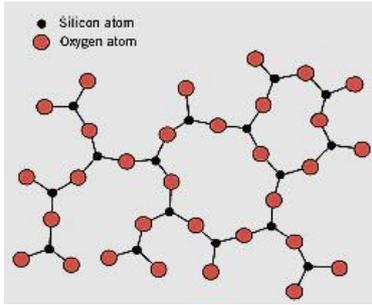


A. Rappels & Exercices classiques

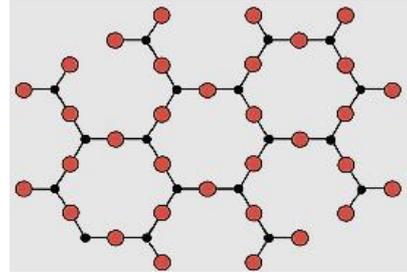
Description d'un solide cristallin

L'état **AMORPHE** correspond à un arrangement **désordonné** des particules constitutives.

Ex : verre de silice SiO₂.



L'état **CRISTALLIN** idéal correspond à un **empilement régulier tridimensionnel** des particules constitutives sur l'ensemble du solide. L'état cristal parfait correspond au degré d'organisation maximal. Ex : quartz de SiO₂.



Le réseau est une construction infinie mais périodique, elle peut donc être obtenue par pavage de l'espace à partir d'une unité de base appelée **MAILLE**.

La **maille** est un **parallélépipède** s'appuyant sur des **nœuds**, elle est caractérisée par les longueurs (a,b,c), appelées **PARAMETRES DE MAILLE**, et les angles (α,β,γ).

A retenir : **ODG des paramètres de maille : 5. 10⁻¹⁰ m**

DEFINITIONS :

La **POPULATION N** d'une maille est le nombre d'entités (atomes, ions ou molécules) appartenant « en propre » (*1) à cette maille.

La **COORDINENCE** d'une entité au sein d'une structure cristalline est le nombre de plus proches voisins que possède cette entité.

La **COMPACTITE C** d'une structure cristalline est le rapport entre le volume occupé par la matière (*2) dans une maille et le volume total de cette maille.

La **MASSE VOLUMIQUE ρ** d'une structure cristalline est le rapport entre la masse de la matière (*3) dans une maille et le volume de cette maille.

A retenir : **ODG des masses volumiques : Qqs 10³ kg.m⁻³**

(*1) Aide pour dénombrer les atomes appartenant « en propre » à une maille :

Type d'atomes	A	B	C	D	E	
Compte pour	0	1	1/8	1/4	1/2	

(*2) Pour calculer le volume occupé par la matière, on se base sur le **modèle des sphères dures** qui assimile une entité (atome, ion ou molécule) à une sphère dure, i.e. indéformable et impénétrable, de rayon r.

(*3) Pour calculer la masse de la matière, on utilisera la population et la masse molaire des éléments constitutifs du cristal.

Types d'interaction	ODG de l'énergie potentielle d'interaction	Catégories de solides cristallins	Exemple
Interaction ion – ion i.e. interaction électrostatique (= coulombienne)	100 – 600 kJ.mol⁻¹	Ioniques	<i>NaCl_(s)</i>
Liaison covalente i.e. partage d'au moins 2 électrons par 2 atomes	Qqs 100 kJ.mol⁻¹	Covalents	<i>Diamant (C_(s))</i>
Liaison métallique i.e. partage d'électrons entre tous les atomes du solide	100 – 800 kJ.mol⁻¹	Métalliques	<i>Cu_(s)</i>
Interaction de Van der Waals (Keesom, Debye et / ou London)	Qqs kJ.mol⁻¹	Moléculaires	<i>I_{2(s)}</i>
Liaison hydrogène	Qqs 10 kJ.mol⁻¹		<i>Glace (H₂O_(s))</i>

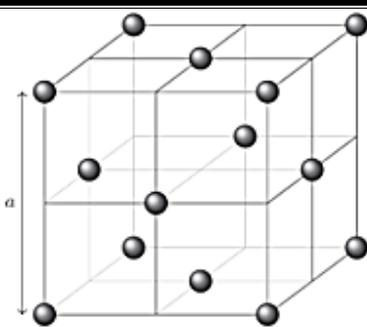
Métaux et cristaux métalliques

Modèle de Drude-Lorentz (ou du gaz d'électrons) : on considère le métal comme un **réseau de cations** à l'intérieur duquel certains électrons de valence dits **électrons de conduction** ou **électrons « libres »** se déplacent librement : ce sont donc des **électrons délocalisés sur l'ensemble de la structure métallique**. L'interaction entre ce gaz d'électrons et les cations assurent principalement la cohésion du métal : c'est la **LIAISON METALLIQUE**.

