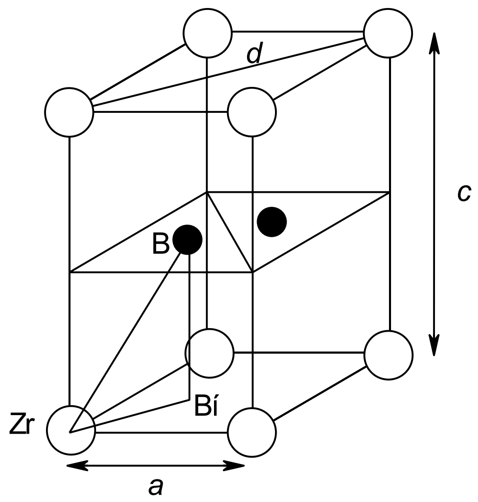
Corrigé exercice 12

PROBLÈME : ÉTUDE DE COMPOSÉS DU BORE

1) a) Maille à base losange : Les atomes de bore sont situés au centre de gravité de chaque triangle équilatéral divisant le losange du plan médiateur en deux. En effet, ils sont en contact avec trois atomes de zirconium du plan inférieur et trois du plan supérieur.



b) L'atomicité, ou population, est le nombre d'atomes par maille. Il y a $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome de zirconium et 2 atomes de bore par maille,

$$\boxed{\text{la formule du borure de zirconium est donc } \mathrm{ZrB_2}.}$$

c) Atomes en contact :

- les atomes de zirconium entre eux : $a = 2R_{\mathrm{Zr}}$;

- les atomes de bore entre eux : $\frac{1}{3}d = 2R_{\mathrm{B}}$, où $d = a\sqrt{3}$ est la grande diagonale du losange ;

- les atomes de zirconium avec les atomes de bore. Soit B′ le projeté orthogonal d'un atome de bore sur le plan des atomes de zirconium, on obtient dans BB′Zr :

$$(R_{\mathrm{Zr}} + R_{\mathrm{B}})^2 = \left(\frac{c}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{3}d\right)^2 = \frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3}$$

Des deux premières relations, on tire :

$$\boxed{R_{\mathrm{Zr}} = \sqrt{3}R_{\mathrm{B}}}$$

De la troisième relation, on déduit :

$$\frac{a^2}{12}\left(\sqrt{3}+1\right)^2 = \frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3}$$

$$\frac{\left(3+1+2\sqrt{3}\right)a^2}{12} - \frac{a^2}{3} = \frac{c^2}{4}$$

$$\frac{2\sqrt{3}}{12}a^2 = \frac{c^2}{4}$$

Finalement :

$$\boxed{\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}} = 1{,}0746}$$

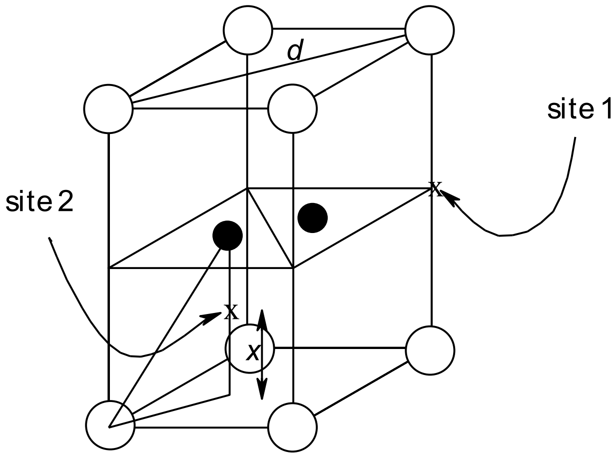
d) La surface du losange de base vaut $\frac{a\sqrt{3}}{2} \times a$, d'où la masse volumique demandée :

$$\boxed{\rho = \frac{M(\mathrm{Zr}) + 2M(\mathrm{B})}{N_a \times \left(\frac{a\sqrt{3}}{2} \times a \times c\right)} = 2\,\frac{M(\mathrm{Zr}) + 2M(\mathrm{B})}{N_a \times a^3 \times \sqrt{2\sqrt{3}}} = 5{,}60\ \mathrm{g{\cdot}cm^{-3}}}$$

On obtient également :

$a = 330$ pm ;
$c = 355$ pm ;
$R_{\mathrm{Zr}} = 165$ pm ;
$R_{\mathrm{B}} = 95{,}3$ pm.

e) Il y a deux types de sites dans cette structure :



Site 1 : le centre de l'hexagone formé par six atomes de bore, c'est à dire le milieu de l'arête de longueur c de la maille. On peut insérer un atome de rayon $R_{\mathrm{B}} = 95{,}3$ pm au centre de l'hexagone, mais le long de l'arête, il n'y a de la place entre les deux zirconiums que pour un rayon $r_1 = \frac{c}{2} - R_{\mathrm{Zr}} = 12{,}5$ pm. Le site est donc de dimension $r_1 = 12{,}5$ pm.

