

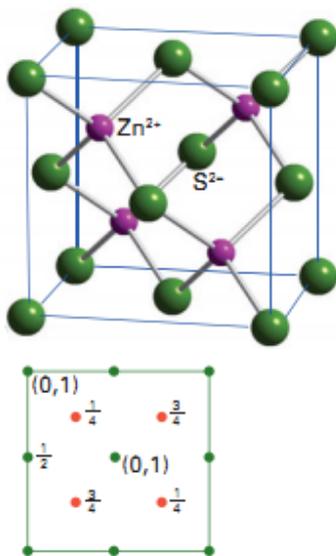
TD : Cristallographie : corrigé

1 Applications directes du cours

App1 : Manganèse (Banque PT 2014)

Voir le cours : seule la maille cfc possède la compacité requise.

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



1. Voir schéma de gauche : La population en S est celle d'un cfc soit $P(S^{2-}) = 4$, la maille cfc possède 8 sites tétraédriques et seuls la moitié sont occupée donc $P(Zn^{2+}) = 4$.
2. Coordonance de : S^{2-} par rapport à $S^{2-} \implies$ cfc $C = 12$
Coordonance de : Zn^{2+} par rapport à $S^{2-} \implies C = 4$
Coordonance de : Zn^{2+} par rapport à $Zn^{2+} \implies C = 0$
3. $\rho = \frac{4M_{Zn} + 4M_S}{N_A a^3} = 4.13 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
4. L'atome occupant un site tétraédrique d'une structure cfc se situe au centre d'un tétraèdre. Ce qui le place à la demi-diagonale d'un huitième de cube, donc $r^- + r_{max}^+ = \frac{1}{2} \frac{1}{2} a \sqrt{3}$. De plus, dans une maille cfc compacte les atomes sont en contact sur les diagonales des faces, i.e. $4r^- = a\sqrt{2}$ donc

$$\frac{r^+}{r^-} \leq \frac{r_{max}^+}{r^-} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$$

Le site est trop petit pour accueillir les ions zinc sans déformer le cristal.

App3 : Cristallographie du calcium (Banque PT 2009)

1. Coordonance : 12, population : 4.
Les atomes sont en contact sur les diagonales des faces de la maille, ainsi $4r = a\sqrt{2}$ donc $\rho_\alpha = \frac{4M_{Ca}}{N_A a^3} = 1.53 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
2. Dans un cubique centré, les atomes sont en contact sur les diagonale de la maille, ainsi $4r = a\sqrt{3}$ donc $a = \frac{4r}{\sqrt{3}} \approx 456 \text{ pm} > a_{exp}$.
Des interactions interatomiques peuvent rapprocher les atomes les uns des autres.
Population : 2. Alors, $\rho_\beta = \frac{2M_{Ca}}{N_A a^3} = 1.48 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

App4 : Cristallographie de tungstène (Banque PT 2008)

1. voir cours
2. Population $8 \times 1/8 + 2 = 2$. Coordonance 8.
3. $C = \frac{2 \times 4/3 \pi r^3}{a^3}$ or les atomes sont en contact sur les diagonales de la mailles donc $4r = a\sqrt{3}$ et $C = \frac{\pi \sqrt{3}}{8}$

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

1. Coordinence : 12.
2. Les atomes sont en contact sur les diagonales des faces, donc $4r = a\sqrt{2}$ soit $r = 124$ pm
3. Les sites tétraédriques se situent au centre du cube et au centre de chaque arête (soit $1 + 12 \times (1/4) = 4$ sites). Les sites tétraédriques se situent dans chaque huitième de cube (soit 8 sites).

App6 : Structure antifuorine

1. Coordinence de O^{2-} par rapport à O^{2-} : 12.
Coordinence de O^{2-} par rapport à Na^+ : 8.
Coordinence de Na^+ par rapport à O^{2-} : 4.
Coordinence de Na^+ par rapport à Na^+ : 0.
2. Dans un site tétraédrique on a la relation $r + r' = \frac{1}{2}a\sqrt{3}$ donc $r' = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r \simeq 128$ pm.
3. $C = \frac{4 \times (4/3)\pi r'^3 + 8 \times (4/3)\pi r^3}{a^3} = 0.48$, cette structure n'est pas compacte, elle est disloquée par la présence d'ions de grande taille dans les sites interstitiels.
4. $\rho = \frac{4M_O + 8M_{Na}}{N_A a^3} \simeq 1.82 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.