La liaison métallique est une liaison :

- **non directionnelle** i.e. qui ne présente aucune orientation privilégiée : elle se manifeste dans toutes les directions autour d'un cation métallique du réseau ;
- et **forte** car partagée entre tous les « atomes » du solide : on parle de grande « **DELOCALISATION** » des électrons.

Propriétés		Lien avec la liaison métallique
Chimiques	Faible électronégativité des éléments métalliques. Fort caractère réducteur des métaux.	Base du modèle de Drude-Lorentz.
Electrique et thermique	Bonne conduction de la chaleur et l'électricité par les métaux. → Forte conductivité électrique σ .	Grande mobilité des électrons ⇒ bonne conduction du courant lorsqu'un métal est soumis à une tension / champ \vec{E} ;
Optique	Les métaux sont opaques au rayonnement électromagnétique visible et réfléchissent la lumière visible : on parle d' « éclat métallique ».	⇒ bonne conduction de la chaleur ; ⇒ pouvoir réflecteur des métaux polis.
Mécaniques	Malléabilité (possibilité d'obtention de feuilles par laminage) et ductilité (\neq fragile, possibilité de déformation plastique sans rupture d'où la possibilité d'obtention de fils) des métaux.	Liaison métallique forte et non directionnelle ⇒ résistance d'un métal à la déformation. Lors d'une déformation, les plans de cations peuvent glisser les uns sur les autres ⇒ malléabilité des métaux.



Maille multiple conventionnelle CFC élatée
 a est le **paramètre de maille**
 → Schéma à connaître et à savoir refaire !



Modèle CFC non élaté

Animation : <https://www.geogebra.org/m/qq4ewapb#material/qua9j5zv>

➔ **Exercice classique d'étude de cristal métallique : Description de la structure CFC**

Ex : Ca (Calcium), Ni (Nickel), Cu (Cuivre), Ag (Argent), Au (Or), Pt (Platine)...

Qt°i) Déterminer la relation* entre paramètre de maille a et rayon métallique r .

Qt°ii) Déterminer les valeurs de la population N , de la coordinence*, de la compacité C et l'expression de la masse volumique ρ .

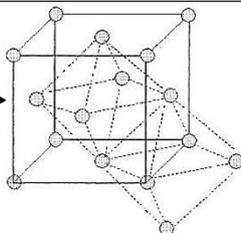
Qt°iii) On considère le cas du calcium solide (structure CFC) : déterminer son paramètre de maille sachant que sa masse volumique vaut 1550 kg.m^{-3} et que la masse molaire est $M_{Ca} = 40,08 \text{ g.mol}^{-1}$.

Pour la structure CFC, $C \approx 0,74$ donc $\approx 25\%$ de la structure est vide. Ces espaces vides sont appelés **SITES INTERSTITIELS** (ou sites cristallographiques) et ils peuvent accueillir des entités (atomes, ions..).

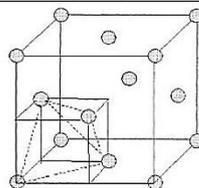
Les sites **OCTAEDRIQUES** sont localisés au centre **d'octaèdres** réguliers : un au milieu de chaque arête et un au centre du cube.

Les sites **TETRAEDRIQUES** sont localisés au centre de **tétraèdres** réguliers : un au centre de chaque petit cube de la structure.

Localisation des sites octaédriques O



Localisation des sites tétraédriques T



DEFINITION :

L'**HABITABILITE** est la valeur maximale du rayon d'une sphère que l'on peut placer au centre d'un site interstitiel sans déformer la structure hôte.

