

PC2. Correction exercices

Corrigé exercice 4 :

Site normal : six anions à une distance $a/2$ et quatre cations à $0,43a$

$$E = -\left(\frac{2.31 \times 10^{-28} \text{ Jm}}{537 \times 10^{-12} \text{ m}}\right)\left(\frac{4 \times 2}{0.43} + \frac{6 \times (-1)}{0.5}\right) = -2.84 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Site interstitiel : huit anions à $0,43a$ et six cations à la distance $a/2$

$$E = -2.32 \times 10^{-18} \text{ J}$$

L'énergie de formation du défaut est $5.2 \times 10^{-19} \text{ J}$

L'expérience donne $4.49 \times 10^{-19} \text{ J}$

L'accord est bon (!) mais le calcul est très approximatif : les interactions à longue distance, les répulsions inter-noyaux et les relaxations de réseau sont ignorées.

Le passage du site normal (tétraèdre) au site interstitiel (octaèdre) anionique se fait via un site triangulaire (faces communes aux deux polyèdres).

UO_2 (fluorine), SnO_2 (rutile), GeO_2 (rutile et quartz) et Li_2O (anti-fluorine).

Corrigé exercice 5

1. On doit trouver sur les diagrammes de Mooser-Pearson (voir polycop p. 34) que MgO a la structure ionique 6:6 NaCl alors que SiC et BN ont une structure adamantane (type ZnS 4:4). C'est la réponse attendue bien que, en réalité, BN ne prend cette structure que sous pression.

Forte covalence ou forte ionicité donnent des points de fusion élevés associés à de fortes énergies de réseau dans les deux cas.

2. Il suffit de reprendre le terme coulombien de Madelung (MZ_cZ_a/r), prépondérant dans l'énergie de réseau pour le modèle ionique. M ne dépend que de la structure et ne varie pas ici. Lorsque l'on passe de NaF à MgO , le produit des charges Z_cZ_a est multiplié par 4. Puis, lorsque l'on passe de MgO à BaO , la distance inter ionique r augmente et l'énergie de Madelung décroît. Ceci explique l'évolution parallèle des températures de fusion.

3. a) C'est un réseau c.f.c. . Motif 4.(ZrO_2) (attention : les atomes de Zr sont forcément représentés par les sphères blanches).

b) empilement compact d'atomes de Zr avec l'oxygène occupant les sites tétraédriques ou bien empilement de type CsCl avec la moitié seulement des sites Cs occupés par un Zr. La deuxième description est plus appropriée car un empilement compact de Zr laisserait peu de place dans les sites tétraédriques.

4. a) La condition de stabilité est $r_c/r_a > 0,73$, bien vérifiée pour UO_2 et PbF_2 mais pas pour ZrO_2 .

b) Si la coordinence moyenne des oxygènes est 3,5, celle des zirconium est donc 7. Zr étant trop petit pour une coordinence de 8 en adopte une plus faible grâce à la distorsion de la structure (monoclinique).

5. a) La pression stabilise les coordinences plus élevées donc stabilise la forme cubique.

b) Dans le cas d'une compensation par lacunes d'oxygènes on écrit la formule $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ qui est la composition moyenne de la maille. Soit la variation en fonction du taux de substitution :

$$\Delta M(x) = x \cdot [M_{\text{Ca}} - M_{\text{Zr}} - M_{\text{O}}], \text{ où } M \text{ sont les masses atomiques des éléments.}$$

Dans le cas d'atomes Ca interstitiels on écrit la formule $Zr_{1-x/2}Ca_xO_2$. Soit la variation en fonction du taux de substitution : $\Delta M(x) = x \cdot [M_{Ca} - M_{Zr}/2]$

On peut vérifier que la variation linéaire de la première hypothèse est en bon accord quantitatif avec l'expérience.

e) Le rayon moyen des ions occupant les sites cationiques est : $R_c = (1-x) R(Zr^{4+}) + x R(Ca^{2+})$, $R(M)$ en coordinence 8 dans un oxyde. Soit $R_c = (1-x) \cdot 0,84 + x \cdot 1,12$ (en Å).

Pour les ions et lacunes en sites tétraédriques : $R_a = (1-x) R(O^{2-})$ où $R(O^{2-}) = 1,38$ Å en coordinence 4.

La structure cubique sera stable pour $R_c/R_a \geq 0,73$. Ceci donne après calcul une valeur $x = 20\%$ qui n'est qu'une approximation grossière. En effet, lorsque le nombre de lacunes augmente, la coordinence des cations n'est plus vraiment 8. La réalité donne 10%. Cette valeur varie d'ailleurs avec la température de synthèse.