

Les cristaux métalliques

Ex 1 : Allotropie du lithium

1) Masse volumique du lithium dans le système cubique centré :

$$\rho_{Li} = \frac{Z \cdot M_{Li}}{V_{maille} \cdot N_A} \quad \text{avec} \quad M_{Li} = 6,94 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_{maille} = a^3$$

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

Z étant le nombre de motif (atome de lithium) par maille.

$$\rho_{Li} = \frac{2 \times 6,94 \cdot 10^{-3}}{(350 \cdot 10^{-12})^3 \times 6,022 \cdot 10^{23}}$$

$$\rho_{Li} = 538 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

2)  $\frac{\rho_{Al}}{\rho_{Li}} = \frac{2700}{538} = 5$  le lithium possède une masse volumique 5 fois moins grande que celle de l'aluminium.

On souhaite diminuer de 100 kg la masse de la coque d'avion en enlevant une masse  $m_{Al}$  d'aluminium remplacée par une masse  $m_{Li}$  de lithium soit :

$$m_{coque} - m_{Al} + m_{Li} = m_{coque} - 100$$

$$\Rightarrow -m_{Al} + m_{Li} = -100 \quad \text{or} \quad m_{Li} = \frac{m_{Al}}{5}$$

$$\Rightarrow -m_{Al} + \frac{m_{Al}}{5} = -100$$

$$\Rightarrow m_{Al} = \frac{5}{4} \times 100 \Rightarrow m_{Al} = 125 \text{ kg} \text{ est la masse d'Al à remplacer par du Li}$$

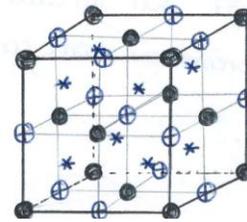
Ex 2 : Formule d'un alliage d'insertion

1) Le zirconium possède une structure cubique face centrée qui possède 2 types de sites interstitiels :

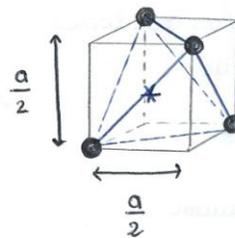
- octaédriques : correspondant au volume disponible entre atomes définissant un octaèdre.

- tétraédriques : correspondant au volume disponible entre atomes définissant un tétraèdre.

\* Rayon d'habitabilité des sites tétraédriques.



- atome de Zirconium
- \* site tétraédrique (8 sites T/maille)
- ⊕ site octaédrique (4 sites O/maille)

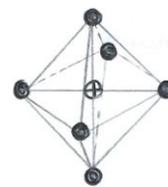


En supposant que l'atome placé dans le site T est tangent à l'atome du site hôte selon la diagonale du cube (d'arête  $a/2$ ):

$$R + r_T = \frac{a\sqrt{3}}{2} \times \frac{1}{2} \Rightarrow r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right) R$$

$$r_T = 0,225 R \quad \text{en utilisant } a\sqrt{2} = 4R$$

\* Rayon d'habitabilité des sites octaédriques:



En supposant que l'atome placé dans le site O est tangent aux atomes du site hôte d'une face à l'autre de la maille :

$$R + R + 2r_O = a \quad \text{or} \quad a\sqrt{2} = 4R$$

$$\text{d'où } r_O = (\sqrt{2} - 1) R$$

$$r_O = 0,414 R$$

2.  $r_{Zr} = R = 162 \text{ pm}$

$r_H = 37 \text{ pm}$

On peut calculer les rayons maximums des sites :

- T :  $r_T = 36,45 \text{ pm} < r_H$

- O :  $r_O = 67,07 \text{ pm} > r_H$

À priori, les atomes d'hydrogène peuvent occuper les sites octaédriques de la structure.

