

Structures cristallines

Tester le cours

Définir un solide cristallin	Un solide cristallin est formé par la répétition périodique tridimensionnelle d'une partie élémentaire appelée maille du réseau cristallin (domaines > 10 nm).
Masse volumique d'un cristal	$\rho = \frac{Z}{V} \times \frac{M}{N_a}$ où Z est le nombre de motif par maille.
Définir la coordinence	La coordinence d'un atome ou d'un ion est le nombre de plus proches voisins que possède cet atome (ou cet ion).
Définir la compacité d'un cristal	Il s'agit du rapport entre le volume réellement occupé par les atomes ou par les ions (assimilés à des sphères dures) et le volume de la maille

Tester les Bases

TLB_{MtE} 1 Calcium

Déterminer le paramètre de maille du calcium (structure cfc) sachant que sa masse volumique vaut $\rho = 1550 \text{ kg/m}^3$.

TLB_{MtE} 2 Titane

Calculer la masse volumique du titane sachant qu'il cristallise dans la structure hc avec les paramètres de maille suivants : $a = 295,1 \text{ pm}$, $c = 469,2 \text{ pm}$. Vérifier la cohérence du résultat trouvé.

TLB_{MtE} 3 Germanium

La masse volumique du germanium est $\rho = 5323 \text{ kg/m}^3$. Sachant qu'il possède ma maille du diamant, déterminer le paramètre de maille.

TLB_{MtE} 4 Nickel

Le nickel métallique appartient au système cubique à faces centrées et son arête de maille est $a = 352,5 \text{ pm}$.

1. Représenter sa maille et donner la coordinence du nickel dans cet édifice. Quelles est la population de la maille ?

2. Calculer la masse volumique et la densité de ce métal.

3. Calculer le rayon atomique du nickel puis la compacité de cette structure. Varie-t-elle avec la nature du métal ?

TLB_{MtE} 5 Alliage

Un alliage nickel-chrome est obtenu en substituant dans la maille cfc 2 atomes de Nickel situés aux centres de 2 faces opposées par 2 atomes de chrome.

1. Quelle est la formule de cet alliage ?

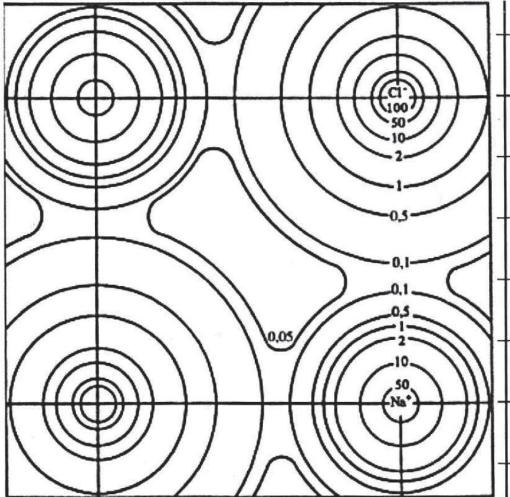
2. Calculer la nouvelle masse volumique et la nouvelle densité de cet alliage.

On donne $r_{Cr} = 124,9 \text{ pm}$.

Exercices

Ex 1 Rayon ionique

A partir des courbes de densité électronique du chlorure de sodium, déterminer le rayon ionique de chaque ion sachant que le paramètre de maille du cristal vaut 281 pm. Les courbes représentent des courbes d'isodensité.



Carte de la densité électronique entre les atomes Na et Cl.

Ex 2 Niobium

A température ordinaire le niobium cristallise avec une structure de type cubique centré de paramètre de maille $a = 330.10^{-12}$ m.

1. Dessiner la maille élémentaire du cristal de niobium.
2. Déterminer le nombre d'atomes de niobium par maille.
3. Calculer la masse volumique du niobium en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
4. Dans un modèle de sphères dures déterminer le rayon atomique du niobium.
5. Définir et calculer la compacité de la structure cubique centrée.

Ex 3 Alliage Or-Cuivre

On considère un alliage or-cuivre particulier dont la structure est telle que les atomes d'or forment un réseau cubique simple, les atomes de cuivre occupant les centre des faces du cube.

1. Représenter la maille conventionnelle de cette structure.
2. Quelle est la composition de ce alliage ?
3. Exprimer sa compacité en fonction des rayons r_{Cu} et r_{Au} sachant que les atomes sont tangents selon les diagonales des faces du cube.

Ex 4 Etain

L'étain α a une structure cubique à faces centrées avec occupation d'un site tétraédrique sur deux par les atomes d'étain.

