

Michèle Sindt
Sandrine Rup-Jacques
Hervé Charrette
Éric Jacques

BTS
Métiers de la
Chimie
L1/L2

Synthèses chimiques

Des cristaux métalliques
aux molécules organiques

Rappels de cours et exercices progressifs



ellipses

TD n° 1 : synthèse de cristaux métalliques

1.1 Structure cristalline et état amorphe

Un solide cristallin possède une organisation à l'échelle moléculaire qui est tridimensionnelle et répétitive. Cette organisation définit une partie de ses propriétés physiques (conductivité thermique et électrique, température de fusion) et son aspect macroscopique (poudre scintillante dont les cristaux sont distinguables). Les solides amorphes, quant à eux, ne possèdent pas d'organisation. La transition solide – liquide, devient plus difficile à percevoir. La température jugée correspondante à un passage d'un état associé au solide à celui du liquide (visqueux) est appelée température de fluidification (voir 20.6.1).

1.2 Structures cubiques et hexagonale compacte

Il existe un nombre conséquent de mailles élémentaires. Les deux mailles principales étudiées ici dérivent d'une structure cubique pour les premières (cubique simple, cubique centrée, cubique à faces centrées) et hexagonale pour les secondes ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$). L'association de trois mailles élémentaires quadratiques ainsi décrites sont nécessaires à la représentation de la maille hexagonale compacte.

1.3 Compacité et conséquence

La compacité de la maille élémentaire d'une structure cristalline étant toujours inférieure à 100 %, cela implique qu'il reste de la place pour insérer des espèces chimiques extérieures à la maille. Des endroits privilégiés, définis par leur géométrie, représenteront ce qui sera appelé des sites interstitiels.

1.4 Sites interstitiels

Ce sont des endroits spécifiques de la maille où l'absence de matière est plus favorable à l'inclusion d'une espèce extérieure. En fonction du nombre d'espèces présentes dans la maille qui entoure ce site (à la plus petite distance égale possible), se définissent les sites T (tétraédriques) ou O (octaédriques).

Le nombre de sites et leurs positions varient d'une maille à l'autre. Ils sont un lieu privilégié d'inclusion d'une espèce dans la structure initiale pour les alliages d'insertion.

1.5 Conception des alliages métalliques

Deux métaux en fusion qui sont mélangés pour une solidification peuvent cristalliser ensemble ou séparément. S'ils cristallisent séparément, le résultat de la solidification est alors constitué de grains (zones de cristallisation) de l'un ou de l'autre des métaux. Les zones de passage d'un grain à l'autre sont appelées joints de grains. Si les deux métaux ont cristallisé ensemble alors ils forment un alliage homogène d'insertion ou de substitution.

1.6 Mesures des paramètres de la maille

La cristallisation métallique peut être observée par diffraction aux rayons X, méthode qui permet d'accéder aux paramètres a , b et c de la maille. L'homogénéité de la structure, pour les solides et les métaux en particulier, s'observe en tomographie. Un autre paramètre physique mesurable qui peut rendre compte de la réussite de la cristallisation et de l'absence d'imperfections ou de mélange, est la masse volumique. En effet, les paramètres de la maille et la masse volumique μ sont reliés ensemble par une formule mathématique.

Dans le cas de la maille hexagonale compacte par exemple, la formule reliant la masse volumique μ (exprimée en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), et les paramètres de maille a , b et c (exprimés en m), est la suivante :

$$\mu = N_{at/maille} \times \frac{M(atome)}{a \times b \times c \times \sin 120 \times N_a} \times 10^{-3}$$

Dans cette formule la masse molaire $M(atome)$ est exprimée en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. L'approche théorique d'Auguste Bravais (niv. 1)

Mots-clés : réseau, maille, compacité, coordinence

À la suite des travaux sur les cristaux de René Just Haüy (1743 – 1822)¹, Auguste Bravais (1811 – 1863) imagine une structure géométrique des solides sous forme de réseaux² (1849). Il définit les bases théoriques de la cristallographie qui seront ensuite vérifiées expérimentalement grâce à la diffraction aux rayons X mise au point par Max von Laue (1879 – 1960) et utilisée pour la résolution des structures cristallines par William Henry Bragg (1862 – 1942).

