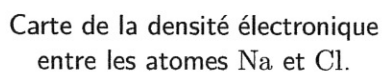


A partir des courbes de densité électronique du chlorure de sodium, déterminer le rayon ionique de chaque ion sachant que le paramètre de maille du cristal vaut 281 pm. *Les courbes représentent des courbes d'isodensité.*



Na^+ $r^+ = 105 \text{ pm}$

$$d^- \quad \pi^- = 155 \text{ pm}$$

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 atomes occupent un réseau cfc de paramètre de maille $a = 558 \text{ pm}$. 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 : $d_{\text{CO}} = 120 \text{ pm}$.

3. Déterminer la compacité de cette structure. On donne $r_{\text{C}} = 77,0 \text{ pm}$ et $r_{\text{O}} = 73,0 \text{ pm}$.

4. Déterminer la densité de la carboglace.

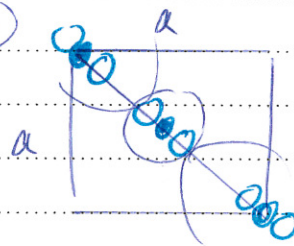
① dioxyde de carbone $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ géométrie linéaire.

②-1 Maille cfc

$$n(\text{CO}_2) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$\Rightarrow$ 4 molécules de CO_2 par maille.

②-2



$$\sqrt{2}a = 2d$$

$$d = \frac{\sqrt{2}}{2}a \quad d = 395 \text{ pm}$$

Les atomes sont plus éloignés que dans une liaison covalente $\Rightarrow$ la cohésion entre les molécules est assurée par des liaisons de Van der Waals (énergie + faible qu'une liaison covalente).

③
$$C = \frac{N_c \times \frac{4}{3}\pi r_c^3 + N_o \times \frac{4}{3}\pi r_o^3}{a^3} \quad \text{avec } N_c = 4 \text{ et } N_o = 8$$

$$C = 0,12$$

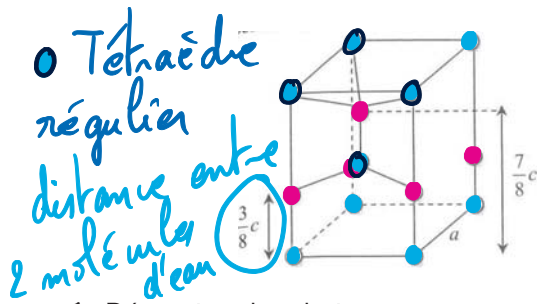
④ Plane volumique
$$\rho = \frac{N_c M_c + N_o M_o}{a^3 \text{ d'a}} \quad \rho = 1,68 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$d = 1,68$$

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.



● Noeuds du réseau h
● Sites T

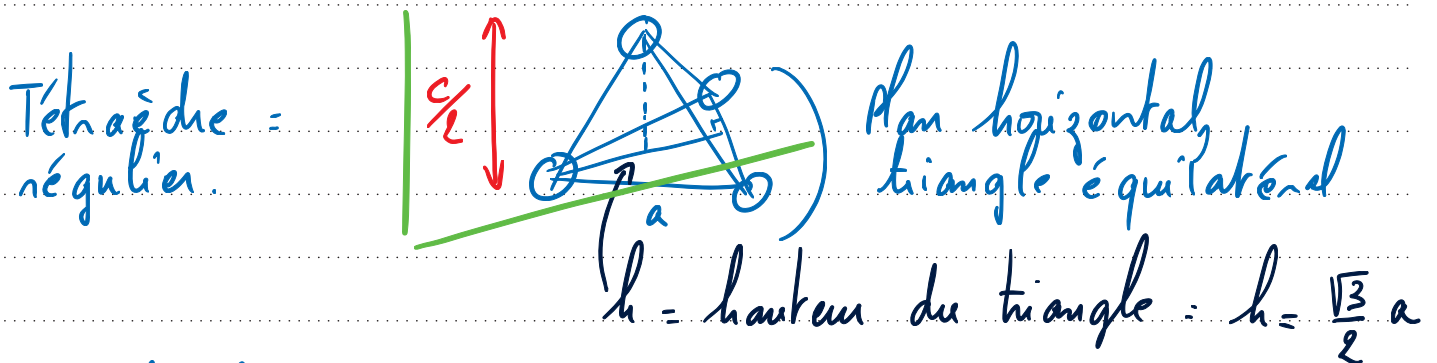
On a uniquement représenté les atomes d'oxygène.

