taille du site i_1 vaut :

$$\frac{c}{2} = R_B + R_{i_1} + x \text{ et } x^2 + \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 = (R_{i_1} + R_{Zr})^2,$$

on en déduit $R_{i_1} = 32 \text{ pm}$

La taille du site i_2 vaut : $R_{Zr} + R_{i_2} = \frac{c}{2}$ d'où $R_{i_2} = 12,5 \text{ pm}$

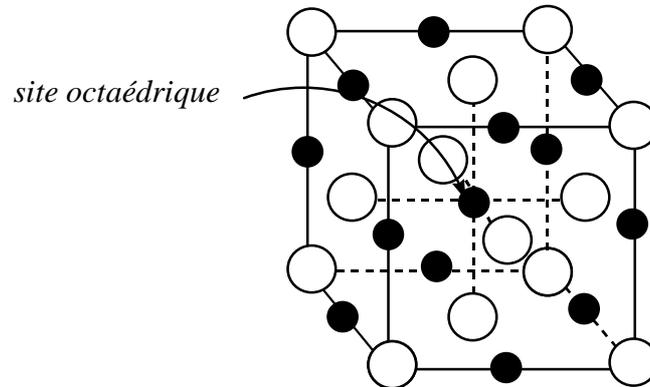


I-2e La compacité de cette structure vaut :

$$C = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_B^3 + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_{Zr}^3}{a^2 \cdot c \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}} = 0,78.$$

Il s'agit d'un réseau compact.

I-3a Représentation des sites octaédriques d'une structure cfc :



Il y a donc en tout 4 sites octaédriques, 1 au centre du cube et 12 comptant pour 1/4 au milieu des arêtes. La formule brute est : MB.

I-3b Si le Bore occupe en alternance un centre de maille sur deux, il y a moitié moins d'atomes de bore dans la maille, donc on a comme formule brute BM_2 .

I-3c On a les relations :

$$R_B + R_M \leq a/2$$

$$\text{avec } 2R_M = a \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\text{d'où } R_B \leq R_M \cdot (\sqrt{2} - 1)$$

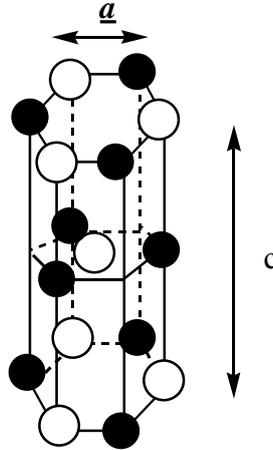
I-3d L'expression de la masse volumique permet de déterminer la valeur de y , une maille contenant

$4M$ et $\frac{4}{y}B$:

$$\mu = \frac{4 \cdot M_M + \frac{4}{y} \cdot M_B}{N_a \cdot 16 \cdot \sqrt{2} \cdot R_m^3}$$

Exercice XIV-2

I-4a L'atomicité du prisme droit à base hexagonale est de 2 : 6 atomes comptant pour 1/6 et 1 comptant pour 1 ou 6 comptant pour 1/6 et 3 comptant pour 1/3 :



I-4b Le volume du prisme vaut :

$$V = 3 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot c$$

I-4c La masse volumique de cette variété allotropique du borure d'azote vaut :

$$\mu = \frac{2 \cdot M_M + 2 \cdot M_B}{N_a \cdot V} = 2260 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$