

1.1.9 Enoncé du problème (1998)

On donne :

Masse molaire atomique du zirconium $M_{Zr} = 91,23 \text{ g.mol}^{-1}$.

Masse molaire atomique de l'oxygène $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique du zirconium $\rho_{Zr} = 6,55 \text{ g.cm}^{-3}$.

Réseau du zirconium : cubique

Paramètre de la maille du zirconium $a = 4,53 \text{ Å}$

Rayon atomique de l'hydrogène $R_H = 0,36 \text{ Å}$

Nombre d'Avogadro $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Partie A :

- A-1. Déterminer le type de réseau du zirconium.
- A-2. Exprimer en fonction du paramètre de la maille «a» du zirconium les rayons maximums des sphères qu'on peut loger dans les interstices de la maille compacte du zirconium.

Partie B :

Le zirconium réagit avec le dihydrogène pour donner un composé hydrogéné interstitiel de formule ZrH_y .

- B-1. Déterminer la valeur de «y». Justifier.
- B-2. Quelle serait la valeur de «y» si tous les sites étaient occupés par des atomes d'hydrogène?

Partie C :

Le zirconium réagit avec le dioxygène à des températures élevées et sous faible pression pour donner l'oxyde de zirconium (IV). Cet oxyde de paramètre $a = 5,515 \text{ Å}$ cristallise dans une structure de type fluorine (CaF_2).

- C-1. Décrire brièvement la structure de l'oxyde de zirconium.
- C-2. Quel est le type de réseau des anions et des cations?
- C-3. Calculer les plus courtes distances d_{Zr-Zr} , d_{O-O} et d_{Zr-O} .

1.1.10 Corrigé du problème (1998)

Partie A :

A-1. Par définition, la masse volumique s'exprime par :

$$\rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Zr}) \times M_{\text{Zr}}}{N_A \times V_{\text{maille}}}$$

Avec :

- * l'élément Zr cristallise dans un système cubique, d'où $V_{\text{maille}} = a^3$.
- * ρ est la masse volumique de Zr : $6,55 \text{ g.cm}^{-3}$;
- * M_{Zr} est la masse molaire atomique de Zr : $91,23 \text{ g.mol}^{-1}$;
- * $n_{\text{atom}}(\text{Zr})$ est le nombre d'atome par maille.

D'où, on peut tirer :

$$n_{\text{atom}}(\text{Zr}) = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{M_{\text{Zr}}}$$

Application numérique :

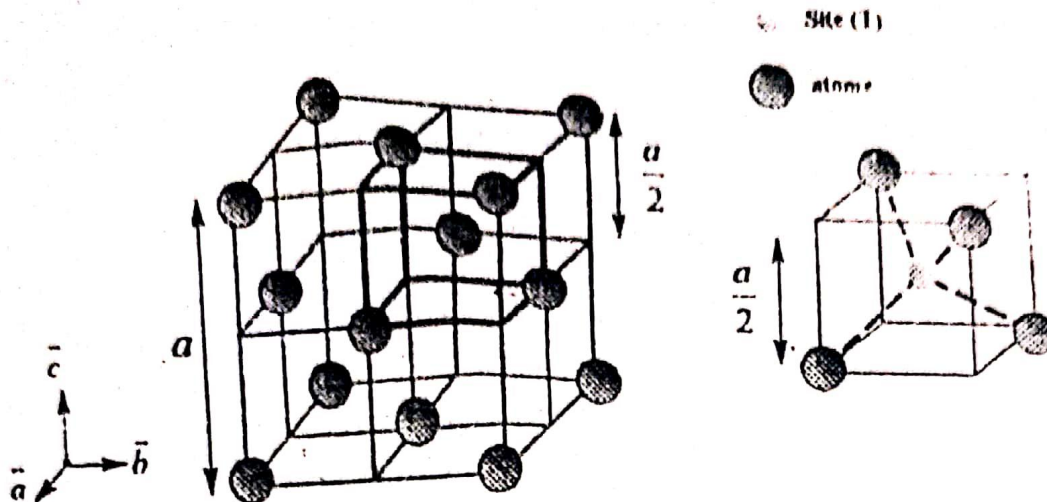
$$n_{\text{atom}}(\text{Zr}) = \frac{6,55 \times 6,023 \times 10^{23} \times (4,53 \times 10^{-8})^3}{91,23} \approx 4,01 = 4$$

Comme $n_{\text{atom}}(\text{Zr}) = 4$ alors, Zr cristallise dans le réseau cubique à faces centrées.

A-2. Dans un empilement cubique à faces centrées, il existe huit sites tétraédriques et quatre sites octaédriques vides.

