

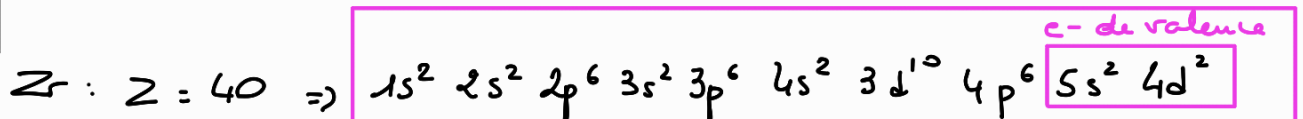
PROBLÈME 1

Q1 Règle de PAULI : 2 e^- ne peuvent avoir les 4 nbs quantiques n, l, m et s identiques.

Règle de HUNDT : On ne procède à l'appariement de 2 e^- que lorsque toutes les sous-couches d'un niveau d'énergie contiennent chacune un électron. (car appairer 2 e^- est légèrement coûteux en énergie).

Règle de KLECHKOWSKI : Les niveaux d'énergie sont remplis par énergie croissante, sauf selon $(n+l)$ croissant, et par 2 valeurs identiques de $(n+l)$, selon n croissant.

Q2



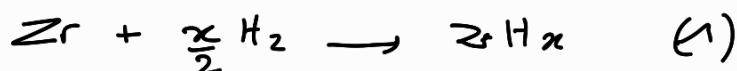
$\Rightarrow NO_{max} = +IV$ (en enlevant les e^- de valence, 5s, puis, 4d).

Q3

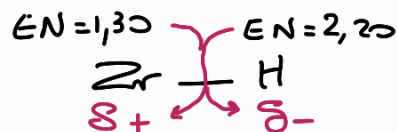
Dernière sous-couche remplie : 5s $\Rightarrow$ 5^e période

4 e^- de valence $\Rightarrow$ 4^e colonne = 2^e colonne du bloc d

Q4

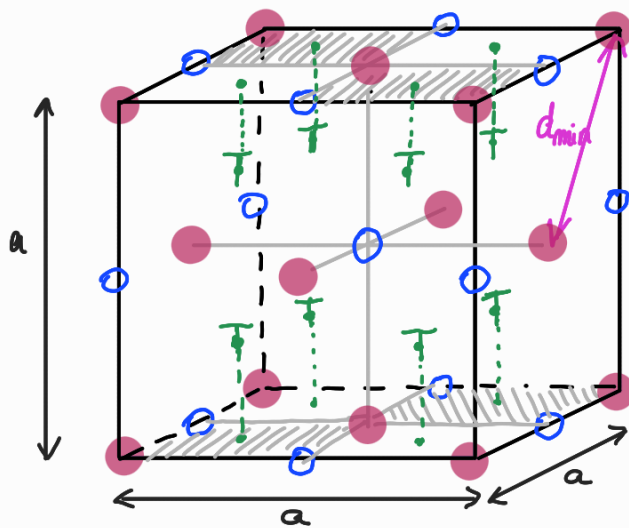


Analyse de EN :



$\Rightarrow \left. \begin{array}{l} NO(H) \text{ dans } ZrH_x = -I \\ NO(Zr) \text{ dans } ZrH_x = +x \end{array} \right\} \Rightarrow (1) \text{ est une réaction REDOX}$

Q5



● : Zr aux nœuds du réseau FCC.

○ : sites octaédriques (milieu des arêtes + centre du cube)

T : sites tétraédriques (milieu des cubes = $1/8$ maille).

Q6

Le paramètre a de la maille est donné par la relation de contact entre 2 atomes de zirconium, contact réalisé selon $\longleftrightarrow d_{\min}$

$$\Rightarrow d_{\min} = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 2R_{Zr} \quad (\Rightarrow) \quad a = 2\sqrt{2} R_{Zr}$$

