

**Ce qu'il faut connaître :**

- Description des modèles d'empilement compact de sphères identiques.
- Maille conventionnelle de structure cubique à faces centrées.
- Forces intervenant dans la cohésion des cristaux métalliques, ioniques, covalents et moléculaires.
- Alliages de substitution et d'insertion.

**Ce qu'il faut savoir faire :**

- Déterminer la population, la coordinence, la compacité et la masse volumique pour une structure cristalline fournie.
- Appliquer la relation de tangence et relier le rayon d'un atome ou d'un ion aux paramètres d'une maille donnée.
- Vérifier la tangence anion-cation et la non tangence anion-anion dans une structure ionique cubique fournie.
- Repérer les sites octaédriques et tétraédriques de la structure cfc et calculer les rayons d'habitabilité de ces sites.
- Relier les propriétés macroscopiques d'un cristal à la nature des interactions qui assurent sa cohésion.
- Prévoir la possibilité de réaliser des alliages d'insertion ou de substitution et citer les intérêts de faire des alliages.

**APPLICATIONS DIRECTES DU COURS****Exercice 1 : Aluminium**

La masse volumique de l'aluminium, qui cristallise dans le système cubique à faces centrées, est  $\rho = 2,70 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

1. Représenter la maille.
2. Evaluer le paramètre  $a$  de la maille de l'aluminium.
3. En déduire la valeur de son rayon atomique  $R(\text{Al})$ .
4. Déterminer les rayons des sites tétraédriques  $r_T$  et des sites octaédriques  $r_O$ .

Donnée :  $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Exercice 2 : Stockage de l'hydrogène**

Le zirconium et l'hydrogène peuvent former un alliage qui a pour base une maille cfc de zirconium. Le rayon métallique du zirconium vaut 160 pm.

1. Expliquer où se situent les sites interstitiels dans la maille cfc.
2. Les rayons atomiques de l'hydrogène, du carbone et de l'azote valent respectivement 37, 77 et 75 pm. Ces atomes peuvent-ils se loger dans des interstices de la maille cfc de Zr ? Si oui, dans quels types de sites ?

3. En fait, la structure se déforme pour que les atomes d'hydrogène occupent seulement tous les sites de plus petite taille. Quelle est la formule chimique de l'alliage obtenu ?

**Exercice 3 : Etude du germanium**

Le germanium, de masse atomique  $M = 72,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , cristallise dans le système de type diamant : les atomes de germanium occupent les nœuds d'un réseau cfc et la moitié des sites tétraédriques avec  $a = 566 \text{ pm}$ .

1. Représenter la maille du germanium.
2. En déduire la coordinence d'un atome.
3. Calculer le rayon covalent de cet élément.
4. Evaluer la compacité de cette structure.
5. Calculer sa masse volumique.
6. Quelles propriétés macroscopiques peut-on prévoir pour le germanium ?

**Exercice 4 : La carboglace**

La carboglace (dioxyde de carbone) a une structure cfc, les nœuds du réseau étant occupés par les molécules.

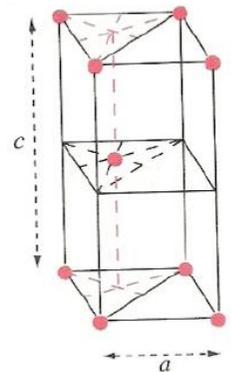
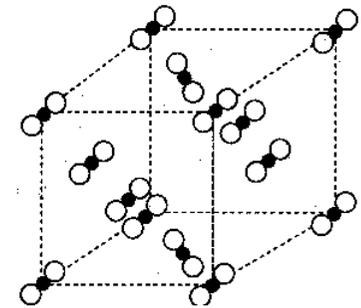
1. Calculer le paramètre cristallin  $a$  et en déduire la distance  $\ell$  entre les carbones de deux molécules voisines.
2. Comparer  $\ell$  à la longueur de la liaison C—O  $\ell' = 120 \text{ pm}$  dans la molécule de  $\text{CO}_2$ . Expliquer cette différence.
3. Le  $\text{CO}_2$  se sublime à  $T = -78,5 \text{ °C}$  à pression ambiante. Expliquer.

Données :  $M = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $d = 1,56$ .

**Exercice 5 : Structure hexagonale compacte du magnésium**

Le magnésium cristallise dans une structure hexagonale compacte (empilement ABABAB...) dont on donne ci-contre une représentation de la maille conventionnelle à base losange : La diffraction des rayons X détermine  $a = 320 \text{ pm}$ .

1. Déterminer la population de la maille.
2. Exprimer puis calculer le rayon du magnésium.
3. Calculer la hauteur  $c = 2h$  sachant que cette maille est compacte.
4. Calculer la compacité de cette structure. Commenter le résultat.
5. Déduire la masse volumique du magnésium si sa masse molaire est  $24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



### Exercice 6 : Etude d'un cristal ionique

Le chlorure de césium cristallise dans une maille cubique centrée, où les ions chlorure occupent les sommets du cube et les ions césium occupent le centre du cube.

