

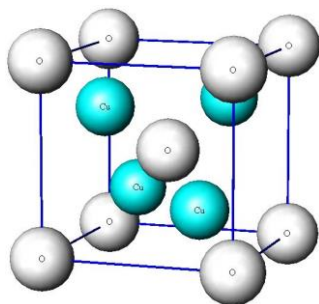
CHIMIE - TRAVAUX DIRIGES N° 4

Structures cristallines

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Exercice n° 1 : La Cuprite

La cuprite est un composé d'ions oxyde O^{2-} et d'ions cuivre Cu^+ . Les atomes d'oxygène forment un réseau cubique centré. Les atomes de cuivre occupent le milieu de 4 des 8 demi diagonales.



- 1) Quel est le contenu de cette maille ? En déduire la formule de la cuprite.
- 2) La densité de la cuprite est $d = 6$ et sa masse molaire est $143,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. En déduire le paramètre cristallin a .

Exercice n° 2 : Le Fer

Sous une pression de 1 bar, le fer existe sous différentes formes cristallographiques qui dépendent de la température :

- Fer α si $T < 910^\circ\text{C}$: Structure Cubique Centrée
- Fer γ si $T > 910^\circ\text{C}$: Cubique Faces Centrées

1) Etude du Fer α :

- a) Représentez sur un schéma la structure cristalline.
- b) Quelle est la multiplicité de la maille ?
- c) Indiquer quels sont les atomes de Fer qui sont en contact avec un voisin. En déduire la relation reliant le rayon d'un atome R et le côté de la maille a dans l'hypothèse du modèle des sphères dures tangentes.
- d) Calculer la compacité de cette structure.
- e) Quelle est sa masse volumique ? $R = 126 \text{ pm}$, $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

2) Etude du Fer γ : reprendre les mêmes questions qu'au 1).Exercice n° 3 : Autour du TitaneA. Titanate (CCP TSI 2004)

Rayon ionique de Pb^{2+} : $r_{\text{Pb}^{2+}} = 120 \text{ pm}$

Rayon ionique de O^{2-} : $r_{\text{O}^{2-}} = 140 \text{ pm}$

Rayon ionique de l'ion titane : $r_{\text{Ti}} = 68 \text{ pm}$

Le titanate de plomb est un solide ionique qui existe à l'état naturel sous le nom de macédonite. Sa structure cristalline à haute température est la suivante :

- les ions plomb Pb^{2+} occupent les sommets d'un cube d'arête a
- les ions oxyde O^{2-} occupent les centres des faces du cube
- l'ion titane occupe le centre du cube.

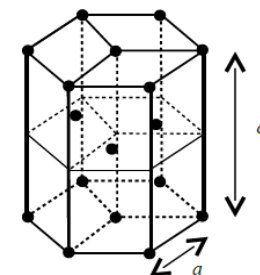
- 1) Représenter la maille cubique décrite ci-dessus.
- 2) En vous référant à la description de la structure, indiquer le nombre d'ions de chaque type par maille, en déduire la formule brute du titanate de plomb et en déduire la formule de l'ion titane.
- 3) Indiquer pour un ion titane le nombre d'ions oxyde qui sont ses plus proches voisins.
- 4) Répondre à la même question pour un ion plomb en considérant les 8 mailles qui entourent l'ion plomb étudié.
- 5) Dans les structures ioniques idéales, les ions sont assimilés à des sphères dures et tous les anions sont tangents aux cations qui les entourent. Calculer, dans une structure idéale, la longueur de l'arête a du titanate de plomb de deux façons différentes : en considérant d'une part que les ions plomb et oxyde sont tangents et d'autre part que les ions titane et oxyde sont tangents (on exprimera la distance entre les centres des ions en fonction des rayons ioniques, puis en fonction de a). La structure du titanate de plomb est-elle une structure ionique idéale ?

B. Titane alpha

Le titane, à basse température $T < 882,5^\circ\text{C}$, se trouve sous une forme cristalline hexagonale compacte. La maille usuelle est un prisme droit à base hexagonale, de côté a et de hauteur c .

Masse molaire atomique : $M_{\text{Ti}} = 47,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Paramètres de maille : $a = 295,1 \text{ pm}$ $c = 468,6 \text{ pm}$



- 1) Quel est le nombre d'entités présentes dans la maille hexagonale représentée. Justifier avec précision.
- 2) Exprimer en fonction de a et c , le volume V de la maille hexagonale représentée sur la figure.
- 3) En déduire la masse volumique ρ . Expression littérale puis application numérique.

