

TD 3

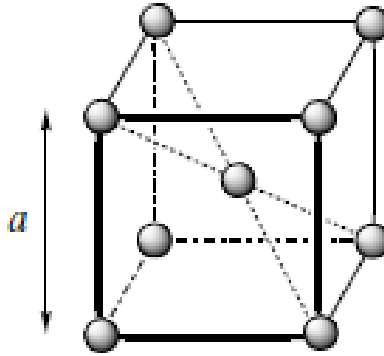
Cristallographie

Exercice 1 : Application directe du cours (QCM)

1. Un cristal est décrit par l'association :
 - a. D'un réseau et d'une maille
 - b. D'un réseau et d'un atome
 - c. D'une maille et d'un motif
2. Dans un solide, la coordinence est le nombre d'atomes :
 - a. Auxquels est lié un atome quelconque
 - b. Les plus proches d'un atome quelconque
3. La compacité d'une structure cristalline correspond à la fraction de volume :
 - a. Occupée par la matière
 - b. Inoccupée par la matière
4. La population ou multiplicité d'une maille est le nombre :
 - a. D'atomes dans la maille
 - b. De motifs dans la maille
 - c. De sites dans la maille
5. Une structure c.f.c. comporte :
 - a. 1 site octaédrique par maille
 - b. 4 sites octaédriques par maille
 - c. 8 sites octaédriques par maille
6. Une structure c.f.c. comporte :
 - a. 1 site tétraédrique par maille
 - b. 4 sites tétraédriques par maille
 - c. 8 sites tétraédriques par maille
7. La compacité de la structure c.f.c. est un nombre :
 - a. Compris entre -1 et +1
 - b. Compris entre 0 et +1
 - c. Compris entre -1 et 0
8. L'habitabilité d'un site octaédrique dans une structure compacte est :
 - a. Supérieure à celle d'un site tétraédrique
 - b. Inférieure à celle d'un site tétraédrique
9. Dans le modèle du cristal ionique, les anions sont :
 - a. Plus petits que les cations
 - b. Plus gros que les cations
 - c. De même taille que les cations
10. Dans un cristal ionique :
 - a. Les anions sont en contact
 - b. Les cations sont en contact
 - c. Les anions sont en contact avec les cations

Exercice 2 : Structure cristallographique du niobium

Le niobium Nb, élément de numéro atomique $Z=41$, de masse molaire $M=92,0 \text{ g.mol}^{-1}$, cristallise à température ambiante dans une structure cubique centrée, de paramètre de maille $a = 330 \text{ pm}$ dont la maille est :



1. Population (ou multiplicité) : $n = n_b \text{ de sommets} + n_b \text{ de centres} = 8 \times 1/8 + 1 = 2$
2. Masse volumique :

$$\rho = \frac{\text{masse des atomes}}{\text{volume de la maille}} = \frac{2 \cdot M}{N_A \cdot a^3} = 8510 \text{ kg.m}^{-3}$$

ATTENTION AUX UNITES !!

3. Rayon atomique :

Le contact entre deux atomes se fait sur la grande diagonale du cube ($D = \sqrt{3}a$)

On a donc $2R = \frac{\sqrt{3}}{2}a$ soit $R = \frac{\sqrt{3}}{4}a = 143 \text{ pm}$

4. Compacité C :

Le volume occupé par un atome de rayon r vaut $V = \frac{4}{3}\pi r^3$; le volume de la maille est tout simplement le volume d'un cube de côté a (paramètre de maille). Par ailleurs, on sait que le contact entre deux atomes dans la maille CC se fait selon la grande diagonale. D'après le théorème de Pythagore on a :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}r$$

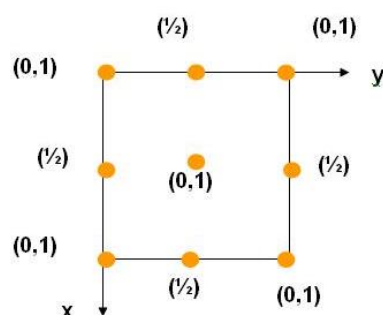
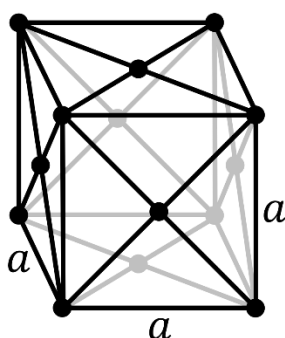
On a donc :

$$C_{CC} = \frac{n \cdot v(\text{atome})}{v(\text{maille})} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{3}}{4}a\right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \approx 0,68$$

Exercice 3 : Structure de l'argent

L'argent cristallise dans un système CFC de paramètre $a = 408,6 \text{ pm}$.