Le rayon maximal du sphère qu'on peut loger dans :

* Un site tétraédrique :



$$r_{Zr} + r_{Tet} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

où r_{Zr} et r_{Tet} désignent respectivement le rayon atomique de Zr et le rayon du site tétraédrique, d'où on a :

$$r_{Tet} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} - r_{Zr}$$

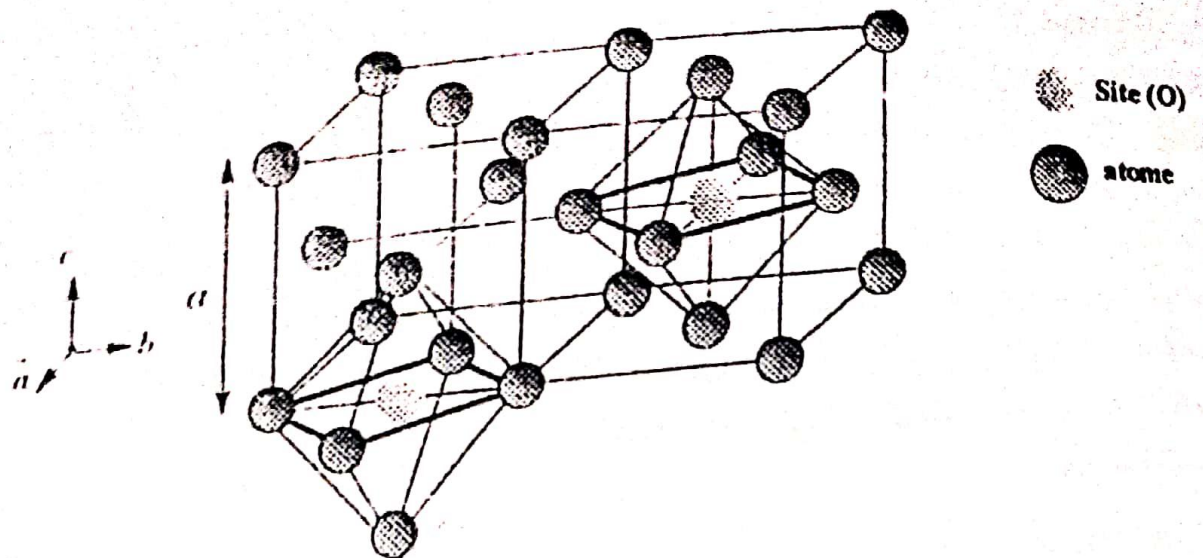
En plus, dans un empilement cubique à faces centrées les atomes sont tangents suivant la diagonale d'une face :

$$r_{Zr} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4} \quad (1)$$

il vient alors, que :

$$r_{Tet} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} - \frac{a \times \sqrt{2}}{4} = \frac{(\sqrt{3} - \sqrt{2})}{4} \times a = 0,08 \times a$$

* Un site octaédrique est :



$$r_{Zr} + r_{Oct} = \frac{a}{2}$$

où r_{Zr} et r_{Oct} désignent respectivement le rayon atomique de Zr et le rayon du site octaédrique, d'où :

$$r_{Oct} = \frac{a}{2} - r_{Zr}$$

En plus d'après la relation (1) :

$$r_{Zr} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4}$$

il vient alors,

$$r_{Oct} = \frac{a}{2} - \frac{a \times \sqrt{2}}{4} = \frac{(2 - \sqrt{2})}{4} \times a = 0,15 \times a$$

Partie B :

B-1. La méthode d'obtention des rayons des sites tétraédriques et octaédriques a été développée dans la question précédente.

Le rayon du site tétraédrique vaut :

$$r_{Tet} = 0,08 \times a$$

D'après l'énoncé, $a = 4,53 \text{ \AA}$.

Application numérique :

$$r_{Tet} = 0,08 \times 4,53 = 0,36 \text{ \AA}$$

L'insertion d'atomes d'hydrogène dans la maille se fait dans les sites tétraédriques étant donnée le rayon de l'atome d'hydrogène ($R_H = 0,36 \text{ \AA}$) est de même dimension que le site tétraédrique ($r_{Tet} = 0,36 \text{ \AA}$).

