TD CM3-CM4

TD AM3 - AM4 - Les structures cristallines

Exercice n° 2

- diamant : réseau cubique faces centrées, la moitié des sites tétraédriques est occupée (même chose que ZnS blende)

Nb d'atomes par maille :

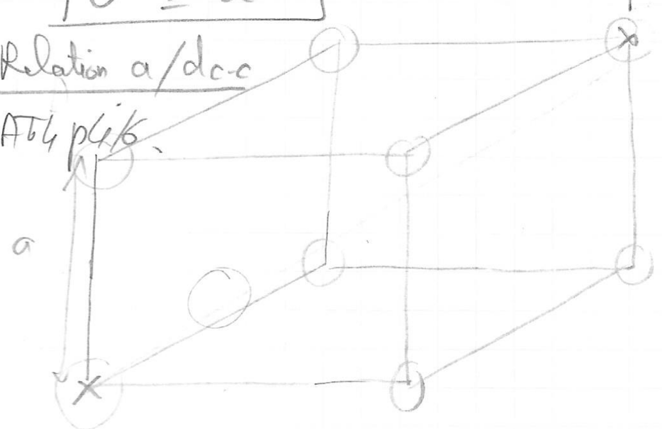
$$N = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{coins}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{centre des faces}} + \underbrace{8 / 2}_{\substack{\text{8 sites tétraédriques} \\ \text{1/2 est occupé}}} = \boxed{8 \text{ atomes/maille}}$$

Volume d'une maille :

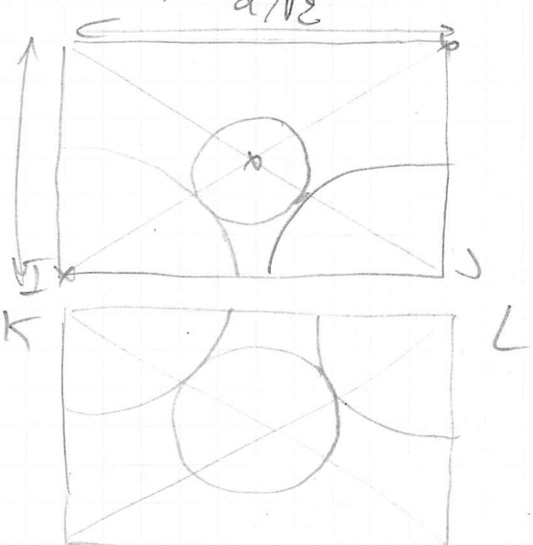
$$\boxed{V = a^3}$$

Relation a/d_{c-c}

AT4 p4/6



Dans un petit cube $a/2$



diagonale : $d = \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{2}} = \sqrt{\frac{3a^2}{4}} = \frac{a\sqrt{3}}{2} = LM$.

Selon une diagonale :

$$d = 2\, d_{c-c} \Rightarrow \frac{a\sqrt{3}}{2} = 2\, d_{c-c} \Rightarrow \boxed{a = \frac{4 d_{c-c}}{\sqrt{3}}}$$

$$\boxed{V = \frac{4^3 d_{c-c}^3}{3\sqrt{3}}} \qquad \boxed{d_{c-c} = \frac{a\sqrt{3}}{4}} = 0{,}433\, a$$

Le long d'une diagonale d'un gros cube :

$$2 d_{c-c} = a\sqrt{2} \qquad \boxed{d_{c-c} = \frac{a\sqrt{2}}{2}} = 0{,}707\, a$$

→ Les plus proches voisins correspondent donc au 1er cas.

Il y a tangence ds un petit cube.

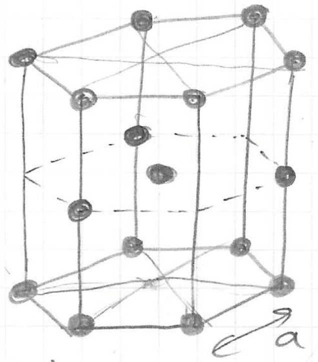
Inutile

Masse volumique $\boxed{\rho = \frac{m_{maille}}{V_{maille}}}$

$$\rho = \frac{N \times \frac{M_C}{\mathcal{N}}}{V} = \frac{NM}{\mathcal{N}} \frac{3\sqrt{3}}{4^3 d_{c-c}^3} = \frac{8 \times 12.10^{-3} \times 3\sqrt{3}}{6{,}02 . 10^{23} \times 4^3 \times (154.10^{-12})^3}$$