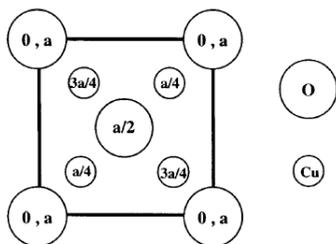
1. Quels sont les ions présents ? Justifier, sachant que le césium fait partie de la famille des alcalins.
2. Représenter la maille du chlorure de césium.
3. Déterminer la population de la maille. En déduire la formule du solide. Est-ce cohérent avec les ions présents ?
4. Déterminer la coordinence pour chacun des ions.
5. Vérifier la non tangence anion-anion dans la structure.
6. Déterminer la masse volumique du chlorure de césium, la comparer à la valeur mesurée :  $3970 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

*Données* : Rayons ioniques et masses molaires du césium ( $169 \text{ pm}$  ;  $132,91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et du chlore ( $181 \text{ pm}$  ;  $35,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

### Exercice 7 : Structure de la cuprite

L'un des minerais oxydés du cuivre, la cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ , possède une structure cristalline

Particulièrement simple, décrite par un système cubique centré d'ions oxyde  $\text{O}^{2-}$ , dans lequel les cations cuivre occupent la moitié des centres des demi-diagonales du cube. La figure présente la projection de la maille sur une face du cube. Chaque ion est représenté avec sa (ses) cote(s) selon la direction de projection. On appelle  $a$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) la longueur de l'arête de la maille.



- a) Calculer la plus courte distance  $\text{O} - \text{O}$  dans  $\text{Cu}_2\text{O}$ . En déduire si cette structure est compacte.
- b) Calculer sa compacité.
- c) Combien chaque ion oxyde a-t-il de plus proches voisins cuivre ? Quelle figure géométrique dessinent ces derniers ?

#### Données numériques :

Paramètres de maille:  $\text{Cu}_2\text{O}$ :  $a = 427,0 \text{ pm}$  Rayon ionique: Ion oxyde  $\text{O}^{2-}$  :  $r_{\text{O}} = 140 \text{ pm}$

### Exercice 8 :

La glace cristallise selon une structure de type diamant (CFC + 1 site T sur 2 en alternance).

- 1- Représenter la maille de cette structure.
- 2- Représenter précisément les atomes d'hydrogène d'une cavité tétraédrique de la structure cubique.
- 3- On observe 2 distances O-H : 100 et 176 pm. Expliquer.
- 4- En déduire la paramètre de maille.
- 5- Calculer la masse volumique de la glace.

$M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$   $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$

## EXERCICES BILAN

### Exercice 9 : L'or

- 1- Énoncer les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome d'or. Identifier les électrons de valence de l'or. (**voir PC**)
- 2- L'or constitue une exception à l'application de ces règles. Une stabilisation énergétique assez forte se produit si les orbitales  $d$  sont totalement remplies. En déduire la configuration électronique réellement observée pour l'atome d'or dans l'état fondamental. (**voir PC**)
- 3- L'or métallique cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (C.F.C.). Les atomes d'or, occupant les noeuds de ce réseau, sont supposés être des sphères rigides de rayon  $R(\text{Au})$ . Fournir une représentation perspective de la maille conventionnelle. Situer précisément les atomes d'or.
- 4- La structure est dite *compacte*. Que signifie cette affirmation ? Calculer numériquement le paramètre de maille  $a$  associé à la maille conventionnelle.
- 5- Préciser le positionnement des sites octaédriques dans la maille conventionnelle de l'or. Calculer le rayon de ces sites, conclure sur la possibilité d'introduction du nickel à l'intérieur de ces sites.
- 6- En fait cet alliage peut être décrit à l'aide d'une maille cubique conventionnelle C.F.C. dans laquelle un atome de nickel remplace un atome d'or sur chaque sommet. Comment nomme-t-on ce genre d'alliage ?
- 7- La masse volumique de cet alliage est notée  $\rho'$ . Exprimer la valeur du paramètre de maille  $a'$  relatif à la nouvelle maille conventionnelle en fonction de  $M(\text{Au})$ ,  $M(\text{Ni})$  et  $\rho'$ .
- 8- La masse volumique de l'alliage est d'environ 10% inférieure à celle de l'or. En déduire  $a'$  avec une précision raisonnable.