La maille contient donc :

- * Huit atomes Zr aux sommets et six aux centres des faces, ce qui fait au total quatre atomes Zr par maille :

$$n_{atom}(Zr) = 4 \text{ atomes par maille.}$$

- * Huit atomes H dans tous les sites tétraédriques de la structure précédente, ce qui fait au total huit atomes H par maille : $n_{atom}(H) = 8 \text{ atomes par maille.}$

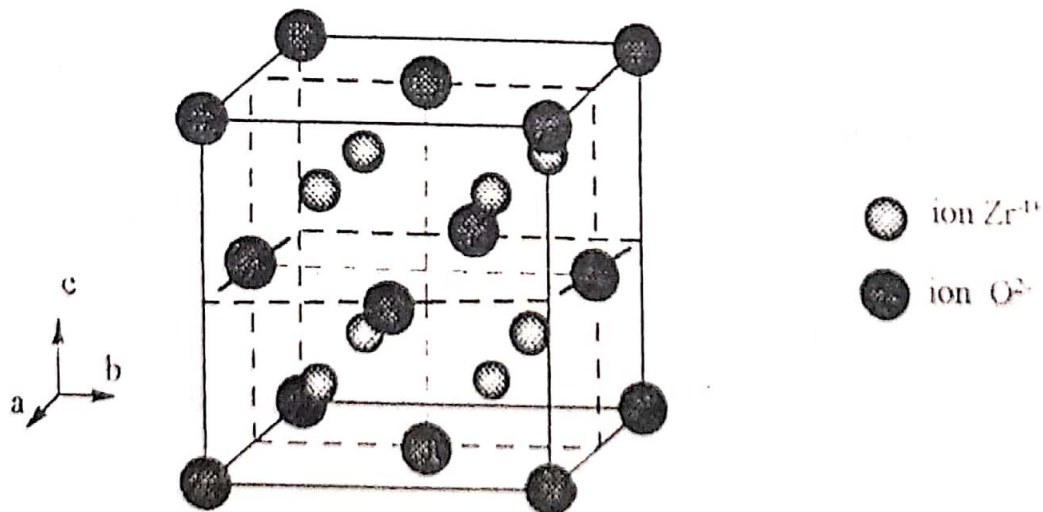
La stoechiométrie est donc de 4 pour 8, soit une formule de type Zr_4H_8 . Il y a donc $4 \times (ZrH_2)$ par maille. D'où la formule du composé est ZrH_2 , soit $y = 2$.

B-2. Si en plus des huit sites tétraédriques, les atomes H occupent les 4 sites octaédriques, le composé aurait la formule Zr_4H_{12} . il y a donc $4 \times (ZrH_3)$ par maille. D'où la formule du composé soit ZrH_3 , soit $y = 3$.

Partie C :

C-1. ZrO_2 est de type CaF_2 :

- * Les ions Zr^{4+} occupent les sommets et les centres des faces d'un cube.
- * Les ions O^{2-} occupent tous les sites tétraédriques.



C-2. On a :

- * Type du réseau des cations Zr^{4+} : cubique à faces centrées.
- * Type du réseau des anions O^{2-} : cubique simple.

C-3.

- * La plus courte distance entre deux ions Zr^{4+} est suivant la diagonale d'une face :

$$d_{Zr-Zr} = a \times \frac{\sqrt{2}}{2}$$

Application numérique :

$$d_{Zr-Zr} = 5,515 \times \frac{\sqrt{2}}{2} \simeq 3,90 \text{ \AA}$$

- * La plus courte distance entre deux ions O^{2-} est suivant une arête :

$$d_{O-O} = \frac{a}{2}$$

Application numérique :

$$d_{O-O} = \frac{5,515}{2} \simeq 2,76 \text{ \AA}$$

- * La plus courte distance entre Zr^{4+} et O^{2-} est suivant la grande diagonale du petit cube d'arête $\frac{a}{2}$:

$$d_{Zr-O} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

Application numérique :

$$d_{Zr-O} = \frac{5,515 \times \sqrt{3}}{4} \simeq 2,39 \text{ \AA}$$

1.1.7 Enoncé du problème (1997)

Partie A :

Le titane (Ti) cristallise dans une structure cubique de paramètre «a».

A-1. Dessiner en perspective la maille du titane en figurant les atomes par des cercles pleins.

A-2. Représenter les plans réticulaires (111) et (101) et donner les coordonnées des atomes de titane de la maille élémentaire faisant partie de chacun de ces plans.

A-3. Calculer le rayon atomique du titane.

A-4. Exprimer les rayons des sites tétraédriques (r_{Tet}) et des sites octaédriques (r_{Oct}) de la maille du titane en fonction du paramètre «a» de la maille.

A-5. Déterminer les angles de diffraction du premier ordre des rayons X ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) correspondant aux familles de plans réticulaires (111) et (101).

Partie B :

Le titane forme une solution solide avec l'azote de formule TiN.

B-1. De quel type de solution solide s'agit-il ? Justifier.

B-2. Préciser les coordonnées de l'atome d'azote dans la maille du titane.

B-3. Calculer la masse volumique de TiN sachant que le paramètre de la maille du titane reste constant.