Site 2 : le centre du tétraèdre non régulier formé par un atome de bore et les trois atomes de zirconium avec lesquels il est en contact. Le rayon maximal r_2 d'un atome inséré sans déformation est donc tel que l'atome inséré soit en contact avec les trois atomes de zirconium et avec l'atome de bore. Si x est la cote du centre du site, on a :

$$R_{\mathrm{B}} + r_2 = \frac{c}{2} - x$$

$$(R_{\mathrm{Zr}} + r_2)^2 = x^2 + \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2$$

On en tire :

$$(R_{\mathrm{Zr}} + r_2)^2 = \left(\left(\frac{c}{2} - R_{\mathrm{B}}\right) - r_2\right)^2 + \frac{a^2}{3}$$

En développant, on trouve :

$$r_2 = \frac{\left(\frac{c}{2} - R_{\mathrm{B}}\right)^2 + \frac{a^2}{3} - R_{\mathrm{Zr}}^2}{2\left(R_{\mathrm{Zr}} + \frac{c}{2} - R_{\mathrm{B}}\right)} = 32{,}0 \text{ pm}$$

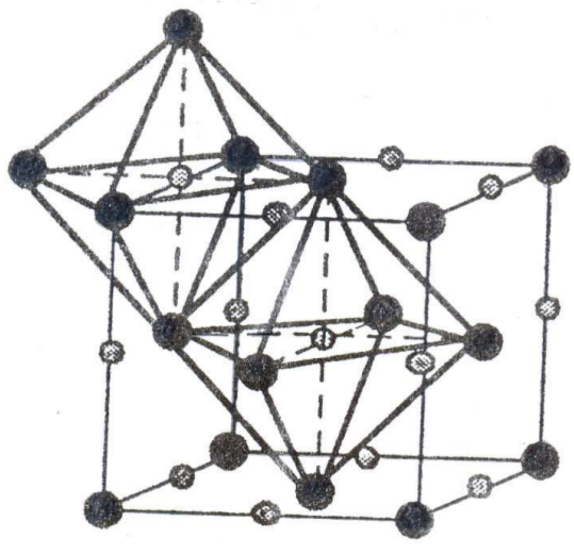
C'est donc ce dernier site qui est le plus gros site d'insertion dans la structure, et son rayon est :

$$\boxed{r_2 = 32{,}0 \text{ pm}}$$

f) Compacité :

$$\boxed{\gamma = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(R_{\mathrm{Zr}}^3 + 2R_{\mathrm{B}}^3\right)}{\frac{a\sqrt{3}}{2} \times a \times c} = 0{,}779 = 77{,}9\ \%}$$

2) a) Les sites octaédriques sont situés au centre du cube et au milieu des arêtes (sphères grises sur le dessin ci-dessous) :



Il y a un site au centre de la maille et $12 \times \frac{1}{4} = 3$ sites centrés au milieu des arêtes, soit 4 sites par maille, donc au maximum 4 atomes de bore par maille. Cette valeur maximale correspond à la valeur minimale de y.
Comme il y a 4 atomes M par maille CFC :

$$\boxed{y_{min} = 1}$$

b) Un centre de maille sur deux, cela signifie $\frac{1}{2}$ atome de bore par maille (pour 4 atomes M par maille). Donc pour 1 atome de bore, il y a

$$\boxed{y = 8 \text{ atomes M.}}$$

c) Pour que l'atome de bore puisse s'insérer sans déformation dans le réseau compact de M au centre de la maille CFC, il faut :

$$R_{\mathrm{B}} < \frac{a}{2} - R_{\mathrm{M}}$$

Comme il y a alors tangence entre atomes M le long d'une diagonale de face, on a également :

$$a\sqrt{2} = 4R_{\mathrm{M}}$$

… d'où :

$$\boxed{R_{\mathrm{B}} < R_{\mathrm{M}}\left(\sqrt{2} - 1\right)}$$

(taille d'un interstice octaédrique en réseau CFC).
d) Il y a quatre atomes M par maille. Le nombre d'atomes de bore vaut donc $\frac{4}{y}$. D'où :

$$\rho = \frac{4M_{\mathrm{M}} + \frac{4}{y}M_{\mathrm{B}}}{Na^3} = \frac{M_{\mathrm{M}} + \frac{1}{y}M_{\mathrm{B}}}{4\sqrt{2}NR_{\mathrm{M}}^3}$$

Connaissant ρ, on peut donc retrouver y qui est la seule inconnue.

3) a) Atomes de bore (noirs par exemple) : un au centre et six aux sommets partagés entre six prismes, soit $1 + 6 \times \frac{1}{6} = 2$ atomes par prisme.

Atomes d'azote (blancs par exemple) : trois aux milieux des arêtes partagés entre trois prismes, et six aux sommets partagés entre six prismes, soit $3 \times \frac{1}{3} + 6 \times \frac{1}{6} = 2$ atomes par prisme.

$$\boxed{\text{Il y a donc 2 atomes de bore et 2 atomes d'azote par prisme hexagonal.}}$$

Note : ce prisme à base hexagonale ne peut pas être qualifié de maille élémentaire car ce n'est pas un parallélépipède.

b) L'hexagone de base peut être décomposé en six triangles équilatéraux de côté a.
Surface d'un triangle équilatéral de côté a :

$$\frac{a \times \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}\right)}{2} = \frac{a^2\sqrt{3}}{4}$$

D'où le volume du prisme droit :

$$\boxed{V = 6 \times \frac{a^2\sqrt{3}}{4} \times c = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c}$$

c) Masse volumique :

$$\boxed{\rho = \frac{2M_\mathrm{B} + 2M_\mathrm{N}}{N\left(\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c\right)} = 4\frac{M_\mathrm{B} + M_\mathrm{N}}{3\sqrt{3}Na^2c} = 2{,}26\ \mathrm{g{\cdot}cm^{-3}}}$$