

ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE

CRISTALLOGRAPHIE

Tester les bases

Exercice AM3.1 : structure cristalline de l'or

(Grand classique) ★☆☆

L'or cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc).

1. Représenter la maille conventionnelle.
2. Calculer le nombre d'atomes par maille.
3. Donner la coordinence des atomes.
4. Établir la relation entre le paramètre de maille (noté a_{Au}) et le rayon de l'atome d'or (noté r_{Au}). Calculer la valeur de r_{Au} .

Donnée : $a_{\text{Au}} = 408 \text{ pm}$

Exercice AM3.2 : nitrure de titane

★☆☆

Le nitrure de titane présente une dureté dépassant celle de la plupart des matériaux métalliques et a une température de fusion très élevée (environ 3000°C). Ces remarquables propriétés physiques sont contrebalancées par sa fragilité ce qui conduit à l'employer principalement comme film de revêtement. Ce composé présente une structure cristalline dans laquelle les atomes de titane forment un réseau cubique à faces centrées, les atomes d'azote occupant tous les sites interstitiels octaédriques de la structure.

1. Représenter en perspective la maille du réseau métallique. Indiquer et décrire précisément la localisation et le nombre de sites octaédriques appartenant à la maille.
2. Déterminer le nombre de motifs par maille, ainsi que la coordinence du titane et de l'azote.
3. Donner un ordre de grandeur de la masse volumique μ du nitrure de titane.
4. Écrire la relation de tangence entre le métal et l'azote.

5. En considérant que les atomes de titane ne doivent pas être tangents, donner l'inégalité vérifiée par le rayon r_{Ti} des atomes métalliques.
6. Indiquer la relation entre la taille du site octaédrique et r_{Ti} le rayon de l'atome métallique dans une maille cubique à faces centrées de titane pur de paramètre de maille a .
7. Le rayon de l'atome d'azote est de 65 pm . Que peut-on en conclure?

Données :

- Paramètre de la maille du nitrure de titane : $a = 425 \text{ pm}$
- Rayon métallique du titane : $r_{\text{Ti}} = 145 \text{ pm}$
- Masses molaires : $M_{\text{Ti}} = 48,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{N}} = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

S'entraîner

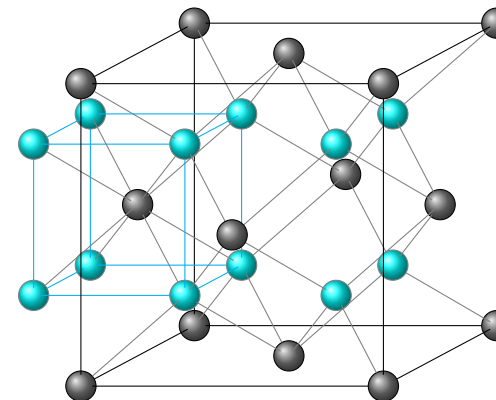
Exercice AM3.3 : cristal de dioxyde d'uranium

★★☆

Le cristal de dioxyde d'uranium UO_2 est un cristal ionique ($\text{U}^{4+}, \text{O}^{2-}$) qui a la structure d'une fluorite (CaF_2), à savoir :

- les ions d'uranium forment un réseau cubique à faces centrées;
- les ions d'oxygène forment un réseau cubique.

La maille correspondante est visible sur le schéma ci-dessous.



Les proportions naturelles de l'uranium sont de $99,28 \%$ pour ^{238}U et $0,72 \%$ pour ^{235}U .

1. Indiquer sur cette figure la position des ions U^{4+} et O^{2-} . Comment s'appellent les sites du réseau de l'uranium occupés par les ions d'oxygène?
2. Vérifier que le nombre d'ions est cohérent avec la formule UO_2 .
3. Quelle est la longueur du côté de la maille?