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.

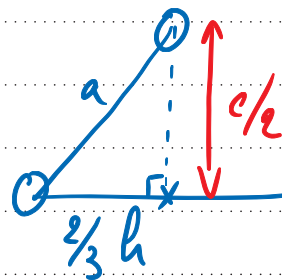
1. Déterminer la relation entre c et a .
2. Combien de molécules d'eau sont contenues dans une maille ?
3. A partir de la valeur de la densité, déterminer la distance ℓ entre deux atomes d'oxygène.
4. Chaque atome d'oxygène est entouré de quatre atomes d'hydrogène dont deux sont liés à O par une liaison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

Remarque = cet empilement est non compact puisque les molécules d'eau occupent des sites T.

① Relation entre a et c :



Dans le plan vertical



Pythagore :

$$a^2 = \left(\frac{c}{2}\right)^2 + \left(\frac{2}{3}h\right)^2$$

$$c = 2\sqrt{\frac{2}{3}} a$$

⚠ ici, on n'a pas $a = 2R$ (réseau non compact).

② Nombre de molécules d'eau par maille :

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 2 \times 1 + 4 \times \frac{1}{4}$$

$$Z = 4$$

③ Distance entre 2 atomes d'oxygène :

$$d = \frac{\rho_{\text{glace}}}{\rho_{\text{eau}}} \quad \text{avec } \rho_{\text{eau}} = \text{masse volumique de l'eau liquide.}$$

$$\rho_{\text{glace}} = \frac{Z (2M_H + M_O)}{V \times d_a}$$

V $\rightarrow$ volume de la maille élémentaire.

$$V = c \times \frac{2}{2} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a \right) a \quad \text{et } c = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} a$$

$$V = \sqrt{2} a^3$$

$$\rho_{\text{glace}} = \frac{Z (2M_H + M_O)}{\sqrt{2} a^3 d_a}$$

$$a = \left(\frac{Z (2M_H + M_O)}{d \rho_{\text{eau}} \sqrt{2} d_a} \right)^{1/3}$$

$$a = 451 \text{ pm}$$

$$c = 737 \text{ pm}$$

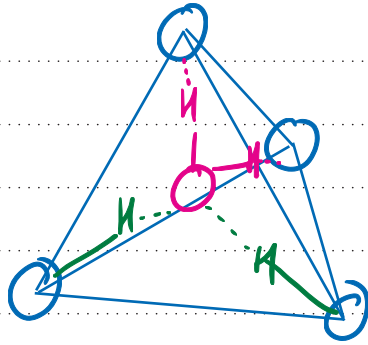
* Distance entre 2 molécules =

$$l = \frac{3}{8} c$$

$$l = 276 \text{ pm}$$

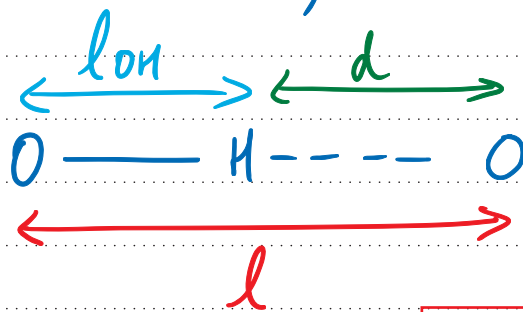
④-1) Environnement tétraédrique d'un atome d'oxygène :

On considère un oxygène dans un site T :



④-2) Distance d entre O et H (liaison hydrogène).

