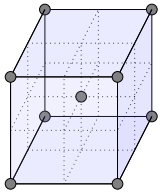
Structure de la matière
(Cristallographie)

Pour réviser le cours

EXERCICE 1 Le fer et ses oxydes (⋆⋆)

1. Configuration électronique.
   - **a.** La configuration électronique du fer est $[\text{Fe}] = (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^6$. Celle de l'ion ferreux Fe^{2+} est : $[Fe^{2+}] = (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^0(3d)^6$ et celle de l'ion ferrique Fe^{3+} est : $[Fe^{3+}] = (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^0(3d)^5$.
   - **b.** Entre l'ion ferreux et l'ion ferrique, un électron a été perdu. Or, les anions sont, d'une manière générale plus « gros » que les cations (les électrons prennent de la place dans le nuage électronique) : on peut donc établir $\boxed{r_{Fe^{2+}} \geq r_{Fe^{3+}}}$.
2. Variétés allotropiques du fer.
   - **a.** La maille cristalline du fer-α est représentée ci-dessous :



Atome de fer Fe

Le contact se fait selon la diagonale du cube formant une maille, soit $4r_{Fe} = a\sqrt{3}$. Il y a 2 atomes par maille, la masse volumique du fer-α est donc :

$$\mu_\alpha = 2 \times \frac{M(\text{Fe})}{\mathcal{N}_A \times a^3} = \frac{2M(\text{Fe})}{\mathcal{N}_A \times \left(\frac{4r_{Fe}}{\sqrt{3}}\right)^3}$$

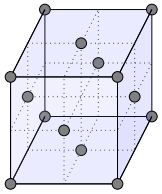
soit :

$$\mu_\alpha = \frac{3\sqrt{3}M(\text{Fe})}{32\mathcal{N}_A r_{Fe}^3} \Rightarrow \boxed{r_{Fe} = \sqrt[3]{\frac{3\sqrt{3}M(\text{Fe})}{32\mathcal{N}_A\mu_\alpha}} \simeq 1,24 \text{ Å}}$$

La compacité de la structure cubique centrée est donc :

$$c_\alpha = 2 \times \frac{\frac{4}{3}\pi r_{Fe}^3}{a^3} = 2 \times \frac{4\pi r_{Fe}^3}{3\left(\frac{4r_{Fe}}{\sqrt{3}}\right)^3} \Rightarrow \boxed{c_\alpha = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \simeq 0,68}$$

   - **b.** La maille du fer-γ est représentée ci-dessous :



Atome de fer Fe

La coordinence de la structure est $p = 12$, il y a 4 atomes par maille. Dans la structure cubique faces centrées, le contact se fait au niveau de la diagonale du carré (sur les côtés), soit $a\sqrt{2} = 4r_{Fe}$.
La compacité du fer-γ est :

$$\boxed{c_\gamma = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r_{Fe}^3}{\left(\frac{4r_{Fe}}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \simeq 0,74}$$

La densité du fer-γ est ainsi :

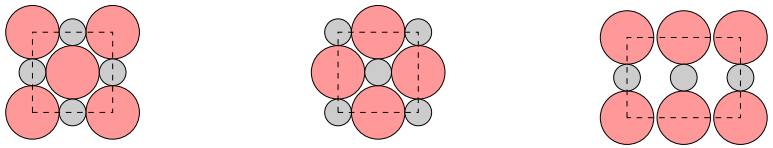
$$\boxed{d_\gamma = \frac{\mu_\gamma}{\mu_{\text{eau}}} = \frac{\frac{4 \times M(\text{Fe})}{\mathcal{N}_A \times \left(\frac{4r_{Fe}}{\sqrt{2}}\right)^3}}{\mu_{\text{eau}}} \simeq 8,62}$$

Il y a dans une maille c.f.c 8 sites tétraédriques (au milieu de chaque $\frac{1}{8}$-carré) et 4 sites octaédriques (12 sites sur chaque milieu d'arrête, mais partagé entre 4 mailles à chaque fois + 1 au centre).

   - **c.** La maille de fer-γ est plus compacte que celle de fer-α, c'est-à-dire que pour un même volume, le cristal contient plus d'atomes de fer (ou bien que pour un nombre d'atomes de fer donné, le volume occupé est plus petit). Ainsi, le fer-γ sera uns structure **plus stable à « haute » pression** et le fer-α à **basse pression**.

