

<b>CRISTALLOGRAPHIE</b>
-------------------------

Donnée :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

**N°1 : Alliage or-argent**

L'argent de rayon atomique  $r_{Ag} = 144 \text{ pm}$  cristallise selon une maille cfc. On donne  $M(Ag) = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- 1) Calculer la masse volumique de l'argent pur.
- 2) Déterminer la coordinence et la compacité du réseau cfc.
- 3) L'insertion lorsqu'elle se produit fait intervenir les différents sites cristallographiques. Préciser la nature et le nombre de sites de chaque espèce contenus dans une maille.
- 4) Calculer le rayon maximum  $r_T$  ou  $r_O$  d'un atome étranger sphérique se logeant sans déformation du réseau au sein de chaque type de sites.
- 5) L'or de rayon atomique  $147 \text{ pm}$  forme un alliage binaire avec l'argent. En déduire la nature de cette solution solide.

**N°2 : Le niobium**

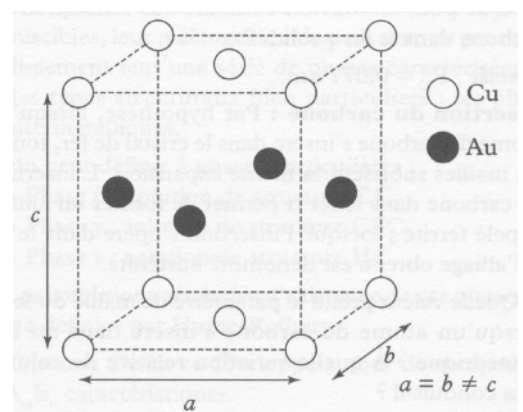
Le niobium Nb, élément de numéro atomique  $Z = 41$ , cristallise à température ambiante dans une structure cubique centrée, de paramètre de maille  $a = 330 \text{ pm}$ . On donne  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  et  $M(\text{Nb}) = 92,0 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- 1) Déterminer la population de la maille, notée  $N$ .
- 2) Calculer la masse volumique  $\rho$  du niobium, et exprimer le résultat numérique en  $\text{kg.m}^{-3}$ .
- 3) Déterminer le rayon atomique  $r$  du niobium (le contact entre les sphères dures a lieu sur les diagonales principales du cube).
- 4) Définir et calculer la compacité de la structure cubique centrée en fonction de  $a$  et  $N$ .

**N°3 : Alliage cuivre-or**

La maille « cubique » à faces centrées est représentée ci-après. La tangence des atomes a lieu suivant les diagonales des faces du cube.

- 1) Quelles sont les valeurs de  $a$ ,  $b$ ,  $c$  en fonction de  $r_{Cu}$  et  $r_{Au}$  ?
- 2) Quels sont les nombres d'atomes de cuivre et d'or dans la maille ?
- 3) Quelle est la fraction massique de l'or dans cet alliage ? On exprimera cette fraction en carats. Le nombre de carats correspond à la masse d'or contenue dans  $24 \text{ g}$  de l'alliage.
- 4) Quelle est la masse volumique de cet alliage ?



On donne :  $r_{Cu} = 128 \text{ pm}$  ;  $r_{Au} = 147 \text{ pm}$  ;  $M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Au}) = 196,97 \text{ g.mol}^{-1}$ .

#### **N°4 : La magnésie**

La magnésie, ou oxyde de magnésium, de formule MgO est un cristal ionique du type NaCl. On donne  $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- 1) Dessiner la structure et montrer que cette structure est en accord avec la composition stoechiométrique de MgO.
- 2) Quelle est la coordinence de l'ion placé au centre d'un cube ? d'un ion placé au centre d'une face ? d'un ion placé sur l'un des sommets du cube ?
- 3) L'arête de la maille mesure  $4,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Calculer la masse volumique et la compacité.
- 4) Parmi les composés suivants : KF, RbF, NaI, FeO, quels sont ceux qui, a priori, cristallisent avec la même structure ?