**Données** : Numéro atomique :  $Z(\text{Au}) = 79$   $N_{\text{A}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masse molaire :  $M(\text{Au}) = 197 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Ni}) = 58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Rayon atomique :  $R(\text{Au}) = 144 \text{ pm}$ ,  $R(\text{Ni}) = 124 \text{ pm}$

### Exercice 10 : Application à la chromatographie sur couche mince

Les règles de **construction** des cristaux sont souvent énoncées comme suit (on considère le cas, très majoritaire, où les ions les plus gros sont les anions) :

**Règle 1 :** le cristal est électriquement neutre

**Règle 2 :** les anions, de rayon R, forment un réseau (dit réseau-hôte), dans lequel les cations, de rayon r, viennent occuper les sites interstitiels. Linus Pauling a énoncé les deux règles suivantes :

**Règle 2a :** les cations sont entourés d'anions, la distance cation-anion la plus courte est déterminée par la somme des rayons ioniques (les ions de signes opposés sont considérés comme des sphères dures en contact)

**Règle 2b :** le cation est entouré du plus grand nombre d'anions pouvant géométriquement se trouver à son contact (coordination maximale).

**Règle 3 :** (toujours selon Linus Pauling) : dans une structure donnée, le rapport de la charge sur la coordination est le même en valeur absolue pour le cation et pour l'anion.

L'oxyde de baryum BaO possède la structure du chlorure de sodium, c'est à dire que les ions oxygène constituent un réseau cubique à faces centrées F, dont les ions baryum occupent tous les interstices octaédriques. Nous allons montrer que l'oxyde de baryum ne respecte pas l'une des règles énoncées ci-dessus.

On notera par la suite :

R le rayon de l'anion oxygène ( $R = 140 \text{ pm}$ )

r le rayon du cation baryum ( $r = 135 \text{ pm}$ )

$M_o$  la masse atomique de l'élément oxygène ( $M_o = 16 \text{ g/mol}$ )

$M_{Ba}$  la masse atomique de l'élément baryum ( $M_{Ba} = 137 \text{ g/mol}$ )

Numéro atomique de l'élément oxygène :  $Z_o : 8$

Constante **d'Avogadro** :  $N_A = 6.0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

1- Quelles sont les charges respectives des ions les plus stables du baryum et de l'oxygène ? (Justifiez votre réponse).

2- Par quelle méthode expérimentale détermine-t-on les structures des cristaux ? (Nommer la technique ; il n'est pas demandé d'en décrire le principe)

3- Représenter la maille élémentaire de la structure BaO décrite ci-dessus.

Donner la relation littérale entre la valeur de l'arête a et celles des rayons ioniques des ions.

On détermine expérimentalement  $a = 553 \pm 5 \text{ pm}$ , la règle 2a est-elle respectée ?

Calculer la masse volumique de BaO.

4- Montrer que la plus grande sphère que l'on peut insérer dans un interstice octaédrique a un rayon :  $r_o$  tel que  $r_o / R = \sqrt{2} - 1 \approx 0,41$ .

On admettra que le rayon de la plus grande sphère que l'on peut insérer dans un autre interstice est : Interstice Tétraédrique :  $r_T$  tel que  $r_T / R = (3/2)^{1/2} - 1 \approx 0,23$

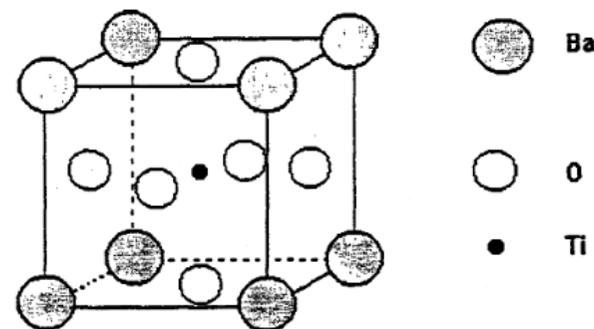
Interstice Cubique :  $r_c$  tel que  $r_c / R = \sqrt{3} - 1 \approx 0,73$

Rappeler la coordination du cation dans chacun des trois types d'interstices.

Compte tenu des valeurs des rayons r et R, quel est le type d'interstice qui satisfait à la règle 2b dans le cas de l'oxyde de baryum ? La règle 2b est-elle respectée ?

5- A l'aide de la représentation de la maille élémentaire, dire si la règle 3 est respectée.

6- Le titanate de baryum a pour formule  $Ba_xTi_yO_z$  ; à l'aide du schéma de la maille élémentaire représentée ci-dessous identifier la formule chimique du titanate de baryum.



### Exercice 11

1. La maille de la perovskite de formule  $Ca_xTi_yO_z$  est cubique. Tous les sommets du cube sont occupés par des ions calcium ( $Ca^{2+}$ ), le centre du cube par un cation titane ( $Ti^{n+}$ ) et tous les milieux des faces par des anions oxyde ( $O^{2-}$ ).