Exercice n° 4 : Alliage cuivre aluminium (sujet CCS MP 2015)

Dans les avions récents comme l'A380, les alliages d'aluminium représentent 75% de la masse de l'avion vide. Cet exercice s'intéresse à l'alliage « 2024 » qui contient essentiellement de l'aluminium et du cuivre à hauteur d'environ 4%.

La structure microscopique d'un tel alliage n'est pas homogène. L'alliage présente une phase majoritaire dite α , dans laquelle les atomes de cuivre sont dispersés au sein d'une matrice d'aluminium. Entre les grains de phase α , on trouve une seconde phase comme le montre la figure ci-dessous.

grains dite β

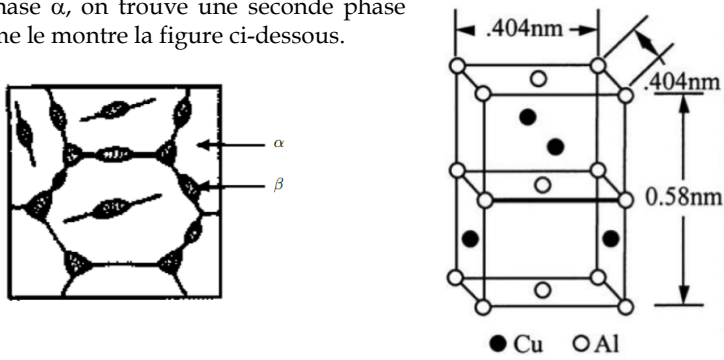


Figure 13 Structure cristallographique de la phase β

1) Étude de la phase β

La structure cristallographique de cette phase dépend des conditions d'obtention de l'alliage. La maille donnée figure 13 a pu être mise en évidence.

- Déterminer la formule chimique de cette phase
- Quelle est la coordinence d'un atome de cuivre dans cette structure ?
- Déterminer sa masse volumique. La comparer à celle de l'aluminium pur : $2.7 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

2) Étude de la phase α (résolution de problème)

A partir des documents suivants, préciser à quel type d'alliage appartient la phase α . Les étapes du raisonnement ainsi que les calculs permettant d'aboutir à une conclusion seront clairement explicités.

Annexe 3 : Les alliages

Extrait de Wikipedia

Un alliage est la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. Dans un alliage, l'élément métallique majoritaire, c'est-à-dire constituant la plus importante partie du mélange, est appelé « métal de base ». Les éléments ajoutés volontairement sont appelés « éléments d'alliage ».

L'aluminium est l'élément de base de l'alliage 2024. Le cuivre est l'élément d'alliage.

Réseau cubique à faces centrées

L'aluminium pur cristallise selon un réseau compact cubique à faces centrées dont une vue éclatée est reproduite figure 25.

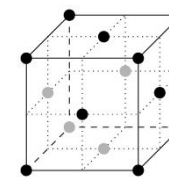


Figure 25 Vue éclatée d'un réseau cubique à faces centrées

Extrait de Principes de chimie, Atkins, Jones & Laverman, Ed. De Boeck, 2014

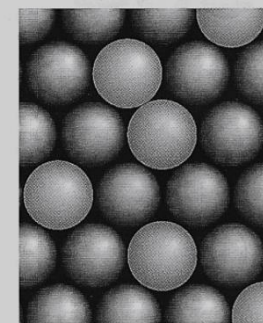


FIGURE 7.5 Dans un alliage par substitution, les positions de certains des atomes de l'un des métaux sont prises par des atomes d'un autre métal. Les deux éléments doivent avoir des rayons similaires.

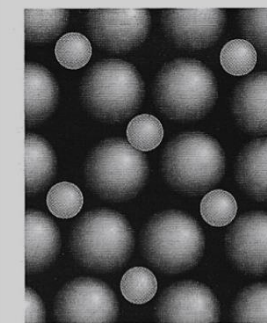


FIGURE 7.6 Dans un alliage interstitiel, les atomes de l'un des métaux se placent dans les trous entre les atomes d'un autre métal. Les deux éléments doivent avoir des rayons très différents.

Annexe 4 : Valeurs numériques

Données à 298 K.

	O	Al	Cu
Numéro atomique	8	13	29
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	16,0	27,0	63,5
Rayon métallique (pm)		143	128