3. Les atomes d'hydrogène se logent dans tous les sites T disponibles soit 8 atomes d'hydrogène par maille et 4 atomes de zirconium par mailles : (cf calculs)

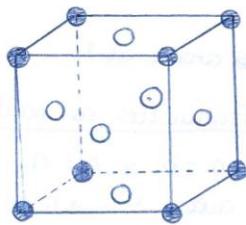
$Z_H = 8 \times 1 = 8$

$Z_{Zr} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  } il y a deux fois plus d'atomes d'hydrogène par maille

la formule de l'alliage est :  $ZrH_2$

Ex 3 : Composition d'un alliage aluminium-nickel

1) Maille :



● Al

○ Ni

2) Composition de l'alliage (pourcentage atomique)

- nb d'atomes de nickel par maille :  $6 \times \frac{1}{2} = 3$

- nb d'atomes d'aluminium :  $8 \times \frac{1}{8} = 1$

soit 75% d'atome de nickel pour 25% d'atomes d'aluminium.

• Formule chimique de l'alliage :  $AlNi_3$

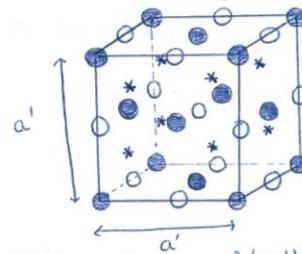
3) Masse volumique :

$$\rho(AlNi_3) = \frac{3 \cdot M_{Ni} + 1 \cdot M_{Al}}{\sqrt{3} \cdot a^3}$$

$\rho(AlNi_3) = 7290 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Ex 4 : Le titane et ses alliages

2.1) Maille cubique en perspective :



- atome de Ti (structure cfc)
- atome d'Al (site O : au milieu de chaque arête et au centre de la maille)
- \* atome de Ni (site T).

2.2) Formule de l'alliage :

- nb d'atomes de nickel par maille :  $8 \times 1 = 8$

- nb d'atomes d'aluminium par maille :  $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$

- nb d'atomes de titane par maille :  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{3} = 4$

il y a deux fois plus d'atomes de nickel que d'atomes d'aluminium ou de titane.

$\Rightarrow \underline{AlNi_2Ti}$   $\begin{matrix} x=3=1 \\ y=2 \end{matrix}$

2.3) À partir du paramètre de maille et de la relation de tangence des atomes de titane dans le cas d'un empilement compact, on peut calculer le rayon de l'atome de titane et le comparer au rayon des données.

$\Rightarrow$  tangence selon la diagonale d'une face :

$$a'\sqrt{2} = 4R_{Ti} \Leftrightarrow R_{Ti} = \frac{a'\sqrt{2}}{4}$$

$R_{Ti}' = 0,208 > R_{Ti} = 0,147 \text{ (nm)}$

on trouve un rayon atomique beaucoup plus important que celui donné : l'empilement n'est pas compact.

2.4) Taille des sites tétraédriques: l'atome du site tétraédrique est au maximum tangent à l'atome situé au le sommet du petit cube (arête  $\frac{a'}{2}$ ):  $R_T + R_{Ti} = \frac{a'\sqrt{3}}{4} \Rightarrow R_T = \frac{a'\sqrt{3}}{4} - R_{Ti}$   $R_T = 0,108 \text{ nm}$   
 sites pouvant être occupés par les atomes de Ni mais pas Al.

• Taille des sites octaédriques:

→ selon une arête du cube, l'atome occupant le site octaédrique peut être tangent aux atomes situés aux sommets de l'arête du cube:  $2R_O + 2R_{Ti} = a'$

$$R_O = \frac{a'}{2} - R_{Ti}$$

$$R_O = 0,148 \text{ nm}$$

on peut inclure un atome d'aluminium ou de nickel dans ce type de site (non jointif aux atomes de titane)

⇒ les atomes de titane ne sont pas joints car les atomes de nickel déforment la structure en la dilatant (en se logeant dans les sites tétraédriques "trop petits" pour eux).

