



## TD 9 – Structures cristallines

### Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- Description du cristal parfait : population, coordinence, compacité, masse volumique.
- Déterminer la formule chimique qui représente un cristal parfait, sa structure étant donnée.
- Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.
- Relier le rayon métallique, covalent, de Van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.
- Métaux : cohésion et propriétés physiques des métaux, positionner dans le tableau périodique et reconnaître les métaux et non métaux.
- Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.
- Solides covalents et moléculaires : cohésion et propriétés physiques des solides covalents et moléculaires.
- Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des interactions par pont hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.
- Solides ioniques : cohésion et propriétés physiques des solides ioniques.
- Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle du solide ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

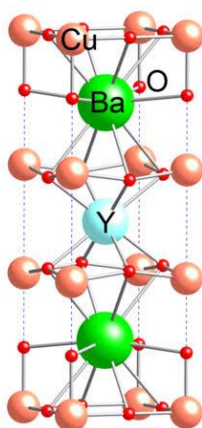
#### Exercice 1 : Etude d'un supraconducteur

★★★

##### ✓ Population d'une maille

On se propose d'étudier le supraconducteur  $YBa_2Cu_xO_y$ . Ce solide contient des anions oxyde  $O^{2-}$  et des cations  $Y^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$  et ainsi que des ions cuivre  $Cu^{2+}$  et  $Cu^{3+}$ , non différenciés et en proportions variables. La structure cristalline idéale du supraconducteur est de type quadratique (parallélépipède rectangle).

- 1) Retrouver à l'aide de cette maille conventionnelle la formule brute du supraconducteur.
- 2) Dans la maille précédente, quelle serait la valeur de  $x$  si tous les ions cuivre étaient des  $Cu^{2+}$  ? Même question dans le cas où tous seraient des  $Cu^{3+}$ .



**Exercice 2 : L'austénite**

★★★

- ✓ Cristal métallique
- ✓ Structure cubique faces centrées
- ✓ Structure cubique centrée
- ✓ Alliage d'insertion

Sous une pression de 1 bar, le fer existe sous différentes formes cristallographiques qui dépendent de la température : Fer  $\alpha$  si  $T < 910^\circ C$  (structure cubique centrée), Fer  $\gamma$  si  $T > 910^\circ C$  (structure cubique faces centrées). Le fer  $\alpha$  a une masse volumique de  $7,9 \text{ g.cm}^{-3}$  alors que celle du fer  $\gamma$  est de  $7,6 \text{ g.cm}^{-3}$ . Pour augmenter les performances mécaniques du fer, il faut diminuer ses possibilités de déformation, en insérant par exemple dans les sites interstitiels de la structure cristallographique du métal des atomes étrangers.

Dans des structures compactes, seuls des atomes de petits rayons tels que le carbone ( $r = 77 \text{ pm}$ ) peuvent occuper les interstices. Les aciers, par exemple, sont des alliages d'insertion fer-carbone. Ils présentent de nombreux avantages tels qu'une forte résistance aux chocs et à la déformation. L'austénite est un alliage dans lequel le fer adopte une structure de type cubique à faces centrées. La longueur de l'arête du cube (ou paramètre de maille) est notée  $a$ .

- 1) Dessiner les structures décrites.
- 2) Déterminer pour chaque structure la population de la maille et la coordinence.
- 3) Dédurre des conditions de tangence, la compacité des structures.
- 4) Connaissant la masse volumique et la masse molaire du fer  $M(Fe) = 55.8 \text{ g.mol}^{-1}$ , montrer que le paramètre de maille  $a$  de la structure CFC vaut  $3.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Constante d'Avogadro :  $N_a = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

La structure de l'austénite est telle que des atomes étrangers peuvent s'insérer dans les sites octaédriques de la structure CFC.

