

TD : Cristallographie

1 Applications directes du cours

App1 : Manganèse (Banque PT 2014)

Le manganèse cristallise au-dessus de 1352K dans un réseau cubique. La compacité vaut 0,74. Indiquer, en justifiant la réponse (avec ou sans calcul), si la structure est alors cubique centrée ou cubique face centrées.

Données : $\frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0.68$ et $\frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0.74$

App2 : Cristallographie de la Blende, minerai de ZnS (Banque PT 2012)

Le sulfure de zinc cristallise, dans la blende, selon un système cubique à faces centrées d'ions S^{2-} , dans lequel les ions zinc Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques.

1. Dessiner la maille correspondante. Indiquer le nombre d'ions de chaque espèce par maille.
2. Déterminer l'indice de coordination (i.e. coordinence) de chaque ion.
3. Le paramètre de maille vaut : $a = 541\text{pm}$. Déterminer la masse volumique de ZnS, en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
4. Montrer que le rapport des rayons ioniques vérifie l'inégalité $\frac{r^+}{r^-} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$. Conclure quant à la possibilité de former un tel cristal sans le déformer.

Données : $M_S = 33, 1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{Zn} = 64, 4\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $r^- = 184\text{pm}$, $r^+ = 74, 0\text{pm}$; $\mathcal{N}_a = 6, 02 \cdot 10^{23}$

App3 : Cristallographie du calcium (Banque PT 2009)

Le calcium Ca existe sous deux formes cristallines qu'on notera Ca_α et Ca_β . La première correspond à un arrangement cubique à faces centrées et la seconde à un système cubique centré.

1. Représenter une maille conventionnelle du calcium Ca_α . Quelle est la coordinence d'un atome dans cette structure? Le paramètre de la maille pour le Ca_α est 559pm . Calculer le rayon de l'atome de calcium, ainsi que la masse volumique du cristal, en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
2. En supposant que le calcium garde le même rayon dans la forme β , calculer le paramètre de la maille cubique centrée. La valeur expérimentale est de 448pm . Qu'en concluez-vous? Calculer, en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, la masse volumique du calcium β à partir de cette valeur expérimentale.

App4 : Cristallographie de tungstène (Banque PT 2008)

Le tungstène cristallise dans un réseau cubique centré de paramètre de maille $a = 316\text{pm}$.

1. Représenter la maille cristallographique du tungstène.
2. Indiquer le nombre d'atomes qu'elle contient, ainsi que la coordinence des atomes de cette maille.
3. Déterminer la compacité de la maille, puis calculer la masse volumique du tungstène.

App5 : Le corps pur simple nickel (Banque PT 2007)

Le nickel impur a une structure hexagonale; une fois purifié, le nickel possède une structure cubique à faces centrées. Dans la suite de cette étude, on ne s'intéresse qu'à cette structure cubique à faces centrées.

1. Représenter une maille conventionnelle du nickel pur. Quelle est la coordinence d'un atome dans cette structure?
2. Le paramètre de la maille est $a = 352\text{pm}$. En déduire le rayon atomique du nickel.
3. Qu'appelle-t-on site octaédrique, site tétraédrique? Vérifier que dans la structure cubique à faces centrées, le nombre de sites octaédriques est la moitié du nombre de sites tétraédriques.

App6 : Structure antifuorine

Na_2O cristallise dans une structure antifuorine. Les anions occupent un réseau cubique à faces centrées et les cations occupent les sites tétraédriques de ce réseau.

1. Indiquer la coordinence des ions, les uns par rapport aux autres, dans cette structure.
2. Sachant que l'arête de la maille vaut $a = 556,5$ pm et que le rayon de l'ion sodium est $r = 113$ pm, calculer le rayon r_0 de l'anion.
3. Calculer la compacité de cette structure.
4. Calculer la masse volumique en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

2 Exercices**EX1 : Cristallographie du fer (Banque PT 2011)**

Le fer existe sous trois variétés cubiques polymorphiques. Pour des températures comprises entre 910°C et 1400°C , la variété cristalline stable (notée $\text{Fe}\gamma$ ou austénite) est de structure cubique face centrée.