2.5) Compacité:

$$C = \frac{V_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}}$$

$$V_{\text{maille}} = a'^3$$

$$V_{\text{atome}} = Z_{Ti} \times \frac{4}{3} \pi R_{Ti}^3 + Z_{Ni} \times \frac{4}{3} \pi R_{Ni}^3 + Z_{Al} \times \frac{4}{3} \pi R_{Al}^3$$

$$\text{avec } Z_{Ti} = 4 \text{ et } Z_{Ni} = 8 \\ Z_{Al} = 4$$

$$C = 0,813$$

$$\text{Masse volumique: } \rho = \frac{4 M_{Ti} + 4 M_{Al} + 8 M_{Ni}}{a'^3 \cdot N_A}$$

$$\rho = 6250 \text{ kg.m}^{-3}$$

### Ex 5 : Alliage chrome-nickel

1) La maille est un cube dont chaque sommet et le centre de chaque face est occupée par un atome. Elle compte donc:

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes par maille.}$$

Comme 20% des atomes de nickel sont remplacés par un atome de chrome (positionnés aléatoirement), on compte en moyenne:

$$0,2 \times 4 = 0,8 \text{ atome de chrome par maille}$$

2) La coordination d'un atome est de 12 dans l'empilement efc. Un atome de chrome est donc entouré de 12 plus proches voisins soit en moyenne:

$$0,2 \times 12 = 2,4 \text{ atomes de chrome} \\ \text{et } 12 - 2,4 = 9,6 \text{ atomes de nickel}$$

3) Paramètre de maille du nickel pur: (a)

La masse volumique s'exprime en fonction de a:

$$\rho_{Ni} = \frac{Z \cdot M_{Ni}}{V_{\text{maille}} \cdot N_A} = \frac{Z \cdot M_{Ni}}{a^3 \cdot N_A} \text{ or } Z = 4$$

$$\rho_{Ni} = \frac{4 M_{Ni}}{a^3 \cdot N_A} \Rightarrow a = \left( \frac{4 \cdot M_{Ni}}{\rho \cdot N_A} \right)^{1/3}$$

$$\text{avec } M_{Ni} = 58,7 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1} \\ \rho_{Ni} = 8900 \text{ kg.m}^{-3}$$

$a = 353 \cdot 10^{-12} \text{ m}$   
 $a = 353 \text{ pm}$

\* Paramètre de maille du nichrome: ( $a'$ )  
 La maille contient en moyenne: - 0,8 atome de chrome  
 - 3,2 atome de nickel

il faut en tenir compte dans la formule de la masse volumique.

$$\rho_{NiCr} = \frac{0,8 M_{Cr} + 3,2 M_{Ni}}{V_{maille} \cdot N_A}$$

$$\rho_{NiCr} = \frac{0,8 M_{Cr} + 3,2 M_{Ni}}{a^3 \cdot N_A}$$

$$a' = \left( \frac{0,8 M_{Cr} + 3,2 M_{Ni}}{\rho_{NiCr} \cdot N_A} \right)^{1/3}$$

$a' = 357 \cdot 10^{-12} \text{ m}$   
 $a' = 357 \text{ pm}$

4) Dans le nickel pur, l'atome du centre d'une face est tangent à un atome situé au sommet de la même face; la distance séparant ces deux atomes est donc:

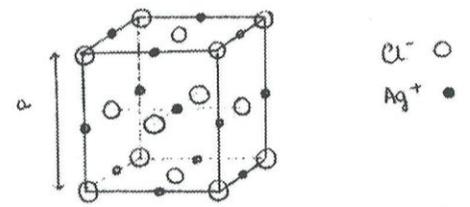
$d = \frac{a\sqrt{2}}{2}$  (demi-diagonale du carré)  
 $d = 250 \text{ pm}$

Dans l'alliage:  $d' = \frac{a'\sqrt{2}}{2}$   
 $d' = 252 \text{ pm}$

## Les cristaux ioniques

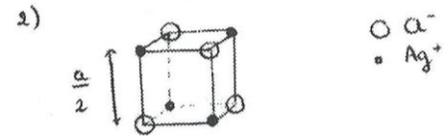
### Ex 1 : Caractère de la liaison dans le cristal de chlorure d'argent

1) a). Ions constitutifs du réseau:  $Ag^+$  et  $Cl^-$   
 $Cl^-$ : empilement selon un réseau cfc dont tous les sites octaédriques (centre de la maille + milieu de toutes les arêtes) sont occupés.