1. Représentation :



2. Réseau de cations liés par interaction électrostatique avec les électrons libres.
3. Cf cours : $n = 4$; $IC = 12$
4. On part de l'hypothèse du contact entre atomes. La plus petite distance est la moitié de la petite diagonale ($d = \sqrt{2}a$). On a donc :

$$r_{Ag} = \frac{\sqrt{2}}{4}a = 144 \text{ pm}$$

Exercice 4 : Structure du sodium

La masse volumique dans une structure CC est la suivante :

$$\rho = \frac{\text{masse des atomes}}{\text{volume de la maille}} = \frac{2 \cdot M}{N_A \cdot a^3}$$

Il nous manque a , le paramètre de maille. Mais nous connaissons le rayon atomique. Or on sait que le contact entre les atomes se fait sur la grande diagonale :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}r = 439 \text{ pm}$$

On en déduit la masse volumique :

$$\rho = 900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

La densité vaut donc :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{900}{1000} = 0,9$$

Exercice 5 : Structure du bronze

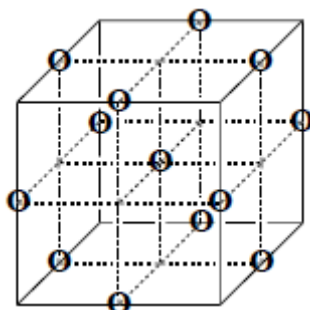
1. Rayon métallique et masse volumique du cuivre métallique :

$$r_{Cu} = \frac{\sqrt{2}}{4}a = 127 \text{ pm}$$

$$\rho_{Cu} = \frac{4 \cdot M}{N_A \cdot a^3} = 9040 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

2. Sites O et sites T :

Sites octaédriques : 4 par maille



Le rayon maximal d'une sphère que l'on peut placer dans un site O sans déformer la structure se calcule en remarquant que sur une arête on doit avoir : $2r_O + 2r_{Cu} < a$

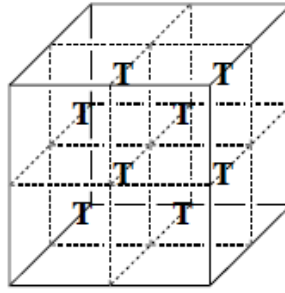
L'habitabilité correspond au maximum de r_O soit celui pour lequel on a l'égalité :

$$r_O = \frac{a}{2} - r_{Cu}$$

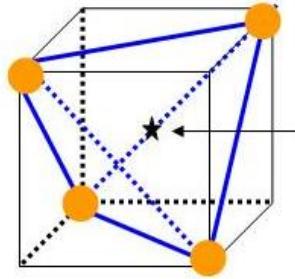
On peut également utiliser la relation entre a et r indiquée ci-dessus. Cela donne :

$$r_O = \sqrt{2}r_{Cu} - r_{Cu} = 0,414 \cdot r_{Cu} = 52,6 \text{ pm}$$

Sites tétraédriques (sites T) : 8 par maille



Pour calculer le rayon d'habitabilité d'un site T on remarque que la somme du rayon d'un atome et du rayon du site T est égale à la moitié de la grande diagonale d'un petit cube :



On a par conséquent :

$$r_T + r_{Cu} = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

Soit :

$$r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) r_{Cu} = 0,225 \cdot r_{Cu} = 28,6 \text{ pm}$$

Bronze : 97 % de cuivre et 3 % d'étain (en pourcentages atomiques).

3. Alliage d'insertion ou de substitution ? La question est de savoir si l'étain peut être insérer dans les sites interstitiels. Si cela n'est pas possible, cela signifie qu'il faut substituer des atomes de cuivre par des atomes d'étain.

Ici, l'étain a un rayon supérieur à celui du cuivre ($r_{Sn} = 151 \text{ pm}$) et donc a fortiori supérieur au rayon des sites O et T. On ne peut donc pas l'insérer. L'alliage sera obtenu par substitution d'atomes de cuivre par des atomes d'étain dans la structure. C'est donc un alliage de substitution.

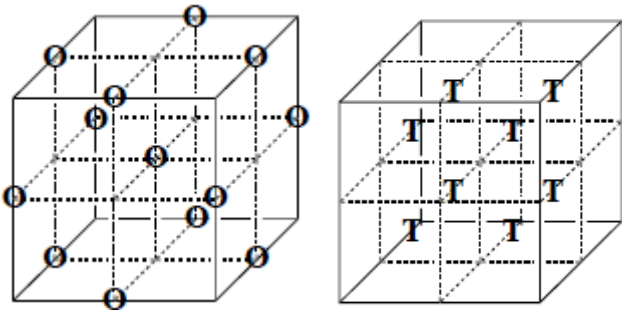
4. Si la structure reste la même, on peut appliquer la même formule que précédemment en corrigeant la formule de la masse molaire :

$$\rho_{Cu} = \frac{4 \cdot (0,97M_{Cu} + 0,03M_{Sn})}{N_A \cdot a^3} = 9280 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Exercice 6 : Alliage zirconium-hydrogène

Le zirconium Zr et l'hydrogène H peuvent former un alliage dans lequel la sous-structure adoptée par les atomes de zirconium est une maille CFC. Le rayon métallique du zirconium vaut 160 pm.

1. Sites interstitiels de la maille CFC :



$$r_O = 0,414 \cdot r_{Zr} = 66 \text{ pm}$$

$$r_T = 0,225 \cdot r_{Zr} = 36 \text{ pm}$$

2. Atomes pouvant se loger dans les sites interstitiels

$r_H = 37 \text{ pm}$: l'hydrogène peut se loger dans les sites octaédriques, mais pas dans les sites tétraédriques.

$r_C = 77 \text{ pm}$: le carbone ne peut pas se loger dans la structure du zirconium

$r_N = 75 \text{ pm}$: l'azote ne peut pas se loger dans la structure du zirconium

3. Il y a une légère déformation : l'hydrogène vient se loger dans **tous** les sites tétraédriques. On sait que dans une maille CFC il y a :

- 4 atomes de zirconium
- 8 sites tétraédriques, ici occupés par l'hydrogène.

Il y a donc deux fois plus d'hydrogène que de zirconium. La formule est ZrH_2 (hydrure de zirconium)