Q1. Définir un réseau, un motif et une maille cristalline.

Q2. Définir les six paramètres d'une maille élémentaire.

Q3. Qu'appelle-t-on compacité ?

Q4. Qu'est-ce que la coordinence ?

Q5. Qu'est-ce que le modèle des sphères dures ?

2. Cristallisation du polonium (niv. 2)

Mots-clés : maille c.s., condition de contact

Découvert en 1898 par Pierre Curie (1859 – 1906) et Marie Sklodowska-Curie (1867 – 1934), le polonium³ est naturellement présent dans les minerais d'uranium dont la pechblende. C'est par séparation, extraction et purification que put être isolé le polonium. Radioactif, il est notamment utilisé dans les piles d'alimentation des rovers d'exploration de la planète Mars. C'est l'un des quelques rares éléments chimiques à cristalliser dans une maille cubique simple.

Q1. Décrire, à l'aide de phrases et d'un schéma, la maille élémentaire cubique simple.

Q2. Indiquer le nombre d'atomes par maille contenus dans la maille élémentaire.

¹ R.J. Haüy, *Essai d'une théorie sur la nature des cristaux*, Gogue & Née de la Rochelle, Paris, **1784**.

² A. Bravais, Mémoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace, *Journal de l'École polytechnique*, 19, **1850** : 1 – 128.

³ P. Curie, Mme P. Curie, G. Bémont, Sur une nouvelle substance fortement radio-active contenue dans la pechblende, *CRAS*, 127, **1898** : 1215 – 1217.

Q3. Donner en la justifiant, l'expression de la condition de contact entre deux atomes de rayon r et le paramètre de maille a .

Q4. Par quelle(s) technique(s) spectroscopique(s) mesure-t-on les paramètres de maille ?

Q5. Le paramètre de la maille élémentaire ayant été calculé à la valeur $a = 340 \pm 41$ pm, calculer la valeur du rayon atomique r du polonium.

3. Obtention du cuivre métallique (niv. 2)

Écho : 7, 50, 282, 286, 289, 309

Mots-clés : maille c.f.c., masse volumique

Le cuivre métallique peut être obtenu par électrodéposition (raffinage électrolytique produisant le cuivre sous forme de cathodes) ou à la suite d'un traitement de minerai à base de cuivre sulfuré oxydé par grillage puis réduction sur sulfure de fer. Depuis quelques années, une troisième voie de production se développe de plus en plus : le recyclage. Le cuivre formé cristallise dans une maille cubique à faces centrées.

Q1. Décrire, à l'aide de phrases et d'un schéma, la maille élémentaire cubique à faces centrées.

Q2. Calculer le nombre d'atomes de cuivre par maille, N_{Cu} .

Q3. Donner l'expression littérale de la condition de contact entre deux atomes de cuivre de rayon r_{Cu} et le paramètre de maille a . Pour ce faire, on utilise le modèle des sphères dures. Décrire succinctement ce modèle.

Q4. Le rayon atomique ayant été mesuré à $r_{Cu} = 140$ pm, en déduire la valeur du paramètre de maille attendu a .

Q5. Calculer la valeur de la masse volumique du cuivre μ_{Cu} exprimée en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

4. Zinc cristallisé (niv. 2)

Écho : 135, 161, 300, 301, 306

Mots-clés : maille h.c., masse volumique

Métal de première importance utilisé sous forme d'alliage dès l'Antiquité, le zinc est principalement produit par grillage des minerais (on obtient l'oxyde de zinc ZnO), puis lixiviation acide (qui donne Zn^{2+}) et enfin par réduction hydrométallurgique (qui transforme Zn^{2+} en Zn).

Q1. Le zinc cristallise dans une maille élémentaire de type hexagonal compact. Dessiner cette maille. Dessiner la pseudo-maille hexagonale compacte, que l'on appelle aussi le tiers de maille.

Q2. La diffraction aux rayons X a permis de déterminer $a = 266$ pm et $c = 498$ pm. En déduire la valeur du rayon atomique du zinc, r_{Zn} .