3. L'oxyde de fer (II) : FeO.
   - **a.** Les trois schémas sont représentés ci-dessous.

Face de la maille élémentaire | Plan du milieu | Plan diagonal



   - **b.** Le nombre de motif FeO par maille élementaire est de 4.
   - **c.** Distance entre anion-cation : $r_{Fe} + r_O = \frac{a'}{2}$. Distance entre deux anions : $2r_O = \frac{a'\sqrt{2}}{2}$. Or, $\frac{a'\sqrt{2}}{2} \geq \frac{a'}{2}$: le contact se fait donc entre anion-cation.
   - **d.** La masse volumique du FeO est :

$$\boxed{\mu_{FeO} = \frac{4 \times (M(\text{Fe}) + M(\text{O}))}{\mathcal{N}_A \times a'^3} \simeq 5,96 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}}$$

4. L'oxyde de fer (III) : Fe_2O_3 (maghémite).
   - **a.** La maille étant dans uns structure c.f.c, il y a 4 motifs Fe_2O_3 par maille, donc 4 atomes d'oxygène et $\frac{8}{3}$ atomes de fer par maille. Les atomes de fer étant partagés par moitié entre sites octaédriques et tétraédriques, on obtient :
     - $\frac{4}{3}$ atomes de fer sur des sites tétraédriques.
     - $\frac{4}{3}$ atomes de fer sur des sites octaédriques.
   - **b.** La masse volumique de cet oxyde est $\mu_{Fe_2O_3} \simeq 4,94 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, avec :

$$\mu_{Fe_2O_3} = \frac{4M(\text{O}) + \frac{8}{3}M(\text{Fe})}{\mathcal{N}_A \times a''^3} \Rightarrow \boxed{a'' \simeq 415 \text{ pm}}$$

L'essentiel

EXERCICE 2 Cristallographie du silicium (⋆⋆)

1. Pour une maille CFC, les positions :

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

- des sites T : 28, 29, 30, 31, 38, 39, 40, 41.
- des sites O : 14, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 18, 20, 22, 24, 26.

2. Il y a dans une maille CFC 4 sites O et 8 sites T.
3. La multipllicité (ou nombre de motifs par maille) dans une maille de silicium est 8 atomes par maille. La coordinence est le nombre de plus proches voisins dans la maille. Comme le contact se fait au niveau des sites tétraédriques, la coordinence est de 4.
4. La condition de contact est celle d'un site tétraédrique :

$$\boxed{2r_{\text{Si}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}}$$

5. La masse volumique du matériau peut être exprimée à partir du paramètre de maille :

$$\mu = \frac{\frac{8M(\text{Si})}{\mathcal{N}_A}}{a^3} = \frac{8M(\text{Si})}{\mathcal{N}_A \times \left(\frac{8r_{\text{Si}}}{\sqrt{3}}\right)^3} \Rightarrow \boxed{r_{\text{Si}} = \frac{\sqrt{3}}{8}\sqrt[3]{\frac{8M(\text{Si})}{\mu\mathcal{N}_A}} \simeq 118 \text{ pm}}$$

6. La compacité c de la structure est définie par :

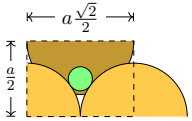
$$\boxed{c = \frac{\text{volume occupé par les atomes}}{\text{volume total de la maille}} = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Si}}^3}{a^3} = \frac{32\pi r_{\text{Si}}^3 \times 3\sqrt{3}}{3 \times 8^3 r_{\text{Si}}^3} = \frac{4\sqrt{3}\pi}{64} \simeq 0,340}$$

La maille est **non compacte**.

7. La liaison Si − Si est de nature covalente (différence d'électronégativité nulle entre les deux atomes et électronégativité moyenne élevée). La structure est celle du diamant, le silicium ayant 4 électrons de valence, et la coordinence du cristal étant de 4, les liaisons sont optimisées, ce qui explique la dureté du cristal obtenu.
8. Il y a dans la maille CFC 4 atomes d'azote et $8 \times \frac{1}{8} + \frac{1}{2} \times 4 = 3$ atomes de silicium. Le composé ionique est nécessairement neutre électriquement, on obtient un cristal dont la formule chimique est :

$$\boxed{Si_3Ni_4}$$

9. Les différentes variétés cristallines sont appelées des **variétés allotropiques**. Le passage de l'une à l'autre s'appelle un **changement d'état**.
10. Le décompte a été fait pour la *question* 8. Il y a $8 \times \frac{1}{8} + \frac{1}{2} \times 4 = 3$ atomes de silicium dans les sites T et O ce qui garantie l'électroneutralité du cristal.
11. On considère la maille primaire d'ions nitrure. L'habitabilité d'un site T est obtenue à l'aide du schéma représenté ci-contre.



