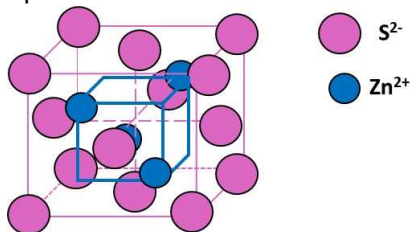


Correction Exercices Cristaux ioniques

Exercice 1

1/ / La structure de la blende peut être décrite comme suit : les ions sulfure S^{2-} occupent les nœuds d'un réseau cubique (de côté a) à faces centrées, et les ions zinc Zn^{2+} occupent, alternativement, la moitié des sites tétraédriques du réseau.

Représenter la maille conventionnelle. Déterminer la distance $Zn - S$.



Le contact entre l'anion et le cation se fait sur la diagonale du petit cube d'arête $\frac{a}{2}$.

$$d(Zn - S) = \frac{\sqrt{3}}{4}a = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 541 = 234 \text{ pm}$$

2/ / Exprimer puis calculer la masse volumique du sulfure de zinc.

$$\rho = \frac{m_{Zn} + m_S}{V} = \frac{Z_{Zn}M_{Zn} + Z_S M_S}{N \times V} = \frac{(4 \times 63,5) + (4 \times 32)}{6,023 \cdot 10^{23} \times (541 \cdot 10^{-10})^3} \approx 4 \text{ g cm}^{-3}$$

3/ Quelle(s) relation(s) doivent vérifier les rayons ioniques $r(Zn^{2+})$ et $r(S^{2-})$?

Les relations sont données par les conditions de :

1 : contact anion - cation sur la diagonale du petit cube d'arête $\frac{a}{2}$: $r^+ + r^- = \frac{\sqrt{3}}{4}a$

2 : contact anion - anion sur la diagonale de la face de la maille: $4r^- \leq \sqrt{2}a$

Et donc $\frac{r^+}{r^-} \geq 0,225$

4/ On donne : $r(Zn^{2+}) = 74 \text{ pm}$ et $r(S^{2-}) = 184 \text{ pm}$. Ces valeurs sont-elles compatibles avec la valeur de a et avec les relations précédentes ?

1 : $r^+ + r^- = 258 \text{ pm}$ est bien égal à $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ et 2 : $4r^- = 736 \text{ pm} \leq \sqrt{2}a = 765 \text{ pm}$

Les valeurs sont bien compatibles

Exercice 2 (Concours National 2004)

A/ On considère l'oxyde de manganèse MnO .

1/ Préciser les différents types de structure dans lesquelles pourrait cristalliser cet oxyde.

Les structures possibles sont celles de $CsCl$, $NaCl$ et ZnS .

2/ Quelle est la structure réelle de MnO ?

$$\frac{r^+}{r^-} = \frac{0,8}{1,42} = 0,56 \text{ donc de type } NaCl \text{ car } 0,414 < \frac{r^+}{r^-} < 0,732$$

3/ Donner les coordonnées réduites des ions O^{2-} et Mn^{2+} .

O^{2-} CFC : $(0,0,0)$; $(1/2,1/2,0)$; $(1/2,0,1/2)$; $(0,1/2,1/2)$

Mn^{2+} CFC : $(1/2,1/2,1/2)$; $(1/2,0,0)$; $(0,1/2,0)$; $(0,0,1/2)$

4/ Calculer le paramètre de la maille en supposant la tangence anion-cation.

$$a = 2(r^+ + r^-) = 4,44 \text{ Å}$$

5/ Déterminer la masse volumique de cet oxyde.

$$\rho = \frac{(4 \times 54,9) + (4 \times 16)}{6,023 \cdot 10^{23} \times (4,44 \cdot 10^{-10})^3} = 5,379 \text{ g cm}^{-3}$$

B/ (Section PC)

On considère à présent un autre oxyde de manganèse non stœchiométrique tel que le rapport (nombre d'atomes d'oxygène)/(nombre d'atomes de manganèse) soit supérieur à 1. Cet oxyde cristallise dans la même structure que MnO et sa masse volumique est égale à $\rho = 4,927 \text{ g.cm}^{-3}$.

