

Correction du TD

I Structure cristalline du niobium

- 1) Un atome sur un des sommets est partagé entre huit mailles et compte pour $1/8$, l'atome central n'appartient qu'à une seule maille donc

$$N = 8 \times 1/8 + 1 = 2$$

- 2) La masse d'un atome de niobium est égale à $m_{\text{Nb}} = M/\mathcal{N}_A$, masse d'une maille vaut donc $2M/\mathcal{N}_A$; ainsi :

$$\rho = \frac{2M}{\mathcal{N}_A a^3} = 8,51 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

- 3) La distance entre atomes situés sur deux sommets vaut a , celle entre atomes situés sur un sommet et au centre de la maille vaut $a\sqrt{3}/2 < a$: le contact a donc lieu **le long de la grande diagonale** du cube. Ainsi, en comptant successivement les atomes,

$$a\sqrt{3} = r + 2r + r \quad \text{donc} \quad r = a \frac{\sqrt{3}}{4} = 143 \text{ pm}$$

- 4) La compacité est la proportion du volume de la maille réellement occupé par la matière. Pour la structure CC,

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{8\pi}{3} \times \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 \quad \text{donc} \quad C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$$

II Galène

- 1) Voir figure.
2) En raisonnant sur un cation, par exemple au centre du cube, ses PPV sont sur les faces du cube (et forment l'octaèdre), distants de $a/2$: les cations ont une coordination de 6.

En raisonnant sur un anion, par exemple au centre de la face avant, ses PPV sont les cations aux centres des arêtes (donc 4) **plus** les cations au centre des 2 mailles auquel cet anion appartient. Ainsi, les anions ont également une coordination de 6.

- 5) La population d'une maille CFC est de $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$, donc on a 4 anions S^{2+} en propre. On a également 4 sites O en propre ($1 + 12 \times 1/4$), donc 4 cations Pb^{2+} . Ainsi, la masse volumique vaut

$$\rho = \frac{4M_{\text{Pb}} + 4M_{\text{S}}}{\mathcal{N}_A a^3} \quad \text{donc} \quad a = \left(\frac{4(M_{\text{Pb}} + M_{\text{S}})}{\mathcal{N}_A \rho} \right)^{1/3} = 596 \text{ pm}$$

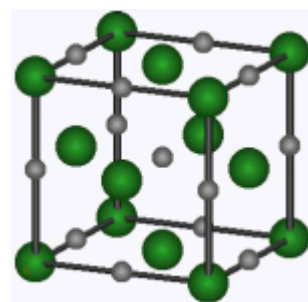


FIGURE 3.1 – Maille élémentaire de la galène. Les anions sont en vert, les cations en gris.

III Trioxyde de tungstène

- 1) Voir figure. On a $8 \times 1/8 = 1$ cation W^{+6} , et $12 \times 1/4 = 3$ anions O^{2+} , d'où la stœchiométrie.

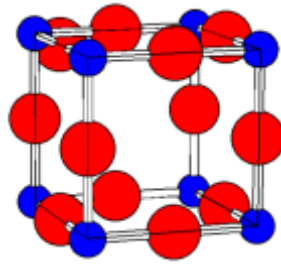


FIGURE 3.2 – Maille élémentaire du trioxyde de tungstène. Les anions sont en rouge, les cations en bleu.

- 2) Contact anion-cation sur une arête, soit $a = r_W + 2r_O = 338$ pm. D'où la compacité,

$$\frac{\frac{4}{3}\pi r_W^3 + 3 \times \frac{4}{3}\pi r_O^3}{(2r_W + 2r_O)^3} = 0,51$$

- 3) Les anions O^{2-} ont un rayon ionique supérieur aux cations W^{6+} : ce sont eux qui contraignent l'habitabilité. Pour loger un hétéroélément au centre d'une face, il faut que son rayon r soit tel que

$$2r_O + 2r \leq a \quad \text{soit} \quad r \leq \frac{a}{2} - r_O = 62 \text{ pm}$$

Pour loger un hétéroélément au centre du cube, la contrainte est imposée par les anions au centre de deux arêtes opposées le long de la diagonale du cube (dans le plan à $z = a/2$). Ainsi,

$$2r_O + 2r \leq a\sqrt{2} \quad \text{soit} \quad r \leq \frac{a\sqrt{2}}{2} - r_O = 142 \text{ pm}$$

- 4) H^+ pourrait s'insérer dans les deux types de sites, mais les autres cations alcalins ne peuvent s'insérer **qu'au centre du cube**.

IV Alliages du cuivre

- 1) Voir cours : $N = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$. Dans une maille CFC, il y a contact le long de la diagonale d'une face ; ainsi,

$$a\sqrt{2} = 4r_{Cu} \quad \text{donc} \quad a = \frac{4r_{Cu}}{\sqrt{2}} = 361 \text{ pm}$$

- 2) a – Schéma à faire. La maille compte $8 \times 1/8 = 1$ atome d'argent, et $6 \times 1/2 = 3$ atomes de cuivre ; l'alliage est donc Cu_3Ag .
b – Contact entre atomes le long de la diagonale d'une face, donc

$$a'\sqrt{2} = 2r_{Cu} + 2r_{Ag} \quad \text{donc} \quad a' = 385 \text{ pm} > a$$

ce qui est logique puisque le rayon métallique de l'argent est supérieur à celui du cuivre. La masse volumique vaut

$$\rho' = \frac{3M_{Cu} + M_{Ag}}{N_A a'^3} = 8,71 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

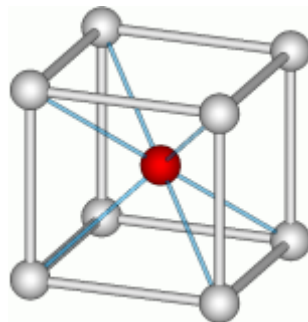


FIGURE 3.3 – Maille élémentaire du laiton. Le cuivre est en gris, l'atome de zinc en rouge.