On a $2(r+R) \leq \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2} \Rightarrow 2(r+R) \leq a\sqrt{\frac{1}{4}+\frac{2}{4}} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$.

Comme la condition de contact dans la maille primaire CFC est $a\sqrt{2} = 4R$, on obtient :

$$r + R \leq \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}R \Rightarrow \boxed{r \leq \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)R}$$

On obtient ainsi numériquement $r \simeq 31,5$ pm.

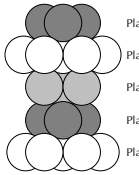
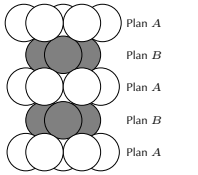
Si l'alliage est un alliage d'insertion, le silicium ne déforme pas la maille du réseau primaire. On a donc $r_{\text{Si}} \leq r \simeq 31,5$ pm. Le silicium de coordinence 4 (dans un site tétraédrique) ayant un rayon $r_{\text{Si}} \simeq 27$ pm, les résultats de l'habilité du site tétraédrique semble corrects puisque $\boxed{r \geq r_{\text{Si}}}$.

12. La liaison $Si^{4+} - N^{3-}$ est fortement ionique, donc non directionnelle est de forte intensité (~ 500 kJ · mol^{-1}).

EXERCICE 3 Le zirconium (**)

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

1. Le mode d'empilement des atomes est dans les deux variétés allotropiques est présenté dans le tableau ci-dessous.

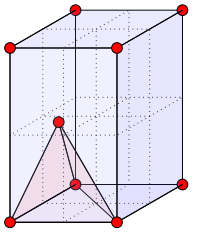
Maille	Cubique faces centrées	Hexagonale compacte
Variété allotropique	β	α
Empilement		

2. Pour savoir si la structure haxagonale de la variété allotropique α est compacte, il faut vérifier que $c_h = \sqrt{\frac{8}{3}}a_h$. Ici, $a_h \simeq 323$ pm et $\sqrt{\frac{8}{3}}a_h \simeq 527$ pm $\neq 515$ pm : la structure n'est donc pas compacte.
3. Dans la structure hexagonale, on peut émettre deux hypothèses :
   - Hypohtèse 1 : Le contact se fait entre les deux atomes du bas : dans ce cas $r_{\text{Zr}} = \frac{a_h}{2} \simeq 162$ pm.
   - Hypothèse 2 : le contact se fait entre un atome du bas et l'atome du milieu : dans ce cas $r_{\text{Zr}} = \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{2}{3}a_h\cos(30°)\right)^2 + \left(\frac{c_h}{2}\right)^2} \simeq 159$ pm.

     Comme il ne peut y avoir d'interpénétration de la matière, on retient la deuxième hypothèse :

$$\boxed{r_{\text{Zr}} \simeq 159 \text{ pm}}$$

     Le contact se fait entre deux plans différents d'atomes.


Position des atomes Zr

La distance entre deux atomes plus proches voisins d'une même couche est donc $d_1 = a_h \simeq 323$ pm. La distance entre deux atomes plus proches voisins dans deux couches différentes est :

$$d_2 = \sqrt{\left(\frac{2}{3}a_h\cos(30°)\right)^2 + \left(\frac{c_h}{2}\right)^2} \simeq 318 \text{ pm}$$

   - La coordinence du zirconium dans sa structure hexagonale se calcule donc à partir des plus proches voisins sur deux plans différents : $p = 6$.
   - La coordinence du zirconium dans une structure cubique centrée est $p = 8$.

4. Le motif est de 2 pour la maille hexagonale et 2 pour la maille cubique centrée.
   La compacité dépend de la structure :
   - Variété α : $C = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Zr}}^3}{c_h \times a_h^2 \sin(60°)} \simeq 0,72 < 0,74$.
   - Variété β : $C = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Zr}}^3}{a^3} \simeq 0,68$ avec $r_{\text{Zr}} = a\frac{\sqrt{3}}{4}$ (il faut un atome de zirconium avec un rayon métallique légèrement plus petit que précédemment dans cette situation).