Le paramètre de maille a été déterminé par diffraction d'un rayonnement X de longueur d'onde $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$. On trouve une réflexion du premier ordre sur les plans (002) pour un angle d'incidence $\theta = 20,32^\circ$.

1/ Calculer le paramètre de la maille de cet oxyde.

$2d \sin \theta = \lambda$ donc $d = 0,77 \text{ \AA}$; Or $d = a/2$ et donc $a = 1,54 \text{ \AA}$

2/ Quelle est la formule de cet oxyde ?

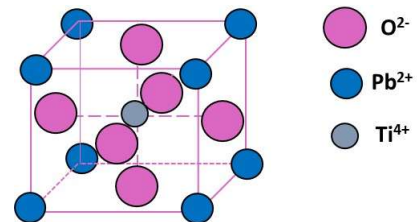
Mn_xO avec $x < 1$ (défaut de manganèse). Or $\rho = 4,927 \text{ g.cm}^{-3}$ donc $x = 0,89$ c'est-à-dire $\text{Mn}_{0,89}\text{O}$

3/ Quel est le pourcentage massique en manganèse ?

$$\% \text{Mn} = \frac{0,89 \times 54,9}{0,89 \times 54,9 + 1} = 75,33\%$$

Exercice 3 (Concours Communs Polytechniques 2004)

Le titanate de plomb est un solide ionique qui existe à l'état naturel sous le nom de macédonite, il est utilisé dans l'industrie électronique. Sa structure cristalline à haute température est du type pérovskite dont la description est la suivante : les ions plomb Pb^{2+} occupent les sommets d'un cube d'arête a ; les ions oxyde O^{2-} occupent les centres des faces du cube, l'ion titane Ti^{4+} occupe le centre du cube.



1/ Représenter la maille cubique décrite ci-dessus.

2/ En vous référant à la description de la structure, indiquer le nombre d'ions de chaque type par maille, en déduire la formule brute du titanate de plomb et vérifier la neutralité électrique de la maille cubique.

Il y a $8(1/8) = 1$ ion Pb^{2+} , $6(1/2) = 3$ ions O^{2-} et 1 ion Ti^{4+}

La formule brute du titanate de plomb est donc PbTiO_3 .

$n.o.(\text{Pb}) + n.o.(\text{Ti}) + 3n.o.(\text{O}) = +II + IV + 3(-II) = 0$ donc l'électroneutralité est respectée.

3/ Indiquer, pour un ion titane, le nombre d'ions oxyde qui sont ses plus proches voisins.

Ti^{4+} est au centre d'un octaèdre d'ions O^{2-} (un sur chaque face du cube). Il a donc 6 ions O^{2-} comme plus proches voisins.

4/ Répondre à la même question pour un ion plomb en considérant les 7 autres mailles qui entourent l'ion étudié.

Les ions O^{2-} plus proches voisins de Pb^{2+} sont à une distance $\frac{\sqrt{2}a}{2}$. Il y en a 4 dans le même plan, 4 dans le plan du dessus et 4 dans le plan du dessous, soit 12 au total.

5/ Dans les structures ioniques idéales, les ions sont assimilés à des sphères dures et tous les anions sont tangents aux cations qui les entourent.

Calculer, dans une structure pérovskite idéale, la longueur de l'arête a du titanate de plomb de deux façons différentes en considérant d'une part que les ions plomb et oxyde sont tangents et d'autre part que les ions titane et oxyde sont tangents (on exprimera la distance entre les centres des ions en fonction des rayons ioniques, puis en fonction de a). La structure du titanate de plomb est-elle une structure idéale?

Si l'on suppose qu'il y a contact entre Pb^{2+} et O^{2-} , le contact a lieu selon la diagonale d'une face du cube :

$$2r_{Pb} + 2r_O = \sqrt{2}a \Rightarrow a = \frac{1}{\sqrt{2}}(2r_{Pb} + 2r_O) = 368 \text{ pm}$$

Si l'on suppose maintenant qu'il y a contact entre Ti^{4+} et O^{2-} , on doit considérer la médiatrice d'une des faces du cube $2r_{Pb} + 2r_O = a = 520 \text{ pm}$

On ne peut donc pas avoir en même temps contact entre Pb^{2+} et O^{2-} et entre Ti^{4+} et O^{2-} .

La structure du titanate de plomb n'est donc pas idéale.