

Solides cristallins

Géométrie de mailles cristallines

Exercice 1 : Structure cristalline du niobium

 1 |  1 | 



► Étude d'une maille simple.

- 1** Un atome sur un des sommets est partagé entre huit mailles et compte pour $1/8$, l'atome central n'appartient qu'à une seule maille, donc

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2.$$

- 2** La masse d'un atome de niobium est égale à $m_{\text{Nb}} = M/N_A$, la masse d'une maille vaut donc $2M/N_A$, d'où

$$\rho = \frac{2M}{N_A a^3} = 8,51 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

- 3** La distance entre atomes situés sur deux sommets vaut a , celle entre atomes situés sur un sommet et au centre de la maille vaut $a\sqrt{3}/2 < a$: le contact a donc lieu le long de la grande diagonale du cube. Ainsi, en comptant successivement les atomes,

$$a\sqrt{3} = R + 2R + R \quad \text{d'où} \quad R = \frac{\sqrt{3}}{4}a = 143 \text{ pm}.$$

- 4** La compacité est la proportion du volume de la maille réellement occupé par la matière. Dans le cas de la structure CC,

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{8\pi}{3} \times \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 \quad \text{d'où} \quad C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68.$$

Exercice 2 : Alliages du cuivre

 1 |  2



► Étude de mailles simples et complexes.

- 1** Voir cours : $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$. Dans une maille CFC, il y a contact entre atomes le long de la diagonale d'une face. Ainsi,

$$a\sqrt{2} = 4r_{\text{Cu}} \quad \text{d'où} \quad a = \frac{4r_{\text{Cu}}}{\sqrt{2}} = 361 \text{ pm}$$

- 2.a** Schéma à faire. La maille compte $8 \times 1/8 = 1$ atome d'argent et $6 \times 1/2 = 3$ atomes de cuivre, l'alliage est donc Cu_3Ag .

2.b Le contact entre atomes a lieu le long de la diagonale d'une face, donc

$$a' \sqrt{2} = 2r_{\text{Cu}} + 2r_{\text{Ag}} \quad \text{d'où} \quad a' = 385 \text{ pm} > a,$$

ce qui est logique puisque le rayon métallique de l'argent est supérieur à celui du cuivre. La masse volumique vaut

$$\rho' = \frac{3M_{\text{Cu}} + M_{\text{Ag}}}{N_A a'^3} = 8,71 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

3.a Voir figure 1. On compte $8 \times 1/8 = 1$ atome de cuivre par maille et 1 atome de zinc, ce qui donne bien la stœchiométrie CuZn annoncée.

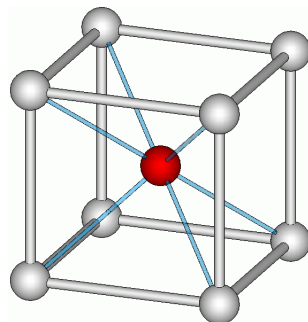


Figure 1 – Maille élémentaire du laiton. Les atomes de cuivre sont représentés en gris, l'atome de zinc en rouge. Version couleur sur le site de la classe.

3.b Le contact a lieu le long de la grande diagonale du cube, donc

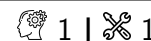
$$a'' \sqrt{3} = 2r_{\text{Cu}} + 2r_{\text{Zn}} \quad \text{d'où} \quad a'' = 303 \text{ pm}.$$

La masse volumique vaut

$$\rho'' = \frac{M_{\text{Cu}} + M_{\text{Zn}}}{N_A a''^3} = 7,71 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

4 On constate à partir des résultats précédents que les mailles sont déformées dans les alliages, ce qui a un effet sur la facilité de déplacement des électrons de conduction au sein du cristal, et donc un effet sur les propriétés de conduction électrique. La présence d'hétéroéléments rend plus difficile le glissement des plans de cations les uns sur les autres dans le matériau, ce qui explique la modification des propriétés mécaniques.

Exercice 3 : Galène



- Étude d'une maille complexe ;
- Coordinence.

1 Voir figure 2.

2 Raisonnons d'abord sur un cation. Le plus simple pour la visualisation est de raisonner à partir du cation situé au centre du cube. Ses plus proches voisins sont les anions situés au centre des six faces du cube, distants de $a/2$.

Les cations ont donc une coordinence 6.