   La masse volumique dépend également de la structure :
   - Variété α : $\mu_\alpha = \frac{2M(\text{Zr})}{\mathcal{N}_A a_h^2 c_h \sin(60°)} \simeq 6,51$ g · mL^{-1}.
   - Variété β : $\mu_\beta = \frac{2M(\text{Zr})}{\mathcal{N}_A a_h^3} \simeq 6,38$ g · mL^{-1}.
5. La variation relative de volume pour passer de la variété α à la variété β est :

$$\frac{|V_\beta - V_\alpha|}{V_\alpha} \simeq 1,9\%$$

avec :

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

- $V_\alpha = a_h^2 c_h \sin(60°)$
- $V_\beta = a^3$

6. Il y a deux sites octaédriques par maille $\left(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$ et $\left(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}\right)$. Le rayon métallique du zicronium est $r_{Zr} = \frac{d_2}{2} \simeq 159$ pm.
L'atome qui peut s'insérer dans un site octaédrique vérifie :

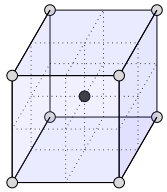
$$r_{Zr} + r_X = \sqrt{\left(\frac{c_h}{4}\right)^2 + \left(\frac{2}{3} a_h \cos(30°)\right)^2} \simeq 227 \text{ pm}$$

soit : $\boxed{r_X \simeq 68 \text{ pm}}$.

7. L'azote et l'oxygène peuvent pénétrer dans le réseau cristallin du zirconium. Leur présence augmente la compacité du réseau donc sa cohésion : d'où leur caractère favorisant la variété α. L'aluminium ne pourra, par contre, pas s'insérer sans dilatation.

EXERCICE 4 Alliage fer-titane (⋆⋆)

1. La maille est représentée ci-dessous.



○ Position des atomes Ti
● Position des atomes Fe

Le chlorure de césium (CsCℓ) a la même structure que l'alliage fer-titane.

2. Les sites décrits se trouvent au milieu des faces du cristal (ils pourraient également être au milieu des arrêtes, mais dans ce cas le site serait constitué de 4 atomes de fer pour 2 de titane). Il y en a $6 \times / frac 12 = 3$ par maille. La formule de l'hydrure est donc $TiFeH_3$.
3. Le rayon du plus gros élément que l'on peut insérer dans un site octaédrique est :

$$r_{max} = \frac{a - 2r_{Fe}}{2} \simeq 14 \text{ pm}$$

entre deux atomes de fer, et $r_{max} = \frac{a\sqrt{2} - 2r_{Ti}}{2} \simeq 65$ pm entre deux atomes de titane.
L'insertion de H se fait donc avec distorsion du réseau puisque 37 pm $\geq$ 14 pm.
Le nouveau paramètre de maille est donc $a' = 2(r_{Fe} + r_H) \simeq 344$ pm

4. La masse volumique de l'hydrogène uniquement sera :

$$\mu_H = \frac{3M(H)}{\mathcal{N}_A a'^3} \simeq 122 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

La pression qu'il faudrait dans une bombone de gaz pour avoir 122 kg dans 1 m^3 serait :

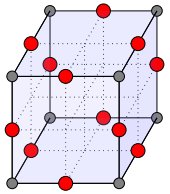
$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{M(H)V} \simeq \frac{122 \times 8,314 \times 298}{2 \times 10^{-3} \times 1} \sim 10 \text{ MPa}$$

Pour aller plus loin

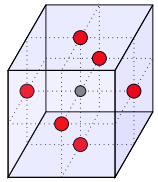
EXERCICE 5 Le tungstène (⋆⋆)

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

1. La maille est dessinée ci-dessous :



● Position des atomes O^{2-}
● Position des atomes W^{6+}



● Position des atomes O^{2-}
● Position des atomes W^{6+}

Il y a $12 \times \frac{1}{4} = 3$ atomes d'oxygène par maille et $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome de tungstène par maille. La formule brute du cristal est donc WO_3.