1. Représenter la maille élémentaire de l'austénite.
2. On suppose que les atomes de fer sont des sphères indéformables et que la structure est compacte. Donner la définition et déterminer l'expression littérale de la compacité de l'austénite. Est-elle égale à $\frac{\pi\sqrt{2}}{6}$.
3. Donner le nombre et la position des sites tétraédrique présents dans cette maille.
4. Donner le nombre et la position des sites octaédriques présents dans cette maille.
La variété cristalline stable à des températures inférieures à 910°C , (notée $\text{Fe}\alpha$) est de structure cubique centrée.
5. Représenter la maille élémentaire du $\text{Fe}\alpha$.
6. Montrer que sa compacité vaut $\frac{\pi\sqrt{3}}{8}$.
7. Indiquer le nombre et la position des sites octaédriques présents dans cette maille.
L'austénite peut dissoudre une proportion notable de carbone (jusqu'à 2% en masse) et former des aciers, alors que la variété $\text{Fe}\alpha$ n'en accommode que 0,02% (en masse). Les atomes de carbone sont insérés dans les sites octaédriques du fer de rayon R_i . Les paramètres de maille pour le $\text{Fe}\alpha$ et l'austénite valent respectivement 286,6 pm et 359,1 pm. La taille des sites octaédriques en fonction du paramètre de maille a est égale à $0,147a$ pour une structure cubique à face centrée et à $0,067a$ pour une structure cubique centrée.
8. Pourquoi les aciers sont obtenus principalement à partir de la variété austénite ?
9. Donner l'expression littérale et numérique de la masse volumique du $\text{Fe}\alpha$ et de l'austénite en fonction du paramètre de maille en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
10. Les densités des variétés $\text{Fe}\alpha$, $\text{Fe}\beta$, $\text{Fe}\gamma$, stable entre 1400°C et la température de fusion et cristallisant dans une maille cubique, sont identiques. Commenter.

Données : $M(\text{Fe}) = 55,8$ g/mol

EX2 : Maille cristalline du platine (Banque PT 2006)

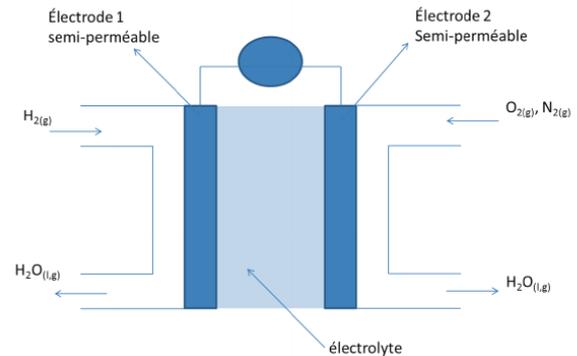
Le platine cristallise dans le système cubique à faces centrées (c.f.c.).

1. Représenter la maille élémentaire du platine.
2. Déterminer la coordinence des atomes de platine, ainsi que la distance minimale séparant deux atomes de platine voisins.
3. On suppose que les atomes de platine sont des sphères indéformables, et que la structure est compacte : calculer le rayon de l'atome de platine. En déduire la compacité C de la structure, après l'avoir définie ; commenter .
4. Déterminer la masse volumique μ du platine. Une impureté, notée X , vient se glisser dans les sites tétraédriques du réseau.

- Indiquer le nombre et la position de ces sites dans la maille du platine. Déduire la formule du composé obtenu dans le cas où tous les sites sont occupés.
- Exprimer, en fonction de R_{Pt} le rayon maximum R_X des atomes d'impureté susceptibles d'occuper ces sites.

EX3 : Zirconium des piles à combustible

Le principe de la pile à combustible consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter l'énergie. Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et d'intensité voulues. De façon générale, le fonctionnement électrochimique d'une cellule élémentaire de pile à combustible peut être représenté selon le schéma ci-contre. Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints alimentés chacun en gaz dihydrogène et dioxygène. Les électrodes sont séparées par un électrolyte solide qui laisse passer les anions oxygène. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont : $H^+(aq)/H_2(g)$ et $O_2(g)/H_2O(l)$.



- Indiquer les configurations électroniques fondamentales des atomes constitutifs des réactifs et du produit. En déduire les schémas de Lewis des trois molécules.

Les piles à combustible à oxyde solide permettent d'avoir en contact deux phases : solide et gazeuse, ce qui supprime les problèmes liés à la gestion de 3 phases, notamment la corrosion. Les électrodes sont poreuses de façon à permettre un transport rapide des gaz. Un matériau de choix pour l'électrolyte est l'oxyde de zirconium, appelé zircone, stabilisé à l'yttrium.

- Le zirconium se situe dans la classification périodique dans la colonne du titane, directement en dessous de cet élément. Indiquer à quelle famille d'éléments appartient le zirconium.
- Indiquer la configuration électronique fondamentale du titane et celle du zirconium.
- Énoncer les deux règles utilisées pour établir ces configurations électroniques.

