




Solides cristallins

-  Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
-  Difficulté technique et calculatoire ;
-  Exercice classique et/ou important.

Flasher ou cliquer
pour accéder
au corrigé



Se préparer

Applications de cours

Ces applications de cours sont des briques élémentaires des raisonnements à mener dans les exercices : les maîtriser est incontournable. Elles sont toutes traitées de manière exhaustive dans le cours.

AM2.1 - Représenter la maille CFC. Déterminer la population, la compacité et la coordinence (le raisonnement doit être illustré par un schéma).

AM2.2 - Considérons un matériau dont on connaît la masse volumique ρ et la masse molaire M , et dont on suppose qu'il cristallise dans une structure CFC. En déduire le paramètre de maille puis le rayon cristallin.

AM2.3 - Représenter la maille CFC. Indiquer la position des sites intersticiels et les dénombrer. Calculer leur habitabilité en fonction du rayon cristallin.

AM2.4 - La structure cristalline du chlorure de sodium est un réseau CFC d'anions dont les cations occupent tous les sites octaédriques. Vérifier que la structure respecte l'électronéutralité. Montrer que ce mode de cristallisation n'est possible que si le rapport R_+/R_- des rayons ioniques est supérieur à une valeur limite à établir.

Géométrie de mailles cristallines

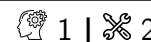
Exercice 1 : Structure cristalline du niobium



▸ Étude d'une maille simple.

Le niobium Nb, élément de numéro atomique $Z = 41$ et de masse molaire $M = 92,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, cristallise à température ambiante dans la structure cubique centrée CC de paramètre de maille $a = 330 \text{ pm}$. Les atomes occupent les sommets et le centre d'une maille cubique.

- 1 - Représenter la maille.
- 2 - Déterminer la population N de la maille.
- 3 - Calculer la masse volumique ρ du niobium.
- 4 - Déterminer le rayon métallique R du niobium en précisant au préalable où a lieu le contact entre les atomes.
- 5 - Définir et calculer la compacité C de la structure cubique centrée.

Exercice 2 : Alliages du cuivre

▸ Étude de mailles simples et complexes.

Le cuivre peut être utilisé pur, notamment pour des applications exploitant sa haute conductivité électrique, ou bien en alliage, tel que le laiton (alliage cuivre-zinc) et le bronze (alliage cuivre-étain).

Données :

- masse volumique du cuivre pur : $\rho_{\text{Cu}} = 8,96 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- masses molaires : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- rayons métalliques : $r_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$; $r_{\text{Ag}} = 144 \text{ pm}$; $r_{\text{Zn}} = 134 \text{ pm}$.

1 - Le cuivre pur cristallise dans un réseau cubique faces centrées. Représenter la maille et déterminer sa population. Déterminer le paramètre de maille a .

Lorsqu'un atome a un rayon voisin de celui du cuivre, il peut former des alliages dits de substitution, où l'hétéroatome remplace un ou plusieurs atomes de cuivre par maille.

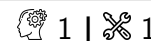
2 - L'alliage Cu-Ag est utilisé pour augmenter la résistance à la température du matériau. Dans cette structure, les atomes d'argent remplacent les atomes de cuivre aux sommets de la maille CFC.

- **2.a** - Faire un schéma de la maille. Quelle est la stœchiométrie de l'alliage ?
- **2.b** - Déterminer le nouveau paramètre de maille a' ainsi que la masse volumique ρ' de l'alliage. Commenter.

3 - Le laiton, alliage Cu-Zn, est l'alliage le plus fabriqué. Il permet d'augmenter la résistance mécanique et la dureté du cuivre, mais diminue la densité et la conductivité thermique. La structure du laiton peut être décrite par un réseau cubique hôte d'atomes de cuivre avec un atome de zinc au centre du cube.

- **3.a** - Faire un schéma de la maille. Quelle est la stœchiométrie de l'alliage ?
- **3.b** - Déterminer le nouveau paramètre de maille a'' ainsi que la masse volumique ρ'' de l'alliage.

