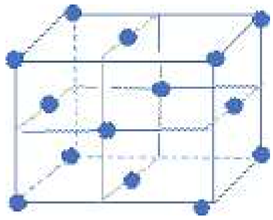
Correction du TD de Cristallographie-Exercices 1 à 5

Exercice 1 : La structure CUBIQUE FACES CENTREES (cfc) du cuivre métallique (CCP PC 2008)



1- Voir cours

2- $\boxed{\rho = Z \times M / (N_A a^3)}$ *avec Z = 4 pour le cfc*

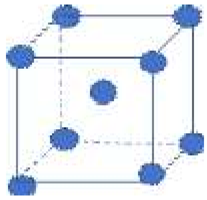
A.N : $\rho = 4 \times 63{,}5{,}10^{-3} / (6{,}02.10^{23} \times (362.10^{-12})^3) = 8{,}89{,}10^3\ kg.m^{-3}$

3- Condition de contact entre deux sphères métalliques dans le cfc le long de la diagonale de la face : $\mathbf{4\,r = a \times \sqrt{2}}$

A.N : *r = 128 pm*

4- Compacité C = 4 x 4 /3 Π r³ / a³ = Π / (3 x$\sqrt{2}$) = 0,74 ou 74 %

Exercice 2 : Métallurgie du Lithium (Mines PSI 2015) – La structure CUBIQUE CENTREE (cc)



1. Population : **Z =** 8 x 1/ 8 + 1 = **2 atomes par maille**

Coordinence : Nombre de plus proches voisins **: : 8 => 8 voisins situés à la distance ½ a x $\sqrt{2}$** (l'empilement n'est pas compact car on retrouve 12 voisins dans les empilements compacts).

2. Condition de contact : Dans le cc, es sphères sont non jointives au sein d'un plan et jointives d'une couche à l'autre. Les atomes se touchent suivant la grande diagonale du cube d'arête a **4 r = a x $\sqrt{3}$** .

   ⇨ $\boxed{a_{Li} = 4\, r_{Li} / \sqrt{3}}$

A.N : a_{Li} *= 358 pm*

3. Compacité C : Volume occupé par les 2 atomes en propre de la maille / Volume de la maille

   C = 8/3 Π r³ / a³

   C = 8/3 Π x (**3 x $\sqrt{3}$**) **/ 4³ =** Π x **$\sqrt{3}$ / 8 = 0,68**

   (0,68 < 0,74 Modèle non compact !)

   ⇨

4. Masse volumique :

   $\boxed{\rho = Z \times M / (N_A a^3)}$ *avec Z = 2 pour le cc*

A.N : $\rho == 5{,}0.10^2\ kg.m^{-3}$ *écart relatif de 5 % . Le calcul de la masse volumique se fait dans le cadre du modèle du cristal parfait*

Exercice 3: Structure HEXAGONAL COMPACT (hc) du Cobalt

1. Population de la maille triple : Z = 12 x 1/6 + 2 x ½ + 3 = 6 par maille triple.
   Dans la maille réduite, on divise par 3 => Z = 2 par maille réduite.
   Rq : Coordinence : 12 (on le voit dans la grosse maille) : 6 voisins dans le plan A, 3 voisins en dessous dans le plan B et 3 voisins au dessus dans le plan B. C'est un modèle compact
2. Condition de contact : dans un hc, les atomes d'un plan (ex : A) sont tangents entre eux et tels que a = 2r. (le visualiser sur la maille réduite)
3. Relation entre c/2 et a : (Démonstration hors programme => facultatif)

Considérer un tétraèdre régulier de sphères ABCE :

AB=AC=BC=BE=a pour un tétraèdre régulier ; on a ABC triangle équilatéral de longueur d'arête a. Tous les angles sont égaux à 180° / 3 = 60 °

BI : Hauteur du triangle équilatéral ABC => BI = a x sin(60°) = **a x $\sqrt{3}$** / 2

Par propriété, G est situé au 2/3 de la hauteur BI => BG = 2/3 x BI = **a / $\sqrt{3}$** .