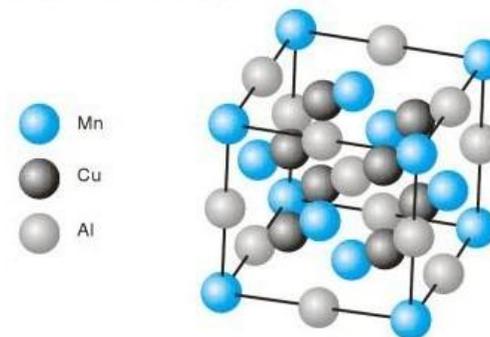
1.1. Représenter la maille.

1.2. Quelle est la formule brute de la perovskite ?

1.3. Quelle est la charge de l'ion titane  $Ti^{n+}$ .

2. La maille de l'alliage  $Cu_xAl_yMn_z$  est la suivante :

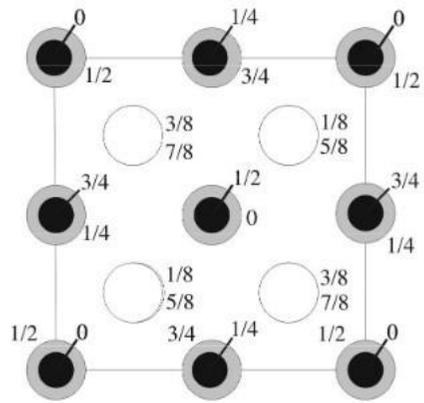
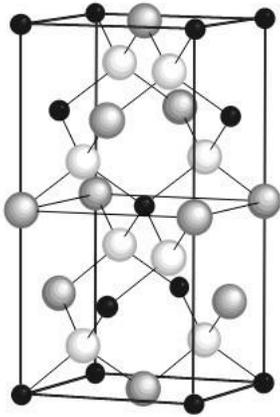
On trouve Mn aux sommets du cube et au centre des faces, Al au milieu des arêtes et au centre du cube, Cu au centre des huit petits cubes inscrits dans le grand cube de Mn.



Quelle est la formule brute de l'alliage ?

3. La chalcopirite est un des principaux minerais du cuivre.

Cu<sup>+</sup> en noir  
Fe<sup>3+</sup> en gris  
S<sup>2-</sup> en blanc

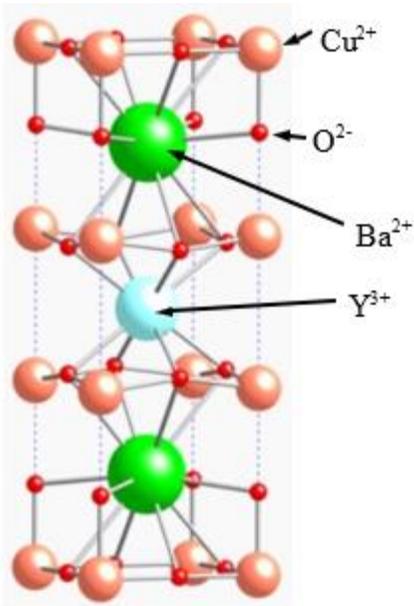


perspective

projection cotée

Quelle est la formule brute de la chalcopirite ?

4. Les oxydes mixtes de baryum, de cuivre et d'yttrium, notés YBaCuO ou YBCO, sont connues pour être des supraconducteurs à haute température. Quelle est la formule brute de cette céramique ?



### Exercice 12

1. Dessiner une maille cfc en perspective en indiquant les sites interstitiels octaédriques (symbolisés par  $\Omega$ ) et tétraédriques (symbolisés par T).

2. Représenter avec le même symbolisme ces sites situés dans les plans suivants :

- plan correspondant à une face du cube ;
- plan parallèle à une face et passant par le centre du cube ;
- plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à la même face.

L'aluminium cristallise dans cette structure avec un paramètre de maille  $a = 404$  pm.

3. Calculer le rayon métallique de l'aluminium R.

4. Calculer le rayon du site octaédrique  $R_o$ .

5. Calculer le rayon du site tétraédrique  $R_T$ .

### Exercice 13

On peut classer les cristaux selon leurs propriétés physiques :

cristaux	type A	type B	type C	type D
Propriétés thermiques ( $T_{\text{fusion}}$ )	moyenne à élevée	élevée	élevée	faible
Propriétés mécaniques (dureté)	variable	élevée	élevée	faible
Propriétés électriques (conductivité)	élevée	très faible	très faible	nulle
liaisons	non dirigées	non dirigées	dirigées	non dirigées

1. Placer les cristaux métalliques, covalents, moléculaires et ioniques dans leur type en justifiant votre réponse.

2. D'après les électronégativités fournies, dans quel type classeriez-vous les cristaux suivants : chlorure de césium CsCl, SiGe, MgCa.

Données :

élément	Cs	Ca	Mg	Si	Ge	Cl
électronégativité	0,8	1,0	1,3	1,9	2,0	3,2