Q3. Un moyen d'identifier si la cristallisation est parfaite est de calculer le rapport c/a qui doit donner une valeur de 1,63. Faire ce calcul et conclure.

Q4. La maille d'empilement hexagonal compact est censée contenir six atomes par maille. Valider ce résultat par un décompte des atomes par maille.

Q5. En déduire la valeur de la masse volumique du zinc, μ_{Zn} .

5. Synthèse électrolytique du sodium, NaCl (niv. 3)

Écho : 13, 181, 307

Mots-clés : maille c.c., densité, rayon atomique

Le sodium est un métal réducteur qui sert dans l'industrie à la fois à l'affinage des métaux (plomb, zinc, aluminium) mais aussi à la synthèse de composés organiques et inorganiques. Si le procédé historique de son obtention date de 1809, la première synthèse industrielle (par électrolyse) quant à elle n'a été développée qu'à partir de 1921 par la firme Du Pont de Nemours. Le sodium cristallise dans une maille cubique centrée.

Q1. Décrire, à l'aide de phrases et d'un schéma, la maille élémentaire cubique centrée.

Q2. Indiquer le nombre d'atomes par maille élémentaire et donner l'expression littérale de la condition de contact entre le rayon r_{Na} d'un atome de sodium et le paramètre de la maille, noté a .

Q3. Donner l'expression littérale de la formule de la masse volumique μ en fonction du paramètre de maille a .

Q4. Pour le sodium, sachant que la valeur de sa densité vaut $d = 0,968$, calculer la valeur du paramètre de maille a . En déduire la valeur du rayon atomique r_{Na} d'un atome de sodium.

Q5. Comparer à la valeur du rayon atomique mesurée à $r_{mes} = 185$ pm et conclure.

6. Fabrication des fontes et aciers (niv. 2)

Écho : 9

Mots-clés : alliage, sites interstitiels

Les fontes et les aciers sont des alliages métalliques à base de fer dont la composition en carbone varie en masse (moins de 2 % pour un acier, de 2 à 7 % pour une fonte). À température ambiante, dans un fer cristallisé dans une maille cubique centrée (ferrite, $a = 288$ pm), on cherche à vérifier si le carbone peut occuper les sites interstitiels octaédriques (notés O) de la maille sans déformation de celle-ci.

Q1. Justifier la position des sites O sur le centre des faces et le milieu des arêtes.

Q2. Établir la relation de condition de contact entre un atome de fer de rayon $r_{Fe} = 144$ pm et un site O de rayon r_O .

Q3. Calculer la valeur du rayon r_O .

Q4. Le carbone peut-il faire un alliage d'insertion dans cette maille ($r_C = 77$ pm) ?

Q5. Si tous les sites O sont occupés par un atome d'hélium ($r_{He} = 33$ pm), quelle est la formule chimique représentant cet alliage ?

7. Contrôle qualité d'un alliage métallique (niv. 3)

Écho : 8, 56, 94

Mots-clés : maille c.f.c., alliage, masse volumique

L'or est utilisé en joaillerie pour réaliser de nombreux bijoux dont certains à base d'alliages de substitution. Un des plus anciens qui fut utilisé est le tumbaga fabriqué par les civilisations précolombiennes (qui pouvait contenir jusqu'à 97 % d'or en masse et 3 % en cuivre). Après fusion d'un mélange d'or et de cuivre (ces deux métaux cristallisant dans une structure cristalline élémentaire du type c.f.c.), la masse volumique du mélange est mesurée afin vérifier l'obtention d'un alliage de ce type.

Q1. Donner la définition d'un alliage de substitution.

Q2. L'or de cet alliage supposé a cristallisé dans une maille élémentaire de type c.f.c. où le cuivre a remplacé un atome d'or sur chaque sommet de la maille. Calculer le nombre d'atomes de chaque élément présent dans la maille élémentaire.

Q3. En déduire la formule brute de cet alliage et le nombre de motifs qu'il contient par maille élémentaire.

Q4. Le paramètre de maille après substitution est mesuré à la valeur $a' = 427$ pm.

Calculer la masse volumique μ attendue pour cet alliage.

Q5. La cristallisation a-t-elle permis de fabriquer du tumbaga ?

