

TD3 : Cristallographie

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

- ▷ Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques : TLB1,2,3,4 ; ex1,2,3,4,5,6, RP1
- ▷ Déterminer la formule chimique qui représente un cristal parfait, sa structure étant donnée : TLB3, ex1,3
- ▷ Déterminer la valeur de la masse volumique d'un cristal parfait : TLB1,2,4, ex2,3,4,5, RP1,2

Donnée commune à l'ensemble des exercices :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

1 Questions de cours :

- QC1 : Modèle du cristal parfait
- QC2 : Réseaux cristallins à géométrie cubique
- QC3 : Différents types de cristaux
- QC4 : Masse volumique d'un cristal

2 Tester les bases

TLB1 : Le nickel (CCINP23)

Le nickel cristallise dans la structure cubique à faces centrées de paramètre de maille $a = 352 \text{ pm}$, représentée ci-dessous.

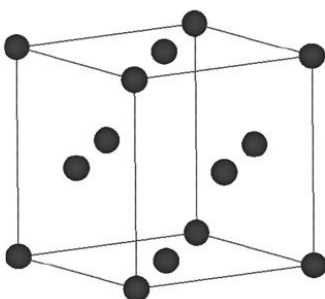


FIGURE 1 – Maille CFC cubique à faces centrées, simulation par le Logiciel Chimigéné

1. Déterminer le nombre d'atomes par maille.
2. Déterminer l'expression littérale du rayon atomique du nickel R_{Ni} en fonction du paramètre de maille a .
3. Déterminer l'expression littérale de la masse volumique du nickel notée ρ_{Ni} .

TLB2 : L'argent

L'argent, de masse molaire atomique $M_{Ag} = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, cristallise dans un réseau cubique à faces centrées. Le rayon des atomes d'argent vaut $r_{Ag} = 144 \text{ pm}$.

1. Représenter une maille élémentaire du cristal d'argent.
2. Déterminer le nombre d'atomes d'argent par maille.
3. Calculer le paramètre de maille a .
4. En déduire la masse volumique du cristal d'argent.

TLB3 : Le titanate de baryum

Le titanate de baryum est un matériau utilisé pour fabriquer des céramiques. Le baryum s'y trouve sous forme d'ions Ba^{2+} , l'oxygène sous forme d'ions oxyde O^{2-} , et le titane sous la forme d'ions Ti^{z+} .

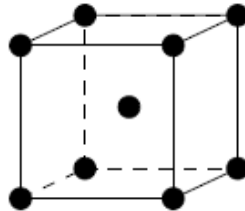
Sa structure cristalline, de maille cubique est la suivante :

- les ions baryum occupent les sommets ;
- les ions oxyde occupent les centres des faces ;
- l'ion titane occupe le centre de la maille.

1. Représenter une maille du titanate de baryum.
2. Déterminer la population d'une maille et en déduire la formule du cristal.
3. Déterminer alors le degré d'oxydation z du titane dans ce cristal.

TLB4 : Le lithium (CCS25)

À température ambiante, le lithium cristallise dans un système cubique centré de paramètre de maille $a = 351 \text{ pm}$, représenté ci-dessous, où chaque boule noire correspond à l'emplacement d'un atome de lithium.



1. Calculer la population de cette maille.
2. En déduire l'expression puis la valeur de la masse volumique ρ_{Li} du lithium solide, sachant que $M(\text{Li}) = 6,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Commenter.

3 Exercices

Exercice 1 : L'oxyde ferreux (CCS23)

Pour obtenir du noir, couleur la plus utilisée dans les tatouages, l'oxyde ferreux peut être utilisé. La structure cristalline de l'oxyde ferreux est décrite ci-dessous.

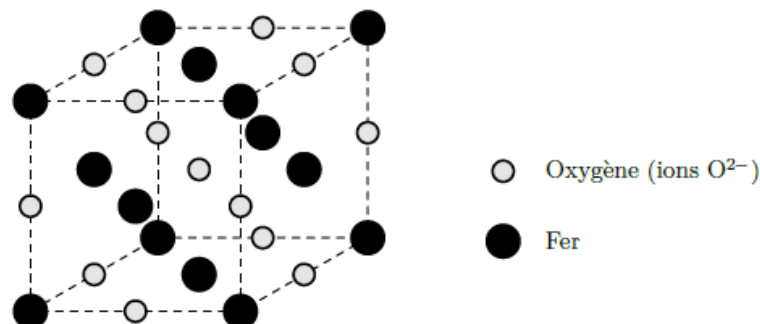


FIGURE 2 – Structure cristalline de l'oxyde ferreux

Donner, en justifiant la réponse, la formule chimique de ce pigment.

Exercice 2 : La galène

L'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation d'un minéral appelé galène : le sulfure de plomb PbS .

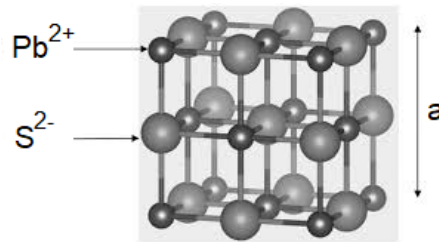


FIGURE 3 – Maille du cristal de sulfure de plomb

Données :

$M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{S}} = 32,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; paramètre de maille : $a = 596 \text{ pm}$.