On donne :

Nombre d'Avogadro $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : Ti = 47,88 et

N = 14.

Masse volumique du titane $\rho = 4,5 \text{ g.cm}^{-3}$.

Paramètre de la maille du titane $a = 4,137 \text{ \AA}$.

Rayon atomique de l'azote : $0,74 \text{ \AA}$.

1.1.8 Corrigé du problème (1997)

Partie A :

A-1. Les atomes de titane forme un cristal métallique.

Par définition, la masse volumique s'exprime par :

$$\rho = \frac{n_{atom(Ti)} \times M_{Ti}}{N_A \times V_{maille}}$$

Avec :

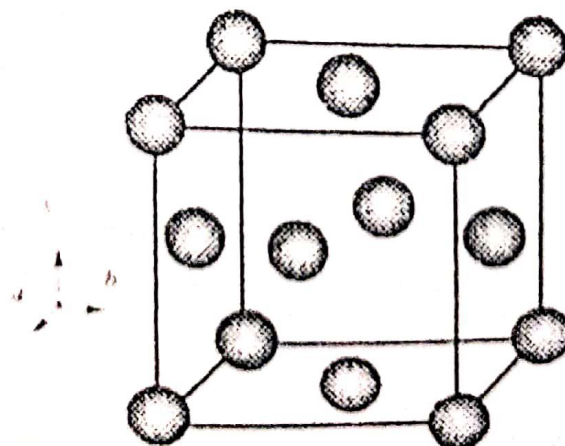
- * $V_{maille} = a^3$ car l'élément Ti cristallise dans le système cubique;
 - * ρ est la masse volumique de Ti : $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$;
 - * M_{Ti} est la masse molaire atomique de Ti : $47,88 \text{ g.mol}^{-1}$;
 - * $n_{atom(Ti)}$ est le nombre d'atome Ti par maille.
- D'où, on tire :

$$n_{atom(Ti)} = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{M_{Ti}}$$

Application numérique :

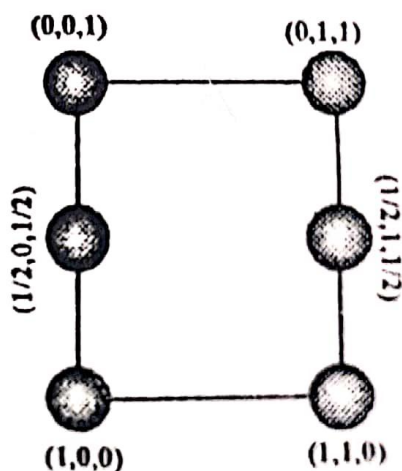
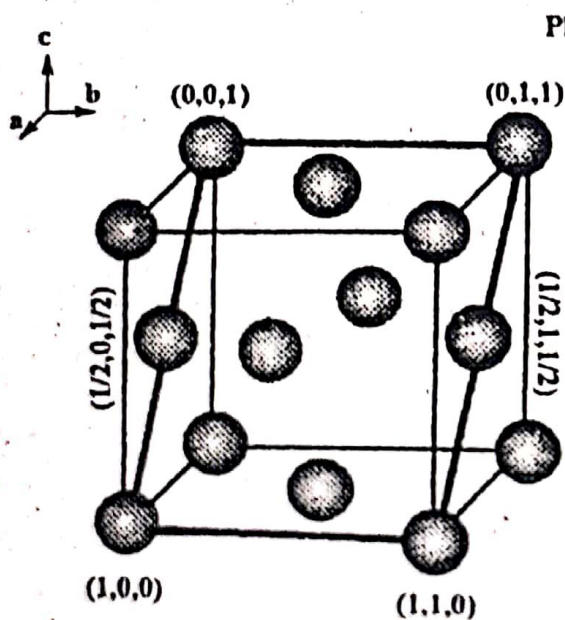
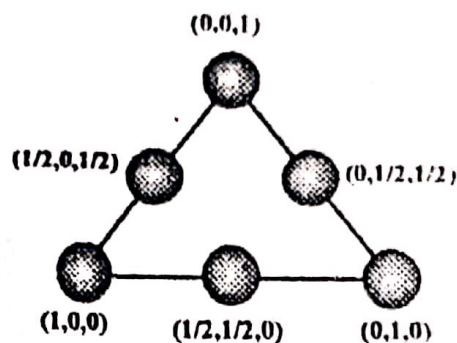
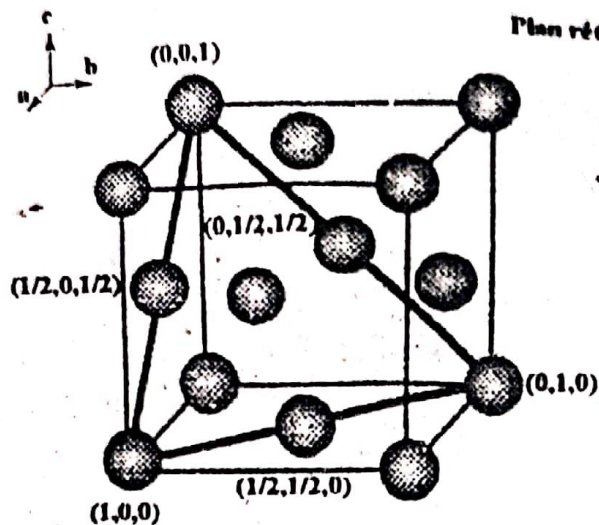
$$n_{atom(Ti)} = \frac{4,5 \times 6,023 \times 10^{23} \times (4,137 \times 10^{-8})^3}{47,88} \approx 3,99 = 4$$