1) b) Un ion occupe un site octaédrique dans le réseau de l'autre ion.

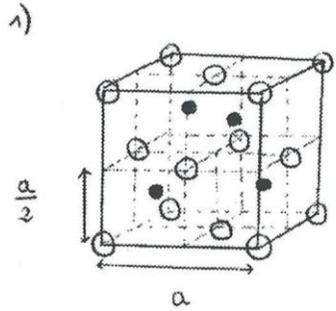
1) c) Motif:  $AgCl$  au pair d'ions  $Ag^+$ ,  $Cl^-$   
 - nb d'ions  $Ag^+$  / maille:  $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$   
 - nb d'ion  $Cl^-$  / " :  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$   
 $\Rightarrow$  4 motifs  $AgCl$  par maille.



3) a) La structure est stable si:  $\frac{a}{2} = R_{Ag^+} + R_{Cl^-}$   
 les ions sont tangents selon l'arête du cube  
 $\Rightarrow R_{Ag^+} = \frac{a}{2} - R_{Cl^-}$   
 $R_{Ag^+} = 0,098 \text{ nm}$

3) b) La valeur théorique du rayon expérimental est inférieure de 15% à celle donnée. La liaison est partiellement ionique,

Ex 2 : Nature de la liaison chimique dans la blende



- S<sup>2-</sup> (empilement cfc)
- Zn<sup>2+</sup> (occupent la moitié des sites T)

- Motif : ZnS ou paire d'ion (S<sup>2-</sup>, Zn<sup>2+</sup>)
- nb d'ions Zn<sup>2+</sup> / maille :  $4 \times 1 = 4$
- nb d'ions S<sup>2-</sup> / maille :  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$
- ⇒ 4 motifs par maille

2) Lien entre la masse volumique et le paramètre de maille :

$$\rho = \frac{Z_{S^{2-}} \cdot M_S + Z_{Zn^{2+}} \cdot M_{Zn}}{a^3 \cdot \nu_A}$$

$$\Leftrightarrow a = \left( \frac{Z_{S^{2-}} \cdot M_S + Z_{Zn^{2+}} \cdot M_{Zn}}{\rho \cdot \nu_A} \right)^{1/3}$$

avec  $Z_{S^{2-}} = 4$   
 $Z_{Zn^{2+}} = 4$   
 $M_S = 32,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $M_{Zn} = 65,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$a = \left( \frac{4 \times 32,1 \cdot 10^{-3} + 4 \times 65,4 \cdot 10^{-3}}{4050 \times 6,022 \cdot 10^{23}} \right)^{1/3}$$

d'où  $a = 541 \text{ pm}$

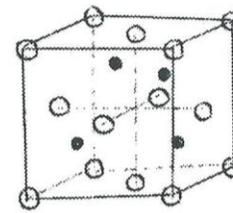
3) Si on compare la somme des rayons ioniques :

$$R_{Zn^{2+}} + R_{S^{2-}} = 258 \text{ pm}$$

à la valeur expérimentale du paramètre de maille :

Ex 3 : Structure cristalline de l'arséniure de gallium

1) Arseniure :



- As ○
- Ga ●

Nb d'atomes d'arsenic par maille :  $Z_{As} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

- 2) Les sites tétraédriques sont définis à l'intérieur de tétraèdres formés par un atome de gallium Ga du sommet de la maille et 3 atomes adjacents situés aux centres des faces.
- Il y a 8 sites T par maille
- les atomes de gallium occupent 1 site T sur 2.

3) Masse volumique :

$$\rho_{GaAs} = \frac{Z_{GaAs} (M_{Ga} + M_{As})}{a^3 \cdot \nu_A}$$

$Z_{GaAs} = 4$   
 $M_{GaAs} = 144,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\rho_{GaAs} = \frac{4 \times 144,6 \cdot 10^{-3}}{(566 \cdot 10^{-12})^3 \times 6,022 \cdot 10^{23}}$$

$$\rho_{GaAs} = 5297 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

4) Au maximum, les rayons de l'atome de gallium et de l'atome d'arsenic sont tangents selon la diagonale du cube d'arête  $\frac{a}{2}$ .

