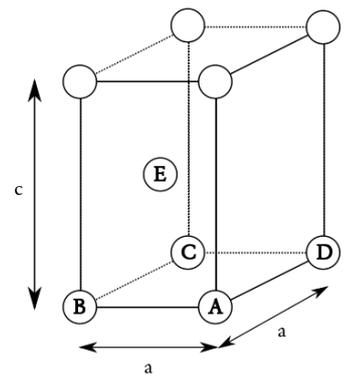
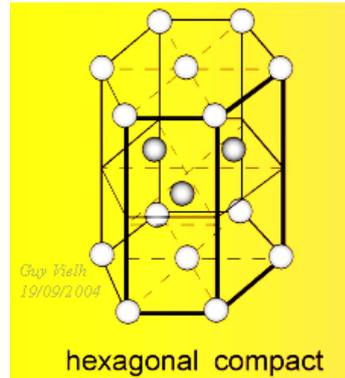


Td7 : structures cristallines

Exercice 1 : la structure hexagonale compacte

La structure hexagonale compacte (hc) résulte de l'empilement compact de sphères avec alternance de couches ABABAB... (voir cours). La maille hexagonale correspond à la jonction de 3 mailles identiques à base losange qui servira de base conventionnelle. Dans cette maille de hauteur c , le losange ABCD de base a pour côté a . L'atome E est le 4^{ème} sommet du tétraèdre régulier ABCE (E est « posé » sur les atomes ABC) (voir ci-contre).



1) Quelle est la nature des triangles ABC et ACD ? En appelant E' le projeté orthogonal de E sur ABC, montrer que

$$EE' = a \sqrt{\frac{2}{3}}. \text{ En déduire les paramètres } a \text{ et } c \text{ de la maille en fonction du rayon } R \text{ d'un atome du réseau.}$$

2) Déterminer la multiplicité, la coordinence puis la compacité de la structure, commenter.

3) Le titane et le zirconium, métaux de la 4^{ème} colonne de la Classification périodique, existent sous deux variétés allotropiques. Sous pression atmosphérique, la variété alpha correspond à une structure hc. Elle se transforme irréversiblement, au-delà de 1150 K, en une variété bêta de type cubique centré (voir exercice 2).

a) A température ambiante, pour le zirconium, l'expérience montre que $a = 323 \text{ pm}$ et $c = 515 \text{ pm}$. Les atomes sur une même couche sont tangents. Critiquer le caractère compact de cette variété alpha. On parle alors d'ellipsoïdes aplatis selon l'axe vertical de la maille dessinée plus haut. Justifier.

b) Evaluer la distance entre deux atomes de zirconium proches voisins selon qu'ils appartiennent ou non à la même couche. En déduire la coordinence réelle du zirconium dans cette structure.

c) Déterminer la rayon R' de la sphère qui conduirait à un assemblage hexagonal compact parfait de même volume unitaire que le réseau de zirconium.

d) Pour le titane, on trouve un rayon est de $147,5 \text{ pm}$ et la masse volumique est de $4,38 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour la variété alpha ($M(\text{Ti}) = 47,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Le titane présente-t-il un caractère ellipsoïde comme le zirconium ? Justifier.

Exercice 2 : fer et aciers

Jusqu'à 910°C , le fer, de royan atomique $R = 125 \text{ pm}$, cristallise avec un réseau cubique centré (variété alpha) : la maille élémentaire est un cube dont les sommets et le centre sont occupés par du fer.

1) Représenter la maille conventionnelle. Donner sa multiplicité et sa coordinence.

2) Déterminer sa compacité, discuter.

3) Déterminer sa masse volumique.

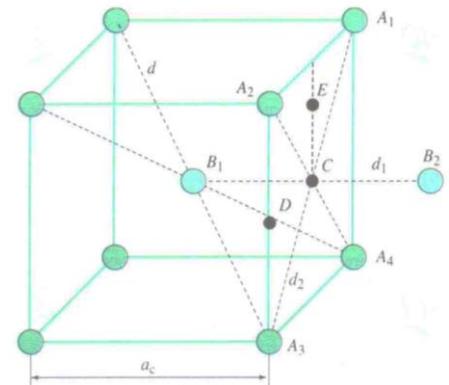
4) Des sites interstitiels apparaissent sur les faces et les arêtes (voir ci-contre, points C, D et E, *H-prépa chimie 2^{ème} année PC, 1997*). Montrer qu'il s'agit de sites O' octaédriques déformés et de sites T' tétraédriques déformés. Les dénombrer.