Appliquons le théorème de Pythagore dans le triangle BEG, rectangle en G

BE² = BG² + GE²

$a^2 = (\mathbf{a} / \sqrt{3})^2 + (c/2)^2$

$a^2 (1 - 1/3) = (c/2)^2$

$\Rightarrow$ $c = 2a \times \sqrt{\frac{2}{3}}$ ou $c = 2a \times \sqrt{6} \ / \ 3$

4. Volume de la maille réduite : $V_{\text{maille réduite}}$ = aire de la base losange x hauteur de la maille

$V_{\text{maille réduite}} = (a \times a \times \sin 60°) \times c$

$\Rightarrow$ $V_{\text{maille réduite}} = a^2 \times \sqrt{3} \ / \ 2 \times 2a \times \sqrt{\frac{2}{3}}$

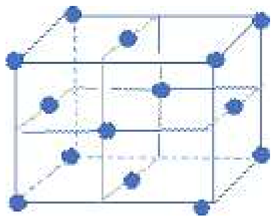
$\Rightarrow$ $V_{\text{maille réduite}} = a^3 \times \sqrt{2}$

$\Rightarrow$ (Volume de la maille triple $V = 3\ a^3 \times \sqrt{2}$)

5. Compacité : On raisonne sur la maille réduite
$C = Z \times 4/3\ \Pi\ r^3 \ / \ V_{\text{maille réduite}}$
   - $\Rightarrow$ $C = 2 \times 4/3\ \Pi\ r^3 / (a^3 \times \sqrt{2})$ **et a = 2 r**
   - $\Rightarrow$ $C = \Pi / (3\sqrt{2}) =$ **0,74** **(Compacité maximale dans l'hexagonal compact)**

Exercice 4 : L'alliage or-Nickel (Mines PSI et MP 2009) CUBIQUE FACE CENTREES (cfc)

1- Voir cours 1 atome à chaque sommet et 1 au centre de chaque face



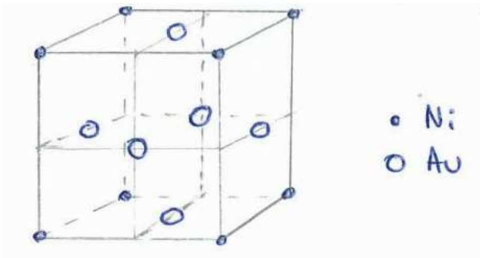
2- Une structure compacte est une structure où il y a le moins de vide possible
Condition de contact entre deux sphères métalliques dans le cfc le long de la dia gonale de la face : $\mathbf{4\,r / \sqrt{2} = a}$
A.N. a = 407 pm

3- Position des sites octaèdriques : centre de la maille + milieu des arêtes
=> $r_o + r_{Au} = a/2$
=> $r_o + r_{Au} = \sqrt{2}\ r_{Au}$
=> $r_o = (\sqrt{2} - 1)\ r_{Au}$
=> $r_o = 59{,}6$ pm $< r(\text{Ni})$ insertion de Ni dans un site octaèdrique impossible

4- Cet alliage est un alliage de substitution puisqu'un atome d'or est « remplacé » par un atome de nickel.

5- $\rho' = (Z(Au) \times M(Au) + Z(Ni) M(Ni)) / (N_A\, a'^3)$

$\Rightarrow$ $\boxed{a' = (3M(Au) + 1\ M(Ni)) / N_A \times \rho')^{1/3}}$



Z(Au) = 6 x ½ = 3

Z(Ni) = 8 x 1/8 = 1

6- $\rho' = 0{,}90\ \rho$;