Dans le tableau suivant, les rayons sont donnés en nm :

Ion	$\text{O}^{2-}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{F}^-$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{I}^-$
Rayon	0,140	0,065	0,138	0,063	0,136	0,149	0,181	0,102	0,220

#### **N°5 : Cristaux ioniques**

- 1) On définit le cristal ionique du type fluorine  $\text{CaF}_2$  : les ions  $\text{Ca}^{2+}$  occupent un réseau c.f.c., dont tous les sites tétraédriques sont occupés par les ions  $\text{F}^-$ . Déterminer la coordinence, la population et la valeur minimale du rapport  $r_+/r_-$ .
- 2) Déterminer les masses volumiques des cristaux suivants : CsCl, NaCl, ZnS,  $\text{CaF}_2$ .

<b>Formule</b>	<b>CsCl</b>	<b>NaCl</b>	<b>ZnS</b>	<b>CaF<sub>2</sub></b>
<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	168,36	58,44	97,43	78,08
<b>a (pm)</b>	410	564	541	546

#### **N°6 : « Anti-fluorine »**

L'oxyde de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$  cristallise dans une structure du type « anti-fluorine » : les ions  $\text{O}^{2-}$  forment un réseau c.f.c. et les ions  $\text{Na}^+$  occupent les sites tétraédriques de ce réseau. On donne le rayon de l'anion (140 pm), la masse volumique expérimentale ( $2270 \text{ kg.m}^{-3}$ ) et la masse molaire ( $62 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

- 1) Quel est le nombre de  $\text{Na}_2\text{O}$  par maille ?
- 2) Quelle est la coordinence de  $\text{Na}^+$  et de  $\text{O}^{2-}$  ?
- 3) Calculer le rayon ionique du cation.

#### **N°7 : Cuprite**

La structure cristalline de l'oxyde  $\text{Cu}_x\text{O}_y$  peut être décrite de la façon suivante : les atomes d'oxygène forment un réseau cubique centré, les atomes de cuivre occupent la moitié des centres des cubes d'arête  $a/2$  comme dans la blende ZnS.

Déterminer la formule de cet oxyde et calculer sa densité.

On donne :  $a = 426 \text{ pm}$  ;  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### **N°8 : Structure du titanate de baryum**

Le titanate de baryum est un solide ionique très utilisé dans l'industrie électronique, en raison de sa forte constante diélectrique, qui en fait le matériau de base de la fabrication des condensateurs. Sa structure cristalline, pour des températures supérieures à 120°C est la structure perovskite, dont une maille cubique peut être décrite de la façon suivante :

- les ions baryum  $Ba^{2+}$  occupent les sommets du cube,
- un ion titane  $Ti^{4+}$  occupe le centre du cube,
- les ions oxyde  $O^{2-}$  occupent les centres des faces du cube.

1) Représenter la maille cubique décrite ci-dessus.

2) En utilisant la description de la structure : donner la formule du titanate de baryum et vérifier la neutralité électrique de la maille cubique décrite.

3) Dans la structure décrite : indiquer, pour les ions titane, le nombre d'ions oxyde qui sont ses plus proches voisins ; même question pour les ions baryum.

4) Dans une structure perovskite idéale, tous les cations sont en contact avec les anions qui les entourent.

- a) Quelles relations devraient vérifier les rayons des différents ions si la structure du titanate de baryum était idéale ?
- b) Les valeurs des rayons ioniques sont fournies. La structure du titanate de baryum est-elle une structure parfaite ?
- c) Quels sont en réalité les cations tangents aux anions ?

Rayons ioniques :  $Ti^{4+}$  : 68 pm ;  $Ba^{2+}$  : 135 pm ;  $O^{2-}$  : 140 pm.

### **N°9 : Le germanium**

Le germanium cristallise dans le même système cristallin que le diamant (cfc et la moitié des sites tétraédriques occupée). Le paramètre de la maille est  $a = 566$  pm. On donne  $M(Ge) = 72,6$  g.mol<sup>-1</sup>.

1) Préciser la localisation des atomes de germanium dans la structure cristalline. En déduire la coordinence d'un atome.