➔ **Bilan sur la maille CFC :**

Population	Coordinence	Compacité
4	12	0,74

Sites	Nombre	Rayon
Octaédrique	4	$0,414r$
Tétraédriques	8	$0,225r$

Il existe deux types **d'alliage** :

- Les alliages par **SUBSTITUTION** : certains des atomes du métal de base ① sont remplacés par des atomes du métal ②. Ce type d'alliage s'observe lorsque les deux atomes métalliques ont des rayons proches.

- Les alliages par **INSERTION** : les atomes ② s'insèrent dans la structure du métal ① : ils se placent dans les sites interstitiels. Ce type d'alliage s'observe si les atomes ② sont beaucoup plus petits que les atomes ①.

Solides ioniques

Propriétés		Lien avec le modèle ionique parfait
Thermique	Température de fusion élevée	Liaison ionique forte i.e. énergie potentielle d'interaction élevée.
Electrique	Faible conductivité électrique à l'état solide <i>mais forte conductivité électrique à l'état liquide ou après mise en solution du solide</i>	Faible mobilité des ions à l'état solide ⇒ faible conduction du courant lorsque le solide est soumis à une tension / champ \vec{E} . A l'état liquide ou en solution, il y a dislocation du réseau d'ions ⇒ forte mobilité des ions ⇒ forte conduction du courant.
Mécanique	Fragiles (faible résistance à la traction)	Lors d'une déformation, un glissement des plans d'ions conduit au rapprochement d'ions ayant une charge de même signe ⇒ Augmentation des interactions répulsives ⇒ Rupture de la structure le long du plan de glissement.
Chimique	Solubilité élevée dans un solvant polaire	Le solide est constitué d'ions qui sont facilement dissociés puis solvatés par un solvant polaire.

➔ Exercice classique d'étude de cristal ionique : Chlorure de sodium

Description de la maille : le chlorure de sodium peut être décrit en considérant une **maille cubique à faces centrées** dont les **nœuds** sont occupés par les anions chlorure Cl^- et dont les **sites octaédriques** sont occupés par les cations sodium Na^+ .

Cette structure correspond à 2 réseaux CFC de cations et d'anions décalés d'une demi-arête de cube.

Qt°a) Représenter la maille du chlorure de sodium.

Qt°b) Déterminer les populations N_- et N_+ en anions Cl^- et en cations Na^+ .

Qt°c) Déterminer la coordinence de l'anion par rapport au cation et celle du cation par rapport à l'anion.

La cohésion d'un solide ionique est assurée par les interactions **attractives** entre les ions portant des charges de signes opposés : **interactions cation-anion**. Au sein d'une structure cristalline de type ionique, **les ions portant des charges de signes opposés sont en contact**. La structure est stable tant que les **ions portant des charges de même signe ne sont pas en contact**, en effet les interactions cation-cation et les interactions anion-anion sont répulsives.

Qt°d) En déduire la relation entre le paramètre de maille a (= côté de la maille cubique) et les rayons ioniques r_- et r_+ .

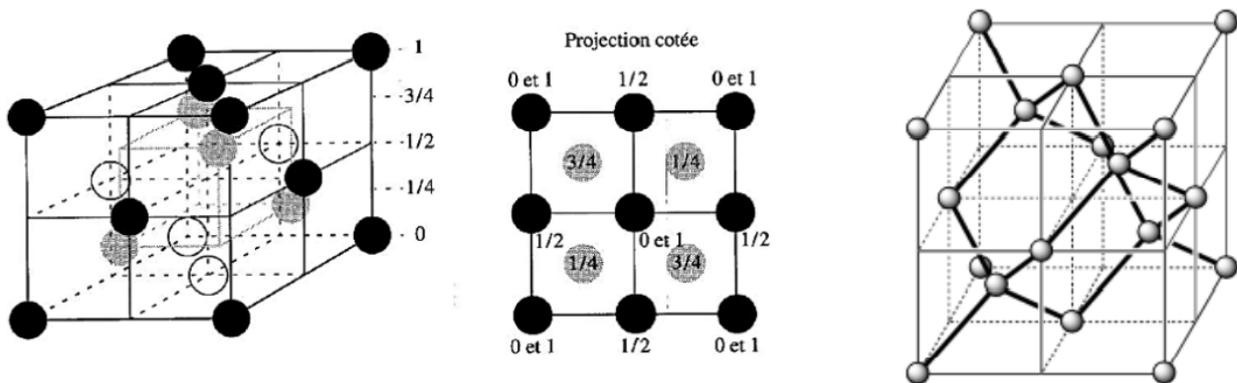
Qt°e) En déduire la valeur minimale du rapport $\frac{r_+}{r_-}$ pour l'arrangement octaédrique.

