

Correction CTM – TD 8

Solides cristallins

I - Cuivre

Par définition, la densité d d'un solide est le rapport de sa masse volumique à celle de l'eau liquide¹. On a donc : $\rho_{\text{Cu}} = d \rho_{\text{H}_2\text{O}}$. D'autre par, $\rho_{\text{Cu}} = \frac{Z_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}}}{N_A a^3}$. La structure du cuivre étant cubique à faces centrées, on a $Z_{\text{Cu}} = \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$. Finalement :

$$a = \sqrt[3]{\frac{Z_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}}}{N_A d \rho_{\text{H}_2\text{O}}}}$$

A.N. : $a = 361 \text{ pm}$

II - Niobium

- Le schéma de la maille est donné ci-contre : en haut, la vue éclatée et en bas la vue montrant la tangence des sphères : celle-ci se fait bien sur la grande diagonale du cube.
- L'atome central compte pour la maille seule, les 8 atomes au sommets sont partagés entre 8 mailles. La population de la maille est donc $n = 1 \times 1 + 8 \times \frac{1}{8}$ soit $n = 2$.
- La masse volumique est le rapport entre la masse des atomes de la maille et le volume de celle-ci, soit

$$\rho = \frac{nM}{N_A a^3}$$

Application numérique² : $\rho = \frac{2 \times 9,2 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (3,3 \cdot 10^{-10})^3} = 8,51 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

- Dans cet assemblage, le contact entre les sphères dures a lieu sur les diagonales principales du cube. Le rectangle défini par les sphères en contact a pour côtés a et $a\sqrt{2}$ et, par application du théorème de Pythagore, $d = 4R = a\sqrt{3}$, d'où

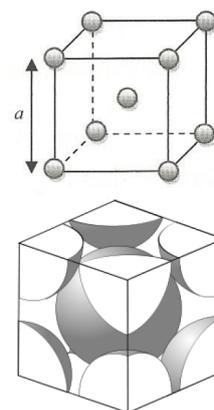
$$R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Application numérique : $R = \frac{330 \times \sqrt{3}}{4} = 143 \text{ pm}$.

- La compacité est le rapport du volume occupé par les atomes d'une maille au volume de la maille, soit

$$C = \frac{n \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$$

Ici $C = \frac{2 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3}$ et donc $C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,680$.



1. Prise à 4°C.

2. Pour éviter tout problème de conversion, on pense à utiliser exclusivement les unités S.I.

III - Rhodium

1. $\rho_{\text{Rh}} = \frac{Z_{\text{Rh}} M_{\text{Rh}}}{N_A a^3}$ avec $Z_{\text{Rh}} = \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$. A.N. : $\rho_{\text{Rh}} = 1,25 \cdot 10^4 \text{ kg m}^{-3}$. La compacité est celle calculée

dans le cours, et à savoir démontrer : $C = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$.

2. Les rayons des sites interstitiels sont les tailles maximales des sphères que l'on peut insérer dans les sites. Si on note R_{Rh} le rayon d'un atome de rhodium dans le modèle de la sphère dure, on a d'après le cours³ : $r_O = (\sqrt{2} - 1) R_{\text{Rh}}$ et $r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) R_{\text{Rh}}$. D'autre part, la structure étant cubique compacte (cubique à faces centrées avec tangence le long des arêtes des diagonales des faces), on a $R_{\text{Rh}} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$. Finalement :

$$r_O = \frac{\sqrt{2} - 1}{4} \sqrt{2}a \text{ et } r_T = \frac{\sqrt{\frac{3}{2}} - 1}{4} \sqrt{2}a$$

A.N. : $r_O = 55,7 \text{ pm}$; $r_T = 30,2 \text{ pm}$.