Raisonnons maintenant sur un anion, en considérant par exemple celui situé au centre de la face avant de la maille représentée. Ses plus proches voisins sont les cations situés au milieu des arêtes du cube, auquel il ne faut pas oublier d'ajouter le cation central de la maille représentée et le cation central de l'autre maille à laquelle appartient la face considérée. On en déduit que **les anions ont également une coordinence 6.**

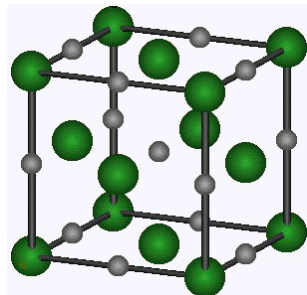


Figure 2 – Maille élémentaire de la galène. Les anions S^{2-} sont représentés en vert, les cations Pb^{2+} en gris. Version couleur sur le site de la classe.

3 La population d'une maille CFC est de $4 (8 \times 1/8 + 6 \times 1/2)$, d'où on déduit la population en anions $N_{S^{2-}} = 4$, et elle compte quatre sites octaédriques en propre (1 au centre et 1 au centre de chacune des 12 arêtes, ces arêtes étant partagées entre 4 mailles). On en déduit la population en cations $N_{Pb^{2+}} = 4$. Ainsi, la masse volumique de la galène vaut

$$\rho = \frac{4M_{Pb} + 4M_S}{N_A a^3} \quad \text{d'où} \quad a = \left(\frac{4(M_{Pb} + M_S)}{N_A \rho} \right)^{1/3} = 596 \text{ pm}.$$

Exercice 4 : Trioxyde de tungstène



- Étude d'une maille complexe;
- Habitabilité des sites interstitiels.

1 Voir figure 3. Cette maille compte $8 \times 1/8 = 1$ cation W^{6+} et $12 \times 1/4 = 3$ anions O^{2-} . On retrouve bien la stœchiométrie WO_3 .

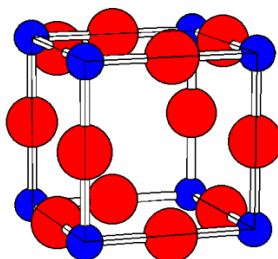


Figure 3 – Maille élémentaire du trioxyde de tungstène. Les anions O^{2-} sont représentés en rouge, les cations W^{6+} en bleu. Version couleur sur le site de la classe.

2 Le contact anion-cation se fait selon l'arête du cube, donc $a = 2R_W + 2R_O = 388 \text{ pm}$. On en déduit alors la compacité,

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi R_W^3 + 3 \times \frac{4}{3}\pi R_O^3}{(2R_W + 2R_O)^3} = 0,51.$$

3 Les anions O^{2-} ont un rayon ionique supérieur aux cations W^{6+} , ce sont donc eux qui contraignent l'habitabilité des sites. Pour loger un hétéroélément au centre d'une face, il faut que son rayon R soit tel que

$$2R_O + 2R \leq a \quad \text{soit} \quad R \leq \frac{a}{2} - R_O = 62 \text{ pm}.$$

Pour loger un hétéroélément au centre du cube, la contrainte est imposée par les anions au centre de deux arêtes opposées le long de la « diagonale » du cube. On en déduit

$$2R_O + 2R \leq a\sqrt{2} \quad \text{soit} \quad R \leq \frac{a\sqrt{2}}{2} - R_O = 142 \text{ pm}.$$

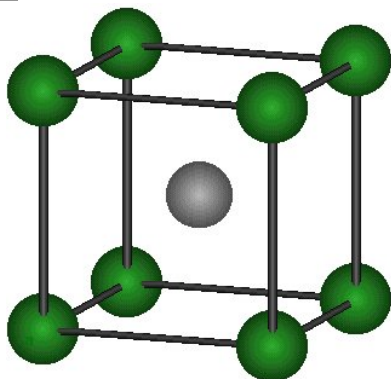
- 4 H^+ pourrait s'insérer dans les deux types de sites, mais les autres cations alcalins ne peuvent s'insérer qu'au centre du cube.