$\boxed{\rho = 4 \times M(Au) / (N_A\, a^3)}$

En remplaçant dans l'expression de a', on obtient

$\boxed{a' = ((3M(Au) + 1\ M(Ni)) / (0{,}90 \times 4M(Au)))^{1/3}}$

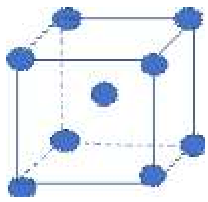
a' = 395 pm

Exercice 5 : Sites interstitiels dans le CUBIQUE CENTRE (CC) : Etude du Samarium (X PC 2005)

1. Population : **Z =** 8 x 1/ 8 + 1 = **2 atomes par maille**

Coordinence : Nombre de plus proches voisins **: : 8**

=> 8 voisins situés à la distance ½ a x $\sqrt{2}$



2. Condition de contact : Dans le cc, es sphères sont non jointives au sein d'un plan et jointives d'une couche à l'autre. Les atomes se touchent suivant la grande diagonale du cube d'arête a **4 r = a x** $\sqrt{3}$.

   ⇨ $\boxed{a = 4\, r / \sqrt{3}}$

Compacité C : Volume occupé par les 2 atomes en propre de la maille / Volume de la maille

$C = 8/3\ \Pi\ r^3 / a^3$

$C = 8/3\ \Pi \times (\mathbf{3 \times \sqrt{3}}) / \mathbf{4^3} = \Pi \times \mathbf{\sqrt{3} / 8 = 0{,}68}$

(0,68 < 0,74 Modèle non compact !)

3. Masse volumique :

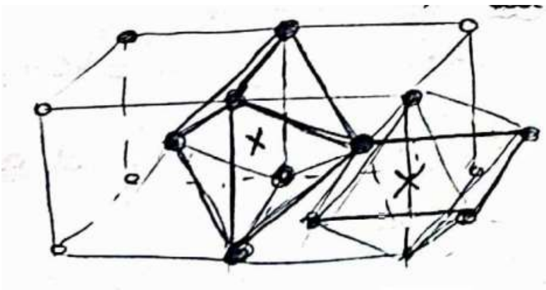
$\boxed{\rho = Z \times M / (N_A\, a^3)}$ *avec Z = 2 pour le cc*

$\boxed{\Rightarrow a = (2\, M / N_A \rho)^{1/3}}$

A.N : $\rho = 7520\ kg.m^{-3}$ Mettre la masse molaire en $kg.mol^{-1}$ $M_{Sm} = 0{,}1504\ kg.mol^{-1}$

$a = 4{,}050.10^{-10}$ m a = 405,0 pm

r = a $\sqrt{3}$ **/ 4**



4. Sites Octaèdriques du cubique centré (Hors programme => facultatif)

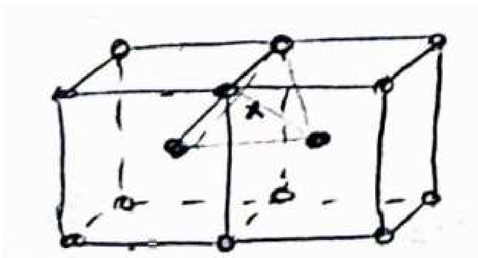
1 au centre de chaque face

1 au milieu de chaque arête

5.Population de sites octaèdriques :

Il y a 6 faces et 12 arêtes

6 x ½ + 12 x ¼ = 6 sites octaèdriques en propre par maille



6.7. Sites tétraèdriques du cubique centré (Hors programme => facultatif) :

Il y a 4 sites tétraèdriques par face (un correspondant à chaque arête)

Population de sites tétraèdriques :

Il y a 4 arêtes par faces et 6 faces

4 x 6 x ½ = 12 sites tétraèdriques en propre

8. Pour un site octaèdrique, ro + r = a/2

Et condition de contact entre sphères 4 r = a x $\sqrt{3}$

$r_o + r = 2\, r / \sqrt{3}$

⇨ $r_o = (2 / \sqrt{3} - 1)\, r$

⇨ $r_o = 0{,}155\, r$