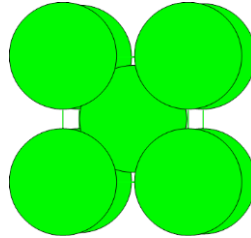


Physique des Matériaux I  
 Série 2 : Structure cristalline

Devoir 2 Structure cristalline et propriétés physiques- Correction

Exercice 2 : Etude des différentes structures du zirconium.

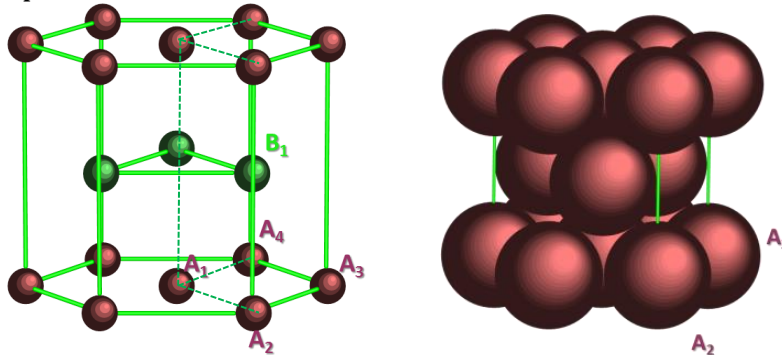
1.a Forme cubique centré :



Réseau: cubique centré. Motif: deux atomes aux positions  $(0,0,0)$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Coordinnence 8.

Compacité:  $\tau = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$

Forme hexagonale compacte



Réseau: hexagonal simple

Motif: deux atomes. Positions :  $A_1(0,0,0)$  ,  $B_1(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ . Coordinnence 12 :

Compacité : les sphères  $A_2$  et  $A_3$  sont tangentes donc:

$$a = 2r_{Zr}$$

Dans une structure hexagonale compacte le rapport  $c/a$  est donné par (démonstration enTP2):

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad \tau = \frac{2V_{sphère}}{V_{maille}} \quad V_{sphère} = \frac{4}{3}\pi r_{Zr}^3$$

$$V_{maille} = (\overrightarrow{A_1A_2} \wedge \overrightarrow{A_3A_4}) \cdot \vec{c} = a^2 \cdot c \cdot \sin 60^\circ = \frac{\sqrt{3}a^2 \cdot c}{2}$$

$$V_{maille} = \frac{8\sqrt{2}}{\pi} \cdot r_{Zr}^3$$

$$\tau = \frac{\pi}{3\sqrt{8}} = 0,74$$

1.b  $a = 0,323$  nm et  $c = 0,515$  nm. Le rayon du zirconium doit vérifier:

$$\begin{cases} r_{Zr} = \frac{a}{2} = 0,162 \\ r_{Zr} = \frac{\sqrt{3}c}{4\sqrt{2}} = 0,158 \end{cases}$$

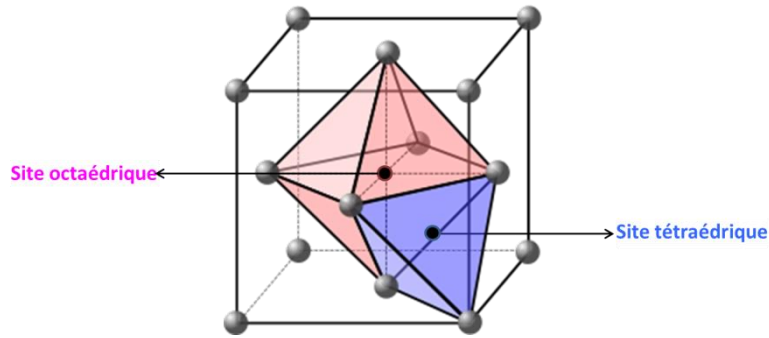
On déduit alors:

$$r_{Zr} = \frac{0,162 + 0,158}{2} = 0,160 \text{ nm}$$

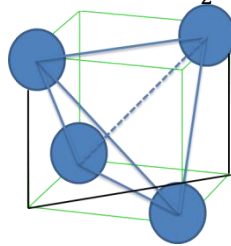
1.c Calcul de la masse volumique :

$$\rho_{Zr} = \frac{2M_{Zr}}{V_{maille}} = \frac{4M_{Zr}}{\sqrt{3} \cdot a^2 \cdot c} = 6,51 \cdot 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

2.a La figure ci-dessous montre la localisation des sites T et O dans un réseau C.F.C.