Exercice 5 : Structure des cristaux ioniques de type AB

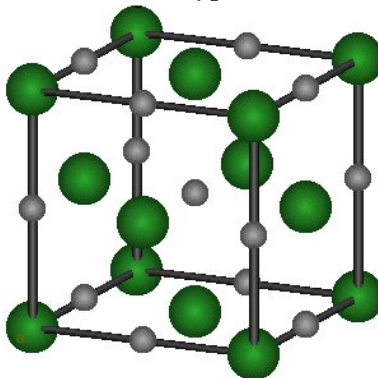


- Étude de mailles complexes ;
 ▸ Conditions de cristallisation d'un cristal ionique.

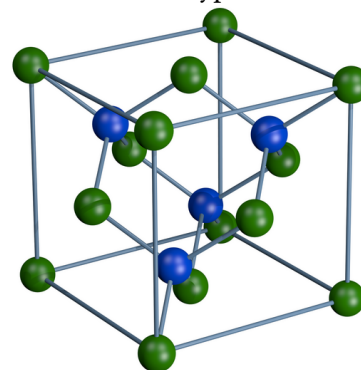
1 Structure type CsCl :



Structure type NaCl :



Structure type ZnS :



2 • Structure CsCl :

$$N_- = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \quad \text{et} \quad N_+ = 1.$$

• Structure NaCl :

$$N_- = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \quad \text{et} \quad N_+ = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4.$$

• Structure ZnS :

$$N_- = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \quad \text{et} \quad N_+ = \frac{1}{2} \times 8 = 4.$$

- 3 • **Structure CsCl** : un cation a huit anions plus proches voisins, ceux qui occupent les sommets du cube ; un anion a huit cations ppv, ceux qui occupent les centres des huit mailles auxquelles il appartient.

↪ la structure CsCl est dite de coordinence 8-8.

- **Structure NaCl** : un cation a six anions ppv, ce qui se voit en considérant le site octaédrique situé au centre de la maille, il s'agit alors des anions occupant les six faces du cube ; un anion a six cations ppv qui occupent le milieu des six arêtes aboutissant au sommet où se trouve l'anion.

↪ la structure NaCl est dite de coordinence 6-6.

- **Structure ZnS** : un cation a quatre anions ppv, qui occupent les quatre sommets du site tétraédrique où il se trouve ; un anion a quatre cations ppv qui occupent la moitié des huit sites tétraédriques que cet anion contribue à délimiter.

↪ la structure ZnS est dite de coordinence 4-4.

- 4 Les ions de charge opposée sont en contact, alors que les anions ne le sont pas (et les cations non plus, mais comme ils sont beaucoup plus petits ce n'est jamais contraignant). Il y a donc deux relations à écrire, une condition de tangence (égalité) et une condition de non-tangence (inégalité).

Rappels de géométrie : la diagonale d'un carré de côté a a pour longueur $a\sqrt{2}$, la grande diagonale d'un cube $a\sqrt{3}$ (c'est du théorème de Pythagore!).

- **Structure CsCl** : tangence anion-cation le long d'une grande diagonale du cube, non-tangence entre deux anions sur une arête :

$$\begin{cases} 2R_- + 2R_+ = a\sqrt{3} \\ 2R_- < a \end{cases} \quad \text{donc} \quad 2R_- < \frac{2(R_- + R_+)}{\sqrt{3}} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\frac{R_+}{R_-} > \sqrt{3} - 1 \simeq 0,732.}$$

- **Structure NaCl** : tangence anion-cation le long d'une arête, non-tangence entre anions le long d'une diagonale d'une face :

$$\begin{cases} 2R_+ + 2R_- = a \\ 4R_- < a\sqrt{2} \end{cases} \quad \text{donc} \quad 4R_- < 2(R_+ + R_-)\sqrt{2} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\frac{R_+}{R_-} > \sqrt{2} - 1 \simeq 0,414.}$$

- **Structure ZnS** : tangence anion-cation dans un site tétraédrique, non-tangence entre anions le long d'une diagonale d'une face :

$$\begin{cases} R_+ + R_- = \frac{1}{2} \times \frac{a}{2} \sqrt{3} \\ 4R_- < a\sqrt{2} \end{cases} \quad \text{donc} \quad 4R_- < \frac{4(R_+ + R_-)}{\sqrt{3}} \sqrt{2} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\frac{R_+}{R_-} > \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \simeq 0,225.}$$

Rappelons qu'un site tétraédrique occupe un huitième de maille, et concerne donc un cube de côté $a/2$. La tangence anion-cation a lieu le long de la grande diagonale de ce cube huitième, d'où le facteur $\sqrt{3}$. Enfin, comme seul un des sommets de la diagonale est occupé, j'ai écrit la condition sur la moitié de la longueur de cette diagonale.