4 - Les différences structurales induites par la substitution sont responsables d'une modification des propriétés de conduction électrique et de résistance mécanique. Proposer une explication.

Exercice 3 : Galène

▸ Étude d'une maille complexe ;
▸ Coordinence.

L'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation d'un minerai appelé galène : le sulfure de plomb PbS. Ce minerai cristallise selon une structure du type chlorure de sodium, où les cations Pb^{2+} occupent les sites octaédriques d'un réseau CFC d'anions S^{2-} .

Données : $M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{S}} = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; densité de la galène 7,62.

- 1 - Représenter la maille élémentaire de la galène.
- 2 - Déterminer la coordinence de chacun des ions de cette structure.
- 3 - Déterminer le paramètre de maille a de la structure.

Exercice 4 : Trioxyde de tungstène

- ▷ Étude d'une maille complexe ;
- ▷ Habitabilité des sites interstitiels.

Le trioxyde de tungstène WO_3 solide est, en première approche, un solide ionique. Il présente une structure cubique telle que les ions tungstène W^{6+} occupent les sommets du cube et les ions oxyde O^{2-} le milieu des arêtes. On note a le paramètre de maille.

- 1 - Dessiner une maille et vérifier la stœchiométrie du cristal.
- 2 - On admet une tangence anion-cation. Calculer la compacité du cristal WO_3 .
- 3 - Le centre du cube et les centres des faces de la maille dessinée précédemment sont vides. Calculer le rayon maximal d'un hétéroélément qui pourrait s'insérer dans ces sites sans déformation de la structure.
- 4 - On observe expérimentalement que les cations M^+ , où M peut être H, Li, Na ou K, peuvent s'insérer dans le cristal et occupent tous le même type de site. En déduire de quel site il s'agit.

Espèce	H^+	Li^+	Na^+	K^+	O^{2-}	W^{6+}
Rayon ionique (pm)	10^{-5}	78,0	98,0	133	132	62,0

Exercice 5 : Structure des cristaux ioniques de type AB

- ▷ Étude de mailles complexes ;
- ▷ Conditions de cristallisation d'un cristal ionique.

Cet exercice étudie les différentes structures cubiques possibles pour un cristal ionique de type AB, c'est-à-dire comptant autant d'anions que de cations. On note R_+ et R_- les rayons ioniques du cation et de l'anion. Les trois structures possibles sont les suivantes :

- ▷ Type chlorure de césium CsCl : les anions occupent les sommets d'une maille cubique, les cations son centre ;
- ▷ Type chlorure de sodium NaCl : les anions forment un réseau CFC dont les cations occupent les sites octaédriques ;
- ▷ Type blende ZnS : les anions forment un réseau CFC dont les cations occupent la moitié des sites tétraédriques en alternance.

- 1 - Représenter la maille élémentaire de chaque structure.
- 2 - Déterminer les populations d'anions et de cations.
- 3 - Déterminer les coordinences anion-cation et cation-anion.
- 4 - Établir la condition portant sur le rapport des rayons ioniques R_+/R_- pour qu'il n'y ait pas de contact entre anions.

5 - Exprimer la compacité en fonction du rapport $\beta = \frac{R_+^3 + R_-^3}{(R_+ + R_-)^3}$.

6 - Dans le cas où plusieurs structures sont possibles, laquelle est effectivement adoptée ? Prévoir la structure de l'oxyde de magnésium MgO pour lequel $R_{\text{Mg}^{2+}} = 72$ pm et $R_{\text{O}^{2-}} = 140$ pm.

Propriétés de solides cristallins

Exercice 6 : Solide ionique ou covalent ?



- Étude d'une maille complexe;
- Condition de cristallisation d'un cristal ionique.

L'objectif de cet exercice est de déterminer lequel des modèles de liaison ionique ou covalente décrit le mieux l'iodure cuivreux. 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 $a = 615$ pm.