2. La coordinence de l'ion tugstène est $p_W = 6$, celle de l'ion oxyde est $p_O = 2$. Le polyèdre de coordination de cet ion est un octaèdre. Celui de l'ion oxyde est un segment.
3. La maille est représentée ci-dessus.
4. Le paramètre de maille vérifie $a = 2(r_O + r_W) \simeq 388$ pm. La compacité du cristal est donc $C = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_W^3 + 3r_O^3)}{a^3} \simeq 0,51$. L'empilement est donc non-compact.
5. Au milieu des faces, l'atome le plus gros que l'on puisse insérer vérifie $r = \frac{a\sqrt{2}}{2} - r_O \simeq 142$ pm. Au milieu des arêtes, il vérifie $r = \frac{a}{2} - r_O \simeq 62$ pm.
Pour assurer l'électroneutralité du cristal :

- Si on injecte de l'hydrogène, c'est sous forme de H_2 gazeux.
- Si on injecte Li, K, c'est sous forme de métal fondu.

On injecte forcément une substance neutre électriquement dans le cristal. Ensuite, il y a un échange d'électrons par réactions rédox :

$$\begin{cases} H_2 & \leftrightarrows & 2H^+ + 2e^- \\ W^{6+} + e^- & \leftrightarrows & W^{5+} \end{cases}$$

Il faut donc que le cation puisse exister sous différents degrés d'oxydation.
☞ Il est possible de stocker énormément de H_2 dans un cristal. Le problème reste ensuite de trouver une solution pour l'extraire.

EXERCICE 6 Structure de l'uraninite (⋆⋆⋆)

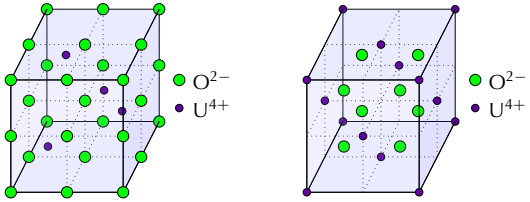
1. On est en présence d'un cristal de type ionique. Il faut se souvenir du tableau suivant pour déterminer quel est le site occupé par l'uranium.

$\frac{r}{R}$	0 — $\sqrt{3/2}-1$ — $\sqrt{2}-1$ — $\sqrt{3}-1$ — $\frac{r}{R}$ 0 — $0,225$ — $0,414$ — $0,732$ — $1,0$				
Structure	Sites triangulaires	ZnS	NaCℓ	CsCℓ	

Ici, on calcule $\frac{r_U}{r_O} \simeq 0,887$. L'oxyde d'uranium aura donc plutôt une tendance à former un cristal dans la structure du chlorure de césium, c'est-à-dire, cubique avec un site cubique occupé par le cation.

2. La stœchiométrie impose un motif U_mO_n avec $4m - 2n = 0 \Rightarrow \boxed{m = 1 \quad \text{et} \quad n = 2}$ pour conserver l'électroneutralité du cristal. On se retouve donc avec 2 atomes d'oxygène pour 1 atome d'uranium (UO_2). On ne se situe donc pas exactement dans le cas du chlorure de césium, il faut passer à une maille antifluorine en plaçant les uranium sur les sommets d'une maille :

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/



Les oxygènes occupent tous les sites tétraédriques, on a donc 8 atomes d'oxygène par maille et $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes d'uranium par maille.

3. Pour ions oxyde O^{2-}, la coordinence est de 4 (ils sont sur des sites tétraédriques) et pour les ions uranium U^{4+}, la coordinence est de 8 (ils sont sur des sites cubiques).

4. Le contact se fait au niveau d'un site tétraédrique entre un ion oxyde et un ion uranium, soit :

$$a\frac{\sqrt{3}}{4} = r_O + r_U \Rightarrow \boxed{a \simeq 540 \text{ pm} \quad \text{et} \quad \mu = \frac{4M(U) + 8M(O)}{\mathcal{N}_A a^3} \simeq 11,4 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

5. La surstœchiométrie de l'uraninite peut être liée à deux possibilités :

- Il y a trop d'oxygène par maille. L'uranium peut augmenter son degré d'oxydation $U^{4+} \Rightarrow U^{6+}$. Pour conserver l'électroneutralité du cristal on aura donc une formule brute UO_{2+x}.
- Il n'y a pas assez d'uranium par maille. Dans ce cas la formule brute du cristal sera $U_{1-y}O_2$.