Site tétraédrique : centre d'un cube élémentaire d'arrête  $\frac{a}{2}$

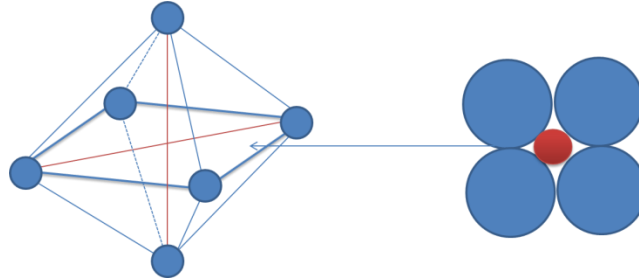


Le schéma du plan médian en noir. Longueur de la diagonale:  $a \frac{\sqrt{3}}{2}$

$$\begin{cases} 2r_{Zr} + 2r_T = a \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 4r_{Zr} = a\sqrt{2} \end{cases}$$

$$r_T = r_{Zr} \cdot \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 0,225r_{Zr}$$

Site octaédrique : centre du cube et milieu des arrêtes.



Il s'agit d'un rayon  $r_0$  de la cavité sphérique définie par la figure suivante dans le plan médian.

$$\begin{cases} 2r_{Zr} + 2r_0 = a \\ 4r_{Zr} = a\sqrt{2} \end{cases}$$

$$r_0 = (\sqrt{2} - 1)r_{Zr} = 0,414r_{Zr}$$

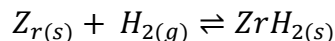
C'est le site octaédrique qui est compatible avec l'encombrement dans ce réseau C.F.C.

2.b D'après l'énoncé l'hydrogène se loge dans le site qui n'est pas compatible avec l'encombrement maximal c'est le site tétraédrique. Sachant que  $r_{Zr} = 160 \text{ pm}$ , on a:

$$r_T = 0,225r_{Zr} = 0,225 \times 160 = 36 \text{ pm}$$

Cette valeur est compatible avec le rayon de de l'hydrogène qui est de 37 pm. La structure contient 8 sites tétraédrique donc la formule chimique est  $Zr_4H_8$  par cube soit 4 motifs  $ZrH_2$ .

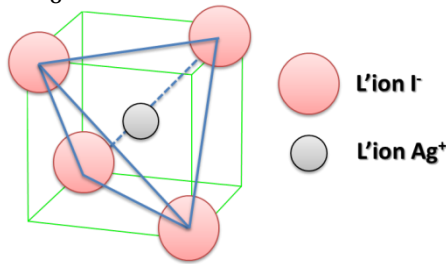
2.c Stockage de l'hydrogène dans les piles à combustible selon la réaction:



### Exercice 3 : Etude d'un conducteur ionique

1.a La structure blende consiste en un réseau C.F.C d'anions. Elle se fait avec l'occupation de la moitié des sites T (alternés) par les cations.

1.b La figure ci-dessous représente le  $\frac{1}{8}$  de la maille



Selon la diagonale du cube d'arrête  $\frac{a}{2}$  le contact mixte anion-cation donne:

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

Si on admet le contact anionique:

$$2r_- = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

$$r_+ = \frac{a\sqrt{3}}{4} - \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$r_+ = 51,61 \text{ pm}$$

1.c Le nombre de groupement formulaire est:

$$4 \text{ Ag} + 4 \text{ I (C.F.C)} = 4 \text{ AgI par maille}$$

La coordinance est (4,4) due à l'occupation des sites tétraédriques.