Données :

- Rayons ioniques : $R(\text{I}^-) = 220$ pm, $R(\text{Cu}^+) = 96$ pm;
- Rayons covalents : $R(\text{I}) = 133$ pm et $R(\text{Cu}) = 117$ pm;
- Électronégativités de Pauling : $\chi(\text{I}) = 2,66$ et $\chi(\text{Cu}) = 1,90$.

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 formule chimique du cristal.

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

2 - Les ions monoatomiques les plus stables que ces deux éléments peuvent former sont respectivement I^- et Cu^+ . Cela est-il cohérent avec la stœchiométrie du cristal ?

3 - Les données indiquent que le rayon ionique de l'anion I^- est nettement supérieur au rayon covalent de l'atome d'iode, alors que le rayon ionique du cation Cu^+ est inférieur au rayon covalent de l'atome de cuivre. Proposer une interprétation.

4 - Pour qu'un cristal ionique soit stable, il faut qu'il y ait davantage de contact entre ions de charge opposée qu'entre ions de même charge. 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 ?

5 - Déterminer le paramètre de maille théorique a_i de l'iodure cuivreux en fonction des rayons ioniques. Comparer sa valeur à celle mesurée. Conclure.

6 - Considérons maintenant que les liaisons sont de nature covalente au sein de l'iodure cuivreux. Déterminer sans calcul supplémentaire le paramètre de maille a_c dans le modèle covalent. Conclure quant à la nature des liaisons au sein du cristal.

7 - Comment interpréter ces résultats compte tenu des électronégativités des deux éléments ?

Exercice 7 : Stockage de dihydrogèneCentrale MP 2024 |  2 |  2

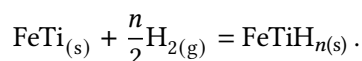
▷ Étude d'une maille complexe.

Le sujet concerne le transport ferroviaire, et compare notamment différentes motorisations. L'extrait constituant cet exercice s'intéresse à un train fonctionnant grâce à une pile à combustible au dihydrogène.

À ce jour, trois types de stockage d'hydrogène peuvent être envisagés :

- ▷ le stockage sous forme de gaz comprimé, sous une pression égale à 700 bar et à une température de 298 K, dans des réservoirs composites capables de résister à de fortes pressions ;
- ▷ le stockage sous forme liquide, à -253 °C sous une pression de 10 bar, ce qui nécessite des réservoirs à l'isolation thermique poussée afin de minimiser l'évaporation ;
- ▷ le stockage dans des substrats, sous forme adsorbée : l'hydrogène est stocké dans les sites interstitiels du réseau métallique d'un alliage pour former des hydrures non stœchiométriques.

Pour le cas du stockage par adsorption, un substrat possible est l'alliage fer-titane. La réaction d'absorption s'écrit :



L'alliage FeTi a une structure cubique, de paramètre de maille a , comportant un atome de titane à chaque sommet et un atome de fer au centre du cube.

1 - Représenter la maille de FeTi et déterminer le paramètre de maille a , à partir des données.

Seuls les sites octaédriques formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane peuvent être occupés par un atome d'hydrogène.

2 - Identifier la position de ces sites interstitiels. En déduire la formule stœchiométrique de l'hydrure contenant le maximum théorique d'atomes d'hydrogène.

3 - En réalité, l'absorption maximale d'hydrogène correspond à l'hydrure $\text{FeTiH}_{1,9}$. Exprimer puis calculer la capacité volumique d'absorption définie comme la masse d'hydrogène qui peut être insérée dans un mètre cube d'alliage FeTi.

4 - Déterminer le volume d'alliage nécessaire pour stocker les 108 kg de dihydrogène permettant d'assurer l'autonomie du train Coradia iLint. Comparer ce volume aux deux autres possibilités de stockage et conclure.

Données :

- ▷ masse volumique de l'alliage FeTi : $\rho_{\text{FeTi}} = 6,35 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- ▷ masse volumique du dihydrogène liquide sous 10,0 bar : $\rho_{\text{H}_2(\text{liq})} = 70,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- ▷ masses molaires et rayons atomiques :

Atome	H	Fe	Ti
$M \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	1,00	55,8	47,9
$R \text{ (pm)}$	25,0	132	126

Exercice 8 : Oxyde de zirconium solideinspiré PT chimie 2015 |  2 |  2 | 

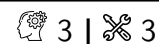
▷ Étude d'une maille complexe ;
▷ Habitabilité des sites interstitiels.