2) Calculer le rayon atomique de cet élément.

3) Calculer la compacité et la masse volumique.

### **N°10 : Carboglace**

A 195 K, le dioxyde carbone se solidifie dans une structure cristalline appelée carboglace.

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  $a = 558$  pm. Les molécules s'orientent ensuite selon les diagonales des faces des cubes.

- a) Déterminer la population d'une maille.
- b) Déterminer la distance  $d$  entre deux atomes de carbone voisins. Comparer à la longueur de la liaison double  $C=O$  dans la molécule de  $CO_2$  :  $d_{C=O} = 120$  pm.

3) Déterminer la compacité de cette structure. On donne  $r_C = 77,0$  pm et  $r_O = 73,0$  pm.

4) Déterminer la densité de la carboglace.

On donne :  $M(C) = 12,0$  g.mol<sup>-1</sup> et  $M(O) = 16,0$  g.mol<sup>-1</sup>.

### **N°11 : Structure d'un alliage du titane $Al_xNi_yTi_z$**

L'alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique a pour formule brute  $Al_xNi_yTi_z$ . Le titane y est présent sous forme  $\beta$  : son système cristallographique est le cubique à faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques, et ceux de nickel occupent les sites tétraédriques. Le paramètre de la maille ainsi formée vaut  $a = 589$  pm.

- 1) Représenter la maille cubique en perspective.
- 2) Déterminer la formule de l'alliage.
- 3) Calculer la compacité et la masse volumique de cet alliage.
- 4) Comparer les valeurs trouvées précédemment aux caractéristiques moyennes d'un acier courant :  $\rho(\text{acier}) = 7800 \text{ kg.m}^{-3}$ , compacité = 0,70. A qualités mécaniques équivalentes, expliquer en quoi l'alliage de titane présente de l'intérêt.

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

### **Réponses**

N°1 : 1)  $\rho = 10611 \text{ kg.m}^{-3}$  2) coordination = 12 ;  $C = 74\%$  4)  $r_T = 32$  pm et  $r_O = 60$  pm 5) substitution.

N°2 : 1)  $n = 2$  2)  $\rho = 8505 \text{ kg.m}^{-3}$  3)  $r = 143$  pm 4)  $C = 68\%$ .

N°3 : 1)  $a = b = 362$  pm et  $c = 414$  pm 2) 2 Cu et 2 Au par maille 3) or à 18 carats 4)  $\rho = 15954 \text{ kg.m}^{-3}$ .

N°4 : 1) 4 MgO/maille 2) Coordination = 6 3)  $\rho = 3885 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $C = 0,73$  4) NaI et FeO.

N°5 : 1) 4  $CaF_2$ /maille, coordination (8-4),  $r_+/r_- \geq \sqrt{3} - 1$  2)  $CsCl$  :  $4058 \text{ kg.m}^{-3}$  ;  $NaCl$  :  $2164 \text{ kg.m}^{-3}$  ;  $ZnS$  :  $4088 \text{ kg.m}^{-3}$  ;  $CaF_2$  :  $3187 \text{ kg.m}^{-3}$ .

N°6 : 1) 4  $Na_2O$ /maille, coordination (4-8) 3)  $r_+ = 105$  pm.

N°7 : 2  $Cu_2O$ /maille et  $d = 6,15$ .

N°8 : 2)  $BaTiO_3$  3)  $Ti^{4+}$  entouré de 6  $O^{2-}$  et  $Ba^{2+}$  entouré de 12  $O^{2-}$  4) tangence entre  $Ti^{4+}$  et  $O^{2-}$ .

N°9 : 1) coordination = 4 2)  $r = 123$  pm 3)  $C = 34\%$  et  $\rho = 5321 \text{ kg.m}^{-3}$ .

N°10 : 2) 4 CO<sub>2</sub>/maille,  $d = 395$  pm 3)  $C = 12\%$  et  $d = 1,68$ .

N°11 : 2) AlNi<sub>2</sub>Ti 3)  $C = 81\%$  et  $\rho = 6252$  kg.m<sup>-3</sup>.