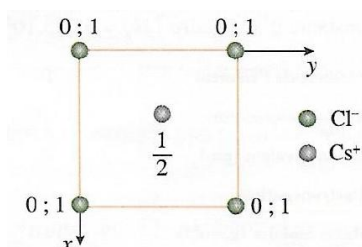
- 5) Rappeler où se situent ces sites.
- 6) Quel doit-être le rayon maximal d'un atome s'insérant dans un site octaédrique pour créer un alliage ? On donne le rayon d'un atome de fer  $R(Fe) = 130 \text{ pm}$ .
- 7) Comparer cette valeur au rayon d'un atome de carbone. Quel peut être l'effet de l'insertion d'un atome de carbone dans la maille ?

**Exercice 3 : Chlorure d'ammonium**

★★★

- ✓ Cristal ionique

Le chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$  (ions  $NH_4^+$  et  $Cl^-$ ) cristallise selon une structure ionique de type  $CsCl$ . On donne ci-dessous la projection de la structure cristalline correspondante pour laquelle on donne les coordonnées réduites en facteurs du paramètre de maille.



On donne le paramètre de maille  $a = 380\text{pm}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

- 1) Représenter la structure en 3 dimensions.
- 2) Donner le nombre de cations et d'anions par maille
- 3) En supposant qu'il y a contact entre anion et cation et en adoptant, pour le rayon des ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  la valeur de  $148\text{pm}$ , calculer le rayon des ions chlorure.
- 4) Montrer que le contact n'a pas lieu entre les anions.

**Exercice 4 : Etude du titanate**

★★★

✓ Cristal ionique

Le titanate de plomb est un solide ionique qui existe à l'état naturel sous le nom de macédonite. Sa structure cristalline à haute température est la suivante :

- les ions plomb  $\text{Pb}^{2+}$  occupent les sommets d'un cube d'arête  $a$
- les ions oxyde  $\text{O}^{2-}$  occupent les centres des faces du cube
- l'ion titane occupe le centre du cube.

- 1) Représenter la maille cubique décrite ci-dessus.
- 2) En vous référant à la description de la structure, indiquer le nombre d'ions de chaque type par maille, en déduire la formule brute du titanate de plomb et en déduire la formule de l'ion titane.
- 3) Indiquer pour un ion titane le nombre d'ions oxyde qui sont ses plus proches voisins.
- 4) Répondre à la même question pour un ion plomb.
- 5) Dans les structures ioniques idéales, les ions sont assimilés à des sphères dures et tous les anions sont tangents aux cations qui les entourent. Calculer, dans une structure idéale, la longueur de l'arête  $a$  du titanate de plomb de deux façons différentes : en considérant d'une part que les ions plomb et oxyde sont tangents et d'autre part que les ions titane et oxyde sont tangents. La structure du titanate de plomb est-elle une structure ionique idéale ?

Données des rayons ioniques :  $R(\text{Pb}^{2+}) = 120\text{pm}$ ,  $R(\text{O}^{2-}) = 140\text{pm}$ ,  $R(\text{Ti}) = 68\text{pm}$

**Exercice 5 : Solide ionique ou covalent ?**

★★★

- ✓ Cristal ionique
- ✓ Cristal covalent

L'objectif de cet exercice est de déterminer lequel des modèles de liaison ionique ou covalente décrit le mieux l'iodure cuivreux  $\text{CuI}$ . Les atomes d'iode y forment un réseau cubique faces centrées où les atomes de cuivre occupent la moitié des sites tétraédriques en alternance. On mesure expérimentalement un paramètre de maille  $a = 615\text{pm}$ .

- 1) Représenter la maille *CFC* et déterminer sa population. Rappeler la localisation des sites tétraédriques dans la maille et en déduire leur nombre. Conclure quant à la stœchiométrie du cristal.

Etudions dans un premier temps l'iodure cuivreux en supposant qu'il s'agit d'un solide ionique.