Site octaédrique : Le contact a lieu le long d'une arête $\Rightarrow$

$$2r_o + 2R_{Zr} = a = 2\sqrt{2} \cdot R_{Zr}$$

$$\Rightarrow r_o = (\sqrt{2} - 1) R_{Zr}$$

AN : $r_o = (\sqrt{2} - 1) \cdot 160 = 66,3 \text{ pm}$

Site tétraédrique : Le contact a lieu le long de la diagonale du cube

$$\Rightarrow r_T + R_{Zr} = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 2\sqrt{2} \cdot R_{Zr} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot R_{Zr}$$

$$\Rightarrow r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) R_{Zr}$$

AN : $r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) \times 160 = 36 \text{ pm}$

Q7 On $R_H = 37 \text{ pm}$. Théoriquement, sans déformation, seuls les sites octaédriques conviennent - Néanmoins les valeurs de r_T et R_H sont très proches (respectivement 36 et 37 pm), alors que les valeurs des rayons atomiques sont de valeurs approchées - des sites tétraédriques sont donc aussi envisageables -

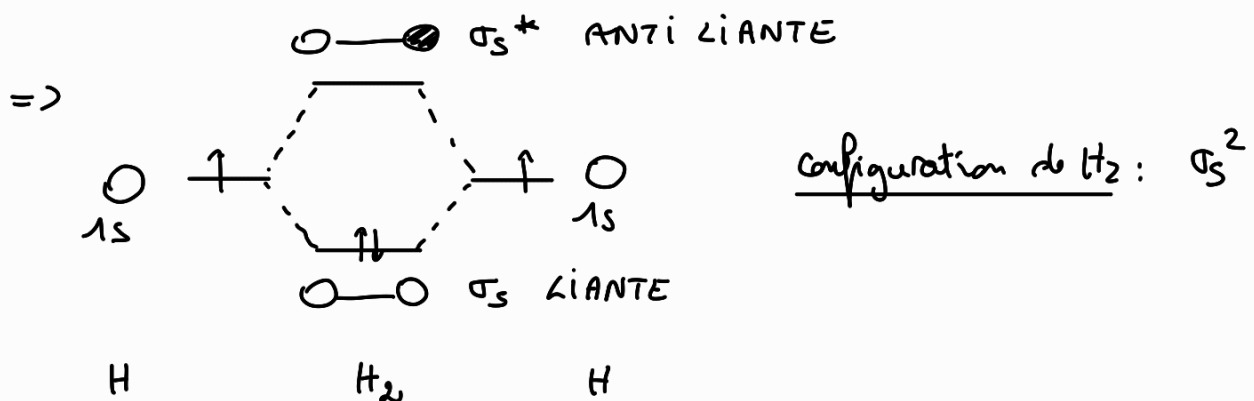
Q8 La structure contient 8 sites tétraédriques (habitabilité la plus faible), pour une population en $Zr = 4$ $\Rightarrow Zr_4H_8 \Leftrightarrow ZrH_2$

Q9
$$C_{va}(Zr) = \frac{8 \times M_H / N_A}{a^3}$$
 → masse de 8 atomes de H
→ volume de la maille
($a = 2\sqrt{2} \cdot R_{Zr}$).

$$\Rightarrow C_{va}(Zr) = \frac{8 \times M_H}{N_A \times (2\sqrt{2} \times R_{Zr})^3} = \frac{8 \times 1 \times 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (2\sqrt{2} \times 160 \cdot 10^{-12})^3}$$
 → kg
AN m

$$\Rightarrow C_{va}(Zr) = 143,4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Q10 OA de valence de H : $1s : \uparrow \downarrow$



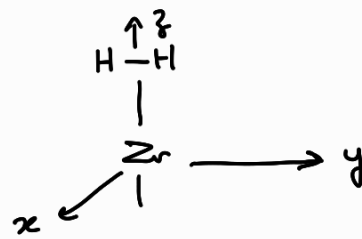
Q11 Pour que 2 orbitales puissent interagir, il faut :

- qu'elles soient de même symétrie / éléments de symétrie de la structure à construire ($\Rightarrow S \neq 0$)
- qu'elles soient d'énergie proche ($\Delta E < 15e^-$).
 $(\Rightarrow S$ non négligeable).