Comme $n_{atom(Ti)} = 4$ alors (Ti) cristallise dans le réseau cubique à faces centrées : d'où là représentation en perspective suivante :



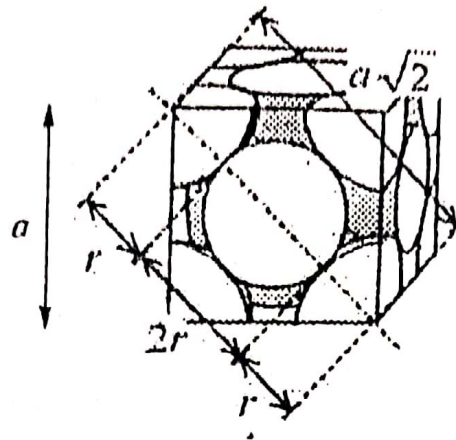
représentation en perspective de la maille de titane.

A-2. On a choisi un repère tel que : le paramètre de la maille $a = 1$ et on indique les coordonnées de chaque atome à son voisinage (x_i, y_i, z_i) :



A-3. La condition de contact, selon la diagonale d'une face dans un empilement cubique à faces centrées (figure ci-dessous) se traduit par la relation :

$$4 \times r_{Ti} = a \times \sqrt{2}$$



D'où on peut tirer :

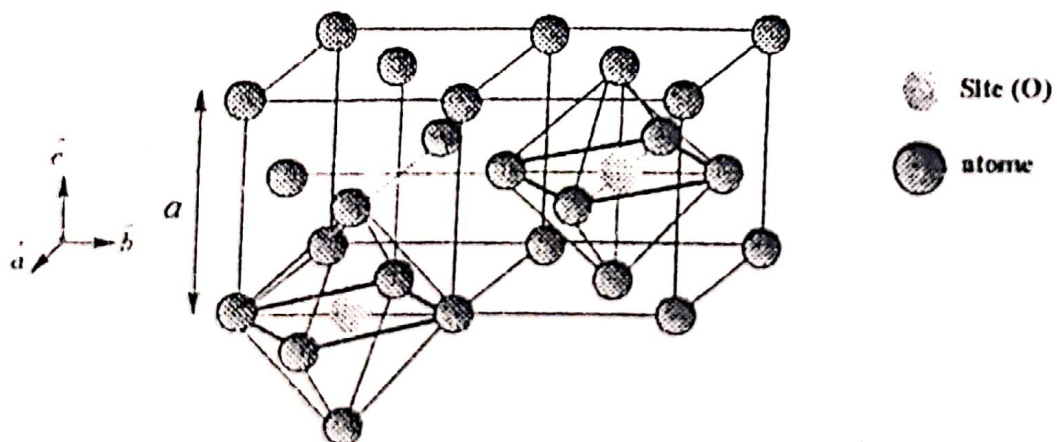
$$r_{Ti} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4}$$

Application numérique :

$$r_{Ti} = \frac{4,137 \times \sqrt{2}}{4} = 1,46 \text{ \AA}$$

A-4.

* Dans un empilement cubique à faces centrées, les sites octaédriques se trouvent au centre de la maille et au milieu des arêtes.



$$r_{Ti} + r_{Oct} = \frac{a}{2}$$

où r_{Ti} et r_{Oct} désignent respectivement le rayon atomique de Ti et le rayon du site octaédrique vide.