Données :

- Masse volumique de l'oxyde d'uranium : $\rho_{UO_2} = 11,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- Masse molaire de l'oxygène : $M_O = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice AM3.4 : alliage de cuivre

(Grand classique) ★★☆☆

Le cuivre métallique cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc). Le paramètre de maille est $a = 3,62 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. On supposera que le contact se fait entre atomes de cuivre supposés sphériques.

Par ailleurs, le cuivre peut former de nombreux alliages, par insertion ou substitution, avec des métaux (or, argent, zinc, étain, nickel, etc.) et non-métaux (béryllium, silicium, arsenic, etc.).

1. Représenter en perspective la maille conventionnelle de la structure cristalline du cuivre. Donner la coordinence du cuivre.
2. Exprimer le rayon métallique r_{Cu} du cuivre en fonction du paramètre de maille a , puis le calculer.
3. Déterminer la population de la maille, puis sa compacité. Commenter la valeur obtenue.
4. Indiquer l'emplacement des sites interstitiels octaédriques et les dénombrer. On localisera sur le schéma précédent (question 1) les sites octaédriques en indiquant leurs emplacements par une sphère.

Faire de même pour les sites tétraédriques. Pour plus de clarté, on ne localisera qu'un seul des sites tétraédriques dont on indiquera l'emplacement par une sphère sur le schéma.

5. Déterminer, en fonction du rayon métallique du cuivre r_{Cu} , les rayons maximaux respectifs des atomes pouvant se loger dans chacun de ces sites, sans déformation de la maille, puis calculer leur valeur numérique.

Le shibuichi est un alliage de cuivre et d'argent d'origine japonaise utilisé historiquement pour la fabrication de katanas (sabres japonais) puis en orfèverie et bijouterie. Le nom « shibuichi » signifie en japonais « un quart » ce qui correspond aux proportions originelles de

l'alliage : 1 part d'argent pour 3 parts de cuivre en masse, soit un pourcentage massique de 25 % d'argent et 75 % de cuivre.

6. Discuter, sachant que le rayon métallique de l'argent vaut $r_{Ag} = 144 \text{ pm}$, de l'insertion ou de la substitution potentielles (à l'état solide) de l'argent dans le cuivre.

Approfondir

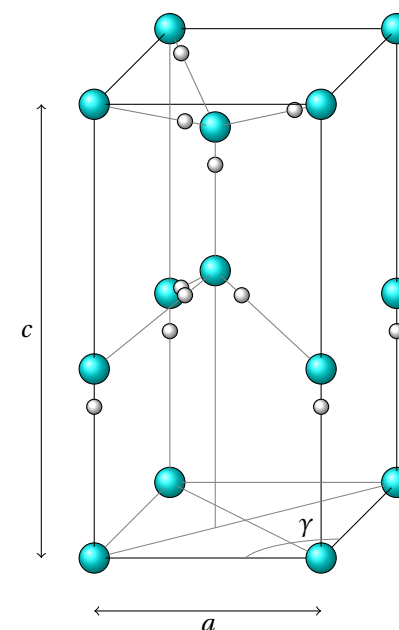
Exercice AM3.5 : un glaçon qui ne flotte pas

(Grand classique) ★★☆☆

Le deutérium, de symbole D (ou parfois 2H) est un isotope de l'hydrogène dont le noyau contient un neutron. On appelle *eau lourde* l'eau deutérée de formule D_2O . La glace cristallise selon un réseau hexagonal compact dont la maille est représentée ci-contre.

Il s'agit d'un prisme à base losange tel que :
 $a = 452 \text{ pm}$, $c = 739 \text{ pm}$ et $\gamma = \frac{2\pi}{3}$.

Bien qu'un glaçon d'eau flotte à la surface dans l'eau liquide, un glaçon d'eau lourde ne flotte pas et coule au fond du récipient.



En admettant que la maille d'eau lourde cristallise dans un réseau identique à celui de l'eau, proposer une explication justifiant cette observation.

Données :

élément	H	D	O
$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1,0	2,0	16,0