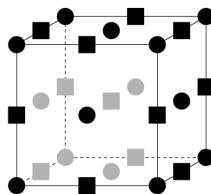
Calculer la masse volumique de la galène.

Exercice 3 : L'oxyde de magnésium (CCS17)

L'oxyde de magnésium est un cristal ionique.

Il est constitué d'un réseau d'anions oxygène O^{2-} formant une structure cubique à faces centrées, les cations magnésium Mg^{2+} occupant le centre du cube et le milieu de chacune de ses arêtes.

Dans la figure, les ions O^{2-} sont représentés par des cercles (sommets et milieux des faces) et les ions Mg^{2+} par des carrés (centre du cube et milieux des arêtes).



1. Vérifier que cette structure est bien en accord avec la formule de l'oxyde MgO .
2. Déterminer la masse volumique de MgO , sachant que le paramètre de maille vaut $a = 4,21 \times 10^{-10} \text{ m}$.

Données : $M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 4 : Le cuivre (CCS24)

Le cuivre cristallise dans une structure cubique à faces centrées.

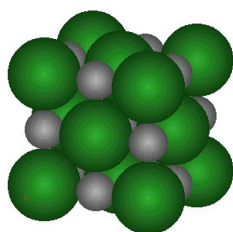
1. Déterminer le nombre d'atomes qui appartiennent en propre à une maille cubique.
2. Justifier que le rayon atomique du cuivre r_{Cu} et le paramètre de maille a sont liés par la relation : $4r_{\text{Cu}} = \sqrt{2}a$.
3. Calculer la valeur de la masse volumique du cuivre en considérant le modèle cristallin cubique à faces centrées. Commenter le résultat obtenu.

Données :

- ▷ masse molaire du cuivre : $M_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- ▷ masse volumique du cuivre : $\rho_{\text{Cu}} = 8,96 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$;
- ▷ rayon atomique du cuivre : $r_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$.

Exercice 5 : Le chlorure de sodium (CCS18)

La structure du chlorure de sodium est représentée ci-dessous.



Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Rayon ionique de l'ion Na^+	$R^+ = 97 \text{ pm}$
Rayon ionique de l'ion Cl^-	$R^- = 181 \text{ pm}$
Masse molaire atomique de Na	$M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse molaire atomique de Cl	$M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Les ions chlorure (Cl^-) cristallisent dans un système cubique à faces centrées. Les ions sodium (Na^+) forment également un réseau cubique à faces centrées, décalé d'une demi-arête de celui des ions Cl^- .

1. Définir et calculer le paramètre de maille a .
2. Calculer la masse volumique du cristal de NaCl. Commenter le résultat obtenu.

Exercice 6 : L'acier (d'après CCINP20)

Document 1 - Le fer et ses propriétés

L'examen des propriétés du fer, qui est un métal gris, révèle qu'il n'est pas mécaniquement très performant.

Il manifeste en effet une faible résistance à la traction et une faible dureté. De plus, il est très peu résistant à la corrosion. Le fer pur existe sous différentes formes parmi lesquelles le fer α , qui est la forme stable à température ambiante et présente une structure cubique centrée et le fer γ , forme stable à température élevée et qui présente une structure cubique faces centrées. Le fer α a une masse volumique de $7,9 \text{ g cm}^{-3}$ alors que celle du fer γ 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 des atomes étrangers dans la structure cristallographique. 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. Ils sont de plus recyclables.

Document 2 - Les alliages

Les alliages sont des solides constitués par plusieurs métaux ou obtenus par addition d'un non-métal (type carbone ou bore) à un métal. Les propriétés physiques des alliages peuvent être très différentes de celles observées pour les corps purs constituant l'alliage.

Les alliages d'insertion sont obtenus en insérant des atomes dans les sites interstitiels de la structure cristallographique d'un métal. Dans des structures compactes, seuls des atomes de petits rayons tels que le carbone ($r = 77 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$) peuvent occuper les interstices.

Source : *Chimie tout-en-un MPSI-PTSI*, Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahitète (édition Dunod 2013)

Donnée : la masse molaire atomique du fer vaut $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Le fer a pour symbole $^{56}_{26}\text{Fe}$. Donner la composition (nombre de protons, de neutrons et d'électrons) d'un atome de cet élément.

2. Le fer peut passer de la forme fer α à la forme fer γ . Quel nom donne-t-on à ce type de transformation ?

L'austénite est un alliage dans lequel le fer peut adopter une structure de type cubique à faces centrées.

3. Déterminer le nombre d'atomes de fer dans une maille, noté N .

4. Connaissant la masse volumique et la masse molaire du fer, montrer que le paramètre de maille a vaut $3,7 \times 10^{-10}\text{m}$.

5. Sachant que les sphères figurant les atomes sont en contact suivant la diagonale d'une face de la maille, vérifier que le rayon d'un atome de fer γ est d'environ $1,3 \times 10^{-10}\text{m}$.