La zircone peut être assimilée à un cristal ionique formé de cations Zr^{4+} et d'anions O^{2-} assimilés à des sphères dures de rayons r^+ et r^- . Les cations sont distribués aux nœuds d'un réseau cubique face centrée cfc.

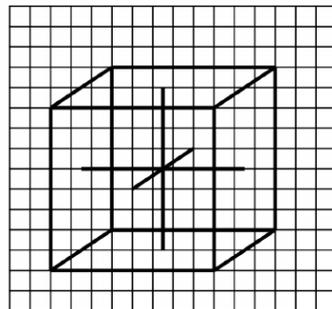
- Représenter la maille conventionnelle d'une structure de cations cfc. Indiquer le nombre de cations par maille.
- Rappeler la compacité d'une telle structure dans le cas d'une maille métallique. Commenter.
- Indiquer où se situent les sites tétraédriques de cette maille. Combien y en a-t-il ?
- Exprimer le rayon maximal r^- de la particule sphérique pouvant s'insérer dans ces sites sans induire de déformation en fonction de a , le paramètre de la maille et de r^+ .
- Les anions occupent tous les sites tétraédriques de la maille cfc formée par les cations.
- Déterminer le nombre d'anions O^{2-} contenus dans cette maille.
- Indiquer alors la formule de la zircone.
- Donner la coordinence d'un anion par rapport au cation, et des cations par rapport aux anions.
- Exprimer la masse volumique de la zircone en fonction du paramètre de la maille a , de la masse molaire $M(Zr)$ du zirconium et de la masse molaire $M(O)$ de l'oxygène et du nombre d'Avogadro N_A .

EX4 : Structures cristallines du zinc (Banque PT 2013)

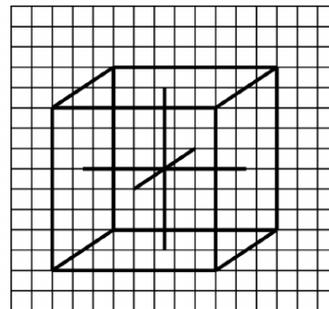
L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Du point de vue cristallographique, ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de

structures différentes. La première est la structure Würtzite, stable dans les conditions usuelles ; la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées ; la troisième est la structure Rocksalt qui apparaît sous des pressions très élevées. Ces différentes structures sont formées des ions Zn^{2+} et O^{2-} , de rayons respectifs $r_{Zn^{2+}}$ et $r_{O^{2-}}$. Pour la structure cubique, les atomes d'oxygène sont aux sommets du cube et un atome de zinc occupe le centre du cube. Pour la structure Rocksalt, les atomes d'oxygène occupent les sommets du cube et le milieu de chaque face ; les atomes de zinc occupent tous les sites octaédriques de cette structure.

1. Dessiner les deux structures cubique et Rocksalt décrites précédemment.



Structure cubique

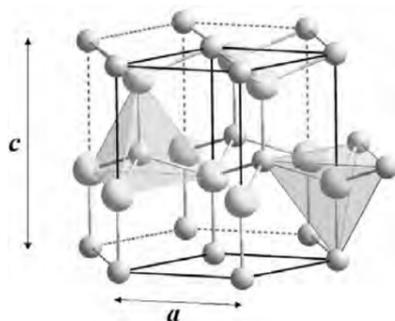


Structure Rocksalt

2. Pour chaque maille, calculer le nombre d'atomes en propre de zinc et d'oxygène (c'est à dire le nombre d'atomes de zinc et d'oxygène réellement contenu dans la maille).
3. L'électronéutralité à l'intérieur de ces mailles conventionnelles est-elle respectée ?
4. Pour la structure cubique, préciser suivant quel axe s'effectue le contact entre atomes (arête, diagonale d'une face, diagonale du cube ?). En déduire l'expression littérale puis la valeur du paramètre de maille a correspondant.
5. Mêmes questions pour la structure Rocksalt.

6. Exprimer puis calculer la masse volumique de ces édifices.

La structure Würtzite (la plus stable) est caractérisée par des atomes d'oxygène disposés suivant une structure hexagonale compact et des atomes de zinc occupant la moitié des sites tétraédriques de ce réseau hexagonal compact. Pour les questions suivantes, on considérera la maille conventionnelle de cette structure (surlignée en noir sur le schéma).



Structure Würtzite

7. Calculer le nombre d'atomes en propre d'oxygène.
8. L'électronéutralité est-elle respectée sachant que l'on a dans cette maille conventionnelle 2 atomes de zinc en propre ?
9. Exprimer puis calculer la masse volumique de ce cristal.

Données : $R_{Zn^{2+}} = 72\text{pm}$, $r_{O^{2-}} = 140\text{pm}$