5 • Structure CsCl :

$$C = \frac{1 \times \frac{4}{3}\pi(R_-^3 + R_+^3)}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi(R_-^3 + R_+^3)}{\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^3 (R_- + R_+)^3} \quad \text{d'où} \quad \boxed{C = \frac{\pi\sqrt{3}}{2}\beta.}$$

- **Structure NaCl** :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi(R_-^3 + R_+^3)}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi(R_-^3 + R_+^3)}{2^3 (R_- + R_+)^3} \quad \text{d'où} \quad \boxed{C = \frac{\pi}{6}\beta.}$$

- **Structure ZnS** :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi(R_-^3 + R_+^3)}{a^3} = \frac{\frac{4^2}{3}\pi(R_-^3 + R_+^3)}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}}\right)^3 (R_- + R_+)^3} \quad \text{d'où} \quad \boxed{C = \frac{\pi\sqrt{3}}{4}\beta.}$$

6 Les ions de charge opposé s'attirent, la structure privilégiée est donc celle qui maximise le nombre de contacts entre anions et cations : lorsque les rayons ioniques le permettent, c'est donc la structure CsCl qui est favorisée, puis si impossible la structure NaCl, puis si impossible la structure ZnS. Dans le cas de l'oxyde de magnésium, $R_{\text{Mg}^{2+}}/R_{\text{O}^{2-}} \simeq 0,5$, ce qui indique une cristallisation préférentielle dans une structure de type NaCl.

Propriétés de solides cristallins

Exercice 6 : Solide ionique ou covalent ?



- Étude d'une maille complexe ;
- Condition de cristallisation d'un cristal ionique.

Toutes les questions sur la maille et le contact entre atomes voisins sont très classiques et vous devez les maîtriser. La discussion finale sur la nature exacte des liaisons au sein du cristal est plus subtile, il n'est pas surprenant que tout le monde n'y ait pas pensé en cherchant l'exercice.

- 1** La maille CFC est schématisée figure 4. Les atomes occupent tous les sommets du cube et le centre des faces, la population vaut donc

$$N = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{faces}} = 4.$$

Les sites tétraédriques sont situés au centre de chaque octant (cube huitième) de la maille, voir figure 4 : il y en a donc huit par maille. En conclusion, il y a dans le cristal autant d'atomes (ou d'ions) iode (4) que d'atomes (ou d'ions) cuivre ($0,5 \times 8 = 4$ aussi), la formule chimique du cristal est donc CuI.

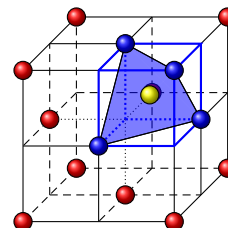
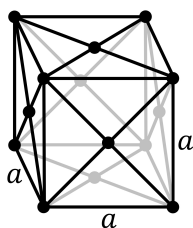


Figure 4 – Schéma de la maille CFC.

- 2** Le cristal compte autant d'ion cuivre que d'ion iode, ce qui est cohérent avec l'électronéutralité d'un solide.

L'ion Cu^{2+} est très stable également, mais ce n'est pas « le plus stable » que l'on puisse construire à partir des critères de remplissage des couches et sous-couches.

- 3** L'ion iodure est un anion, qui compte davantage d'électrons que l'atome isolé. **La répulsion entre ces électrons est donc plus forte** et ils sont proportionnellement moins attirés par le noyau que dans l'atome neutre. Ceci explique que le nuage électronique est de rayon plus grand. Réciproquement, la répulsion entre électrons est moins forte dans Cu^+ que dans Cu.