3. Il y a $Z_O = 1 + \frac{12}{4} = 4$ sites octaédriques dans une maille cubique à faces centrées⁴. Si tous les sites octaédriques sont occupés, on a la compacité $C_{\text{Rh}}^{\text{oct}} = \frac{Z_{\text{Rh}} \frac{4}{3} \pi R_{\text{Rh}}^3 + Z_O \frac{4}{3} \pi R_O^3}{a^3}$ ou encore :

$$C_{\text{Rh}}^{\text{oct}} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \left(1 + \frac{r_O^3}{R_{\text{Rh}}^3}\right)$$

si on exprime la compacité obtenue en fonction de la compacité de la structure cubique compacte⁵.

A.N. : $C_{\text{Rh}}^{\text{oct}} = 0,793$.

- 4.

$$C_{\text{Rh}}^{\text{tetra}} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \left(1 + 2 \frac{r_T^3}{R_{\text{Rh}}^3}\right) = 0,757$$

IV - Cristaux ioniques

1. (a) Les anions (ions O^{2-}) occupent les noeuds d'un réseau cfc et les cations (ions Fe^{2+}) occupent les sites interstitiels octaédriques.
- (b) Pour assurer la stabilité du cristal, il doit y avoir tangence pour les contacts anion-cation et non tangence pour les contact anion-anion.
- Le contact anion-cation se fait le long d'une arête du cube. On a $R^+ + R^- = 215 \text{ pm} = \frac{a}{2}$. Il y a donc bien tangence entre les anions et cations.
 - Le contact éventuel anion-anion se fait le long de la demi-diagonale d'une face du cube. On a $2R^- = 280 \text{ pm}$ et $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 304 \text{ pm}$. On a bien $2R^- < \frac{a\sqrt{2}}{2}$: il y a non-tangence entre les anions⁶
2. (a) Il faut assurer la neutralité électrique du cristal. On doit donc avoir $2x + 3y = 4(-2) = -8$. La seule solution est $x = 1$ et $y = 2$. La formule du spinelle est donc MgAl_2O_4 .
- (b) Les noeuds du réseau sont occupés par les ions oxygène.
- Les sites tétraédriques sont occupés par les ions magnésium. Sachant que, sur un réseau cfc, il y a 2 fois plus de sites tétraédriques que de noeuds et qu'on a un rapport stoechiométrique de 1 à 4 entre ions magnésium et oxygène, on en déduit que l'occupation des sites tétraédriques est $1/8$.
 - Les sites octaédriques sont occupés par les ions magnésium. Sachant que, sur un réseau cfc, il y a autant de sites octaédriques que de noeuds et qu'on a un rapport stoechiométrique de 1 à 2 entre ions aluminium et oxygène, on en déduit que l'occupation des sites tétraédriques est $1/2$.

3. Démonstration exigible.

4. Le centre et le milieu des arêtes.

5. C'est-à-dire $\frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$, qui est la compacité maximale dans un modèle des sphères dures identiques.

6. Comme les cations ont un rayon ionique plus petit que les anions, on a évidemment également non-tangence entre ceux-ci.

V - Structure du laiton

1. Dans les deux cas, il y a un cuivre et un zinc par maille, la formule chimique du laiton est donc CuZn.
2. L'énoncé suggère que lorsque les rayons atomiques assez proches, ce qui est le cas du zinc et du cuivre, l'alliage est probablement de substitution. On adopte un raisonnement par l'absurde, en supposant que le laiton est un alliage d'insertion, dans le but de montrer que cette configuration n'est pas possible.

Dans la configuration d'un alliage d'insertion, le zinc occupe les nœuds d'un réseau cubique simple et le cuivre vient s'insérer dans les sites cubiques. Dans une telle configuration, les atomes de zinc sont en tangence le long des arêtes du cube (puisque dans un alliage métallique les atomes sont en tangence) et il existe un site au centre du cube qui doit être assez grand pour qu'un atome de cuivre puisse y être inséré.

