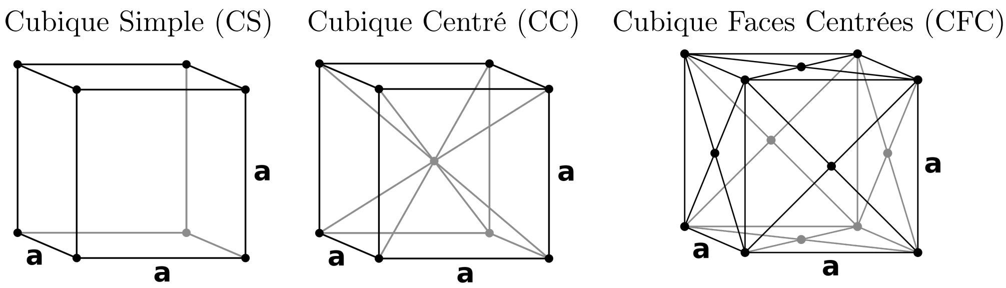
9 Etat cristallin

Exercice 9.1

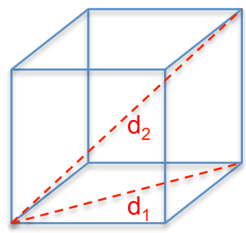
1. Définir et représenter les 3 modes de réseau du système cubique



2. Dans les trois cas, en assimilant les atomes à des sphères incompressibles, déterminer :

   (a) le nombre d'atomes par maille (Z)
   CS: $Z = 1$
   CC: $Z = 2$
   CFC: $Z = 4$

   (b) la relation liant le paramètre de maille (a) au rayon de l'atome (R)



   CS: Les sphères sont tangentes le long des arêtes :
   $R = a/2$

   CC: Les sphères sont tangentes le long de la grande diagonale du cube :
   $d_2 = 4R$
   $d_1^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$
   $d_1 = \sqrt{2}a$
   $d_2^2 = d_1^2 + a^2 = 2a^2 + a^2 = 3a^2$
   $d_2 = \sqrt{3}a = 4R$
   $R = \frac{\sqrt{3}}{4}a$

   CFC: Les sphères sont tangentes le long de la diagonale d'une face :
   $d_1 = 4R = \sqrt{2}a$
   $R = \frac{\sqrt{2}}{4}a$

   (c) la compacité.
   CS: $C = \frac{4/3\pi R^3 Z}{a^3} = \frac{4/3\pi(a/2)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} = 0,524$
   CC: $C = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 0,680$
   CFC: $C = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = 0,740$

Exercice 9.2

Calculer en g.cm^{-3} la masse volumique des 2 variétés allotropiques du fer, sachant que le fer α a une maille cubique centrée de paramètre $a_\alpha = 0,287$ nm et que le fer γ cristallise dans le système cubique à faces centrées avec une maille $a_\gamma = 0,365$ nm.

La masse molaire du fer est $M_{Fe} = 55,845$ g.mol^{-1}
La masse volumique d'un cristal de multiplicité Z est donnée par : $\rho = \dfrac{MZ}{VN_a}$
Masse volumique du fer α (Z = 2) :

$$\rho_\alpha = \frac{55,845 \times 2}{(0,287.10^{-9})^3 \times 6,02.10^{23}} = 7,85.10^6 \text{ g/m}^3 = 7,85 \text{ g/cm}^3$$

Masse volumique du fer γ (Z = 4) :

$$\rho_\gamma = \frac{55,845 \times 4}{(0,365.10^{-9})^3 \times 6,02.10^{23}} = 7,63.10^6 \text{ g/m}^3 = 7,63 \text{ g/cm}^3$$

Exercice 9.3

Le rayon atomique du cuivre est 0,128 nm. Sachant que le cuivre à l'état solide cristallise dans le réseau cubique faces centrées, déterminer :

1. le paramètre de maille (a)

   Dans le réseau cubique faces centrées, $R = \dfrac{\sqrt{2}}{4}a$, d'où $a = 0,362$ nm

2. la masse volumique du cuivre à température ambiante

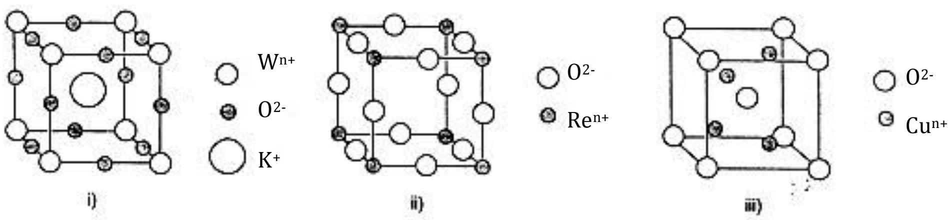
La masse molaire du cuivre est $M_{Cu} = 63,546$ g.mol^{-1}
La masse volumique d'un cristal de multiplicité Z est donnée par : $\rho = \dfrac{MZ}{VN_a}$
Masse volumique du cuivre (Z = 4) :

$$\rho_{Cu} = \frac{63,546 \times 2}{(0,362.10^{-9})^3 \times 6,02.10^{23}} = 8,90.10^6 \text{ g/m}^3 = 8,90 \text{ g/cm}^3$$