- 4** Les ions Cu^+ occupent les sites T du réseau CFC formé par les ions I^- . Pour que la structure soit stable, il faut qu'il y ait contact entre anion et cation, donc au sein des sites T, mais pas entre anions, qui sont les plus proches le long de la diagonale d'une face. Le non-contact entre anions se traduit par

$$a\sqrt{2} > 4R(\text{I}^-).$$

Le contact entre anion et cation au sein du site T a lieu le long de la grande diagonale du cube octant (ou cube huitième), voir figure 5. Ce cube a pour côté $a/2$ donc sa grande diagonale mesure $a\sqrt{3}/2$. L'atome hôte du site se trouve au milieu de cette diagonale, dont une extrémité est occupée par un atome du réseau CFC. La condition de contact entre anion et cation s'écrit donc

$$R(\text{I}^-) + R(\text{Cu}^+) = \frac{1}{2} \times \frac{a}{2} \sqrt{3} \quad \text{d'où} \quad a = \frac{4}{\sqrt{3}} [R(\text{I}^-) + R(\text{Cu}^+)].$$

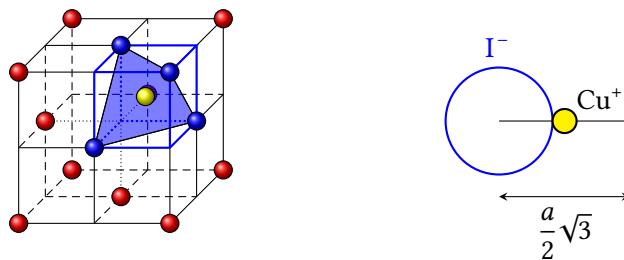


Figure 5 – Site T de la structure CFC. Le contact au sein d'un site T a lieu sur la grande diagonale du cube octant. Les ions I^- sont représentés en rouge et bleu, et un ion Cu^+ est représenté en jaune.

Ne pas hésiter à faire des figures planes pour écrire sans erreur les conditions de tangence entre anions et cations : si elles sont bien légendées, ces figures tiennent lieu de justification dans une copie. En revanche, les équations ne peuvent pas être données sans aucune explication.

En remplaçant l'expression de a dans l'inégalité issue du non contact entre anions, on en déduit

$$\frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} [R(I^-) + R(Cu^+)] > 4R(I^-) \quad \text{soit} \quad R(I^-) + R(Cu^+) > \sqrt{\frac{3}{2}} R(I^-)$$

ce qui conduit à

$$\frac{R(Cu^+)}{R(I^-)} > \sqrt{\frac{3}{2}} - 1.$$

Numériquement,

$$\frac{R(Cu^+)}{R(I^-)} = 0,436 \quad \text{et} \quad \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,225.$$

On en déduit que la structure ionique décrite ici est stable, et **peut donc potentiellement exister**.

Autre approche possible : Calculer l'habitabilité R_T du site T en supposant le réseau d'anions compact, et dire qu'il y a contact anion-cation seulement si $R(Cu^+) > R_T$. Cela a aussi pour effet de « faire gonfler » la maille et de perdre le contact entre anions, ce qui est favorable.

5 On vient de montrer qu'il y avait contact entre les anions et les cations au sein des sites T, dont on a exprimé la taille en fonction du paramètre de maille. Ainsi,

$$R(I^-) + R(Cu^+) = \frac{1}{2} \times \frac{a_i}{2} \sqrt{3} \quad \text{d'où} \quad a_i = \frac{4}{\sqrt{3}} [R(I^-) + R(Cu^+)] = 730 \text{ pm}.$$

Cette valeur est beaucoup plus grande que celle mesurée, d'environ 20 %. Cet écart est élevé, **trop élevé pour que le modèle de liaison ionique puisse être considéré comme satisfaisant**.

6 La structure est exactement la même que précédemment, ce qui permet de ne pas refaire les calculs. Les rayons covalents sont de nouveau tels que $R(Cu)/R(I) > 0,225$, il n'y a donc pas de contact entre atomes situés sur la maille CFC : le contact entre atomes se fait toujours sur la grande diagonale des petits cubes huitièmes. En utilisant cette fois les rayons covalents, on déduit de la question précédente que

$$a_c = \frac{4}{\sqrt{3}} [R(I) + R(Cu)] = 577 \text{ pm}.$$

On trouve cette fois une valeur inférieure d'environ 7 % à la valeur mesurée. L'écart est plus faible, signe que le modèle covalent décrit mieux les liaisons que le modèle ionique. Cependant, il n'est pas non plus parfaitement satisfaisant.

Ainsi, les liaisons dans le cristal sont des liaisons **covalentes polarisées**, qui présentent des caractéristiques intermédiaires entre une liaison covalente et une liaison ionique.