sur une arête = aux extrémités, on a un atome d'oxygène, et sur l'arête on a un atome d'hydrogène relié d'un côté par une liaison covalente, de l'autre côté par une liaison hydrogène :



$$l = l_{OH} + d$$

$$d = l - l_{OH} \quad \underline{d = 180 \text{ pm}}$$

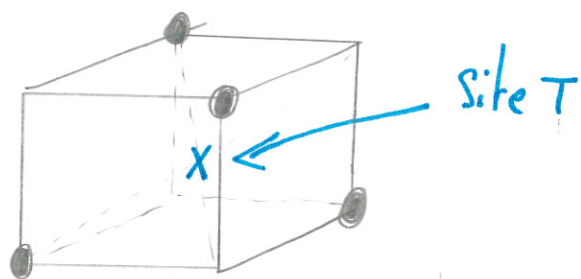
⑤ La cohésion de la glace est assurée par des liaisons hydrogène qui sont moins énergétiques que les liaisons covalentes.
 $d > l_{OH}$

Stockage de l'Hydrogène

① Sites tétraédriques

Le titane a une structure cfc compacte.

Les sites tétraédriques sont donc les centres des 8 cubes formant la maille.



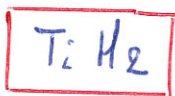
↳ 1 des 8 cubes de la maille élémentaire.

② Nombre d'atomes de titane dans une maille :

$$N_{Ti} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

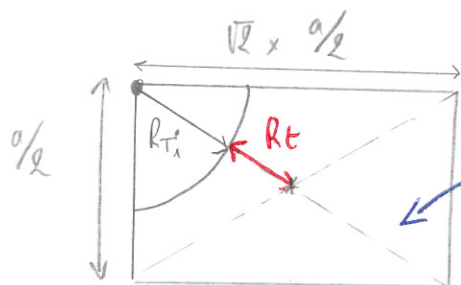
Nombre d'atomes d'hydrogène : 1 par site T $N_H = 8$.

⇒ il y a 2 atomes d'hydrogène pour 1 atome de Titane.



③ Site Tétraédrique

= Contact sur le plan diagonal d'un petit cube

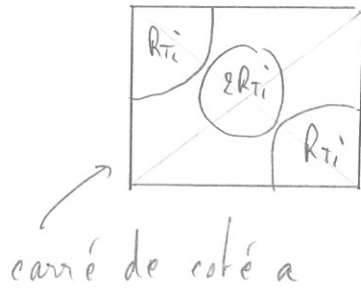


demi-diagonale : $\frac{1}{2} \times \sqrt{3} \frac{a}{2} = R_{Ti} + R_H$

d'où $R_H = \frac{\sqrt{3}}{4} a - R_{Ti}$

↳ dépend de R_{Ti}

* Paramètre de la maille : Contact sur une diagonale d'une face du cube.



$$\sqrt{2} a = 4 R_{Ti}$$

$$a = 2\sqrt{2} R_{Ti}$$

$$a = 0,396 \text{ nm}$$

$$R_t = \left(\frac{\sqrt{3}}{4} \times 2\sqrt{2} - 1 \right) R_{Ti}$$

$$R_t = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) R_{Ti}$$

$$R_t = 0,0315 \text{ nm}$$

$R_H < R_t$ $\Rightarrow$ l'hydrogène ne fait pas gonfler le cristal.
 $\Rightarrow$ pas de déformation.

④ Volume d'éponge :

dans une maille, on place 8 atomes d'hydrogène.

nombre de mailles à mesurer : N_m

$$N_m = \frac{1}{\underbrace{N_H}_{=8}} \times \frac{m_H}{\underbrace{\pi_H}_{\text{masse molaire}}} \times \rho a$$

d'où $V = a^3 \times N_m$

$$V = \frac{a^3 m_H \times \rho a}{N_H \times \pi_H} = \frac{(2\sqrt{2} R_{Ti})^3 m_H \rho a}{N_H \times \pi_H} = V$$

$$\underline{V = 2,8 \text{ dm}^3}$$

⚠ La manipulation du dihydrogène
 reste très dangereuse !
 (réservoirs cylindriques).

chauffage d'un fil de Fer

① Densité du Fer $d = \rho / \rho_e$ où ρ_e est la masse volumique de l'eau liquide $\rho_e = 1000 \text{ kg/m}^3$

* Fer α : Réseau cubique centré :

