

## Solides cristallins

## QUESTIONS DE COURS

- ↪ Définir un cristal parfait, une maille, un motif.
- ↪ Définir une variété allotropique, citer des exemples.
- ↪ Citer les 4 types de cristaux (moléculaires, ioniques, moléculaires et covalents) et relier les caractéristiques des liaisons mises en jeu (ordre de grandeur énergétique, localisation des électrons) aux propriétés macroscopiques des solides.
- ↪ Cristaux métalliques avec maille cubique faces centrées : représenter une maille, calculer le nombre de motifs par maille (multiplicité ou population)  $Z$ , la coordinence, déterminer la relation entre  $a$  et  $R$ , exprimer la masse volumique et la compacité, donner la position, le nombre et la taille (habitabilité) des sites tétraédriques et octaédriques.
- ↪ Définir un alliage, citer des exemples.

## SAVOIR-FAIRE

## Savoir-faire 1 - Établir les caractéristiques de la maille cubique face centrée

Représenter une maille CFC, calculer le nombre de motifs par maille (multiplicité ou population)  $Z$ , la coordinence, exprimer la masse volumique et la compacité, donner la position, le nombre et la taille (habitabilité) des sites tétraédriques et octaédriques.

## Savoir-faire 2 - Établir les caractéristiques de la maille cubique centrée

Représenter une maille CC, calculer le nombre de motifs par maille (multiplicité ou population)  $Z$ , la coordinence, exprimer la masse volumique et la compacité.

## Savoir-faire 3 - Établir les caractéristiques de la maille cubique simple

Représenter une maille C, calculer le nombre de motifs par maille (multiplicité ou population)  $Z$ , la coordinence, exprimer la masse volumique et la compacité.

## Savoir-faire 4 - Établir les caractéristiques d'un cristal ionique

Pour une structure CFC avec les sites octaédriques occupés, calculer le nombre de motifs (anion et cation) par maille, déterminer la coordinence (anion/cation), déterminer la relation entre  $a$ ,  $R^+$  et  $R^-$ , exprimer la masse volumique et la compacité.

## LES INCONTOURNABLES

*Exercices tout à fait classiques dans des sujets contenant de la cristallographie. LA base à maîtrise absolument !*

Exercice 1 : Fer  $\alpha$ 

Le fer est un métal qui fond à 1538°C. Il présente deux variétés allotropiques. À température ambiante, il est sous forme  $\alpha$ , de structure cristalline cubique centrée. Lorsqu'on chauffe lentement une pièce en fer, une transition allotropique se produit à 910 °C : le fer adopte la forme  $\gamma$  de structure cubique faces centrées. À 1400°, il retrouve la structure cubique centrée.

On s'intéresse à la variété allotropique de structure cubique centrée, stable à température ambiante. Sa masse volumique est  $\rho = 7,87 \text{ g.cm}^{-3}$ . La structure est cubique centrée : les atomes de fer occupent les huit sommets d'une maille cubique et son centre.

*Données :*

La constante d'Avogadro  $N_a = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$  et la masse molaire du fer  $M = 55,85 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- 1/ Représenter la maille d'un cristal de fer. Définir le paramètre de maille  $a$ .
- 2/ Calculer la population, puis la coordinence.
- 3/ Calculer le paramètre  $a$  de la maille en picomètre.

- 4/ Dans le cadre du modèle des sphères dures, calculer le rayon des sphères représentant un atome de fer dans le solide.
- 5/ Calculer la compacité de la structure.
- 6/ Quel est le rayon maximal d'une sphère que l'on peut loger au centre des arêtes du cube ?

### Exercice 2 : Fer $\gamma$

Dans le domaine de température comprise entre 910°C et 1400°C, la variété allotropique stable du fer est la forme  $\gamma$ . Sa structure est cubique faces centrées (CFC). Pour une température inférieure à 910°C, la forme stable est le fer  $\alpha$  (cf *ex précédent*).

- 1/ Représenter la maille d'un cristal du fer  $\gamma$ .
- 2/ Calculer la population, puis la coordinence.
- 3/ Calculer le paramètre  $a$  de la maille en picomètre.
- 4/ Calculer la compacité de la structure.
- 5/ Calculer la masse volumique. Comparer à celle du fer  $\alpha$  et expliquer<sup>1</sup>.
- 6/ Déterminer l'habitabilité d'un site octaédrique.
- 7/ Déterminer l'habitabilité d'un site tétraédrique.

### POUR S'ENTRAÎNER

*Le premier exercice traite des alliages quand le deuxième traite des solides ioniques.*

### Exercice 3 : Acier

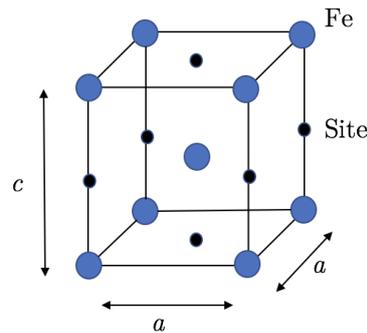
**Alliage fer et carbone** Un acier est un alliage de fer et de carbone. Le carbone est ajouté en faible quantité entre 0,2% et 2% en masse. Il confère à l'acier une très grande dureté.

