

TD Cristallographie - Correction

Exercice 1 : Le laiton (293)

On détermine le nombre d'atome dans chaque maille.

Pour la maille A : $n_{Zn} = 4 * \frac{1}{2} = 2$ et $n_{Cu} = 8 * \frac{1}{8} + 2 * \frac{1}{2} = 2$

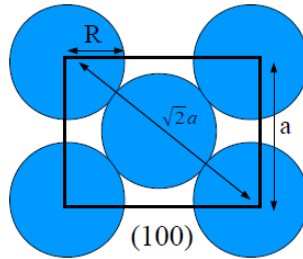
Pour la maille B : $n_{Zn} = 6 * \frac{1}{2} = 3$ et $n_{Cu} = 8 * \frac{1}{8} = 1$

Pour la maille C : $n_{Zn} = 1$ et $n_{Cu} = 8 * \frac{1}{8} = 1$

Seul les mailles A et C sont en accord avec la formule statistique du laiton.

Exercice 2 : Étude de l'argent (293, 294, 295, 297)

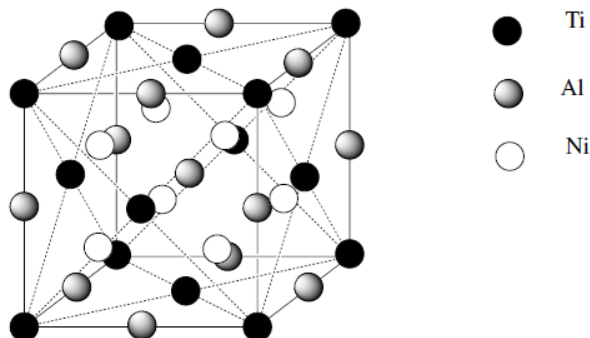
- Dans une maille usuelle CFC, on a quatre motifs, et dans une structure compacte on a tangence de 3 sphères comptant 4 rayons le long de la diagonale d'une face de cube, soit $4R = \sqrt{2}a$ et ainsi $R = \frac{\sqrt{2}a}{4} = 145 \text{ pm}$.



- On a $\rho_{Ag} = 4 \frac{M_{Ag}}{N_A a^3} = 10510 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Exercice 3 : $Al_x Ni_y Ti_z$ (298, 299, 300, 301, 302)

-



- Dans une structure cubique faces centrées, il y a autant de sites octaédriques que d'atomes par maille, et deux fois plus de sites tétraédriques que d'atomes par maille ; ainsi, la formule de l'alliage est $AlNi_2Ti$.
- L'arête est de longueur $a = 589 \text{ pm}$. On trouve les sites octaédriques au milieu de l'arête. La condition de tangence s'écrit $a = 2(r_{Ti} + r_{Oct})$. Donc $r_{Oct} = \frac{589}{2} - 147 = 147,5 \text{ pm}$ soit un rayon suffisant effectivement pour l'atome d'aluminium. Le site tétraédrique est sur la diagonale principale des petits cubes d'arête $a/2$ donc $a \frac{\sqrt{3}}{2} = r_{Ti} + 2r_{Tetra} + r_{Al}$. Alors $r_{Tetra} = 110 \text{ pm}$ soit un rayon un peu faible pour accueillir l'atome de nickel.
- La compacité est le rapport du volume occupé par les atomes au volume de la maille

$$c = \frac{4 * \frac{4}{3} \pi r_{Ti}^3 + 4 * \frac{4}{3} \pi r_{Al}^3 + 8 * \frac{4}{3} \pi r_{Ni}^3}{a^3} = 0,813$$

On a la masse volumique $\rho = \frac{4M_{Al} + 4M_{Ti} + 8M_{Ni}}{N_A a^3} = 6250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

- L'alliage est utilisé car notablement moins dense, donc la masse des appareils s'en trouve réduite.

Exercice 4 : Silice (303, 304)

- La population de la maille est : $8 * \frac{1}{8} = 1$ pour les atomes aux sommets du cube ; $6 * \frac{1}{2} = 3$ pour les atomes aux centres des faces ; 4 pour les atomes placés dans les sites tétraédriques qui appartiennent pleinement à la maille ; soit 8 atomes de silicium, donc 8 unités formulaires SiO_2 par maille conventionnelle.
- Dans les structures de type diamant, la distance minimale est observée le long de la diagonale principale du cube. On a donc ici $\frac{\sqrt{3}}{4} a' = 2(r_{Si} + r_O)$ donc $r_{Si} + r_O = \frac{\sqrt{3}}{8} a'$.

3. La relation attendue n'est pas vérifiée car l'atome d'oxygène n'est pas sur l'axe Si-Si : les liaisons Si-O-Si sont coudées.
4. La température de fusion n'est pas en elle-même un indicateur suffisant pour prédire la nature des interactions responsables de la cohésion du cristal : il faut aussi tenir compte de la différence d'électronégativité des éléments constitutifs du composé. Pour la silice de formule brute SiO_2 , on hésite entre un cristal moléculaire où il existerait au sein du cristal des molécules de SiO_2 et un cristal ionique (au moins partiellement) où il existerait des ions, l'oxygène étant notablement plus électronégatif que le silicium. Les cristaux moléculaires sont en général caractérisés par des températures de fusion notablement plus basses (inférieures ou voisines de la température ambiante) que celles des cristaux ioniques. La valeur élevée de la température de fusion de la cristobalite montre que les interactions au sein du cristal sont fortes (interactions ion/ion donc cristal ionique).

Exercice 5 : La glace (I) (304)

1. Il y a 4 molécules par mailles.
2. $\rho = \frac{4M_{H_2O}}{N_A abc \sin(\alpha)} = 922,5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} < \rho_{\text{eau liquide}}$.
3. Deux molécules proches voisines se trouvent sur un site tétraédrique et sur un nœud. On a $r_{H_2O} = \sqrt{\left(\frac{a}{3}\right)^2 + \left(\frac{b}{3}\right)^2 + 2\frac{a}{3}\frac{b}{3}\cos(60) + \left(\frac{c}{8}\right)^2} = 276 \text{ pm}$. C'est beaucoup plus simple avec $3\frac{c}{8} = 276 \text{ pm}$!
4. La liaison hydrogène a une énergie de liaison faible (10 à 50 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) donc les températures de fusion des cristaux sont faibles.
5. On a $l = r_{H_2O} - d_{O-H} = 178 \text{ pm}$

