

TD : Solides cristallins

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.
- 2) Calculer la masse volumique ρ du niobium.
- 3) Déterminer le rayon métallique r du niobium, en précisant où à lieu le contact.
- 4) Définir et calculer la compacité C de la structure cubique centrée.

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 S^{2-} sur les nœuds d'un réseau CFC et Pb^{2+} sur les sites octaédriques.

Données

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

- 1) Représenter la maille élémentaire de la galène.
- 2) Déterminer la coordinence de chacun des ions dans cette structure.
- 3) Déterminer le paramètre de maille a de la structure.

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.

- 1) Dessiner une maille et vérifier la stœchiométrie du cristal.
- 2) On admet une tangence cation-anion. Calculer la compacité du cristal WO_3 .
- 3) Le centre du cube et les centres des faces de la maille dessinée précédemment sont vides. Calculer le rayon maximal d'un hétéroatome qui pourrait s'insérer dans ces sites sans déformation de la structure.
- 4) On observe expérimentalement que les cations 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.

TABLEAU 3.1 – Données des rayons ioniques.

Espèce	H^+	Li^+	Na^+	K^+	O^{2-}	W^{6+}
Rayon ionique (pm)	10^{-5}	78,0	98,0	133	132	62,0

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 cristallins dans un réseau CFC. Représenter la maille et déterminer sa population. Déterminer le paramètre de maille a .

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 ?
 - b – Déterminer le nouveau paramètre de maille a' ainsi que la masse volumique ρ' de l'alliage. Commenter.
- 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.
 - a – Faire un schéma de la maille. Quelle est la stœchiométrie de l'alliage ?
 - b – Déterminer le nouveau paramètre de maille a'' ainsi que la masse volumique ρ'' de l'alliage.
- 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.

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 β : 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 $a = 589 \text{ pm}$.

Données

Atome	Rayon atomique (pm)	Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Ti	147	47,90
Al	143	26,98
Ni	124	58,70

- 1) Représenter la maille cubique en perspective.
- 2) Déterminer la formule de l'alliage.
- 3) Calculer l'habitabilité des sites T et O.
- 4) Calculer la compacité et la masse volumique de cet alliage.
- 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.

VI Carboglace

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

$M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $r_{\text{C}} = 77,0 \text{ pm}$; $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $r_{\text{O}} = 73,0 \text{ pm}$.

- 1) Rappeler la géométrie de la molécule de dioxyde de carbone CO_2 .
- 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.
 - 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 CO_2 : $d_{\text{C}=\text{O}} = 120 \text{ pm}$.
- 3) Déterminer la compacité de cette structure. On considérera que le modèle des sphères dures s'applique aux atomes et non à la molécule.
- 4) Déterminer la densité de la carboglace.

Données