D'où

$$r_{Oct} = \frac{a}{2} - r_{Ti}$$

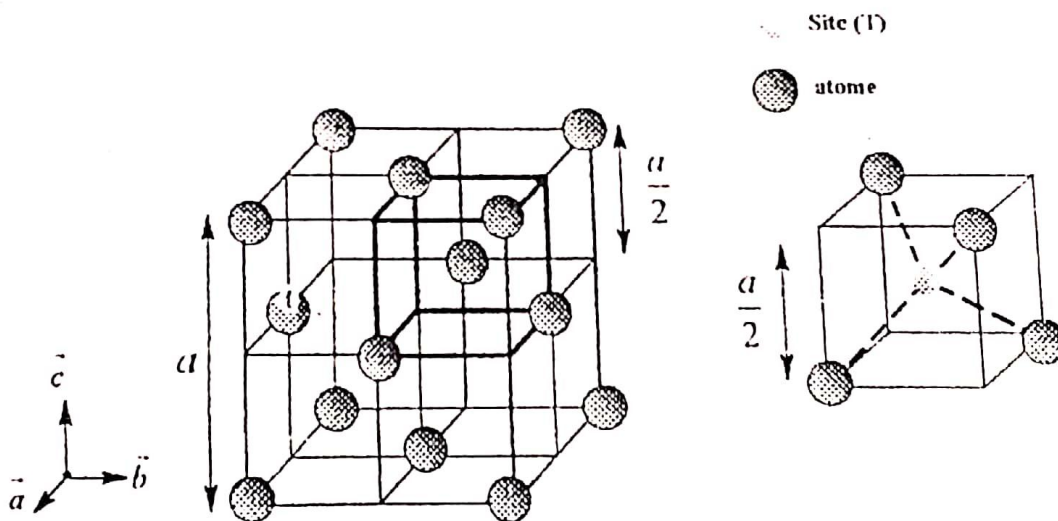
En plus d'après la question précédente :

$$r_{Ti} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4}$$

Il vient alors,

$$r_{Oct} = \frac{a}{2} - \frac{a \times \sqrt{2}}{4} = \frac{(2 - \sqrt{2})}{4} \times a = 0,15 \times a \quad (1)$$

* Dans un empilement cubique à faces centrées, les sites tétraédriques se trouvent au centre des huit petits cube d'arêtes $\frac{a}{2}$.



$$r_{Ti} + r_{Tet} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

où r_{Ti} et r_{Tet} désignent respectivement le rayon atomique de Ti et le rayon du site tétraédrique vide.

D'où

$$r_{Tet} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} - r_{Ti}$$

En plus, d'après la question précédente :

$$r_{Ti} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4}$$

il vient alors,

$$r_{Ret} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} - \frac{a \times \sqrt{2}}{4} = \frac{(\sqrt{3} - \sqrt{2})}{4} \times a = 0,08 \times a \quad (2)$$

A-5. D'après la relation de Bragg :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda \quad (3)$$

Avec :

- * d_{hkl} : distance qui sépare deux plans consécutifs (distance interréticulaire).
- * θ_{hkl} : angle de diffraction (entre le faisceau incident du rayon X et les plans réticulaires considérés).
- * n_D : ordre de diffraction ($n_D = 1$ d'après l'énoncé).
- * λ : longueur d'onde du faisceau du rayon X incident ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

En plus, pour un système cubique, le paramètre «a» de la maille est relié à la distance d_{hkl} par la relation :

$$a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4)$$

d'après (3) et (4) on a :

$$\begin{aligned} \theta_{hkl} &= \text{Arcsin} \left(\frac{\lambda}{2 \times d_{hkl}} \right) \\ &= \text{Arcsin} \left(\frac{\lambda}{2 \times \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

Application numérique :

Pour la famille de plan réticulaire (111)

$$\theta_{111} = \text{Arcsin} \left(\frac{1,54}{2 \times \frac{4,137}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}}} \right) = 18,8^\circ$$

Pour la famille de plan réticulaire (101)

$$\theta_{101} = \text{Arc sin} \left(\frac{1,54}{2 \times \frac{4,137}{\sqrt{1^2 + 0^2 + 1^2}}} \right) = 15,3^\circ$$

Partie B :

B-1. Solution solide d'insertion, car les rayons de Ti et N sont très différents et en plus Ti est un métal et N est un non métal.

B-2. Les atomes d'azote viennent occuper les sites vides dans le réseau formé par les atomes de titane (étudié dans la Partie A). Les sites octaédriques sont plus gros que les sites tétraédriques (d'après les relations (1) et (2)). Les atomes d'azote occupent ces sites avec une petite déformation de la maille car :

$$r_{\text{Oct}} = 0,15 \times a = 0,15 \times 4,137 = 0,60 \text{ \AA} \approx r_N = 0,74 \text{ \AA}$$

On peut indiquer que les coordonnées des atomes d'azote dans la maille sont :