Nombre d'atomes par maille : $N_\alpha = 8 \times \frac{1}{8} + \textcircled{1} = 2$

$$d_\alpha = \frac{N_\alpha \times \pi \rho_e}{\rho_e \times a_\alpha^3 \times d_\alpha}$$

$$d_\alpha = 7,93$$

→ ordre de grandeur de la densité de l'acier

* Fer γ : Réseau cubique faces centrées

$$N_\gamma = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$d_\gamma = \frac{N_\gamma \times \pi \rho_e}{\rho_e \times a_\gamma^3 \times d_\gamma}$$

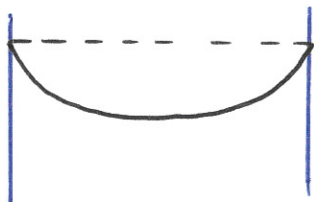
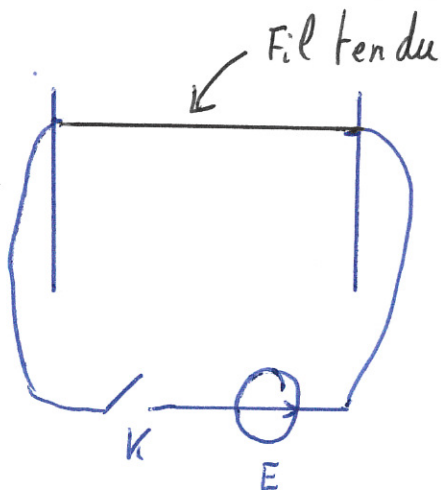
$$d_\gamma = 8,22$$

Conclusion :

$$d_\gamma > d_\alpha$$

Ecart relatif : 3,7 %

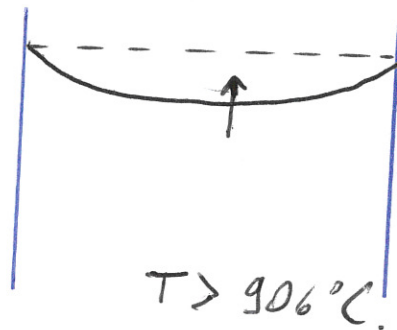
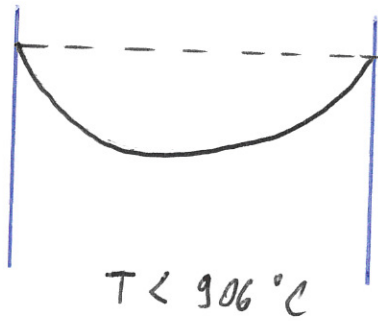
② Dispositif expérimental



2-1 - Au début, fermeture de l'interrupteur, le courant entraîne des pertes Joule dans le conducteur. Sa température augmente. On observe un allongement du fil sous l'effet de la dilatation thermique ($\alpha \approx 10^{-5} \text{ K}^{-1}$).

Le fer chauffé devient rouge : il émet un rayonnement d'abord dans les IR puis dans le rouge avec l'augmentation de T (rayonnement du corps noir).

- La température atteint 906°C . A cette température, le fil se contracte et remonte de quelques centimètres.



Les atomes de fer se réarrangent spontanément en fer γ (cf.) plus dense et plus stable à cette température.

- La température continue d'augmenter, et le fer se dilate à nouveau jusqu'à $T = 1535^{\circ}\text{C}$, température de fusion (il fond). Le changement de structure $\text{cf} \rightarrow \text{cc}$ autour de 1400°C n'est pas très visible.
- Si on ouvre K avant d'avoir atteint la température de fusion, on repasse par les étapes en sens inverse.

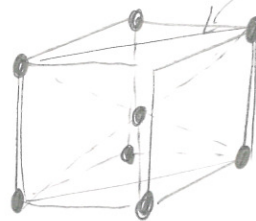
Ex 1 Cristaux métalliques

A température ordinaire le niobium cristallise avec une structure de type cubique centré de paramètre de maille $a = 330 \cdot 10^{-12} \text{ m}$.