1.d La plus courte distance  $d(\text{Ag-I})$  correspond à la liaison ionique:

$$d(\text{Ag} - \text{I}) = r_+ + r_-$$

$$d(\text{Ag} - \text{I}) = 281,2 \text{ pm}$$

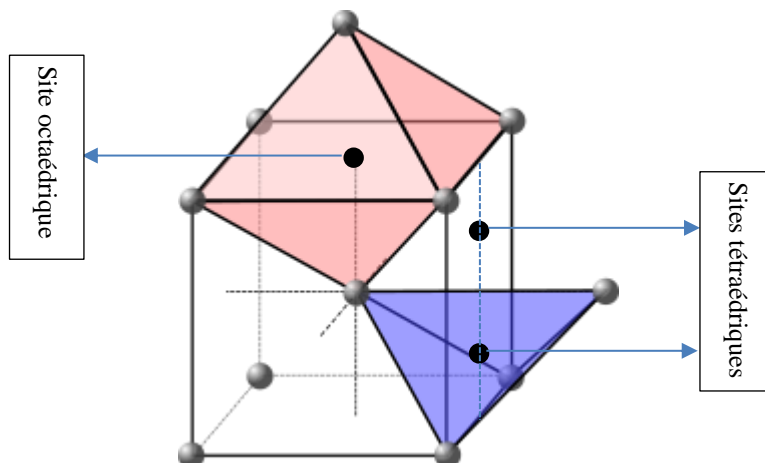
1.e Par définition la masse volumique  $\rho$  est:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$\rho = \frac{4M_{\text{AgI}}}{N_A a^3}$$

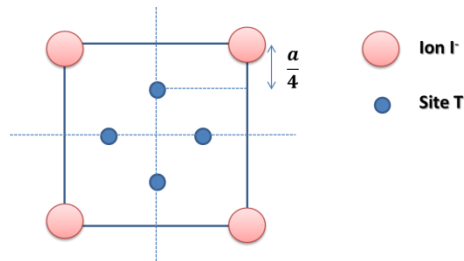
$$\rho = 5,69 \text{ g.cm}^{-3}$$

2.a



Localisation des sites T et O dans le réseau cubique centré

Les sites T se situent aux  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  des médiatrices des arêtes de chaque face du cube.

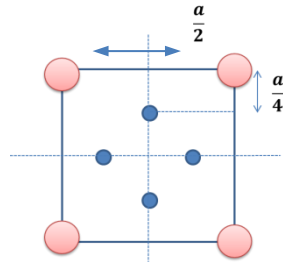


2.b Si on admet le contact anionique dans un C.C., il a lieu selon la diagonale du cube :

$$4r^- = a\sqrt{3}$$

$$r^- = 218,6 \text{ pm}$$

Le contact mixte impose:



$$r^+ + r^- = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{4}\right)^2}$$

$$r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{5}}{4}$$

$$r^+ = \frac{a\sqrt{5}}{4} - r^- = 63,6 \text{ pm}$$

2.c La maille est peuplée par:

- 2 anions =  $\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + 1$

- 2 cations pour respecter l'électronéutralité

Il y a 4 sites T par face, chaque face commune à 2 cubes et vu que la maille contient 6 faces, on obtient alors que le nombre  $n_{\text{sites T}}$  :

$$n_{\text{sites T}} = \left(4 \times \frac{1}{2}\right) \times 6 = 12$$

On déduit que la taux d'occupation des sites T est de:

$$\tau = \frac{2}{12} = 17\%$$

2.d La liaison ionique a pour longueur:

$$d(\text{AgI}) = r^- + r^+ = 282,2 \text{ pm}$$

3. La conductivité  $s$  dans un solide ionique est assurée par le déplacement des ions (comme dans les solutions électrolytiques), d'où la faiblesse de la conductivité contrairement aux métaux où la conductivité est assurée par les électrons appelés électrons libres (cours physique des matériaux II SMP6). Résumons les données pour les deux structures AgI- $\gamma$  et AgI- $\alpha$ , d'après les résultats des questions 1. et 2. :

Structure	AgI- $\gamma$ - CFC	AgI- $\alpha$ - C.C
Sites T occupés	50 %	17 %
Sites T vides	50 %	83 %
Rayon des sites T	51,61 pm	63,6 pm
Conductivité (S.m <sup>-1</sup> )	0,01	131

On constate que le déplacement des ions Ag<sup>+</sup> sera plus facile dans la structure AgI- $\alpha$  en raison du très grand nombre de sites T vides et leur habitabilité nettement supérieure.