7 La différence d'électronégativité entre l'iode et le cuivre est de l'ordre de 0,7, elle est donc trop faible pour que la liaison soit purement ionique (limite usuelle à 1,5) et trop élevée pour que la liaison soit purement covalente (limite usuelle à 0,5). Compte tenu de cette valeur, il est donc logique de trouver un comportement plutôt covalent, sans que le modèle covalent ne soit pour autant parfaitement en accord avec l'expérience.

Exercice 7 : Stockage de dihydrogène

écrit Centrale MP 2024 | 2 | 2



► Étude d'une maille complexe.

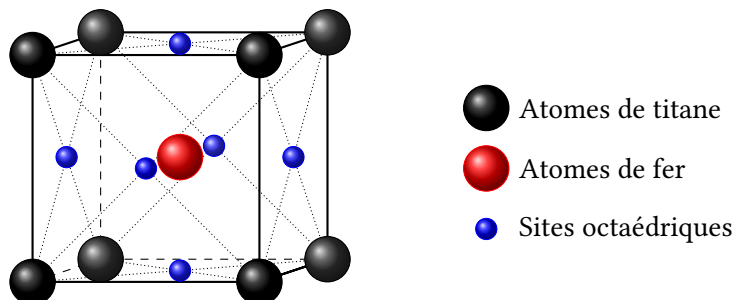


Figure 6 – Représentation de la maille FeTi.

1 Voir figure 6. Deux méthodes sont possibles pour déterminer le paramètre de maille :

• **Méthode 1 : utilisation de la masse volumique.** La maille est composée d'un atome de fer et de $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome de titane, donc

$$\rho = \frac{M_{\text{Ti}} + M_{\text{Fe}}}{N_A a^3} \quad \text{soit} \quad a = \left(\frac{M_{\text{Ti}} + M_{\text{Fe}}}{N_A \rho} \right)^{1/3} = 300 \text{ pm}.$$

• **Méthode 2 : utilisation des rayons métalliques.** Cette méthode est plus compliquée, car il n'est pas évident d'identifier les atomes en contact. Il faut donc tester les différents cas, et conserver la plus grande valeur : c'est la seule qui soit compatible avec le modèle de sphères dures qui ne s'interpénètrent pas.

► Hypothèse 1 : contact entre atomes de titane le long d'une arête, soit

$$a = 2R_{\text{Ti}} = 252 \text{ pm},$$

► Hypothèse 2 : contact entre atomes de fer se trouvant dans deux mailles adjacentes, soit

$$a = 2R_{\text{Fe}} = 264 \text{ pm}$$

► Hypothèse 3 : contact entre atomes de fer et de titane le long de la grande diagonale du cube, soit

$$a\sqrt{3} = R_{\text{Ti}} + 2R_{\text{Fe}} + R_{\text{Ti}} \quad \text{d'où} \quad a = \frac{2}{\sqrt{3}}(R_{\text{Ti}} + R_{\text{Fe}}) = 298 \text{ pm}$$

► Conclusion : l'hypothèse à retenir est la troisième ... qui donne sans surprise la même valeur de paramètre de maille que la masse volumique, aux arrondis près.

2 Les sites octaédriques sont situés au centre de chacune des faces (l'octaèdre est défini par les quatre atomes de titane d'une face, l'atome de fer central et l'atome de fer de la maille adjacente). Il y a $6 \times \frac{1}{2} = 3$ sites interstitiels par maille. La maille contenant également un atome de fer et $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome de titane, la formule de l'hydrure dans lequel tous les sites seraient occupés est FeTiH_3 .

3 La masse d'un atome d'hydrogène étant $m_{\text{H}} = M_{\text{H}}/N_A$, la capacité de stockage volumique vaut

$$\frac{1,9 M_{\text{H}}/N_A}{a^3} = 119 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

- 4 ▶ Sous forme adsorbée, $m = 108$ kg d'hydrogène occupent un volume

$$V_{\text{ads}} = \frac{108}{119} = 0,9 \text{ m}^3 ;$$

- ▶ Sous forme comprimée, en supposant le gaz parfait, il faut

$$V_{\text{cpr}} = \frac{mRT}{M_{\text{H}_2}P} = 1,9 \text{ m}^3 ;$$

- ▶ Sous forme liquide, il faut

$$V_{\text{liq}} = \frac{m}{\rho_{\text{H}_2}} = 1,5 \text{ m}^3 .$$

Le stockage par adsorption est donc le plus compact.