Les atomes de carbone occupent des sites interstitiels de la structure cristalline du fer. Il existe deux variétés allotropiques stables de l'acier. Pour une température inférieure à environ 900°C, la forme stable est la *ferrite* de structure cubique centrée comme le fer  $\alpha$ . Pour une température supérieure à cette valeur, la forme stable est l'austénite qui est de structure cubique faces centrées, comme le fer  $\gamma$ .

La ferrite ne peut contenir que très peu de carbone (maximum 0,035%) en raison de la petite taille de ses sites interstitiels. Au contraire, le carbone est très soluble dans l'austénite car ses sites interstitiels sont beaucoup plus grands. Pour obtenir un acier à forte teneur en carbone, on utilise le procédé de *trempe*. La pièce en acier est chauffée lentement en présence de carbone au-delà de 900°C afin que les atomes de carbone aient le temps de diffuser vers les cristaux d'austénite qui se forment. La trempe consiste à refroidir subitement la pièce en la trempant dans l'eau de manière à figer les atomes de carbone dans la structure cristalline avant qu'ils n'aient le temps de sortir par diffusion. On obtient alors une forme riche en carbone à température ambiante appelée *martensite*. La structure cristalline martensite est proche de la structure cubique centrée du fer  $\alpha$  mais la maille moyenne est légèrement déformée dans une direction ce qui lui donne une forme parallélépipédique à base carrée. Elle est donc caractérisée par deux paramètres de maille  $a$  etc, le paramètre  $c$  augmente avec le pourcentage de carbone.

- 1/ La solubilité du carbone est-elle plus grande dans l'austénite ou la ferrite ? Justifier à l'aide des résultats des exercices précédents.
- 2/ Déterminer le nombre d'atomes de fer présents pour un atome de carbone dans une martensite comportant 0,5% de carbone (pourcentage massique).
- 3/ En déduire la proportion de sites occupés pour une telle martensite.
- 4/ La figure suivante montre la maille de martensite avec les atomes de fer et les sites interstitiels pouvant être occupés par des atomes de carbone. En considérant les paramètres moyens  $a = 287$  pm et  $c = 291$  pm et en supposant que le rayon des atomes de fer est  $r = 124$  pm, déterminer l'habitabilité des sites dans la maille moyenne
- 5/ Sachant que les atomes de carbone ont un rayon évalué à 77 pm, quels sites peuvent-ils occuper sans déformer la maille moyenne ?
- 6/ Le paramètre  $c$  augment avec la teneur en carbone. Proposer une explication.

1. Expliquer également cette vidéo de recalescence du fer : <https://www.youtube.com/watch?v=UB1QJX0GEOU>.



#### Exercice 4 : Fluorine

La fluorine  $\text{CaF}_2$  est un solide ionique contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{F}^-$ . Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  forment une maille cubique à faces centrées et les ions  $\text{F}^-$  occupent des sites tétraédriques de cette maille. Le paramètre de maille, déterminé par diffraction de rayons X est  $a = 546 \text{ pm}$ .

Données :

la constante d'Avogadro  $N_a = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  et la masse molaire du fluor  $M(\text{F}) = 19,0 \text{ g.mol}^{-1}$ , du calcium  $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- 1/ Combien de sites tétraédriques sont occupés par les ions  $\text{F}^-$  ?
- 2/ Représenter la maille en plaçant les anions et les cations.
- 3/ Déterminer la coordinence des anions puis celle des cations.
- 4/ Calculer la masse volumique de la fluorine.

#### DEVOIR-MAISON : CHIMIE DE L'AZOTE

Cet exercice est un premier pas vers le travail du devoir surveillé. N'hésitez pas à rendre un travail incomplet pour que je vous fasse des retours sur vos productions. Extrait de Banque PT 2020.

- 1/ La synthèse de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à partir de l'ammoniac passe notamment par les intermédiaires  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ . Proposer une représentation de Lewis de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  sachant qu'aucune d'entre elles ne fait intervenir de liaison  $\text{O}-\text{O}$ .
- 2/  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  possèdent une propriété chimique particulière. Laquelle? Justifier la possibilité de former respectivement  $\text{N}_2\text{O}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$  à partir de chacune de ces deux espèces. On parle de dimérisation de ces espèces.

Le nitrure de titane présente une dureté dépassant celle de la plupart des matériaux métallique et a une température de fusion très élevée (environ  $3000^\circ\text{C}$ ). 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 face centrée, les atomes d'azote occupant tous les sites interstitiels octaédriques de la structure.

- 3/ Représenter en perspective la maille du réseau métallique. Vous indiquerez et décrirez précisément la localisation et le nombre de sites octaédriques.
- 4/ Déterminer le nombre de motifs par maille, ainsi que la coordinence du titane et de l'azote.
- 5/ Donner un ordre de grandeur de la masse volumique du nitrure de titane.
- 6/ Écrire la relation de tangence entre le métal et l'azote.
- 7/ En considérant que les atomes de titane ne doivent pas être tangents, donner l'inégalité vérifiée par le rayon  $r_{\text{Ti}}$  des atomes métalliques.
- 8/ Indiquer la relation entre la taille du site octaédrique et  $r_{\text{Ti}}$  le rayon de l'atome métallique dans une maille cubique à faces centrées de titane pur de paramètre de maille  $a$ .
- 9/ Le rayon de l'atome d'azote est de  $65 \text{ pm}$ . Que pouvez-vous en conclure ?