5) La ferrite est un acier correspondant à une solution solide de formule FeC_x avec occupation partielle des sites octaédriques du réseau par des atomes de carbone.

a) Déterminer la formule théorique du composé X ayant tous les sites octaédriques occupés.

b) Déterminer le rayon théorique de l'atome de carbone inséré dans ces aciers en supposant l'invariance des paramètres et la tangence des atomes de Fe et C. En déduire la compacité de X.

c) On mesure en réalité que le rayon atomique du carbone est de $r' = 77 \text{ pm}$. Evaluer la composition du composé réel Y, limite de la solution solide FeC_x sachant que sa compacité est la même que celle de X et en admettant (modèle) que le réseau n'est pas déformé (même paramètre de maille a que X) macroscopiquement.



Exercice 3 : laitons et bronze

1) Le laiton $\beta\text{-CuZn}$ présente la propriété de passer par chauffage d'une structure cubique ordonnée à un seul motif par maille, à une structure totalement désordonnée.

Sachant que la structure cubique décrite correspond à une maille cubique dont les sommets sont occupés par le Cu et dont le centre est occupé par le Zn,

a) Dessiner cette maille conventionnelle

b) Déterminer la coordinence du cuivre et du zinc vis-à-vis de leurs plus proches voisins (sachant que les rayons atomiques sont comparables)

- c) Comment pourrait-on décrire cette structure en privilégiant le zinc par rapport au cuivre ?
- d) Dans la structure désordonnée, comment établir ou décrire la structure ?
- 2) Le laiton $\alpha\text{-Cu}_x\text{Zn}_y$ cristallise selon une structure cubique à face centrée avec une occupation aléatoire par les atomes de cuivre et de zinc des nœuds du réseau cubique à face centrée. On peut ainsi écrire que $x + y = 1$ (par exemple $\text{Cu}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}$ si $1/4$ des atomes de cuivre ont été substitués par des atomes de Zn dans la structure cfc de départ).
- a) Rappeler la place des nœuds dans cette maille cfc.
- b) Quel est le nombre de motifs Z dans la maille avec le choix $x+y = 1$?
- c) Sachant que le périmètre de maille est $a = 369,6 \text{ pm}$ et que la masse volumique vaut $\rho = 8442 \text{ kg.m}^{-3}$, en déduire la masse molaire du cristal puis sa composition (x et y)
- d) Proposer une valeur de rayon atomique moyen et comparer aux valeurs $R(\text{Cu}) = 127 \text{ pm}$ et $R(\text{Zn}) = 137 \text{ pm}$.
- 3) Le cuivre cristallise dans le système CFC compact avec pour paramètre de maille $a = 360 \text{ pm}$.
- a) Retrouver le rayon de l'atome de cuivre et rappeler les conditions que doit satisfaire le rayon r d'un atome étranger pour se loger dans les sites de la structure compacte.
- b) L'atome d'étain possède un rayon de 151 pm . Comment est-il incorporé au cuivre dans un bronze ?
- c) Déterminer les pourcentages en masse pour l'alliage $\alpha\text{-Cu}_{0,97}\text{Sn}_{0,03}$.

Exercice 4 : alliage AuMnSn

Des études récentes sur des systèmes ternaires associant les éléments or, manganèse et étain ont mis en évidence une nouvelle classe de matériaux ferromagnétiques présentant des propriétés très intéressantes.

Le composé AuMnSn cristallise avec une description qui pourrait être la suivante : les atomes d'étain Sn ont une structure cubique à face centrée, les atomes de manganèse occupent tous les sites octaédriques et les atomes d'or la moitié des sites tétraédriques comme dans le carbone diamant.

- 1) Dessiner la maille conventionnelle associée à cette description. Vérifier la formule de cet alliage.
- 2) Le paramètre de cette maille vaut $a = 632 \text{ pm}$ à 150 K . Préciser, en utilisant a , pour chaque type d'atome, la nature des polyèdres de coordination formés par les autres atomes, autour de chacun d'eux en précisant la nature de ce polyèdre, l'arrête de ce polyèdre en fonction de a et la distance des sommets de ce polyèdre à l'atome central en fonction de a . Par exemple, chaque atome d'étain est entouré de six atomes de manganèse formant un octaèdre d'arrête $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ et la distance entre l'atome d'étain central et chaque sommet de ce tétraèdre vaut $a/2$ (à faire visualiser). Faire de même pour les atomes d'or entourant chaque atome d'étain, et pour les deux autres types d'atomes de l'alliage.
- 3) La structure des ions étain est une structure cfc avec les atomes de manganèse et d'or comme décrit ci-dessus. Qu'en est-il si on prend comme référence non plus les atomes d'étain mais les atomes de manganèse ? Puis les atomes d'or ?
- 4) Déterminer la masse volumique de cet alliage.

