

## Correction du TD

## I Structure cristalline du niobium

Le niobium (Nb), de numéro atomique  $Z = 41$  et de masse molaire  $M = 92,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , cristallise à température ambiante dans la structure cubique centrée, de paramètre de maille  $a = 330 \text{ pm}$ .

- 1) Déterminer la population  $N$  de la maille.

Réponse

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) Calculer la masse volumique  $\rho$  du niobium.

Réponse

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) Déterminer le rayon métallique  $r$  du niobium, en précisant où à lieu le contact.

Réponse

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,

$$a\sqrt{3} = r + 2r + r$$

donc

$$r = a \frac{\sqrt{3}}{4} = 143 \text{ pm}$$



- 4) Définir et calculer la compacité  $C$  de la structure cubique centrée.

Réponse

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

L'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation d'un minerai appelé galène : le sulfure plomb PbS. Ce minerai cristallise selon une structure type NaCl, avec  $\text{S}^{2-}$  sur les nœuds d'un réseau CFC et  $\text{Pb}^{2+}$  sur les sites octaédriques.



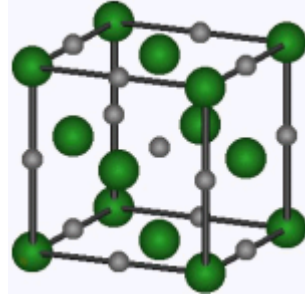
## Données

$M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M_{\text{S}} = 32,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; densité  $d = 7,62$ .

- 1) Représenter la maille élémentaire de la galène.

Réponse

Voir figure.



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

- 2) Déterminer la coordinnence de chacun des ions dans cette structure.

**Réponse**

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 coordinnence 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 coordinnence de 6.

- 3) Déterminer le paramètre de maille  $a$  de la structure.

**Réponse**

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

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

### III Trioxyde de tungstène

Le trioxyde de tungstène  $WO_3$  solide est, en première approche, un solide ionique. Il présente une structure cubique telle que les ions tungstène  $W^{6+}$  occupent les sommets de la maille et les ions oxyde  $O^{2-}$  le milieu des arêtes. On note  $a$  le paramètre de maille.

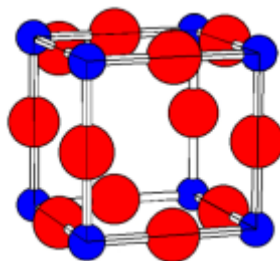
**TABLEAU 3.1** – Données des rayons ioniques.

Espèce	$H^+$	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$O^{2-}$	$W^{6+}$
$r_{ion} \text{ (pm)}$	$10^{-5}$	78,0	98,0	133	132	62,0

- 1) Dessiner une maille et vérifier la stœchiométrie du cristal.

**Réponse**

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) On admet une tangence cation-anion. Calculer la compacité du cristal  $WO_3$ .

**Réponse**

Contact anion-cation sur une arête, soit  $a = r_{\text{W}} + 2r_{\text{O}} = 338 \text{ pm}$ . D'où la compacité,

$$\frac{\frac{4}{3}\pi r_{\text{W}}^3 + 3 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{O}}^3}{(2r_{\text{W}} + 2r_{\text{O}})^3} = 0,51$$



- 3) Le centre du cube et les centres des faces de la maille dessinée précédemment sont vides. Calculer le rayon maximal d'un hétéroélément qui pourrait s'insérer dans ces sites sans déformation de la structure.

**Réponse**

Les anions  $\text{O}^{2-}$  ont un rayon ionique supérieur aux cations  $\text{W}^{6+}$  : 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

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

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,

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



- 4) On observe expérimentalement que les cations  $\text{M}^+$ , avec M qui peut être H, Li, Na ou K, peuvent s'insérer dans le cristal et occupent tous le même type de site. En déduire de quel site il s'agit.

**Réponse**

$\text{H}^+$  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

Le cuivre peut être utilisé pur, notamment pour des applications exploitant sa haute conductivité électrique, ou bien en alliage tels que le laiton (alliage cuivre-zinc) et le bronze (cuivre-étain).

**Données**

- ◇  $\rho_{\text{Cu}} = 8,96 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  ;
- ◇  $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- ◇  $r_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$  ;  $r_{\text{Ag}} = 144 \text{ pm}$  ;  $r_{\text{Zn}} = 134 \text{ pm}$ .

- 1) Le cuivre pur cristallise dans un réseau CFC. Représenter la maille et déterminer sa population. Déterminer le paramètre de maille  $a$ .

**Réponse**

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,

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



Lorsqu'un atome a un rayon voisin de celui du cuivre, il peut former des alliages dits de substitution, où l'hétéroatome remplace un pour plusieurs atomes de cuivres par maille.

- 2) L'alliage Cu-Ag est utilisé pour augmenter la résistance à la température du matériau. Dans cette structure, les atomes d'argent remplacent les atomes de cuivre aux sommets de la maille.

a – Faire un schéma de la maille. Quelle est la stœchiométrie de l'alliage ?

**Réponse**

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  $\text{Cu}_3\text{Ag}$ .



- b – Déterminer le nouveau paramètre de maille  $a'$  ainsi que la masse volumique  $\rho'$  de l'alliage. Commenter.