- 3) a – Voir figure. On compte $8 \times 1/8 = 1$ atome de cuivre par maille, et 1 atome de zinc, d'où $\boxed{\text{CuZn}}$.
 b – Contact le long de la grande diagonale :

$$a''\sqrt{3} = 2r_{\text{Cu}} + 2r_{\text{Zn}} \quad \text{donc} \quad \boxed{a'' = 303 \text{ pm}}$$

et la masse volumique vaut

$$\boxed{\rho'' = \frac{M_{\text{Cu}} + M_{\text{Zn}}}{N_A a''^3} = 7,71 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

- 4) On constate à partir des résultats précédents que les mailles sont déformées dans les alliages. Ceci a un effet sur la facilité de déplacement des électrons de conduction au sein du cristal, et donc sur ses propriétés de conduction électrique macroscopique. La présence d'hétéroéléments rend plus difficile le glissement des plans de cations les uns sur les autres dans le matériau, ce qui explique la modification des propriétés mécaniques.

V Structure d'un alliage du titane

- 1) Voir figure.

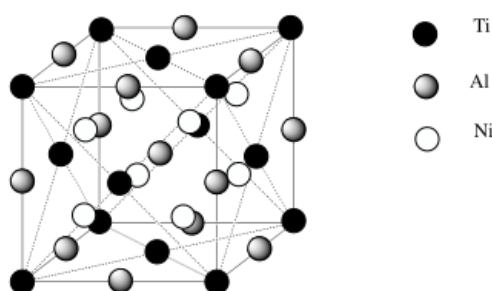
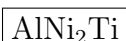


FIGURE 3.4 – Maille élémentaire de l'alliage. Les couleurs sont indiquées dans la légende.

- 2) Dans une structure CFC, il y a autant de sites O que d'atomes par maille, et deux fois plus de sites T que d'atomes par maille. Ainsi, la formule de l'alliage est :



- 3) L'arête est de longueur $a = 589 \text{ pm}$. On trouve les sites O au milieu de l'arête. La condition de tangence s'écrit donc :

$$a = 2(r_{\text{Ti}} + r_{\text{O}}) \quad \text{donc} \quad \boxed{r_{\text{O}} = \frac{a}{2} - r_{\text{Ti}} = 147,5 \text{ pm}}$$

ce qui est effectivement suffisant pour l'aluminium. Le site T est sur la grande diagonale des petits cubes d'arête $a/2$, d'où

$$a \frac{\sqrt{3}}{2} = r_{\text{Ti}} + 2r_{\text{T}} + r_{\text{Al}} \quad \text{donc} \quad r_{\text{T}} = \frac{1}{2} \left(a \frac{\sqrt{3}}{2} - r_{\text{Ti}} - r_{\text{Al}} \right) = 110 \text{ pm}$$

ce qui est un peu faible pour l'atome de nickel.

4) C est le rapport volume occupé/volume de la maille :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Ti}}^3 + 4 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Al}}^3 + 8 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Ni}}^3}{a^3} = \frac{16\pi}{3a^3} (r_{\text{Ti}}^3 + r_{\text{Al}}^3 + r_{\text{Ni}}^3) = 0,813$$

et pour la masse volumique :

$$\rho = \frac{4(M_{\text{Ti}} + M_{\text{Al}} + 2M_{\text{Ni}})}{\mathcal{N}_A a^3} = 6250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

5) L'alliage est utilisé car notablement moins dens, donc la masse des appareils s'en trouve réduite.

VI Carboglace

- 1) Le dioxyde de carbone a une géométrie **linéaire**.
- 2) a – La maille est ci-après. On a $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ molécules de CO_2 par maille.

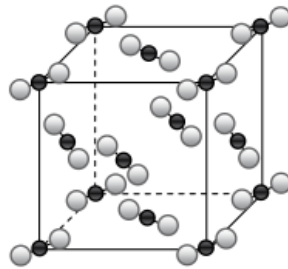


FIGURE 3.5 – Maille élémentaire de carboglace. Le carbone est en noir, l'oxygène en gris.

b – Selon la diagonale d'une face, $2d = a\sqrt{2} \Rightarrow d = 395 \text{ pm}$. Cette distance est la somme d'une longueur de liaison covalente C=O (120 pm) et d'une distance entre O d'une molécule et C d'une molécule voisine : celle-ci vaut donc 275 pm, soit nettement plus que la longueur d'une liaison covalente. En effet, la cohésion entre molécules de CO_2 est assurée par des forces de Van der Waals, d'énergie plus faible qu'une liaison covalente.

3) La compacité est le rapport du volume occupé sur le volume de la maille. Ainsi, avec $N_{\text{O}} = 8$ et $N_{\text{C}} = 4$, on a

$$C = \frac{N_{\text{C}} \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{C}}^3 + N_{\text{O}} \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{O}}^3}{a^3} = 0,12$$

4) La masse volumique est

$$\rho = \frac{N_{\text{C}}M_{\text{C}} + N_{\text{O}}M_{\text{O}}}{\mathcal{N}_A a^3} = 1,68 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

La densité, rapport de la masse volumique de la carboglace sur la masse volumique de l'eau, est donc $d = 1,68$.