Solides covalents

Propriétés		Lien avec la liaison covalente
Thermique	Température de fusion élevée	Liaison covalente forte
Electrique	Très faible conductivité électrique (10^{-14} à 10^{-16} S.m ⁻¹ pour le diamant) ⇒ <i>mis à part le graphite</i> , les solides covalents sont des isolants électriques .	Electrons de valence engagés dans des liaisons covalentes (dans le diamant, chaque atome de carbone est lié à 4 autres atomes de carbone) ⇒ pas de conduction du courant. <i>Exception : Graphite.</i>
Mécanique	Faible résistance à la déformation mais grande dureté (la dureté des cristaux est caractérisée par la possibilité de rayage). Le seul matériau capable de rayer un diamant est un autre diamant.	Liaison covalente forte ⇒ Grande dureté des cristaux covalents.

➤ Exercice classique d'étude de cristal covalent : Carbone diamant

Description de la maille : le diamant peut être décrit en considérant une **maille cubique à faces centrées**, dont les **nœuds** ainsi **qu'un site tétraédrique sur deux** sont occupés par des atomes de carbone, cf ci-dessous.



*Représentation de la structure du carbone diamant :
à gauche en perspective ; au centre en projection cotée (vue de dessus) ;
à droite avec la représentation des liaisons covalentes.*

Qt°i) Déterminer la population N en atomes de carbone dans une maille.

Qt°ii) Déterminer la coordinence.

La plus courte distance C-C de la structure est observée sur la grande diagonale du cube et elle correspond à la longueur d'une liaison covalente simple C-C : $d_{CC} = 154$ pm.

Dans le modèle des sphères dures, on assimile un atome de carbone à une sphère dure de rayon r , appelé **RAYON COVALENT**, qui vaut la moitié de la longueur de la liaison covalente simple C-C i.e. 77 pm.

Qt°iii) Etablir la relation entre le paramètre de maille a (= côté de la maille cubique) et le rayon covalent r du Carbone.

Qt°iv) En utilisant les données suivantes : densité du diamant $d = 3,50$ et masse molaire du carbone $M_C = 12$ g.mol⁻¹, déterminer la valeur du paramètre de maille a . Comparer à la valeur obtenue à la qt°iii.

Qt°v) Déterminer la compacité de la structure.

➔ Carbone graphite

Le graphite n'est pas un cristal purement covalent. Il s'agit d'un cristal dont la cohésion est assurée d'une part par des liaisons covalentes et d'autre part par des liaisons de Van der Waals.

Description de la structure la plus commune du graphite : le graphite est constitué de **feuillets** d'atomes de carbone (un feuillet = graphène) empilés parallèlement les uns sur les autres, cf figure (1). Au sein d'un feuillet, les atomes sont liés par des **liaisons covalentes** et ils forment un réseau plan hexagonal, cf figure (2). Cependant, entre les feuillets, ce sont des interactions de **Van der Waals** qui assurent la cohésion.

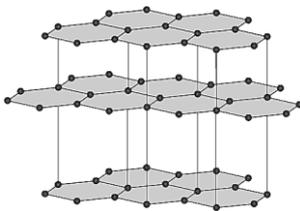
Au sein d'un feuillet, un atome de carbone est lié à 3 autres atomes de carbone par des liaisons simples ou doubles. L'existence de liaisons doubles conjuguées assure une grande délocalisation d'électrons de valence par mésomérie (cf figure (3)) : ces électrons peuvent donc conduire le courant électrique au sein d'un feuillet et explique le **caractère conducteur du graphite le long d'un feuillet**.

