

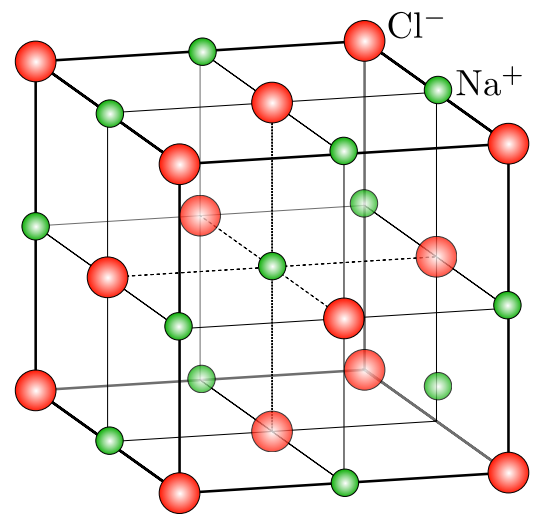
TD – Cristallographie

Remarque : exercice avec \star : exercice particulièrement important, à maîtriser en priorité (de même que les exemples de questions de cours des “ce qu’il faut savoir faire”) | $[\bullet \circ \circ]$: difficulté des exercices

I Étude du chlorure de sodium NaCl \star | $[\bullet \circ \circ]$

Le chlorure de sodium cristallise sous la forme d’un réseau cubique faces centrées pour les anions Cl^- , avec les sites octaédriques occupés par les cations Na^+ . (On peut également dire l’inverse : CFC pour Na^+ avec occupation des sites octaédriques par les Cl^-).

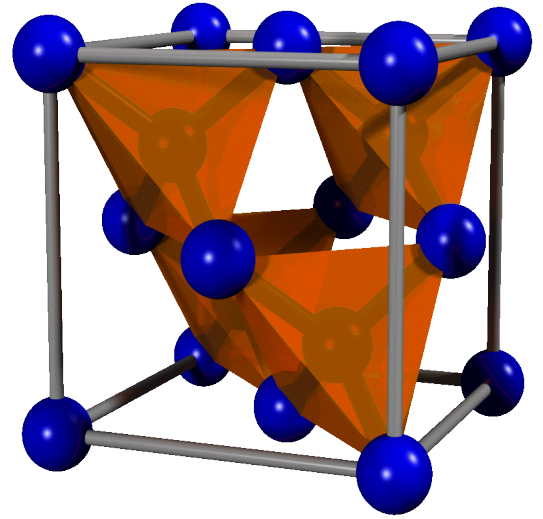
- 1 - À l’aide de la figure ci-dessus, déterminer la population en ions chlorure, puis en ions sodium, dans une maille.
- 2 - En déduire la formule chimique de ce cristal. Cette stœchiométrie respecte-t-elle la neutralité?
- 3 - À quelle famille de la classification périodique l’ion sodium appartient-il?
- 4 - Écrire la relation existant entre le paramètre de maille a , le rayon r_{Cl} de l’ion chlorure et le rayon r_{Na} de l’ion sodium.
Peut-on déterminer ces deux derniers si l’on connaît uniquement a ?
- 5 - La diffraction par rayons X permet d’obtenir $r_{\text{Na}} = 95 \text{ pm}$ et $r_{\text{Cl}} = 181 \text{ pm}$. En déduire a .
- 6 - Y a-t-il contact entre ions de même charge?



II Étude du diamant _____ ★ | [● ○ ○]

Le diamant est un cristal de carbone de structure CFC avec un site tétraédrique sur deux occupé. On donne la masse molaire du carbone : $M = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- 1 - Que vaut la population d'une maille ? Et la coordination d'un atome ?
- 2 - La masse volumique du diamant est $\rho = 3,51 \text{ g/cm}^3$. En déduire la valeur du paramètre de maille a .
- 3 - En déduire la valeur du rayon covalent de l'atome de carbone.
- 4 - En déduire la compacité de la structure.



III trioxyde de tungstène _____ [● ● ○]

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 de la maille 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

IV Alliages de cuivre [● ○ ○]

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).

- Masse volumique du cuivre pur : $\rho_{\text{Cu}} = 8,96 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$;
- Masses molaires : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g mol}^{-1}$;
- 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.

a - Faire un schéma de la maille. Quelle est la stœchiométrie de l'alliage ?

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 simple hôte d'atomes de cuivre avec un atome de zinc au centre du cube.

a - Faire un schéma de la maille. Quelle est la stœchiométrie de l'alliage ?

b - Déterminer le nouveau paramètre de maille a'' ainsi que la masse volumique ρ'' de l'alliage.

Partie III : Structure de la matière

Chapitre 4

DM 17 – Oxyde de zirconium

L'oxyde de zirconium, appelé zircone, stabilisé à l'yttrium, est un matériau de choix pour fabriquer l'électrolyte des piles à combustibles à oxydes solides. Il est l'objet de ce problème.

- 1 - Le zirconium se situe dans la classification périodique dans la colonne du titane, directement en dessous de cet élément. Indiquer à quel bloc il appartient, et à quelle famille d'éléments (aidez vous de la classification du chapitre 2).
- 2 - Indiquer la configuration électronique fondamentale du zirconium. On donnera les noms des règles utilisées.

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.

- 3 - Représenter la maille conventionnelle d'une structure de cations cfc. Indiquer le nombre de cations par maille.
- 4 - Donner sans démonstration la compacité d'une telle structure dans le cas d'une maille métallique (cf cours). Commenter.
- 5 - Indiquer où se situent les sites tétraédriques de cette maille. Combien y en a-t-il ?
- 6 - 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^+ .

Les anions occupent tous les sites tétraédriques de la maille cfc formée par les cations.

- 7 - Déterminer le nombre d'anions contenus dans cette maille.
- 8 - Indiquer alors la formule de la zircone.
- 9 - Donner la coordinence des anions par rapport aux cations, et des cations par rapport aux anions.
- 10 - Exprimer la masse volumique de la zircone 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 N_A .

(La suite est facultative)

La formule de l'oxyde d'yttrium est Y_2O_3 .

- 11 - En déduire la charge du cation yttrium.
- 12 - 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. Expliquer pourquoi l'électronéutralité de la structure n'est alors pas respectée.
- 13 - Proposer une modification de la formule chimique impliquant le nombre y d'anions O^{2-} présents dans la zircone dopée à l'oxyde d'yttrium, au moyen de x , pour rétablir cette électroneutralité.