$$\boxed{\rho = 3\,545 \text{ kg m}^{-3}}$$ pour 6,022 $\rho = 3544$

- Graphite

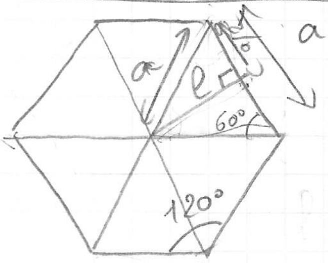


$$\boxed{\begin{aligned} h &= 335\ pm \\ a &= 141{,}5\ pm \\ \widehat{CC} &= 120° \end{aligned}}$$

Nb d'atomes par maille :

$$N = \underbrace{12 \times \frac{1}{6}}_{\text{plan sup et inf}} + \underbrace{3 \times \frac{1}{3}}_{\text{plan médian}} + \underbrace{1}_{\text{centre}} = 4 \text{ atomes / maille.}$$

Volume d'une maille



Pythagore $l^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 = a^2$

$$\Rightarrow l^2 = a^2 - \frac{a^2}{4} = \frac{3a^2}{4}$$

$$\boxed{l = \frac{\sqrt{3}\,a}{2}}$$

Surface d'un triangle : $S_1 = l \times \frac{a}{2} = \frac{\sqrt{3}\,a^2}{4}$

Surface de l'hexagone $S = 6\,S_1 = \frac{3\sqrt{3}\,a^2}{2}$

$$V = S \times 2h = \frac{3\sqrt{3}\,a^2}{2} \times 2 \times h = 3\sqrt{3}\,a^2 h$$

Masse volumique

$$\rho = \frac{N \times \frac{M}{\mathcal{N}}}{V} = \frac{N M}{\mathcal{N}\, 3\sqrt{3}\,a^2 h}$$

$$\rho = \frac{4 \times 12.10^{-3}}{6{,}02.10^{23} \times 3\sqrt{3} \times (141{,}5.10^{-12})^2 \times 335.10^{-12}}$$

$$\boxed{\rho = 2\,288\ kg.m^{-3}}$$

TD AM3 2/

Exercice n° 3 :

Formule de l'ex 2 : $\rho = \dfrac{N M 3\sqrt{3}}{\mathcal{N} 4^3 d_{O-O}^3}$

$\Leftrightarrow \quad d_{O-O}^3 = \dfrac{N M 3\sqrt{3}}{\rho \mathcal{N} 4^3}$

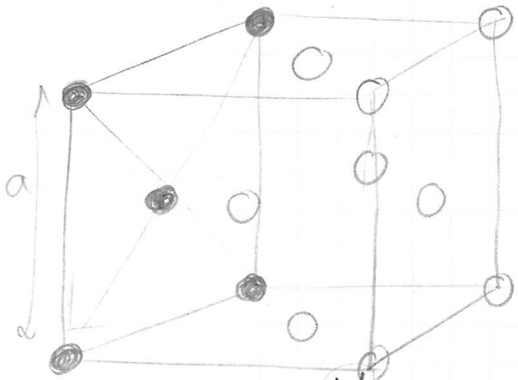
$N = 8$
$M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

$d_{O-O} = \left(\dfrac{8 \times 18.10^{-3} \times 3\sqrt{3}}{920 \times 6{,}022.10^{23} \times 4^3} \right)^{1/3}$

$d_{O-O} = 276.10^{-12}\text{ m}$

$d_{O-O} = 276\text{ pm}$

Exercice n° 1



Nb d'atomes par maille

$\underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{centres des faces}} = 4 \text{ atomes/maille}$

Volume : $V = a^3$

$\rho = \dfrac{m_{atomes}}{V_{maille}}$

Kr $Z = 36$

$\rho = \dfrac{N \times \frac{M}{\mathcal{N}}}{a^3} = \dfrac{4 \times 83{,}8.10^{-3}}{(566.10^{-12})^3 \times 6{,}022.10^{23}}$

$\boxed{\rho = 3\,070 \text{ kg.m}^{-3}}$

Exercice n° 4 :

- Coordinence (8, 8) : CsCl (structure dérivée du cubique simple)

— Pour 1 maille :

$Nb\ Cs^+ = 1$ au centre de la maille

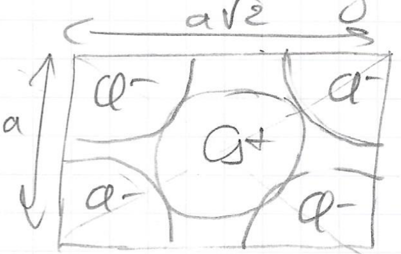
$Nb\ Cl^- = 8 \times \frac{1}{8} = 1$

| $1\ Cs^+$ et $1\ Cl^-$ par maille.