- 2) Quels sont les ions monoatomiques présents ?
- 3) Pour qu'un cristal ionique soit stable, il faut qu'il y ait davantage de contact entre ions de charges de signes opposés qu'entre ions de charges de même signe. Montrer que pour que les cations et les anions puissent être en contact il faut que les rayons ioniques soient tels que :  $\frac{R(\text{Cu}^+)}{R(\text{I}^-)} > \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$ . Compte tenu des valeurs numériques données en début d'énoncé, que peut-on en conclure ?
- 4) Déterminer le paramètre de maille théorique  $a$  de l'iodure cuivreux en fonction des rayons ioniques. Comparer sa valeur à celle mesurée. Conclure.

Considérons maintenant que les liaisons sont de nature covalente au sein de l'iodure cuivreux.

- 5) Déterminer sans calcul supplémentaire le paramètre de maille  $a$  dans le modèle covalent. Conclure quant à la nature des liaisons au sein du cristal.
- 6) Pouvait-on anticiper ces résultats compte tenu des électronégativités des deux éléments ?

Données :

Electronégativités de Pauling :  $\chi(\text{I}) = 2,66$  et  $\chi(\text{Cu}) = 1,90$

Rayons ioniques :  $R(\text{I}^-) = 220 \text{ pm}$ ,  $R(\text{Cu}^+) = 96 \text{ pm}$  et  $R(\text{Cu}^{2+}) = 73 \text{ pm}$

Rayons covalents :  $R(\text{I}) = 133 \text{ pm}$  et  $R(\text{Cu}) = 117 \text{ pm}$ .

### Exercice 6 : Le cuivre

★★★

- ✓ Cristal métallique
- ✓ Cristal ionique
- ✓ Structure cubique faces centrées

Le cuivre est un des rares métaux qui existent à l'état natif (nombre d'oxydation zéro). C'est pour cette raison qu'il fut avec l'or l'un des premiers utilisés par l'homme.

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées de paramètre de maille  $a = 360 \text{ pm}$ . On supposera que les atomes de cuivre les plus proches sont en contact.

- 1) Exprimer le rayon atomique du cuivre en fonction de  $a$ .
- 2) Exprimer puis calculer la compacité du cuivre.
- 3) Etablir l'expression littérale de la masse volumique du cuivre en fonction de  $a$ ,  $N_a$  et la masse molaire du cuivre  $M_{\text{Cu}}$ . Faire l'application numérique.

#### Etude d'un minerai de cuivre : la chalcopryrite

La chalcopryrite est un minerai mixte de cuivre et de fer de formule chimique :  $\text{CuFe}_x\text{S}_y$ , avec  $x$  et  $y$  des entiers. La chalcopryrite peut être décrite par un réseau cubique à faces centrées d'ions sulfure  $\text{S}^{2-}$ . On étudie dans ce sujet une structure simplifiée : on considère que le réseau des anions est parfaitement cubique et que le paramètre de maille est environ égal à  $528 \text{ pm}$ .

- 4) A l'aide des données, exprimer la masse molaire de la chalcopryrite en fonction de  $x$  et  $y$ .
- 5) Une analyse a permis d'établir la composition massique de ce minerai : il contient environ un tiers de cuivre, un peu plus d'un tiers de soufre et un peu moins d'un tiers de fer. En déduire les entiers  $x$  et  $y$ .
- 6) Une étude cristallographique a permis d'établir que les cations n'ont pas la même charge. En déduire les charges des ions fer et cuivre dans ce minerai.
- 7) Représenter la maille cubique à face centrée formée par les ions sulfure.

- 8) Sachant que les ions sulfure ont un rayon de 180 pm, la structure formée par les anions est-elle compacte ?  
 9) Calculer le rayon maximal d'un cation s'insérant dans un site tétraédrique du réseau d'ions sulfure.  
 Conclure.

<b>Elément</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	32.06	55.84	63.55

<b>Elément</b>	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Cu^+$	$Cu^{2+}$
<b>Rayon ionique (pm)</b>	78	64	96	70