Exercice 5 : structure antifuorine

L'oxyde de sodium Na_2O cristallise de la façon suivante : les ions O^{2-} occupent une structure cfc et les ions sodium occupent les sites tétraédriques.

- 1) Tous les sites tétraédriques sont-ils occupés ? Justifier. Dessiner la maille conventionnelle correspondante.
- 2) Donner la coordinence de chacun des ions et le nombre de motif dans la maille conventionnelle.
- 3) Les ions Na^+ auraient-ils pu se placer dans les sites octaédriques ? Justifier.
- 4) Différents oxydes OM_2 cristallisent suivant une structure antifuorine. On a déterminé les valeurs suivantes :

élément du cation	paramètre a de la maille de l'oxyde (pm)	rayon du cation alcalin (pm)
Li	463	68
Na	556	97
K	645	133
Rb	676	147

- a) Calculer le rayon de l'ion oxyde dans chacune des structures.
- b) L'empilement des ions O^{2-} , pour chacune des structures, est-il un empilement compact ? Justifier.
- c) Quel est l'oxyde le plus dense ? Justifier par des calculs.

Exercice 6 : structure de type blende

ZnS est un cristal qui peut être décrit de la façon suivante : les ions sulfure S^{2-} constituent un réseau cfc et la moitié des sites tétraédrique, comme pour le diamant, est occupée par les ions Zn^{2+} .

- 1) Dessiner la maille conventionnelle correspondante et justifier que seule la moitié des sites tétraédriques soit occupée.
- 2) Déterminer la coordinence de chaque ion vis-à-vis des ions de même nature et des ions de nature différente.
- 3) Comment aurait-on pu décrire la structure cristalline en prenant comme référence non plus les ions sulfure mais les ions zinc (II) ?
- 4) On note $r(Zn^{2+}) = 74 \text{ pm} = r$ et $r(S^{2-}) = 184 \text{ pm} = R$. Quels ions sont tangents entre eux ? Justifier.
- 5) Déterminer le paramètre de maille attendu. Le comparer à celui réel de valeur 541,1 pm. Discuter.
- 6) Le carbure de silicium ou carborundum SiC cristallise suivant une structure de type blende. C'est un matériau très dur utilisé comme abrasif dans l'affûtage des outils au carbure de tungstène.
 - a) Justifier ces propriétés.
 - b) La masse volumique de ce composé vaut $3,26 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. En déduire la valeur du rayon de silicium sachant que celui du carbone vaut 77,3 pm.
 - c) Déterminer la compacité de ce composé.

Travail à effectuer

- 1) Les 6 exercices sont à chercher par tous à l'écrit
- 2) Un exercice par groupe est présenté à l'oral à l'ensemble des élèves qui se corrigent alors.

Répartition des exercices l'oral :

Numéro de groupe	élèves	exercice à présenter à l'oral
1	AMORIM JOURDIN JIANG LAVIGNE NAUDAN	exercice 3
2	BALAVOINE GAMDOU PALETTA DIXIMUS	exercice 6
3	PAILLOU BOU ABDOU FOUSSE ELLOUZE SOIT-VIZANTE	exercice 1
4	CAVROIS COHEN DIAW PATHIER THOMAS	exercice 2
5	CROS LE LAGADEC GOBERT HE XIE PETIT	exercice 4
6	COUTURIER GANSWINDT WEBER YP TCHA	exercice 5

Cahier des charges pour la présentation orale :

- ¼ d'heure par groupe : 10-12,5 minutes de passage (soit 2,5 minutes par étudiant en moyenne) et 2-5 minutes de questions.
- A disposition : ordinateur avec lecture vidéo possible, lecture diaporama (attention, pas de logiciel microsoft style powerpoint, mais le logiciel libre équivalent d'openoffice, vérifier les compatibilités), flexcam ; tableau de la salle
- Vous pouvez créer, si vous le souhaitez, vos modèles de cristaux en 3D.
- La forme est libre.
- Sur le fond, vous devez répondre à l'ensemble des questions de chaque exercice, clairement. Attention, pour les calculs, on part des équations de départ pour parvenir aux équations finales sans tout développer forcément à l'oral. On pose chaque application numérique et on commente, si on peut, le résultat obtenu.