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.

$$\pi = 92 \text{ g/mol}$$
$$d_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

1 - Maille élémentaire

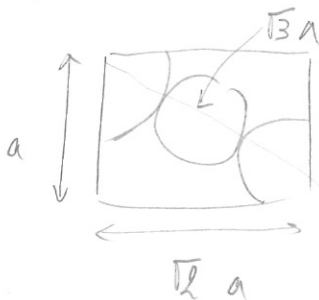


plan diag.

2 - nb d'atomes / maille = $\frac{8}{8} + 1 = 2$

3 - $\rho = \frac{m}{V_m} = \frac{2\pi}{d_a \times a^3}$ $\rho = 8505 \text{ kg/m}^3$

4 - Modèle des sphères dures = les atomes sont tangents dans le plan diagonal :



$$\sqrt{3}a = R + 2R + R = 4R$$

$$R = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad R = 143 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

5 - Compacité = $\frac{\text{Volume réellement occupé par les atomes}}{\text{volume motif élémentaire}}$

$$C = \frac{2 \times \frac{4\pi}{3} R^3}{a^3} = \frac{8\pi}{3} \times \frac{3\sqrt{3}}{4^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8}$$

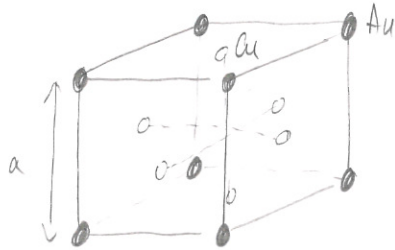
$$C = 68\%$$

Ex 2 Cristaux métalliques

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 centres 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.

1. Maille de la structure :



2. Composition de l'alliage

dans une maille on a :

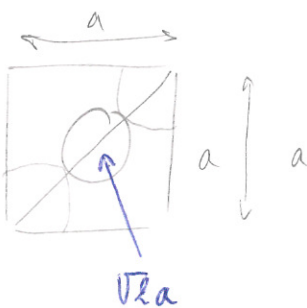
$$\left. \begin{array}{l} \frac{8}{8} \text{ atomes Au} \\ \frac{6}{2} \text{ atomes Cu} \end{array} \right\} \text{AuCu}_3$$

3. Compacité = $V_{Au} = \frac{4}{3}\pi r_{Au}^3$ $V_{Cu} = \frac{4}{3}\pi r_{Cu}^3$

Volume occupé par les atomes : $V_T = V_{Au} + 3 V_{Cu}$

$$= \frac{4}{3}\pi (r_{Au}^3 + 3 r_{Cu}^3)$$

Volume de la maille $V_m = a^3$



$$2r_a = 2r_{Cu} + 2r_{Au}$$

$$V_m = \frac{(2r_{Cu} + 2r_{Au})^3}{2\sqrt{2}}$$

$$V_m = 2\sqrt{2}(r_{Cu} + r_{Au})^3$$

Compacité =

$$C = \frac{V_T}{V_m}$$

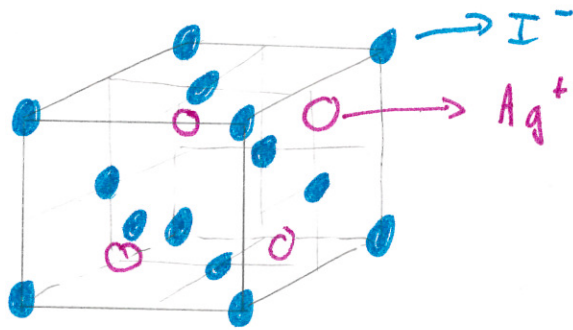
$$C = \frac{\pi \sqrt{2} (r_{Au}^3 + 3 r_{Cu}^3)}{3 (r_{Cu} + r_{Au})^3}$$

Ex 1 - Iodure d'Argent

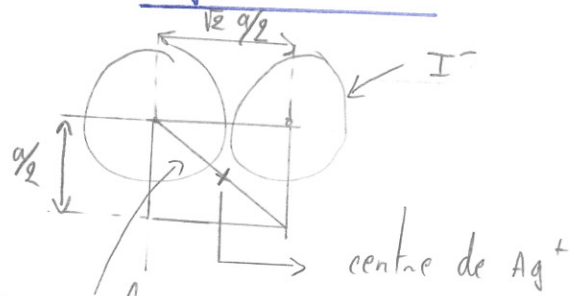
- ① Maille cubique face centrée et occupation des sites tétraédriques (un site sur deux).