La contrainte de tangence des atomes du réseau nous donne $R_{\text{Zn}} = \frac{a}{2}$. La contrainte de remplissage s'exprime en considérant que la diagonale du cube doit être plus longue que deux rayons du zinc et deux rayons du cuivre, sinon le cuivre ne peut pas s'y insérer : $a\sqrt{3} \geq 2(R_{\text{Zn}} + R_{\text{Cu}})$. À l'aide de ces deux conditions, on trouve :

$$R_{\text{Cu}} \leq R_{\text{Zn}} (\sqrt{3} - 1) = 100,3 \text{ pm}$$

Étant donné que $R_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$, il n'est pas possible que le laiton soit un alliage d'insertion. C'est donc un alliage de substitution, ce qui était suggéré dans l'énoncé puisque les rayons atomiques du cuivre et du zinc sont relativement proches.

3. On a donc le zinc qui occupe les sommets du cube et le cuivre qui occupe le centre du cube. S'agissant d'un réseau métallique, il y a tangence des atomes, ici le long de la diagonale du cube. On a donc : $a\sqrt{3} = 2(R_{\text{Cu}} + R_{\text{Zn}})$ d'où $a = \frac{2}{\sqrt{3}}(R_{\text{Cu}} + R_{\text{Zn}}) = 306 \text{ pm}$.

$$\text{On a donc } \rho_{\text{CuZn}} = \frac{Z_{\text{CuZn}} M_{\text{CuZn}}}{N_A a^3} = 7,47 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}.$$

$$\text{La compacité est } \mathcal{C} = \frac{Z_{\text{Cu}} \frac{4}{3} \pi R_{\text{Cu}}^3 + Z_{\text{Zn}} \frac{4}{3} \pi R_{\text{Zn}}^3}{a^3} = 0,682.$$

VI - Structure du diamant

1. Ce cristal a pour motif des atomes de carbone reliés entre eux par des liaisons covalentes. Il s'agit d'un cristal covalent.
2. Les atomes de carbone ont 4 voisins dans cette structure, ce qui se voit immédiatement pour les atomes situés dans les sites *tétraédriques*, donc $\mathcal{C} = 4$.
3. On commence par déterminer la population de la maille : les atomes placés sur les nœuds du réseau c.f.c. donnent une population de $4 (8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2})$, auxquels on ajoutent les 4 atomes placés sur les sites tétraédriques (8 sites, la moitié seulement étant occupés). Au final, $Z = 8$.

On cherche ensuite la relation entre le rayon covalent R et le paramètre de la maille a . On peut raisonner sur un carbone situé sur un site tétraédrique, donc au centre d'un cube octant. La diagonale principale de ce cube octant a pour longueur $\frac{a\sqrt{3}}{2}$. La condition de tangence entre le carbone situé sur le site tétraédrique et le carbone situé à l'extrémité de cette diagonale s'écrit

$$2R = \frac{1}{2} \frac{a\sqrt{3}}{2} \quad \text{soit} \quad R = \frac{a\sqrt{3}}{8}$$

Enfin, la compacité de la structure est donnée par $\mathcal{C} = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$ soit

$$\mathcal{C} = \frac{8 \times 4\pi \times 3\sqrt{3} a^3}{3 \times 8^3 a^3} \implies \mathcal{C} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34$$

La masse volumique du diamant est donnée par $\rho = \left(\frac{m}{V}\right)_{\text{maille}} = \frac{Z M_C}{N_A a^3}$.

Le paramètre de maille s'obtient à partir de la relation trouvée précédemment $a = \frac{8R}{\sqrt{3}} = \frac{4d}{\sqrt{3}}$.

$$\text{Application numérique : } \rho = \frac{8 \times 12 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \left(\frac{4 \times 1,54 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{3}}\right)^3} \implies \rho = 3,54 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

4. Les électrons des liaisons covalentes restent localisés entre les atomes, ils ne sont donc pas mobiles. On en déduit que le diamant est un isolant électrique.

VII - Une maille orthorombique

1. $a = b = 362 \text{ pm}$ et $c = 414 \text{ pm}$
2. $Z_{\text{Cu}} = Z_{\text{Au}} = 2$
3. $w_{\text{Au}} = 0,76$ soit 18 carats.
4. $\rho = 16 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.