Les milieux des arêtes : $(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0, 1)$; $(\frac{1}{2}, 1, 0)$; $(\frac{1}{2}, 1, 1)$; $(1, \frac{1}{2}, 0)$; $(1, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, 1)$; $(1, 1, \frac{1}{2})$; $(1, \frac{1}{2}, 1)$ et $(0, 1, \frac{1}{2})$

Le centre de la maille : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

B-3. Par définition, la masse volumique s'exprime par :

$$\rho = \frac{n_{\text{atom(Ti)}} \times M_{\text{Ti}} + n_{\text{atom(N)}} \times M_{\text{N}}}{N_A \times V_{\text{maille}}}$$

Avec :

- * $n_{\text{atom(Ti)}}$ est le nombre d'atome Ti par maille : 4, car c'est un empilement cubique à faces centrées ;
- * $n_{\text{atom(N)}}$ est le nombre d'atome N par maille : 4, car c'est les atomes d'azote occupent tous les sites octaédriques d'un empilement cubique à faces centrées ;

1.1 Section Technologique

* le réseau est cubique : $V_{\text{maille}} = a^3$.

alors on a :

$$\rho = \frac{n_{\text{atom(Ti)}} \times M_{\text{Ti}} + n_{\text{atom(N)}} \times M_{\text{N}}}{N_A \times a^3}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{4 \times 47,88 + 4 \times 14}{6,023 \times 10^{23} \times (4,137 \times 10^{-8})^3} = 5,83 \text{ g.cm}^{-3}$$

RAMZIT

1.2.5 Enoncé du problème (2001)

Le composé (A) de formule K_2NiF_6 cristallise dans un système cubique. Le nickel occupe les sommets de la maille, le potassium est au centre de la maille et les ions fluorure se trouvent au milieu des arêtes.

1. Donner une représentation en perspective de la maille en indiquant la position de chaque atome par son symbole chimique.
2. Quelle est la formule du composé (A) ?
3. Préciser la coordination :
 - (a) du nickel ;
 - (b) du potassium ;
 - (c) du fluor.
4. Calculer la masse volumique (en $g.cm^{-3}$) et le paramètre «a» de la maille du composé (A) dans chacun des cas suivants :
 - (a) les ions se touchent le long d'une arête ;
 - (b) les ions se touchent le long de la droite parallèle à la diagonale d'une face et passant par le centre de la maille.

Données :

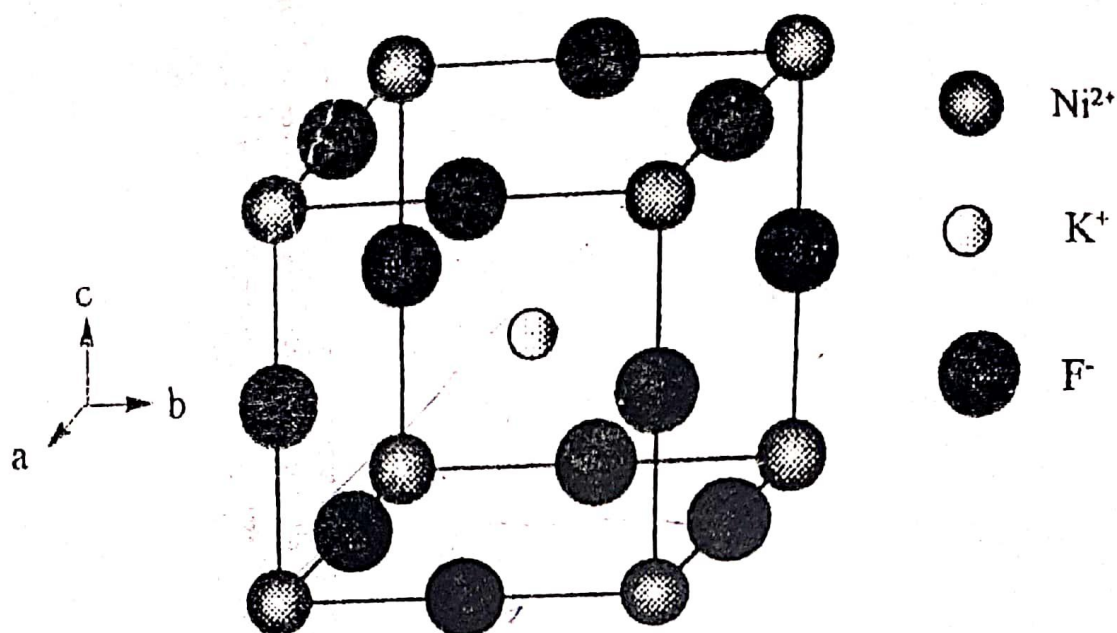
Masses molaires atomiques en $g.mol^{-1}$: $K=39,102$; $F=19,00$ et $Ni=58,71$.