(on note S le recouvrement)

Q 12

Soit la liaison



L'orbitale atomique

d_{z^2} peut interagir avec l'ORT σ_s de H_2

L'orbitale atomique

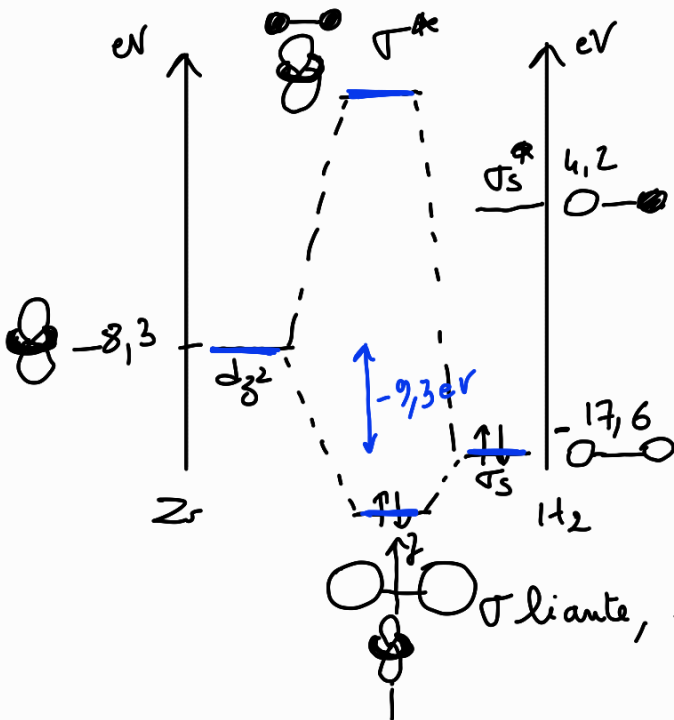
d_{yz} peut interagir avec l'ORT σ_s^* de H_2

Les autres OA d de Zr n'ont pas de symétrie compatible.

Interaction $d_{z^2}^0 / \sigma_s^{2e}$

2- dans $\sigma_s(\text{H}_2)$, liante (voir Q10).

On suppose d_{z^2} vide (interaction à 2e-).



À l'EI, les 2e- étaient uniquement sur H_2

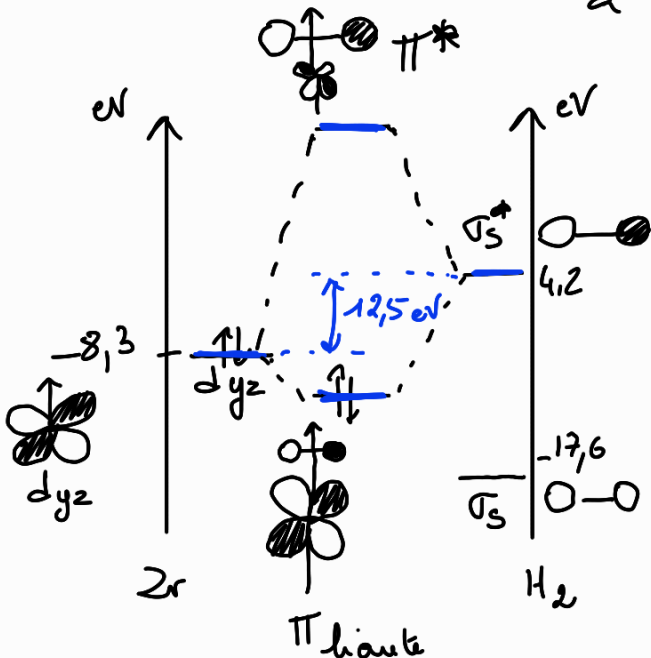
À l'EF, après interaction, les 2e- sont partiellement sur Zr (minoritairement).

(=) DONATION de $\text{H}_2 \rightarrow \text{Zr}$

pour $d_{z^2}(\text{Zr}) / \sigma_s(\text{H}_2)$

Interaction d_{yz}^2 / σ_s^{*0}

On suppose d_{yz} avec 2e- pour une interaction à 2e- avec la BV de H_2 σ_s^* .



À l'EI, les 2e- étaient uniquement sur le zirconium Zr.

À l'EF, après interaction, ils sont partiellement sur H_2 (minoritairement)

(=) RETRODONATION $\text{Zr} \rightarrow \text{H}_2$

pour $d_{yz}(\text{Zr}) / \sigma_s^*(\text{H}_2)$