La distance entre les atomes de carbone dépend de leur position :

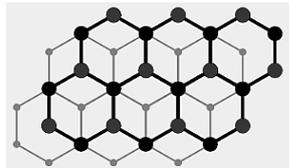
- Entre 2 atomes voisins du même feuillet, on a $d_1 = 142 \text{ pm}$ ($\in [134 \text{ pm} ; 154 \text{ pm}]$ intermédiaire entre liaison simple et liaison double du fait de la mésomérie) ;
- Entre 2 atomes voisins de feuillets superposés, on a $335 \text{ pm} \approx 2,4 \times 142 \text{ pm}$.

On rappelle que la différence d'interaction entraîne une **anisotropie** des propriétés du graphite :

- Le courant électrique peut circuler le long d'un feuillet mais pas entre les feuillets ;
- On peut séparer les feuillets (clivage) mais pas les atomes d'un même feuillet.



(1) Empilement des feuillets



(2) Vue de dessus



(3) Mésomérie au sein d'un feuillet

Solides moléculaires

Propriétés		Lien avec la liaison covalente
Thermique	Faibles température de fusion et énergie à fournir pour la fusion.	Liaison de Van der Waals faibles
Mécanique	Cristaux fragiles et de faible dureté .	
Electrique	Faible conductivité électrique ⇒ les solides moléculaires sont des isolants électriques et ces corps restent isolants même à l'état liquide contrairement au cas des solides ioniques.	Absence de particules chargées mobiles pouvant assurer la conduction du courant électrique.

➤ Exercice classique d'étude de cristal moléculaire : Variétés allotropiques de la glace

♦ La glace, cristal de H₂O, est basée sur des liaisons H directionnelles qui imposent une certaine **organisation spatiale** des molécules d'eau, cf ci-contre.

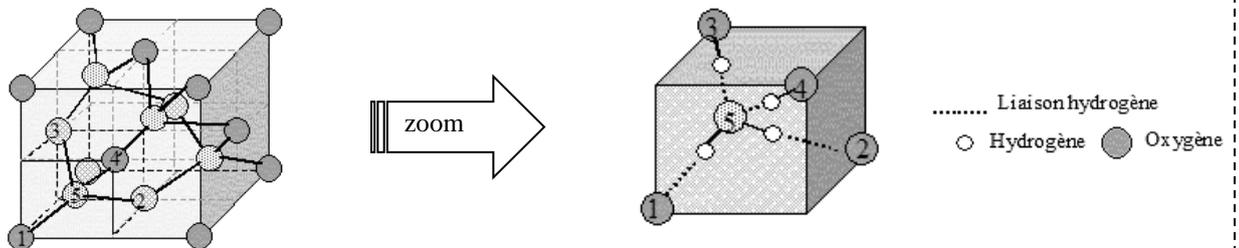
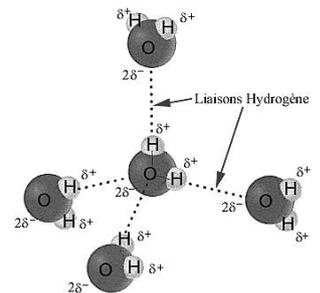
La glace existe sous de nombreuses variétés allotropiques, chaque variété allotropique correspond à une région du diagramme d'état et a une densité propre.

♦ On s'intéresse à la structure cristalline de la glace appelée glace type diamant.

La glace type diamant se forme en dessous de - 33°C. Sa densité est égale à 0,924.

Description de la maille : La figure ci-dessous montre que chaque molécule d'eau est dans un environnement approximativement tétraédrique.

Dans la glace « diamant », les atomes d'oxygène de chaque molécule d'eau occupent la même position que les atomes de carbone dans le diamant :



Entre 2 atomes d'oxygène voisins, on a $d_{O-O} = d_{O-H \text{ covalente}} + d_{O-H \text{ liaison H}} \approx (98 + 177) \text{ pm}$.

Qt°a) Déterminer la population de la maille.

Qt°b) Retrouver une valeur approchée de la densité de la glace « diamant ».