Les piles à combustible à oxyde solide permettent d'avoir en contact deux phases solide et gazeuse, ce qui supprime les problèmes liés à la gestion de trois phases, notamment la corrosion. Les électrodes sont poreuses de façon à permettre un transport rapide des gaz. Un matériau de choix pour l'électrolyte est l'oxyde de zirconium, appelé zircone, stabilisé à l'yttrium.

La zircone peut être assimilée à un cristal ionique formé de cations Zr^{4+} et d'anions O^{2-} assimilés à des sphères dures de rayons respectifs r^+ et r^- . Les cations sont distribués aux nœuds d'un réseau cubique faces centrées cfc.

- 1 - Représenter la maille conventionnelle d'une structure de cations cfc. Indiquer le nombre de cations par maille. Donner sans démonstration la compacité d'une telle structure dans le cas d'une maille métallique. Commenter.
- 2 - Indiquer où se situent les sites tétraédriques de cette maille. Combien y en a-t-il ? Exprimer le rayon maximal r^- de la particule sphérique pouvant s'insérer dans ces sites sans induire de déformation en fonction de a , le paramètre de la maille et de r^+ .
- 3 - Les anions occupent tous les sites tétraédriques de la maille cfc formée par les cations. Déterminer le nombre d'anions contenus dans cette maille. Indiquer alors la formule de la zirconite.
- 4 - Donner la coordinence des anions par rapport aux cations, et des cations par rapport aux anions.
- 5 - Exprimer la masse volumique de la zirconite en fonction du paramètre de maille a , de la masse molaire M_{Zr} du zirconium, de la masse molaire M_O de l'oxygène et du nombre d'Avogadro.
- 6 - Le dopage consiste à substituer dans la maille élémentaire de l'oxyde de zirconium une fraction molaire x des cations Zr^{4+} par des cations yttrium.
 - 6.a - La formule de l'oxyde d'yttrium est Y_2O_3 . En déduire la charge du cation yttrium.
 - 6.b - Expliquer pourquoi l'électronéutralité de la structure n'est alors pas respectée par une simple substitution de cations Zr^{4+} par des cations yttrium.
 - 6.c - Proposer une modification de la formule chimique impliquant le nombre y d'anions O^{2-} présents dans la zirconite dopée à l'oxyde d'yttrium, au moyen de x , pour rétablir cette électronéutralité.

Exercice 9 : Un glaçon qui coule ! ?



► *Problème ouvert.*

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

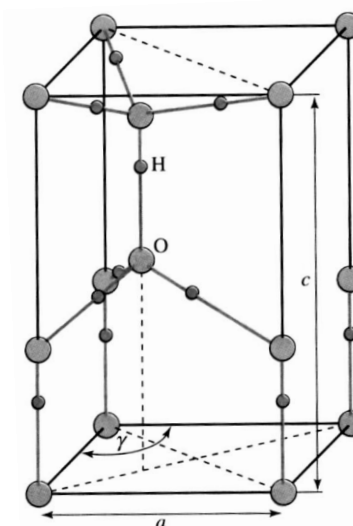
D est le deutérium, aussi noté 2H : c'est un isotope de l'hydrogène dont le noyau contient un neutron. La glace ordinaire cristallise dans un réseau hexagonal compact¹, dont la maille est représentée à droite. Il s'agit d'un prisme à base losange de côté $a = 452$ pm et de hauteur $c = 739$ pm, dans laquelle $\gamma = 2\pi/3$.



$H_2O_{(s)}$

$H_2O_{(liq)}$

$D_2O_{(s)}$



1. Pour la culture, il s'agit du réseau obtenu par empilement compact ABAB. C'est de là que vient la valeur de l'angle γ .