Données (à 298 K) :

Teneur en cuivre (% massique)	Masse volumique de l'alliage ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
4,4	15 387
30,4	10 263

Indications : pour les objets religieux la teneur en cuivre dans les alliages en tumbaga varie de 30 à 70 %.

8. Structure cristalline de l'or (niv. 4, d'après BTS 2015)

Écho : 7, 56, 94

Mots-clés : condition de contact, sites interstitiels

L'or cristallise dans un réseau c.f.c. Les atomes d'or sont modélisés par des sphères dures de rayon $r = 144$ pm.

Q1. Établir la relation entre le rayon d'un atome et le paramètre de maille a .

Q2. En déduire la valeur numérique du paramètre de maille a .

Q3. Établir la condition d'acceptabilité pour qu'un atome de rayon r_O puisse occuper un site octaédrique de cette maille.

Q4. Calculer la valeur maximale du rayon r_O acceptable.

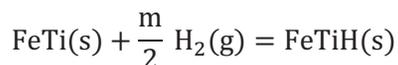
Q5. En déduire le type d'alliage formé par l'or et le nickel ($r_{Ni} = 125$ pm).

9. Stockage du dihydrogène (niv. 5, d'après CAPES 1989)

Écho : 34, 37, 38, 42, 91, 92, 188, 271, 283, 297, 308

Mots-clés : alliage, maille c.s., sites interstitiels

On peut envisager de stocker l'hydrogène sous différentes formes : à l'état gazeux sous pression, à l'état liquide à basse température, à l'état condensé sous forme d'hydrure ionique. On se propose ici d'étudier l'une de ces méthodes d'absorption du dihydrogène par le composé intermétallique FeTi :



Q1. Cet alliage FeTi a une structure cubique simple : la maille élémentaire est cubique et comporte un atome de fer à chaque sommet du cube et un atome de titane au centre du cube. Représenter cette maille élémentaire.

Q2. Dans les composés intermétalliques FeTi, seuls les sites octaédriques, formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane, peuvent être occupés par des atomes d'hydrogène. Représenter à partir d'une maille cubique simple d'atomes de titane, les positions des atomes de fer et les sites octaédriques susceptibles d'accueillir des atomes d'hydrogène.

Q3. En déduire la formule stœchiométrique de l'alliage contenant le maximum théorique d'hydrogène.

Q4. En réalité l'absorption maximale d'hydrogène correspond à l'espèce de formule FeTiH_{1,9}. En admettant que la maille reste encore cubique, calculer la masse volumique de l'espèce formée. On indique la valeur du paramètre de maille $a = 298 \text{ pm}$ et $M(\text{FeTi}) = 103,74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q5. Calculer également la capacité volumique d'absorption d'hydrogène par FeTi (on exprimera le résultat en kg d'hydrogène par m³ de FeTi).

10. Peste de l'étain. Changement de variété allotropique (niv. 5)

Écho : 304

Mots-clés : allotropie, maille c.c, masse volumique

Au Moyen Age, l'étain était utilisé dans la construction des tuyaux des orgues d'église. Ceux-ci avaient tendance à se dégrader avec la formation d'une poudre d'étain dès que la température diminuait (en dessous de 13 °C). Il s'agit de la manifestation d'une transformation par autocatalyse de l'étain changeant de variété allotropique.

Q1. Rappeler la définition d'une variété allotropique.

Q2. À température ambiante, l'étain cristallise dans une maille quadratique centrée : c'est l'étain β (tous les angles sont égaux à 90 ° ; $a = b = 320 \text{ pm}$ et $c = 550 \text{ pm}$). Dessiner cette maille élémentaire. Calculer le nombre d'atomes par maille.

Q3. En déduire la masse volumique μ_b de l'étain β .

Q4. Lorsque la température diminue en dessous de 13 °C, l'étain passe de la variété allotropique β à la variété α , de masse volumique $\mu_\alpha = 5600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Comment évolue la masse volumique au cours de cette variation de température ? Cela correspond-il à une contraction ou à une dilatation de l'étain à l'état solide ?

Q5. Comment justifier alors la transformation en poudre de l'étain lorsqu'il passe de la variété β à α ?