2 Exercices

EX1 : Cristallographie du fer (Banque PT 2011)

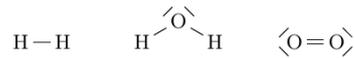
1. voir cours
2. voir cours
3. voir cours
4. voir cours
5. voir cours
6. voir cours
7. voir cours
8. La taille des sites tétraédrique étant plus importante, les atomes de carbone peuvent plus facilement s'insérer.
9. $\rho_\alpha = \frac{2M_{Fe}}{N_A a_\alpha^3} \approx 7.93 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $\rho_\alpha = \frac{2M_{Fe}}{N_A a_\alpha^3} \approx 7.93 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

EX2 : Maille cristalline du platine (Banque PT 2006)

1. voir cours
2. Coordinence 12, $4r = a\sqrt{2}$ donc $d = 2r = \frac{a}{\sqrt{2}}$
3. $r = \frac{a}{2\sqrt{2}}$ alors $C = \frac{4 \times 4/3 \pi r^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.74$
4. $\rho = \frac{4M_{Pt}}{N_A a^3} = 1.48 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
5. Un site tétraédrique par huitième de cube, l'atome se place au centre des-dits huitièmes de cube. Il y a 4 atome de platine par maille et 8 site par maille donc Pt_4X_8 ou encore PtX_2 .
6. Dans un site tétraédrique on a $R_{Pt} + R_X = \frac{1}{4}a\sqrt{3}$ donc $R_x = R_{Pt}(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1)$

EX3 : Zirconium des piles à combustible

H : $1s^1$, O : $1s^2 2s^2 2p^4$



2. Métaux de transition.

3. Ti : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ et Zr : ... $4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$.

4. Hund et Klechkowky (cf cours).

5. cf cours. Population 4.

6. Les atomes en contact sont sur la diagonale des faces $a\sqrt{2} = 4r$ donc on montre que $C = 0.74$ (cf cours).

7. Il y a 8 site tétraédriques : un par huitième de cube.

8. Le site tétraédrique se trouve en centre de la diagonale du huitième de cube donc $r_+ + r_- = \frac{1}{4}a\sqrt{3}$ donc

$$r_- = r_+ \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) \simeq 0.225r_+ .$$

9. 8 anions par maille.

10. Zr_4O_8 ou encore ZrO_2 .

11. L'oxygène a une coordinnce de 4 par rapport au zirconium ; le zirconium a une coordinnce de 8 par rapport à l'oxygène.

12. $\rho = \frac{4M_{\text{Zr}} + 8M_{\text{O}}}{N_A a^3}$.

EX4 : Structures cristallines du zinc (Banque PT 2013)

1. Cubique : population oxygène $8 \times (1/8) = 1$, population zinc 1.

Rocksalt : population oxygène $8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$, population zinc $1 + 12 \times (1/4) = 4$.

rappel : une maille cfc possède un site octaédrique en sont centre ainsi qu'au centre de chacune des arêtes.

2. oui

3. Contact le long de la diagonale du cube $a_c\sqrt{3} = 2r_{\text{O}} + 2r_{\text{Zn}}$ donc $a \approx 245$ pm

4. Contact le long de la diagonale des faces $a_R\sqrt{2} = 4r_{\text{O}}$ donc $a \approx 396$ pm

5. $\rho_c = \frac{M_{\text{O}} + M_{\text{Zn}}}{N_A a_c^3} \approx 9.18 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $\rho_R = \frac{4M_{\text{O}} + 4M_{\text{Zn}}}{N_A a_R^3} \approx 3.46 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

6. 2

7. oui

8. $a_W = 2r_{\text{O}}$ et $\frac{c}{2} = a\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$ car les atomes sont en contact entre les plans superposés. Donc $\rho_w = \frac{2M_{\text{O}} + 2M_{\text{Zn}}}{N_A a^2 c \sin \frac{\pi}{3}}$