Donnée : $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

B. Exercices d'annales

1 Le plutonium dans le combustible nucléaire MOX (d'après CCS 2021)

Le combustible nucléaire MOX est utilisé dans certains réacteurs nucléaires. Il s'agit d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium dans lequel ce dernier élément intervient à environ 8 %.

I.A – Présentation du plutonium

Le plutonium est un élément chimique qui est des plus rares dans la nature et presque exclusivement produit par l'homme dans le cœur des réacteurs nucléaires de 1940 à nos jours.

Q 1. Le numéro atomique du plutonium est 94 et sa configuration électronique dans son état fondamental est $[\text{Rn}]5f^67s^2$. Indiquer sa place dans la classification périodique (bloc, période). Préciser les électrons de cœur et ceux de valence.

Q 2. Le plutonium possède-t-il des électrons célibataires à l'état fondamental ? Si oui, proposer un quadruplet de nombres quantiques, que l'on nommera, pouvant caractériser l'un des électrons célibataires.

I.B – Oxyde de plutonium

L'oxyde de plutonium Pu_xO_y , qui entre dans la composition du combustible MOX, est un solide ionique constitué d'ions Pu^{4+} et O^{2-} . Il cristallise dans l'une des structures représentées figure 2.

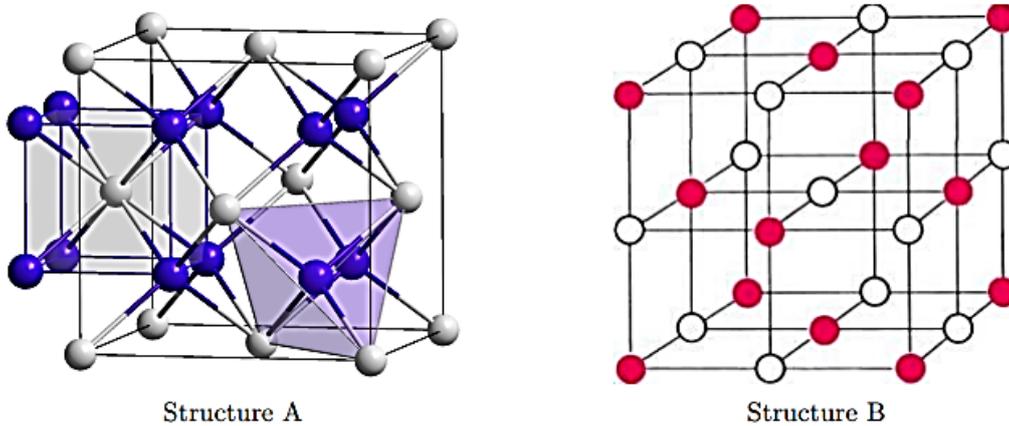


Figure 2

Q 3. Déterminer, pour chaque structure et pour chaque entité, le nombre d'entités en propre dans la maille concernée. Montrer qu'une seule des deux structures est possible pour Pu_xO_y . Donner alors la formule de cet oxyde et le nombre de motifs par maille.

Q 4. Déterminer la coordinence de chacun des ions dans la structure choisie à la question précédente.

Q 5. On donne respectivement le rayon ionique de l'ion oxyde O^{2-} et la masse volumique de l'oxyde de plutonium : $R(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$ et $\rho_{\text{Pu}_x\text{O}_y} = 11,5 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. En admettant la tangence anion-cation, calculer le rayon ionique du plutonium Pu^{4+} . Commenter le résultat obtenu sachant que la valeur trouvée dans la littérature est de 86 pm.

Q 6. Calculer la compacité de cette structure. Commenter la valeur obtenue.

Extrait du tableau périodique (masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Numéro atomique	1	8	11	94
Symbole	H	O	Na	Pu
Masse molaire	1,01	16,0	23,0	244

2 Autour du Strontium (d'après CCMP 2021)

Le strontium (symbole chimique Sr) est l'élément situé à la 5^{ème} ligne et 2^{ème} colonne de la classification périodique des éléments (classification comportant dix-huit colonnes numérotées de 1 à 18).