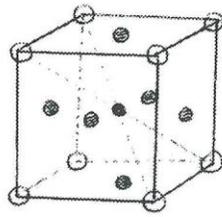
$$R_T + R_{As} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Leftrightarrow R_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R_{As}$$

$$\Rightarrow R_T = 126 \text{ pm}$$

⇒ correspond au rayon atomique du gallium il y a bien tangence entre les atomes.

Ex 4 : Structure du titane de baryum

1) Maille cubique :



- Ba<sup>2+</sup>
- Ti<sup>4+</sup>
- ◐ O<sup>2-</sup>

2) a) Calcul du nb d'ion par maille :

- Ba<sup>2+</sup> :  $Z_{Ba^{2+}} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$
- Ti<sup>4+</sup> :  $Z_{Ti^{4+}} = 1$
- O<sup>2-</sup> :  $Z_{O^{2-}} = 6 \times \frac{1}{2} = 3$

Il y a 3 ions O<sup>2-</sup> par un ion Ba<sup>2+</sup> et un ion Ti<sup>4+</sup> d'où la formule : BaTiO<sub>3</sub>.

2) b) Charge totale de la maille :

$$Z_{Ba^{2+}} \times (+2) + Z_{Ti^{4+}} (+4) + Z_{O^{2-}} \times (-2)$$

$$= 1 \times 2 + 1 \times 4 + 3 \times (-2) = 0$$

⇒ neutralité électrique de la maille vérifiée

3) a) Pour un ion titane au centre de la maille, on dénombre 8 ions oxydes O<sup>2-</sup> plus proches voisins. (formant un octaèdre)  
Donc Ti<sup>4+</sup>/O<sup>2-</sup> = [8]

3) b) Un ion Ba<sup>2+</sup> se trouve au centre de 8 mailles cubiques ; dont le centre des faces sont occupés par un ions O<sup>2-</sup>.  
Un ion Ba<sup>2+</sup> est entouré de 12 plus proches voisins O<sup>2-</sup>  
donc Ba<sup>2+</sup>/O<sup>2-</sup> = [12]

4) a) Tangence entre O<sup>2-</sup> et Ba<sup>2+</sup> selon la diagonale d'une face :

$$\textcircled{1} R_{O^{2-}} + R_{Ba^{2+}} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

Tangence entre les ions O<sup>2-</sup> et Ti<sup>4+</sup> selon un paramètre de maille

$$\textcircled{2} \frac{a}{2} = R_{Ti^{4+}} + R_{O^{2-}}$$

4) b) Si la structure est parfaite, les relations ① et ② sont vérifiées :

$$\textcircled{1} a = \frac{2}{\sqrt{2}} (R_{O^{2-}} + R_{Ba^{2+}})$$

$$a = 389 \text{ pm}$$

$$\textcircled{2} a = 2(R_{Ti^{4+}} + R_{O^{2-}})$$

$$a = 416 \text{ pm}$$

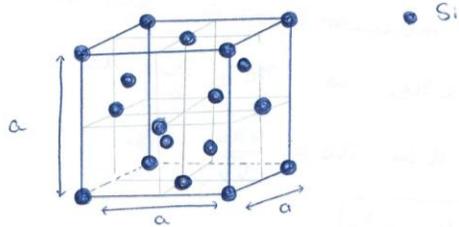
⇒ la valeur des paramètres de maille est différente, les ions ne sont donc pas tangents, la structure n'est pas idéale.

4) c) En réalité, les ions Ti<sup>4+</sup> et O<sup>2-</sup> sont tangents ⇒ donc la relation conduit au paramètre de maille le + gd.

# Les cristaux macrocovalents et moléculaires

## Ex 1 : Silicium et carbure de silicium

- 1) Maille conventionnelle : un atome aux sommets d'une maille cubique d'arête  $a$  et au centre de chaque face. Un site tétraédrique sur 2 est occupé par un atome de Si.