Exercice 8 : Oxyde de zirconium solide

inspiré PT chimie 2015 | 2 | 2 |



- ▶ Étude d'une maille complexe ;
▶ Habitabilité des sites interstitiels.

- 1 Voir cours. Les six cations au centre des faces sont partagés entre deux mailles, et les huit cations aux sommets sont partagés entre huit mailles, d'où

$$N = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} \quad \text{donc} \quad N = 4 \text{ cations par maille.}$$

La compacité de la structure est de 74 %, **ce qui est la compacité maximale** pour une structure de sphères dures identiques.

- 2 Dans la structure CFC, les sites tétraédriques sont **au centre des huit cubes d'arête $a/2$** . Il y en a donc évidemment huit par maille. À la limite où l'anion occupe le site T sans déformer la structure de cations, le contact anion-cation se fait sur la grande diagonale du petit cube d'arête $a/2$, voir figure 7, soit

$$r^+ + r^- \leq \frac{1}{2} \times \frac{a}{2} \times \sqrt{3} \quad \text{d'où} \quad r^- \leq \frac{a\sqrt{3}}{4} - r^+ .$$

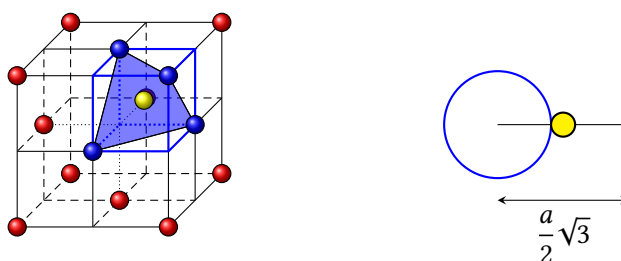


Figure 7 – Site T de la structure CFC. La contrainte sur l'habitabilité du site T est donnée par la tangente le long de la diagonale du cube octant. Version couleur sur le site de la classe.

Les anions ont presque toujours un rayon ionique bien plus grand que les cations, et donc n'ont aucune chance de loger dans un site T du réseau de cations. La question telle qu'elle est posée veut vous faire refaire un calcul du cours mais n'a pas grand sens, puisqu'elle considère un cas qui ne se produit jamais en pratique.

- 3 Les sites tétraédriques appartiennent en propre à la maille, il y a donc autant d'anions que de sites, c'est-à-dire **huit anions par maille**. On voit à partir des questions précédentes que la maille compte deux fois plus d'anions O^{2-} que de cations Zr^{4+} . La formule la plus simple qui convient est donc ZrO_2 .

Pensez à vérifier que la formule proposée donne bien un cristal neutre : un solide ne peut pas être chargé !

4 La coordinnence est le nombre de plus proches voisins. Un anion est situé dans un site T, il a donc quatre plus proches voisins : **la coordinnence des anions par rapport aux cations est de 4**. Un cation au centre d'une face (plus facile à voir) ou au sommet de la maille (sans doute moins facile mais équivalent) est entouré de huit cubes d'arête $a/2$ dans lesquels se trouvent les sites T et donc les anions. On en déduit que **la coordinnence des anions par rapport aux cations est de 8**.

5 La masse volumique s'exprime à partir de la masse des atomes contenus dans la maille et de son volume,

$$\rho = \frac{4m_{\text{Zr}} + 8m_{\text{O}}}{a^3} \quad \text{soit} \quad \rho = \frac{4M_{\text{Zr}} + 8M_{\text{O}}}{N_A a^3}$$

6.a Comme l'oxygène se trouve toujours sous la forme d'anions O^{2-} (c'est le cas dans tous les oxydes), on déduit la charge z du cation yttrium par la neutralité de la structure,

$$2z + 3 \times (-2) = 0 \quad \text{soit} \quad z = 3,$$

le cation yttrium est donc Y^{3+} .

6.b Si la substitution se fait le plus simplement possible, un cation Zr^{4+} est remplacé par un cation Y^{3+} : tout se passe donc comme si le cristal avait perdu une charge +, c'est-à-dire qu'il s'est chargé négativement.