1. Faire un schéma de cette structure cubique à faces centrées et indiquer où se trouvent les sites tétraédriques et octaédriques.

2. Faire le schéma de la structure de l'étain α .

3. L'étain β a une structure quadratique centrée : la maille est un parallélépipède rectangle dont deux côtés ont la même longueur a et le troisième a pour longueur b .

Faire un schéma de cette structure.

4. Quel est le nombre moyen, d'atomes par maille ?
5. Donner l'expression de la masse volumique de Sn_β en fonction de la masse molaire M de l'étain, de la constante d'Avogadro N_a de a et de b .

Ex 5 Structure de la carboglace

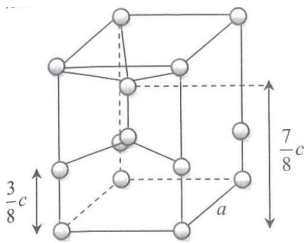
A 195 K, le dioxyde de carbone se solidifie dans une structure cristalline appelée carboglace.

1. Rappeler la géométrie de la molécule de dioxyde de carbone.
2. Les molécules occupent un réseau cfc de paramètre de maille $a = 558$ pm. Les molécules s'orientent ensuite selon les diagonales des faces du cube.
 - 2.1. Représenter cette maille. Déterminer la population d'une maille.
 - 2.2. Déterminer la distance d entre deux atomes de carbone voisins. Comparer à la longueur de la liaison double $\text{C}=\text{O}$ dans la molécule CO_2 : $d_{\text{C-O}} = 120$ pm.
3. Déterminer la compacité de cette structure. On donne $r_{\text{C}} = 77,0$ pm et $r_{\text{O}} = 73,0$ pm.
4. Déterminer la densité de la carboglace.

Ex 6 Etude de la glace

La glace est présente sous plusieurs variétés allotropiques. A 273 K et sous 1 bar, l'eau se solidifie pour donner la structure cristalline appelée glace I de densité 0,92.

On donne la représentation de sa structure tridimensionnelle.



On a uniquement représenté les atomes d'oxygène.

Il s'agit d'une structure de type hexagonal compact de paramètre de maille a et c avec occupation d'un site tétraédrique sur deux.

- Déterminer la relation entre c et a .
- Combien de molécules d'eau sont contenues dans une maille ?
- A partir de la valeur de la densité, déterminer la distance ℓ entre deux atomes d'oxygène.
- Chaque atome d'oxygène est entouré de quatre atomes d'hydrogène dont deux sont liés à O par une liaison covalente avec $\ell_{O-H} = 96$ pm.
1. Dessiner l'environnement local d'un atome d'oxygène.
2. En déduire la distance d entre un atome O et un atome H non liés de façon covalente.
- Conclure sur les interactions responsables de la cohésion de la glace.

Ex 7 Iodure d'argent

L'iodure d'argent AgI présente plusieurs variétés allotropiques suivant les conditions de température et de pression.

Partie n°1: γ -AgI

Cette forme, stable à 20 °C, présente une structure de type blende ZnS. Le paramètre de maille est $a = 6,495$ Å.

- Dessiner une maille.
- Quels sont le type et le taux d'occupation des sites accueillant les cations argent ?
- Quel est le rayon de ces sites si l'on admet le contact entre les anions ?
- Déterminer la plus courte distance $d(\text{Ag-I})$ et la masse volumique ρ de γ -AgI.

Partie n°2: α -AgI

Dans cette variété stable à partir de 147 °C, les anions forment un empilement cubique centré (un atome au sommet de chaque cube et un au centre du cube) de paramètre $a = 5,048$ Å et de densité $\rho = 6,06$ g.cm⁻³.

- Dessiner une maille.

- En admettant le contact entre anions, calculer les rayons des sites octaédriques et tétraédriques (irréguliers).
- En déduire la position des cations argent, le taux d'occupation des sites ($r_{\text{Ag}^+} = 1,0$ Å) et la distance $d(\text{Ag-I})$.
- L' α -AgI est un excellent conducteur ionique à l'état solide. Justifier.

Ex 8 Chauffage d'un fil de fer

Le fil de fer cristallise naturellement dans la structure cc de la température ambiante à 906 °C et entre 1401 °C et 1535 °C (température de fusion du fer). La structure cristalline du fer entre 906 °C et 1401 °C est la structure cfc.

La mesure du paramètre de maille cristalline par rayons X donne $a_\alpha = 0,286$ nm pour la première structure cc (Fe_α) et $a_\gamma = 0,356$ nm pour la structure cfc (Fe_γ).