Les anions I^- occupent le réseau cfc

- ② Les cations Ag^+ = moitié des sites tétraédriques.



③ Rayon des sites



$$\frac{1}{2} \text{ diagonale} = r_{I^-} + r_{Ag^+}$$

$$\frac{1}{2} \times \sqrt{3} \frac{a}{2} = r_{I^-} + r_{Ag^+}$$

de plus $2 r_{I^-} = \sqrt{2} \frac{a}{2}$

$$\Rightarrow r_{Ag^+} = \frac{a}{4} (\sqrt{3} - \sqrt{2})$$

$$r_{Ag^+} = 0,5160 \text{ \AA} = 51,60 \text{ pm}$$

- ④ Plus courte distance $\Leftrightarrow$ diagonale d'un tétraèdre

$$d(Ag-I) = \frac{1}{2} \times \sqrt{3} \frac{a}{2}$$

$$d(Ag-I) = 2,812 \text{ \AA}$$

- * Mass volumique $\Rightarrow$ nombre d'éléments par maille :

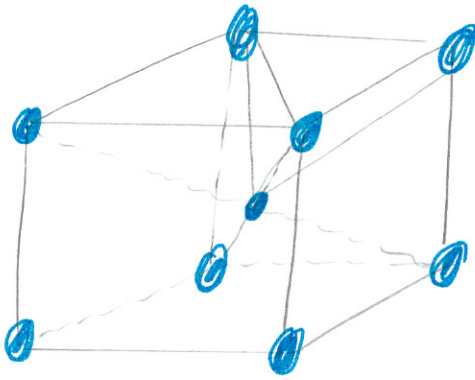
$$Z(I^-) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$Z(Ag^+) = 4 \times 1 = 4$$

$$\left. \begin{array}{l} Z(I^-) = 4 \\ Z(Ag^+) = 4 \end{array} \right\} \rho = \frac{Z \times (M_{Ag} + M_{I})}{a^3 \times 10^{-30}}$$

$$\rho = 5699 \text{ kg/m}^3$$

⑤



• Sites T formé par l'élément au centre du cube et 3 aux sommets.

→ distance centre - sommet

$$\frac{a}{2} \times \sqrt{3}$$

→ distance sommet - sommet: a

Le tétraèdre n'est pas régulier

⑥ Rayon des sites T

$$r_{T-} + r_{T+} = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{4}\right)^2} = a \frac{\sqrt{5}}{4}$$

Contact anion - anion : $4 r_{T-} = \sqrt{3} a$

$$\left. \begin{array}{l} r_{T-} + r_{T+} = a \frac{\sqrt{5}}{4} \\ 4 r_{T-} = \sqrt{3} a \end{array} \right\} r_{T+} = \frac{a}{4} (\sqrt{5} - \sqrt{3})$$

$$r_{T+} = 63,6 \text{ pm.}$$

⑦ Pour respecter l'électronéutralité, il doit y avoir autant d'ions d'Argent Ag^+ que d'ions I^-

$$I^- = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 / \text{maille.}$$

Sur chaque face, il y a 4 sites T appartenant à 2 mailles.

6 faces $\Rightarrow$ 12 sites T par maille $\frac{1}{6}$ des sites T est occupé.

$$\text{distance } Ag - I = \text{distance centre sommet site T} = a \frac{\sqrt{5}}{4}$$

⑧ Conductivité élevée = faible taux d'occupation des sites T.