2) Compacité :  $C = \frac{Z_{Si} \times \frac{4}{3} \pi r_{Si}^3}{V_{maille}}$   $V_{maille} = a^3$

avec le nombre d'atomes de silicium par maille :

$$Z_{Si} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$$

pour obtenir  $a$ , on identifie la plus courte distance entre 2 atomes de silicium, elle se situe entre un atome du sommet de la maille et un atome placé dans un site T selon la demi-grande diagonale du cube d'arête  $\frac{a}{2}$  :

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = 2r_{Si} \Rightarrow a = \frac{8r_{Si}}{\sqrt{3}}$$

d'où  $C = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi r_{Si}^3}{\left(\frac{8r_{Si}}{\sqrt{3}}\right)^3}$   $C = 0,34$

Valeur maximale du rayon d'un site tétraédrique :

- Le rayon correspond à celui d'un atome de silicium (rayon atomique) :  $r_{Si} = r_T = 118 \text{ pm}$

Valeur maximale du rayon d'un site octaédrique (site O) :

- les sites O sont situés au centre de la maille et au milieu de chaque arête. En supposant la tangence des sphères (atome introduit dans un site O de rayon  $r_O$  et atome de silicium), on a :

$$a = 2r_O + 2r_{Si} \Rightarrow r_O = \frac{a}{2} - r_{Si}$$

$$\text{or } a = \frac{8r_{Si}}{\sqrt{3}} \text{ d'où } r_O = \frac{4r_{Si}}{\sqrt{3}} - r_{Si}$$

$$\Rightarrow r_O = r_{Si} \left( \frac{4}{\sqrt{3}} - 1 \right)$$

A.N  $r_O = 155 \text{ pm}$

- 3) Etant donné la différence entre le rayon du silicium ( $r_{Si} = 118 \text{ pm}$ ) et celui du carbone ( $r_C = 77 \text{ pm}$ ), le SiC n'agirait plutôt d'un composé d'insertion.

La valeur du paramètre de maille dans cette hypothèse serait :  $\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_{Si} + r_C$

avec un atome de silicium et un atome de carbone selon la demi-gde diagonale d'un cube d'arête  $\frac{a}{2}$

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} (r_{Si} + r_C) \quad \text{A.N : } a = 450 \text{ pm}$$

→ en très bon accord avec la valeur expérimentale.

- le silicium et le carbone ont des électronégativités proches : la liaison assurant la cohésion de l'édifice est de nature covalente

## Ex 2 : La carboglace

CO<sub>2</sub> : structure cfc

1) Calcul du paramètre a

• La densité de la carboglace est :

$d_{CO_2} = 1,56$  elle est reliée à sa masse volumique

selon :  $d_{CO_2} = \frac{\rho_{CO_2}}{\rho_{eau}}$  avec  $\rho_{eau} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

$$\rho_{CO_2} = 1560 \text{ kg.m}^{-3}$$

• La masse volumique de la carboglace est :

$$\rho_{CO_2} = \frac{M_{CO_2} \cdot Z_{CO_2}}{a^3 \cdot N_A} \quad \text{avec}$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$M_{CO_2} = 44 \text{ g.mol}^{-1} = 44 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$Z_{CO_2} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \quad (\text{nb de motifs CO}_2/\text{maille})$$

$$a = \left( \frac{M_{CO_2} \cdot Z_{CO_2}}{\rho_{CO_2} \cdot N_A} \right)^{1/3}$$

A.N :  $a = 572 \text{ pm}$

2) Distance entre deux carbones de molécules voisines :

en considérant que la plus courte distance entre deux C est selon la diagonale d'une face du cube :

$$b = \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad \text{A.N } b = 404 \text{ pm}$$

• Comparaison :  $b > d_{C-O}$

$d_{C-O}$  est une longueur de liaison covalente beaucoup plus courte que  $b = 404 \text{ pm}$  associée à une interaction faible entre les deux atomes de C.

• Cohésion du cristal : assurée par interaction de Van der Waals (interactions de London en particulier).