- Quelle est la densité du Fe_α et du Fe_γ ? On donne $M_{\text{Fe}} = 55,847$ g/mol.
- Un long fil de fer de petite section (de l'ordre du mm²) est tendu horizontalement entre deux potences verticales isolantes. Un générateur de courant alternatif ou continu de basse tension réglable est relié aux extrémités libres du fil à travers un interrupteur K ouvert. On ferme l'interrupteur et on règle l'intensité électrique dans le fil pour qu'il puisse être porté au rouge vif en régime permanent.

2.1. Quels phénomènes doit-on observer entre l'instant de fermeture de K et le régime permanent ?

2.2. Qu'observera-t-on ensuite après l'ouverture de K ?

Ex 9 Oxydes de fer

1. La magnétite est un oxyde de fer connu depuis l'antiquité pour ses propriétés magnétiques (aimant naturel). Elle est composée d'ions oxygène O^{2-} et d'ions fer Fe^{2+} et Fe^{3+} . Déterminer la proportion de ces ions dans ce cristal de formule statistique Fe_3O_4 .

2. La wüstite est un monoxyde de fer naturel de formule statistique FeO dont la stoechiométrie est légèrement déficitaire en fer de sorte que la formule Fe_{1-x}O serait plus correcte avec $0 < x \ll 1$.

2.1. La structure du cristal FeO est identique à celle du chlorure de sodium (coordination 6/6, les réseaux des ions Fe^{2+} et des ions O^{2-} étant cubiques à faces centrées) avec une arête de maille élémentaire $a = 0,4307$ nm et une densité $d = 5,70$. L'analyse chimique fournit la fraction massique du fer $p_{\text{Fe}} = 0,7657$. Déterminer x .

2.2. Expliquer la cause de cette lacune. La valeur de x dans la wüstite est-elle unique ?

Ex IO Silicium ou diamant électronique

Hormis l'optoélectronique, toute l'électronique repose encore actuellement sur le silicium monocristallin pur, mais le carbone sous sa forme cristalline diamant possède également des propriétés semi-conductrices a priori meilleures à haute fréquence à haute température, à grande puissance et en milieu chimiquement ou radiologiquement agressif.

1. Expliquer pourquoi le silicium et le carbone diamant ont la même forme cristalline basée sur la structure tétraédrique dans laquelle chaque atome est au centre d'un tétraèdre et lié à 4 autres atomes placés aux 4 sommets de ce tétraèdre par liaison covalente.
2. La maille élémentaire du cristal de silicium ou de diamant est de type cfc avec de surcroît la moitié des 8 sites tétraédriques non conjoints occupés. Vérifier que tous les atomes (de silicium ou de carbone) de la maille sont liés à quatre atomes disposés de manière tétraédrique en représentant toutes les liaisons covalentes existants entre les atomes de la maille et celles qui se prolongent vers les atomes hors de la maille.
3. La distance de la liaison covalente entre deux atomes dans le diamant et le silicium mesurée par diffraction par rayons X est $d_{C-C} = 0,154 \text{ nm}$ et $d_{Si-Si} = 0,234 \text{ nm}$.

Calculer la masse volumique de ces deux cristaux. (expérimentalement, la densité du diamant est d'environ 3,52 et celle du silicium 2,33 .

Données : $M_C = 12,011 \text{ g/mol}$ et $M_{Si} = 28,086 \text{ g/mol}$.

Ex II Stockage métallique de l'hydrogène

Si l'hydrogène devient un vecteur d'énergie essentiel dans le futur, on pourra le stocker dans des éponges métalliques grâce à sa petite taille. Ainsi dans un cristal cfc compact d'hydrure de titane, les atomes de titane occupent tous les noeuds et il est possible d'insérer à basse pression des atomes d'hydrogène H dans chaque site tétraédrique.

1. Repérer et dénombrer tous les sites tétraédriques dans la maille élémentaire (faire un dessin).
2. Quelle est alors la formule statistique du cristal TiH_n ?
3. Les rayons atomiques sont $R_{Ti} = 0,140 \text{ nm}$ et $R_H = 0,025 \text{ nm}$. Quel est le rayon du site tétraédrique R_t et quelles est la dimension a de l'arête de la maille ? L'hydrogène fait-il gonfler le métal ?
4. Il faut environ 600 g d'hydrogène pour rouler sur 100 km. Quel volume d'éponge faut-il prévoir ?