☞ Dans les deux cas, il s'agit de défauts ponctuels, donc 0D.

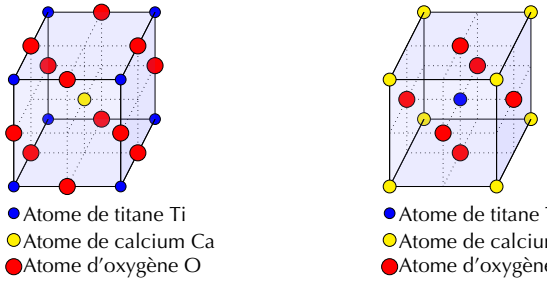
6. La masse volumique de l'uraninite surstœchiométrique est légèrement supérieure à celle calculée précédemment $(11,66 > 11,4)$. L'hypothèse correcte est donc celle d'un excès d'atomes d'oxygène, soit une formule brute UO_{2+x}.
On a donc :

$$\mu = \frac{4M(U) + (8+x)M(O)}{\mathcal{N}_A a^3} \Rightarrow \boxed{x \simeq 0,43}$$

La formule brute du cristal surstœchiométrique est donc $UO_{2,43}$.

EXERCICE 7 La structure de la pérovskite (⋆⋆)

1. La maille de la pérovskite est représentée ci-dessous :



Avec la représentation ci-dessus, on observe qu'il y a $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome de calcium par maille, 1 atome de titane par maille et $6 \times \frac{1}{2} = 3$ atomes d'oxygène par maille.
On en déduit que le motif est $CaTiO_3$.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

2. Le cristal devant être neutre électriquement, on peut écrire l'équation suivante portant sur les charges électriques :

$$1 \times q + 1 \times q' + 3 \times (-2) = 0 \Rightarrow q + q' = 6$$

À ce stade, il n'est pas possible de présumer la présence du cation Ca^{2+}. Il faut trouver un autre argument : les combinaisons de q et q' possibles.

- La configuration électronique du calcium est $[Ca] = (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2$. Le calcium ayant 2 électrons de valence, on peut donc avoir $q = 0$ ou $q = 1$ ou $q = 2$.
- La configuration électronique du titane est $[Ti] = (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^2$. Le titane ayant 4 électrons de valence, $q' \in [0;4]$.

Les ions stables formés par le calcium et le titane sont donc Ca^{2+} et Ti^{4+}. On a donc $q = 2$ et $q' = 4$, ce qui vérifie bien $q + q' = 6$.
La coordinence peut être calculées pour plusieurs couples de proches voisins :

Atome ↓|Voisin →	O^{2-}	Ti^{4+}	Ca^{2+}
O^{2-}	inutile	2	4
Ti^{4+}	6	inutile	inutile
Ca^{2+}	12	inutile	inutile

☞ Il faut se souvenir que deux anions (ou deux cations) ont une interraction répulsive, il y a donc peu de chance que leur coordinence serve à quelque chose puisque le contact ne se fera pas entre deux ions de même nature.

3. Pour déterminer le paramètre de maille, il faut déterminer la nature des ions en contact.

- **Hypothèse 1 :** les ions en contact sont O^{2-} et Ca^{2+}. Dans ce cas, $r_{Ca} + r_O = \frac{a\sqrt{2}}{2} \Rightarrow \boxed{a \simeq 386 \text{ pm}}$.
- **Hypothèse 2 :** les ions en contact sont O^{2-} et Ti^{4+}. Dans ce cas, $r_{Ti} + r_O = \frac{a}{2} \Rightarrow \boxed{a \simeq 392 \text{ pm}}$.

avec $r_{Ca} \simeq 135$ pm, $r_O \simeq 135$ pm (pour $p = 2$) et $r_O \simeq 138$ pm (pour $p = 4$), et $r_{Ti} \simeq 61$ pm.
On retient, bien entendu, la valeur de a la plus élevée pour que tous les atomes puissent rentrer dans la maille, soit $\boxed{a \simeq 392 \text{ pm}}$. La coordinence de O est donc $p = 2$.

☞ Le rayon augmente avec la coordinence.

4. La masse volumique de la pérovskite est donc :

$$\boxed{\mu = \frac{M(Ti) + M(Ca) + 3M(O)}{\mathcal{N}_A a^3} \simeq 3,92 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/