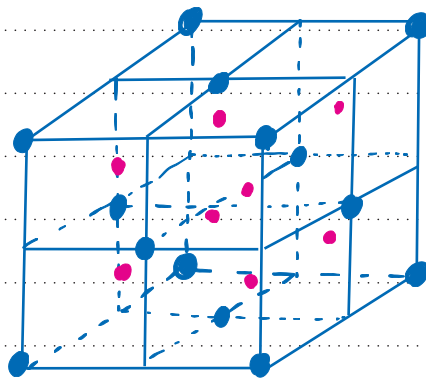
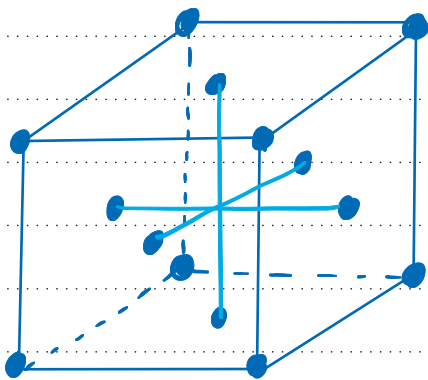
L'argent Ag^+ est entouré de 6 sites vacants susceptibles d'accueillir cet ion. Si la température est suffisante, le cristal devient conducteur = Cation = porteur de charge.

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.

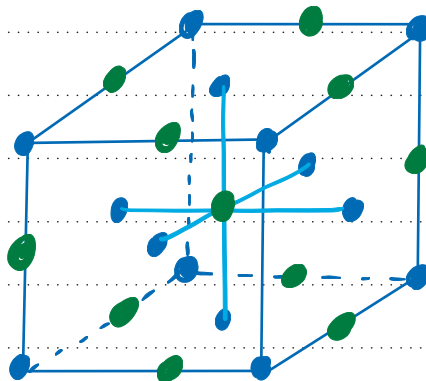
1. Faire un schéma de cette structure cubique à faces centrées et indiquer où se trouvent les sites tétraédriques et octaédriques.
2. Faire le schéma de la structure de l'étain α .
3. L'étain β a une structure quadratique centrée : la maille est un parallélépipède rectangle dont deux côtés ont la même 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 .

① Structure cubique face centrée :



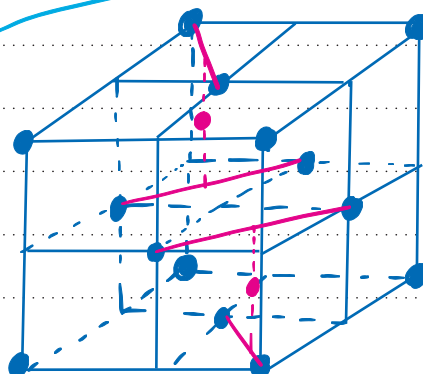
Sites T = 1 au centre de chaque cube d'arête $a/2$

Sites O =
1 au centre du cube
1 au milieu de chaque arête.



② Cas de l'étain α :

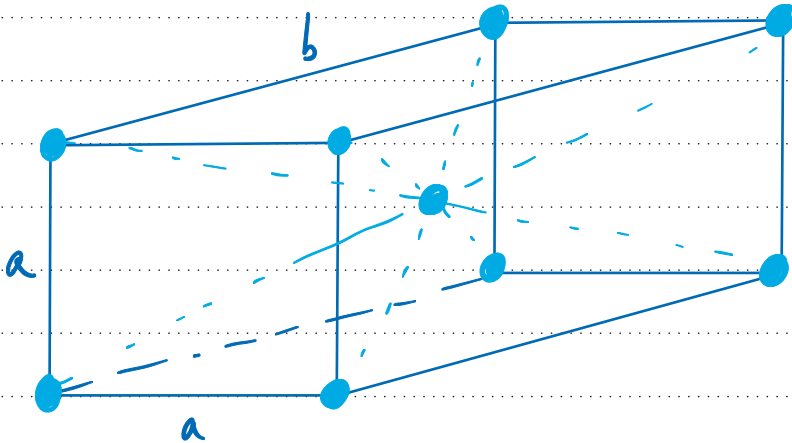
1 site T occupé sur 2.



en-dessous de 13°C

③ Etain β

Entre 13°C et 162°C



④ Nombre d'atome par maille =

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1$$

$$\underline{Z = 2}$$

⑤ Masse volumique =

$$\rho = \frac{Z \eta}{a^2 b d a}$$

$$\rho = 7,3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$\eta = 119 \text{ g/mol}$$

$$a = 0,32 \text{ nm}$$

$$b = 0,55 \text{ nm}$$