Exercice 9.4

Les mailles de 3 oxydes sont représentées schématiquement en i), ii) et iii). Déterminer pour chacun d'entre eux :

1. leur formule chimique
2. le nombre de motifs par maille (Z)
3. le degré d'oxydation des cations (W^{n+}, Re^{n+} et Cu^{n+})



i) W^{n+} : $Z = 1$; O^{2-} : $Z = 3$; K^+ : $Z = 1 \Rightarrow$ 1 motif WKO_3 par maille $\Rightarrow W^{5+}$
ii) Re^{n+} : $Z = 1$; O^{2-} : $Z = 3 \Rightarrow$ 1 motif ReO_3 par maille $\Rightarrow Re^{6+}$
iii) Cu^{n+} : $Z = 4$; O^{2-} : $Z = 2 \Rightarrow$ 1 motif Cu_4O_2, soit 2 motifs Cu_2O par maille $\Rightarrow Cu^+$

Exercice 9.5

Le chlorure de césium CsCl cristallise dans le réseau cubique simple. Les ions Cl^- occupent les sommets de la maille cubique alors qu'un ion Cs^+ en occupe le centre. Calculer la plus courte distance entre les centres de l'ion Cs^+ et de l'ion Cl^- dans le cristal sachant que la masse volumique de CsCl est de 3,97 g.cm^{-3}.

$$\rho = \frac{MZ}{VN_a} = \frac{M_{Cs}Z_{Cs} + M_{Cl}Z_{Cl}}{VN_a} = 3,97 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$V = a^3 = 7,04.10^{-23} \text{ cm}^3 \Rightarrow a = 4,13.10^{-8} \text{ cm} = 0,413 \text{ nm}$$

Les ions Cs^+ et Cl^- sont tangents le long de la grande diagonale (d) du cube, avec $d = \sqrt{3}a = 0,715$ nm. La distance Cs^+-Cl^- est égale à $d/2 =$ 0,357 nm.

Exercice 9.6

Le rayon de l'ion Na^+ est de 0,098 nm. Sachant que les masses volumiques de NaCl et CsCl sont respectivement 2,163 et 3,99 g.cm^{-3}, calculer le rayon ionique de Cs^+. (On admettra que pour les deux halogénures NaCl et CsCl, les contacts de tangence ont lieu entre un anion et un cation. De plus, on supposera que le rayon de Cl^- est indépendant du type de structure dans lequel il se trouve).

Dans CsCl ($Z_{Cs} = Z_{Cl} = 1$), les ions sont tangents le long de la grande diagonale (d) de la maille :

$$2r_{Cs^+} + 2r_{Cl^-} = \sqrt{3}a_{CsCl} \qquad \text{(a)}$$

$$a_{CsCl} = \sqrt[3]{\frac{M_{Cs} + M_{Cl}}{\rho N_a}} = 0,412 \text{ nm}$$

Dans NaCl ($Z_{Na} = Z_{Cl} = 4$), les ions sont tangents le long d'une arête de la maille :

$$2r_{Na^+} + 2r_{Cl^-} = a_{NaCl} \qquad \text{(b)}$$

$$a_{NaCl} = \sqrt[3]{\frac{(M_{Na} + M_{Cl}) \times 4}{\rho N_a}} = 0,564 \text{ nm}$$

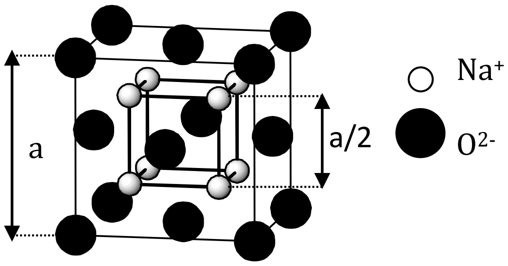
En combinant les équations (a) et (b) :

$$2r_{Cs^+} + a_{NaCl} - 2r_{Na^+} = \sqrt{3}a_{CsCl}$$

$$r_{Cs^+} = \frac{1}{2}(\sqrt{3}a_{CsCl} + 2r_{Na^+} - a_{NaCl}) = 0,056 \text{ nm}$$

Exercice 9.7

La maille cristalline de l'oxyde de sodium est représentée sur la figure ci-dessous ; les ions O_2^- constituent un réseau cubique à faces centrées dont l'arête est l'arête de la maille tandis que les ions Na^+ forment un réseau cubique simple dont l'arête est la moitié de l'arête de la maille.