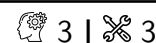
6.c En fonction de x et y , la formule chimique de la structure s'écrit $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y$. La neutralité impose

$$3x + 4(1-x) - 2y = 0 \quad \text{soit} \quad y = 2 - \frac{x}{2}.$$

Ainsi, au cours du processus de substitution, certains sites tétraédriques de l'alliage se vident de leurs ions O^{2-} pour préserver la neutralité de la structure.

Un moyen efficace de vérifier le calcul est de contrôler que le cas $x = 0$ (pas de dopage) redonne bien $y = 2$.

Exercice 9 : Un glaçon qui coule ! ?



► Problème ouvert.

Supposons que la glace d'eau H_2O et la glace d'eau deutérée D_2O cristallisent dans la même structure, avec les mêmes paramètres de maille. Cela semble plutôt raisonnable, car la présence du neutron supplémentaire n'affecte que le noyau et n'a donc pas d'impact sur les électrons et les liaisons. Le problème n'est alors pas très difficile au niveau de la démarche : il suffit d'estimer les masses volumiques de la glace d'eau H_2O et celle de la glace d'eau deutérée D_2O pour les comparer à celle de l'eau liquide.

Commençons par calculer le volume de la maille. L'aire du losange se détermine à partir de la longueur de ses diagonales. En raisonnant sur les triangles rectangles délimités par les traits pointillés, la petite diagonale a pour longueur

$$d = 2a \cos \frac{\gamma}{2} = 2a \cos \frac{\pi}{3} = a$$

même s'il faut bien admettre que cela ne se voit pas bien sur le dessin ! La longueur de la grande diagonale se déduit du théorème de Pythagore,

$$\left(\frac{D}{2}\right)^2 + \left(\frac{d}{2}\right)^2 = a^2 \quad \text{d'où} \quad \frac{D^2}{4} = \frac{3}{4}a^2 \quad \text{et} \quad D = a\sqrt{3}.$$

Pour déterminer l'aire du losange, rien ne vaut un dessin : elle est égale à la moitié de celle d'un rectangle dont les côtés seraient d et D . On en déduit donc

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2}d \times D = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2.$$

Le volume de la maille s'obtient ensuite par $\mathcal{V} = \mathcal{A} \times c$ soit

$$\mathcal{V} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = 1,3 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3.$$

Calculons maintenant la masse de matière contenue dans une maille en dénombrant les molécules qui lui appartiennent en propre. En se basant sur les atomes d'oxygène,

$$N = \underbrace{2}_{\text{intérieur}} + \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{4 \times \frac{1}{4}}_{\text{arêtes}} = 4$$

Pour vérifier le résultat, on peut compter également les molécules à partir des atomes d'hydrogène,

$$N = \frac{1}{2} \left(\underbrace{7}_{\text{intérieur}} + \underbrace{4 \times \frac{1}{4}}_{\text{arêtes}} \right) = 4$$

Les deux décomptes sont bien cohérents, il y a donc quatre molécules qui appartiennent en propre à la maille. La masse d'une molécule d'eau dépend de l'isotope de l'hydrogène qu'elle contient. Pour l'eau H_2O ,

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{N_A} = \frac{2M_{\text{H}} + M_{\text{O}}}{N_A} = 3,0 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

(masses molaires à connaître). On en déduit alors la masse volumique du cristal d'eau H_2O ,

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{N m_{\text{H}_2\text{O}}}{\mathcal{V}} = 9,2 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Pour estimer la masse molaire du deutérium, on peut raisonnablement considérer que la masse d'un proton est égale à celle d'un neutron et négliger les électrons : on a alors $M_{\text{D}} = 2M_{\text{H}}$. Ainsi, la masse d'une maille d'eau deutérée vaut

$$m_{\text{D}_2\text{O}} = \frac{2 \times 2M_{\text{H}} + M_{\text{O}}}{N_A} = 3,3 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

et donc la masse volumique du cristal d'eau deutérée est égale à

$$\rho_{\text{D}_2\text{O}} = 1,02 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Finalement, les masses volumiques des deux solides et celle de l'eau liquide s'ordonnent selon

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}_s} < \rho_{\text{liq}} < \rho_{\text{D}_2\text{O}_s},$$

ce qui permet d'expliquer la position des différents glaçons.