On appelle **site octaédrique** le volume disponible entre six atomes formant un octaèdre. Dans la maille cubique à faces centrées, les sites octaédriques sont situés au centre du cube (site central) et aux centres des arêtes (sites latéraux).

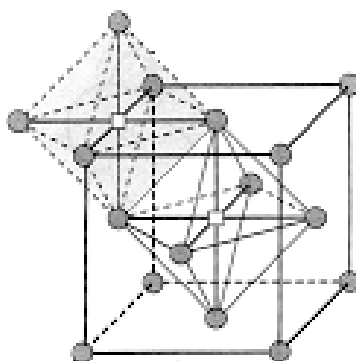


FIGURE 4 – Représentation du site octaédrique central et d'un site octaédrique latéral dans la maille cubique à faces centrées

6. Reproduire la structure cubique à faces centrées sur votre copie. À l'aide de croix rouges, indiquer la position des sites octaédriques.

7. Quel doit-être le rayon maximal d'un atome s'insérant dans un site octaédrique pour créer un alliage ?

8. 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 ?

4 Résolution de problèmes :

RP1 : Des batteries au lithium (CCINP26)

Le lithium et le nickel cristallisent respectivement dans une structure cubique centrée et cubique à faces centrées. En comparant quantitativement leurs masses volumiques, justifier l'utilisation du lithium à la place du nickel pour la réalisation de batteries.

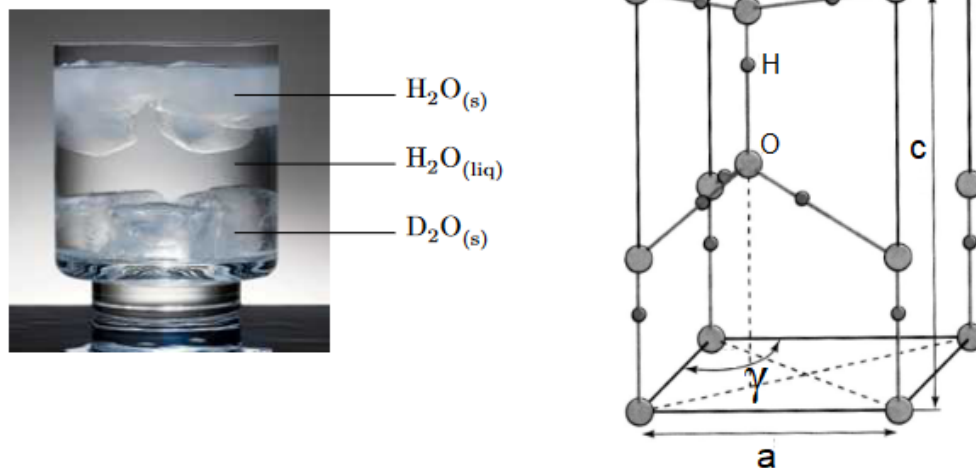
Données :

▷ masses molaires atomiques : $M(\text{Li}) = 7,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Ni}) = 59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

▷ paramètres de maille : $a_{\text{Li}} = 350 \text{ pm}$; $a_{\text{Ni}} = 352 \text{ pm}$.

RP2 : Un glaçon qui coule

Expliquer pourquoi le glaçon d'eau deutérée D_2O coule au fond d'un verre d'eau. Des valeurs numériques sont attendues en appui du raisonnement.



Données :

- ▷ La glace ordinaire cristallise dans un réseau hexagonal compact, dont la maille est représentée ci-dessus à droite. Il s'agit d'un prisme à base losange de côté $a = 452 \text{ pm}$ et de hauteur $c = 739 \text{ pm}$, dans laquelle $\gamma = \frac{2\pi}{3}$.
- ▷ D est le deutérium, aussi noté ^2H : c'est un isotope de l'hydrogène.
- ▷ Aire d'un losange d'arête a et d'angle interne γ : $\mathcal{A} = a^2 \sin(\gamma)$.

RP3 : Le diamant

Le diamant cristallise dans une structure cubique telle que les atomes de carbone forment un réseau cubique à faces centrées et occupent un **site tétraédrique** sur deux en alternance.

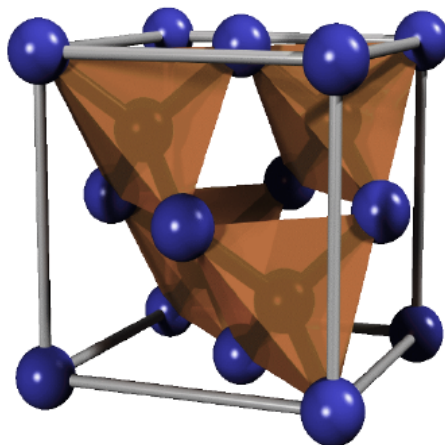


FIGURE 5 – Représentation d'une maille cristalline du diamant

Déterminer la distance séparant deux atomes de carbone dans le diamant.

Données :

- ▷ La masse volumique du diamant vaut $3520 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- ▷ La masse molaire atomique du carbone vaut $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.