$V_{ions} = \frac{4}{3}\pi(r_+^3 + r_-^3)$

— $V_{maille} = a^3$

Contact le long d'une diagonale du cube



diagonale du cube : $d = a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-)$

$\boxed{a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-)}$

— Compacité : $C = \frac{V_{ions}}{V_{maille}} = \frac{4}{3}\pi(r_+^3 + r_-^3) \times \frac{3\sqrt{3}}{4 \times 2\,(r_+ + r_-)^3}$

$C = \frac{\sqrt{3}}{2}\pi \frac{r_-^3\left(\frac{r_+^3}{r_-^3} + 1\right)}{r_-^3\left(\frac{r_+}{r_-} + 1\right)^3}$ $\boxed{C = \frac{\sqrt{3}}{2}\pi\frac{(x^3+1)}{(x+1)^3}}$

— Valeurs limites de x : $0{,}73 \leq x < 1$

$x_{lim} = 0{,}73 \Rightarrow C = \frac{\sqrt{3}}{2}\frac{(0{,}73^3+1)}{1{,}73^3}$ $\boxed{C = 0{,}73}$

— Pour CsCl $r_+ = 169\,pm$

$r_- = 181\,pm$ $x = \frac{r_+}{r_-} = 0{,}934$ $\boxed{C = 0{,}6825}$

Pas de contact entre anions.

Si $x \to 1$ $C = \frac{\sqrt{3}}{2}\pi\frac{(1+1)}{2^3} = \frac{2\sqrt{3}\pi}{16}$ $\boxed{C = \frac{\sqrt{3}\pi}{8}} \Rightarrow \boxed{C \Rightarrow 0{,}680}$

- Coordinence (6-6) NaCl (2 structures cfc décalées de a/2)

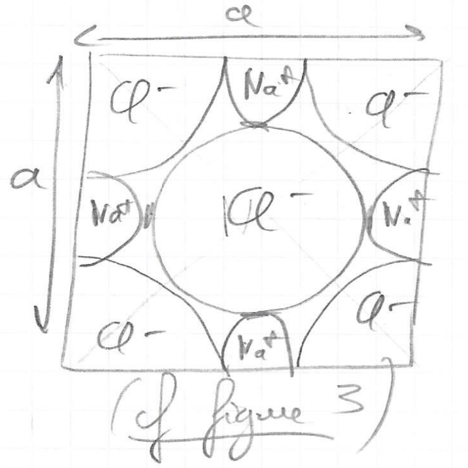
Nb Cl^-/maille $= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ at/maille

Nb Na^+/maille $= 1 + \underset{\text{arêtes}}{12} \times \frac{1}{4} = 4$ at/maille

$$\boxed{\begin{array}{l} V_{ions} = \frac{4}{3}\pi(r_+^3 + r_-^3) \times 4 \\ V_{maille} = a^3 \end{array}}$$

Contact cation - anion sur une face de cube le long d'une arête :

$$\boxed{2r_+ + 2r_- = a}$$



Compacité : $C = \dfrac{V_{ions}}{V_{maille}}$

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_+^3 + r_-^3) \times 4}{2^3(r_+ + r_-)^3} \qquad \boxed{C = \frac{2\pi}{3}\,\frac{(x^3+1)}{(x+1)^3}}$$

- x limite $= 0,414$: $\quad C = \dfrac{2\pi}{3}\,\dfrac{(0,414^3+1)}{1,414^3}$ $\quad \boxed{0,414 \leq x < 0,73}$

$$\boxed{C = 0,79}$$

- $x = \dfrac{r_+}{r_-} = \dfrac{95}{181} = 0,525$ $\quad \boxed{C = 0,68}$

Pas de contact entre anions.