Rayons ioniques en $\text{\AA}$: $K^+=1,33$, $F^-=1,36$ et $Ni^{2+}=0,69$.

Nombre d'Avogadro $N_A=6,023 \times 10^{23} mol^{-1}$

1.2.6 Corrigé du problème (2001)

1. Représentation en perspective de la maille :

2. * L'ion K^+ , occupe le centre du cube :

$$n_{ion(K^+)} = 1 \text{ ion par maille.}$$

* Les ions Ni^{2+} , occupent les sommets du cube :

$$n_{ion(Ni^{2+})} = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ ion par maille.}$$

* Les ions F^- , occupent les milieux des arêtes d'où :

$$n_{ion(F^-)} = 12 \times \frac{1}{4} = 3 \text{ ions par maille}$$

La stœchiométrie et la neutralité électrique sont bien respectées et il y a donc 1 groupement formulaire par maille : $n_{gf} = 1$. D'où la formule du composé (Λ) est $KNiF_3$.

3.

(a) la coordinnence du nickel = 6 car le cation Ni^{2+} est entouré de 6 anions F^- .(b) la coordinnence du potassium = 12 car le cation K^+ est entouré par 12 anions F^- .(c) la coordinnence du fluor = 6 car l'anion F^- est entouré de 2 cations Ni^{2+} et de 4 cations K^+ .

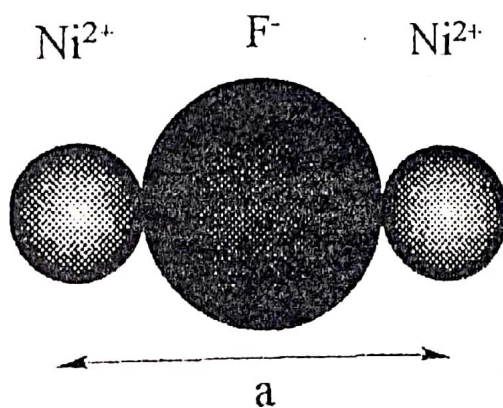
4. Par définition, la masse volumique s'exprime par :

$$\rho = \frac{n_{gf} \times M_{\text{KNiF}_3}}{N_A \times V_{\text{maille}}}$$

Avec, n_{gf} , M_{KNiF_3} , N_A et V_{maille} désignent respectivement, le nombre de groupements formulaires par maille, la masse molaire de KNiF_3 , le nombre d'Avogadro et le volume de la maille.

$$\rho = \frac{n_{gf} \times (M_K + M_{\text{Ni}} + 3 \times M_F)}{N_A \times a^3}$$

(a) les ions Ni^{2+} - F^- - Ni^{2+} se touchent le long d'une arête :



$$a = 2 \times (r_{\text{Ni}^{2+}} + r_{\text{F}^-})$$

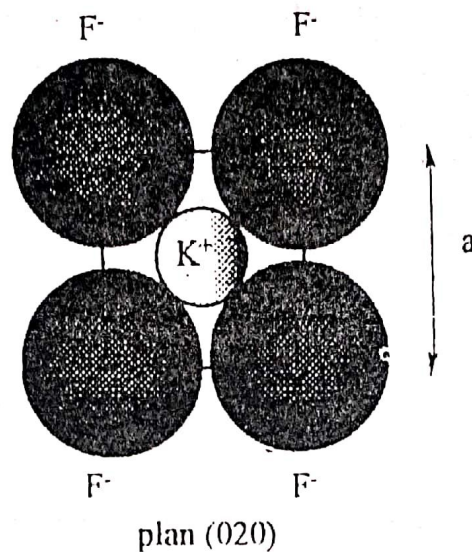
Application numérique :

$$a = 2 \times (0,69 + 1,36) = 4,10 \text{ \AA}$$

$$\rho = \frac{1 \times (39,102 + 58,71 + 3 \times 19)}{6,023 \times 10^{23} \times (4,10 \times 10^{-8})^3} = 3,73 \text{ g.cm}^{-3}$$

1.2 Section MP

(b) les ions $F^- - K^+ - F^-$ se touchent dans le plan (020) :



$$a \times \sqrt{2} = 2 \times (r_{K^+} + r_{F^-})$$

On peut tirer :

$$a = \frac{2 \times (r_{K^+} + r_{F^-})}{\sqrt{2}}$$

Application numérique :

$$a = \frac{2 \times (1,33 + 1,36)}{\sqrt{2}} = 3,80 \text{ \AA}$$

$$\rho = \frac{1 \times (39,102 + 58,71 + 3 \times 19)}{6,023 \times 10^{23} \times (3,80 \times 10^{-8})^3} = 4,687 \text{ g.cm}^{-3}$$