**Réponse**

Contact entre atomes le long de la diagonale d'une face, donc

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

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

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

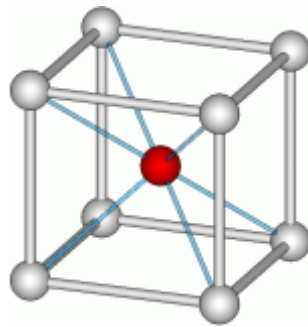


- 3) Le laiton, alliage Cu-Zn, est l'alliage le plus fabriqué. Il permet d'augmenter la résistance mécanique et la dureté du cuivre, mais diminue la densité et la conductivité thermique. La structure du laiton peut être décrite par un réseau cubique hôte d'atomes de cuivres avec un atome de zinc au centre du cube.

- c – Faire un schéma de la maille. Quelle est la stœchiométrie de l'alliage ?

**Réponse**

Voir figure. On compte  $8 \times 1/8 = 1$  atome de cuivre par maille, et 1 atome de zinc, d'où  $\text{CuZn}$ .



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



- d – Déterminer le nouveau paramètre de maille  $a''$  ainsi que la masse volumique  $\rho''$  de l'alliage.

**Réponse**

Contact le long de la grande diagonale :

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

et la masse volumique vaut

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



- 4) Les différences structurales induites par la substitution sont responsables d'une modification des propriétés de conduction électrique et de résistance mécanique. Proposer une explication.

**Réponse**

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

L'alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique a pour formule brute  $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$ . Le titane y est présent sous forme  $\beta$  : son système cristallographique est le CFC. Les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques, et ceux de nickel occupent tous les sites tétraédriques. Le paramètre de la maille ainsi formée vaut  $a = 589 \text{ pm}$ .

**TABLEAU 3.2** – Données par atome

Atome	$R_{\text{atome}}$ (pm)	$M$ (g·mol <sup>-1</sup> )
Ti	147	47,90
Al	143	26,98
Ni	124	58,70

- 1) Représenter la maille cubique en perspective.

Réponse

Voir figure.

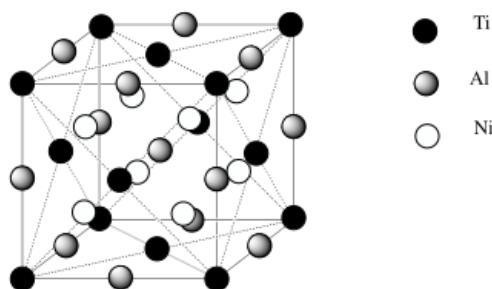
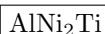


FIGURE 3.4 – Maille élémentaire de l'alliage. Les couleurs sont indiquées dans la légende.

- 2) Déterminer la formule de l'alliage.

Réponse

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) Calculer l'habitabilité des sites T et O.

Réponse

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 :

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

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) Calculer la compacité et la masse volumique de cet alliage.

Réponse

$C$  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) Comparer les valeurs trouvées précédemment aux caractéristiques moyennes d'un acier courant :  $\rho_a = 7800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , de compacité  $C_{\text{acier}} = 0,70$ . À qualités mécaniques équivalentes, expliquer en quoi l'alliage de titane présente de l'intérêt.

Réponse

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

## VI Carboglace

À 195 K, le dioxyde de carbone se solidifie dans une structure cristalline appelée *carboglace*.

### Données

$M_C = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $r_C = 77,0 \text{ pm}$  ;  $M_O = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $r_O = 73,0 \text{ pm}$ .

- 1) Rappeler la géométrie de la molécule de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ .

#### Réponse

Le dioxyde de carbone a une géométrie **linéaire**.

- 2) Les atomes de carbone occupent un réseau CFC, de paramètre de maille  $a = 558 \text{ pm}$ . Les molécules s'orientent ensuite selon les diagonales des faces du cube.

a – Représenter cette maille. Déterminer la population d'une maille.

#### Réponse

La maille est ci-après. On a  $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$  molécules de  $\text{CO}_2$  par maille.

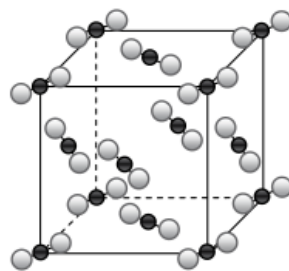


FIGURE 3.5 – Maille élémentaire de carboglace. Le carbone est en noir, l'oxygène en gris.

- b – Déterminer la distance  $d$  entre deux atomes de carbone voisins. Commenter cette valeur, par comparaison avec la longueur de la liaison  $\text{C}=\text{O}$  dans  $\text{CO}_2$  :  $d_{\text{C}=\text{O}} = 120 \text{ pm}$ .

#### Réponse

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  $\text{C}=\text{O}$  ( $120 \text{ pm}$ ) et d'une distance entre  $\text{O}$  d'une molécule et  $\text{C}$  d'une molécule voisine : celle-ci vaut donc  $275 \text{ pm}$ , soit nettement plus que la longueur d'une liaison covalente. En effet, la cohésion entre molécules de  $\text{CO}_2$  est assurée par des forces de Van der Waals, d'énergie plus faible qu'une liaison covalente.

- 3) Déterminer la compacité de cette structure. On considérera que le modèle des sphères dures s'applique aux atomes et non à la molécule.

#### Réponse

La compacité est le rapport du volume occupé sur le volume de la maille. Ainsi, avec  $N_O = 8$  et  $N_C = 4$ , on a

$$C = \frac{N_C \times \frac{4}{3}\pi r_C^3 + N_O \times \frac{4}{3}\pi r_O^3}{a^3} = 0,12$$

- 4) Déterminer la densité de la carboglace.

#### Réponse

La masse volumique est

$$\rho = \frac{N_C M_C + N_O M_O}{\mathcal{N}_A a^3} = 1,68 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

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