$x_l = 0,73 \quad C = \dfrac{2\pi}{3}\,\dfrac{(0,73^3+1)}{1,73^3} \quad C = 0,56$

- Coordinence (4-4) : ZnS – Blende

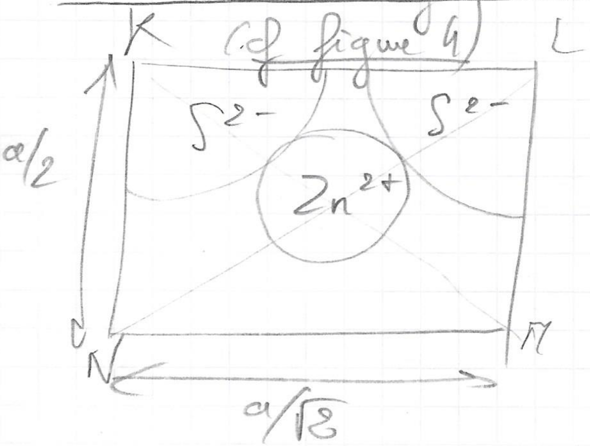
- les S^{2-} occupent un cfc
  les Zn^{2+} occupent ne lacune tétraédrique/2

$Nb\ S^{2-} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ at/maille.
$Nb\ Zn^{2+} = 8$ petits cubes $/2 = 4$ at/maille

$$\boxed{V_{ions} = \frac{4}{3}\pi (r_+^3 + r_-^3) \times 4}$$

$$\boxed{V_{maille} = a^3}$$

- Contact le long d'1 diagonale d'un petit cube :



diagonale $d = \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{2}} = \frac{\sqrt{3}\,a}{2}$

$d = \frac{\sqrt{3}\,a}{2} = 2(r_+ + r_-)$

$$\boxed{a = \frac{4(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}}}$$

Compacité $C = \frac{\cancel{4}}{\cancel{3}} \frac{\pi (r_+^3 + r_-^3) \times \cancel{4}}{4^3 (r_+ + r_-)^3} \times \cancel{3}\sqrt{3}$

$$\boxed{C = \frac{\sqrt{3}\pi}{4} \frac{(x^3 + 1)}{(x+1)^3}}$$

$0,23 \leq x < 0,41$

- $x_{lim} = 0,23$ $\boxed{C = 0,74}$

ZnS Blende $x = 0,38$ $\boxed{C = 0,55}$

Pas de contact entre anions.

$x \to 0,41$ $C = \frac{\sqrt{3}\pi}{4} \frac{(0,41^3 + 1)}{1,41^3}$ $\boxed{C \to 0,52}$

Exercice n° 5 :

- CaF_2 Fluorine – Ca^{2+} cfc
  – F^- occupent tous les trous tétraédriques.

- Nb atomes / maille :

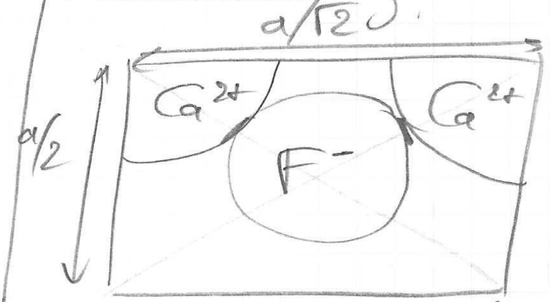
$$\begin{cases} Nb(Ca^{2+}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ at/maille} \\ Nb(F^-) = 8 \text{ at/maille} \text{ (8 petits cubes } a/2) \end{cases}$$

$$V_{ions} = 8 \times \frac{4}{3}\pi r_-^3 + 4 \times \frac{4}{3}\pi r_+^3$$

$$\boxed{V_{ions} = \frac{16}{3}\pi\left(2r_-^3 + r_+^3\right)}$$

- $\boxed{V_{maille} = a^3}$

Contact le long d'une diagonale du cube



$$d = \frac{a\sqrt{3}}{2} = 2r_+ + 2r_-$$

$$\boxed{a = \frac{4(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}}}$$

Compacité $C = \frac{16\pi}{\cancel{3}}\left(2r_-^3 + r_+^3\right) \times \frac{\cancel{3}\sqrt{3}}{\cancel{4^3} \times (r_+ + r_-)^3}$

$$\boxed{C = \frac{\sqrt{3}\,\pi}{4}\,\frac{(2 + x^3)}{(1 + x)^3}}$$

$$x = \frac{r_+}{r_-} = \frac{99}{133} = 0,744$$

Compacité $\boxed{C = 62\%}$ $\boxed{C = 0,62}$