1. Combien la maille contient-elle d'ions O_2^- et d'ions Na^+ ? Combien contient-elle d'entités formulaires Na_2O ?

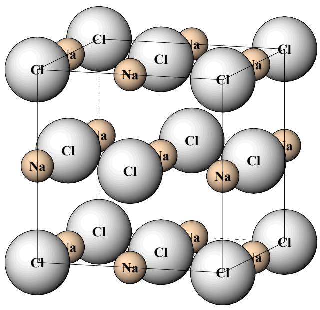
   $Z_O = 4, Z_{Na} = 8 \Rightarrow 4\mathrm{Na_2O}$

2. La masse volumique de l'oxyde de sodium est de 2,27 g.cm^{-3}. Calculer la longueur a de l'arête de la maille.

$$a = \sqrt[3]{\frac{4M_O + 8M_{Na}}{\rho N_a}} = 0,566 \text{ nm}$$

Exercice 9.8

La maille cristalline d'un oxyde du métal M' est représentée sur la figure ci-contre (la structure est de type NaCl) : les anions constituent un réseau cubique à faces centrées. Les cations sont situés au milieu des arêtes et au centre de la maille. Cations et anions sont en contact. Chacun de ces ions est assimilé à une sphère de rayon R_c (cation) et R_a (anion).



$M_{M'}$ = 87,6 g.cm^{-3} ($Z = 38$) ; M_O = 16 g.cm^{-3} ($Z = 8$)

1. Déterminer le nombre de groupements formulaires (motifs) dans la maille. En déduire la formule du composé M'_xO_y.

   Les anions et les cations forment deux réseaux CFC imbriqués :
   $Z_{M'} = 4, Z_O = 4 \Rightarrow$ M'_4O_4 = 4M'O. Il y a donc 4 motifs M'O par maille.

2. La masse volumique du composé est 5,051 g.cm^{-3}. Calculer la longueur a de l'arête de la maille.

   $\rho = \dfrac{MZ}{a^3 N_a} \Rightarrow a = 5,1461.10^{-8}$ cm = 0,515 nm

3. Sachant que R_c = 0,1173 nm, calculer R_a.

   Les ions sont tangents le long d'une arête de la maille :
   $2R_c + 2R_a = 0,515 \text{ nm} \Rightarrow R_a = 0,140 \text{ nm}$

4. Déterminer, par le calcul, si les anions sont en contact.

   Si les anions sont tangents, ce ne peut être que le long de la diagonale (d) d'une face :
   $d = \sqrt{2}a = 0,728$ nm
   $4R_a = 0,560$ nm
   $4R_a < d$, donc les anions ne sont pas en contact.

Exercice 9.9

1. Le cuivre donne lieu à un réseau cubique à faces centrées.

   (a) Quelle est la multiplicité de la maille cristalline ?
   $Z = 4$

   (b) La masse volumique du cuivre vaut 8,930 g.cm^{-3} à 20°C. Calculer le rayon cristallographique d'un atome de cuivre.
   $$\rho = \frac{MZ}{a^3 N_a} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{ZM_{Cu}}{\rho N_a}} = 3,62.10^{-10} \text{ m} = 0,362 \text{ nm}$$
   CFC : les ions sont tangents le long de la diagonale d'une face :
   $$4R_{Cu} = \sqrt{2}a \Rightarrow R_{Cu} = \frac{\sqrt{2}}{4}a = 0,17 \text{ nm}$$

2. Le potassium cristallise en formant un réseau cubique centré. La longueur des arêtes d'une maille élémentaire est égale à 533,3.10^{-12} m. Sachant que la masse volumique du potassium vaut 0,856 g.cm^{-3}, calculer le nombre d'Avogadro.
   $$\rho = \frac{MZ}{a^3 N_a} \Rightarrow N_a = \frac{MZ}{a^3 \rho}$$

Masse molaire de Cu : 63,5 g/mol ; Masse molaire de K : 39,1 g/mol

Exercice 9.10

1. Sachant que le fer α cristallise dans le système cubique centré avec une masse volumique de 7,6. g.cm^{-3}, et que le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées avec une masse volumique de 8,9 g.cm^{-3}, répondre aux questions suivantes pour les deux cristaux :

   (a) Donner le nombre d'atomes par maille.
   Fe, CC : Z = 2
   Cu, CFC : Z = 4

   (b) Calculer le paramètre de maille en nm.
   $$a_{Fe} = \sqrt[3]{\frac{ZM_{Fe}}{\rho N_a}} = \sqrt[3]{\frac{2 \times 55,85}{7,6 \times 6,02.10^{23}}} = 2,90.10^{-8} \text{ cm} = 0,29 \text{ nm}$$
   $$a_{Cu} = \sqrt[3]{\frac{ZM_{Cu}}{\rho N_a}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 63,55}{8,9 \times 6,02.10^{23}}} = 3,61.10^{-8} \text{ cm} = 0,361 \text{ nm}$$