On trouve le strontium dans des minerais comme la strontianite, $SrCO_3(s)$, mais également sous forme soluble dans l'eau de mer.

Sydney Ringer a montré, il y a plus de cent ans, que le strontium se substituait au calcium dans les os et provoquait des troubles osseux.

Des chercheurs ont récemment utilisé l'isotope 90 du strontium, comme source d'énergie dans une pile.

A) Structure électronique

1. Quelle est la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de strontium ? Quelle est la configuration électronique attendue pour l'élément situé juste au-dessus du strontium dans la classification périodique ? Pourquoi le strontium peut-il se substituer au calcium dans les os ?
2. Le strontium est généralement présent sous forme d'ions Sr^{2+} . Expliquer.
3. La strontianite est la forme naturelle du carbonate de strontium $SrCO_3$. Donner un schéma de Lewis de l'ion carbonate.

B) Cristallographie

Le fluorure de strontium 90 a été utilisé en Russie comme vecteur de radioisotopes dans des générateurs thermoélectriques. Le fluorure de strontium cristallise dans une structure de type fluorine : les cations Sr^{2+} occupent un réseau cubique à faces centrées (CFC), les anions F^- occupants tous les sites tétraédriques.

4. Pourquoi les sites tétraédriques sont-ils tous occupés ?
5. Dessiner la maille en perspective ou en utilisant une projection cotée ; indiquer la coordinence entre ions de charge opposée.
6. Le paramètre de maille vaut $a = 576$ pm, le rayon ionique de l'anion fluorure, $R = 132$ pm. Déterminer la valeur r du rayon ionique de l'ion strontium.

Données :

Numéro atomique : C : 6 ; O : 8 ; Ca : 20 ; Y : 39.

3 Structure cristalline du germanium (d'après E3A 2021)

Le germanium est un métalloïde utilisé dans la conception des composants électroniques insérés dans la sonde Juno. Il cristallise dans le système diamant de paramètre $a = 5,66 \cdot 10^{-1}$ nm pour laquelle la structure hôte est une structure cubique faces centrées et un site tétraédrique sur deux est occupé par un atome de germanium.

Q34. Dessiner la maille conventionnelle du cristal de germanium. En déduire la coordinence d'un atome de germanium.

Q35. Déterminer la compacité de cette structure.

Q36. Évaluer la masse volumique du germanium en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masses molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) $M_H = 1,0$; $M_{He} = 4,0$; $M_{Ge} = 72,6$

4 Le nitrure de titane (d'après PT 2020)

Le nitrure de titane présente une dureté dépassant celle de la plupart des matériaux métallique et a une température de fusion très élevée (environ 3000°C). Ces remarquables propriétés physiques sont contrebalancées par sa fragilité, ce qui conduit à l'employer principalement comme film de revêtement. Ce composé présente une structure cristalline dans laquelle les atomes de titane forment un réseau cubique à face centrée, les atomes d'azote occupant tous les sites interstitiels octaédriques de la structure.

Q.21 Représenter en perspective la maille du réseau métallique. Vous indiquerez et décrirez précisément la localisation et le nombre de sites octaédriques.

Q.22 Déterminer le nombre de motifs par maille, ainsi que la coordinence du titane et de l'azote

Q.23 Donner un ordre de grandeur de la masse volumique du nitrure de titane.

Q.24 Ecrire la relation de tangence entre le métal et l'azote.

Q.25 En considérant que les atomes de titane ne doivent pas être tangents, donner l'inégalité vérifiée par le rayon r_{Ti} des atomes métalliques.

Q.26 Indiquer la relation entre la taille du site octaédrique et r_{Ti} le rayon de l'atome métallique dans une maille cubique à face centrée de titane pur de paramètre de maille a .

Q.27 Le rayon de l'atome d'azote est de 65 pm. Que pouvez-vous en conclure ?

Données :

Paramètre de la maille du nitrure de titane $a = 425$ pm

Constante d'Avogadro $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$r(\text{Ti}) = 145$ pm

$\sqrt{2} - 1 = 0,414$

Masse molaire du cuivre = $63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse molaire du titane = $48,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse molaire de l'azote = $14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse molaire de NO_3^- = $62,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$