   (c) Indiquer suivant quelle direction de la maille élémentaire les sphères atomiques sont tangentes, et calculer la valeur du rayon atomique du fer et du cuivre.
   Fe: ions tangents le long de la grande diagonale de la maille.
   $$R_{Fe} = \sqrt{3}a_{Fe}/4 = 0,126 \text{ nm}$$
   Cu: ions tangents le long de la diagonale d'une face, d'où $4R_{Cu} = \sqrt{2}a_{Cu}$
   $$R_{Cu} = \sqrt{2}a_{Cu}/4 = 0,128 \text{ nm}$$

   (d) Calculer et comparer les compacités du fer α et du cuivre.
   $$C = \frac{4/3\pi R^3 Z}{a^3}$$

2. La masse volumique de l'aluminium est de 2,7 g.ml^{-1}, et son rayon atomique est de 0,143 nm. Sa structure cristalline est-elle de type cubique centré ou cubique à faces centrées ?

$\rho = 2{,}7 \text{ g.ml}^{-1} = 2{,}7 \text{ g.cm}^{-3}$

Supposons que la structure cristalline de l'aluminium soit de type cubique centré. Dans ce cas, le paramètre de maille est : $a = \frac{4R}{\sqrt{3}} = 0,330$ nm, et le nombre de groupements formulaires dans la maille est Z = 2. On peut calculer la masse volumique dans cette hypothèse :

$$\rho = \frac{MZ}{a^3 N_a} = \frac{26,98 \times 2}{(0,330.10^{-7})^3 \times 6,02.10^{23}} = 2,49 \text{ g.cm}^{-3}$$

On ne retrouve pas la valeur mesurée, la structure de l'aluminium n'est donc pas de type cubique centré. Supposons à présent que la structure cristalline de l'aluminium soit de type cubique à faces centrées. Dans ce cas, le paramètre de maille est : $a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = 0,404$ nm, et le nombre de groupements formulaires dans la maille est Z = 4. On retrouve bien la valeur mesurée de la masse volumique dans ce cas :

$$\rho = \frac{MZ}{a^3 N_a} = \frac{26,98 \times 4}{(0,404.10^{-7})^3 \times 6,02.10^{23}} = 2,71 \text{ g.cm}^{-3}$$

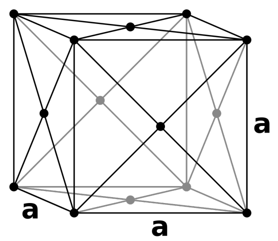
La structure cristalline de l'aluminium est donc de type cubique à faces centrées.

M_{Fe} = 55,85 g/mol, M_{Cu} = 63,55 g/mol, M_{Al} = 26,98 g/mol. N_a = 6,02.10^{23} mol^{-1}.

Exercice 9.11

L'or métallique (M_{Au} = 197,0 g/mol) cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (cfc). Les atomes d'or sont assimilés à des sphères rigides de rayon R_{Au} = 144,2 pm.

1. Représenter sur un schéma clair la maille élémentaire de l'or.



2. Etablir la relation entre le rayon R et le paramètre a de la maille cfc.

   Les sphères sont tangentes le long de la diagonale d'une face : $R = \frac{\sqrt{2}}{4} a$

3. Calculer a.

$$a = \frac{4}{\sqrt{2}} R = 407,8 \text{ pm}$$

4. L'or blanc des joailliers est un alliage d'or et de nickel. Le nickel (M_{Ni} = 58,3 g/mol) a un rayon métallique R_{Ni} = 124,6 pm. Un alliage or/nickel cristallise selon un réseau cfc, dans lequel les atomes d'or occupent les sommets du cube et les atomes de nickel le centre des faces. La masse volumique de cet alliage est 17,63 g.cm^{-3}. Déterminer le nouveau paramètre a' de cette maille.

   Les atomes d'or occupent les sommets de la maille, d'où $Z_{Au} = 1$. Les atomes de nickel occupent le centre des faces, d'où $Z_{Ni} = 3$. Le paramètre de maille s'exprime donc de la façon suivante :

$$a' = \sqrt[3]{\frac{Z_{Au} M_{Au} + Z_{Ni} M_{Ni}}{\rho N_a}} = \sqrt[3]{\frac{197,0 + 3 \times 58,3}{17,63 \times 6,02.10^{23}}} = 3,27.10^{-8} \text{ cm} = 0,327 \text{ nm}$$