

Structure et propriétés physiques des solides

Travaux Dirigés

Méthodologie : Comment travailler les exercices ?

Avant la séance de TD :

- Sur une feuille de brouillon, avec un crayon à la main et le chapitre ouvert sous les yeux.
- Essayer des « trucs » même si cela n'aboutit pas.
- Faire des schémas complets et suffisamment grands.
- Ne rien écrire sur l'énoncé de TD afin de pouvoir refaire les exercices après la correction en classe.
- Réfléchir environ 10 à 15 min sur chaque exercice demandé. Si vous bloquez complètement sur une question/un exercice, passez à la suite au bout de 10 min, et me poser des questions.

Après la séance de TD :

- Refaire les exercices corrigés ensemble, sans regarder le corrigé dans un premier temps.
- Une fois l'exercice terminé ou si vous êtes totalement bloqué, reprendre avec le corrigé.

En autonomie

Cahier d'entraînement : pas d'exercices proposés sur ce chapitre

Savoir-faire

Savoir-faire 1 – Établir les caractéristiques de la maille cubique face centrée

L'argent pur cristallise dans une structure de type cubique face centrée (CFC).

Données : Rayon métallique de l'argent $r_{Ag} = 144 \text{ pm}$, masse molaire $M(Ag) = 107 \text{ g.mol}^{-1}$, constante d'Avogadro $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- Représenter la maille d'un cristal d'argent.
- Déterminer la population de cette maille.
- Déterminer la coordinence de l'argent dans cette maille.
- Déterminer le paramètre de maille a .
- Déterminer la compacité de cette structure. Dépend-elle de la nature de l'élément considéré ?
- Déterminer la valeur de la masse volumique de l'argent.

Savoir-faire 2 – Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité

On considère toujours le cristal d'argent étudié précédemment.

Données : rayon métallique du cuivre $r_{Cu} = 128 \text{ pm}$

- Déterminer la taille des sites octaédriques et tétraédriques de cette structure.
- Montrer que les alliages cuivre-argent Cu-Ag ne peuvent pas être des alliages d'insertion.

Savoir-faire 3 – Établir les caractéristiques d'un cristal ionique

Le chlorure de sodium $NaCl$, composé résiduel du processus de fabrication de l'eau de Javel, cristallise dans une structure où les ions chlorure Cl^- forment un réseau cubique à faces centrées alors que les ions sodium Na^+ occupent les interstices octaédriques.

- Donner une représentation de la maille conventionnelle de chlorure de sodium.
- Déterminer la population pour chaque type d'ion. Vérifier la stœchiométrie du cristal (1 sodium pour 1 chlorure).
- Définir, puis préciser la coordinence de chaque ion.
- Exprimer la masse volumique $\rho(NaCl)$ de ce solide ionique en fonction du paramètre de maille a . En déduire une valeur approchée de a et la comparer à la double somme des rayons ioniques.

Données :

- masses molaires atomiques : $M(Na) = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(Cl) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$
- rayons ioniques : $R(Na^+) = 102 \text{ pm}$; $R(Cl^-) = 184 \text{ pm}$
- masse volumique du chlorure de sodium $\rho(NaCl) = 2 \text{ 160 kg.m}^{-3}$

Exercices incontournables

Exercice 1 : Variétés allotropiques du fer (★ ★ ★)

Le fer est un métal qui fond à 1538°C . Il présente deux variétés allotropiques. À température ambiante, il est sous forme α , de structure cristalline cubique centrée. Lorsqu'on chauffe lentement une pièce en fer, une transition allotropique se produit à 910°C : le fer adopte la forme γ de structure cubique faces centrées. À 1400°C , il retrouve la structure cubique centrée.

On s'intéresse tout d'abord à la variété allotropique de structure cubique centrée, stable à température ambiante. Sa masse volumique est $\rho = 7,87 \text{ g.cm}^{-3}$. La structure est cubique centrée : les atomes de fer occupent les huit sommets d'une maille cubique et son centre.

Données :

La constante d'Avogadro $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et la masse molaire du fer $M = 55,85 \text{ g.mol}^{-1}$.

- Représenter la maille d'un cristal de fer. Définir le paramètre de maille a .
 - Calculer la population, puis la coordinence.
 - Calculer le paramètre a de la maille en picomètre.
 - Dans le cadre du modèle des sphères dures, calculer le rayon des sphères représentant un atome de fer dans le solide.
 - Calculer la compacité de la structure.
- Dans le domaine de température comprise entre 910°C et 1400°C , la variété allotropique stable du fer est la forme γ . Sa structure est cubique faces centrées (CFC).
- Représenter la maille d'un cristal du fer γ .
 - Calculer la population, puis la coordinence.
 - Calculer le paramètre a' de la maille en picomètre.
 - Calculer la compacité de la structure.
 - Calculer la masse volumique. Comparer à celle du fer α et expliquer.
 - Déterminer l'habitabilité d'un site octaédrique.
 - Déterminer l'habitabilité d'un site tétraédrique.

Transition du fer à l'échelle macroscopique : <https://www.youtube.com/watch?v=-pM5P3omg34>

Exercice 2 : Un alliage entre le titane et l'azote (Banque PT 2020) (★★★)

Le nitrure de titane TiN 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.

Données :

- Masse molaire : $M(Ti) = 48,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(N) = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- $r(Ti) = 145 \text{ pm}$
- Paramètre de la maille du nitrure de titane $a = 425 \text{ pm}$

- Q1.** Représenter en perspective la maille du réseau métallique. Vous indiquerez et décrirez précisément la localisation et le nombre de sites octaédriques.
- Q2.** Déterminer le nombre de motifs par maille, ainsi que la coordinence du titane et de l'azote.
- Q3.** Donner un ordre de grandeur de la masse volumique du nitrure de titane.
- Q4.** Écrire la relation de tangence entre le métal et l'azote.
- Q5.** En considérant que les atomes de titane ne doivent pas être tangents, donner l'inégalité vérifiée par le rayon r_{Ti} des atomes métalliques.
- Q6.** Indiquer la relation entre la taille du site octaédrique et r_{Ti} le rayon de l'atome métallique dans une maille cubique à faces centrées de titane pur de paramètre de maille a .
- Q7.** Le rayon de l'atome d'azote est de 65 pm. Que pouvez-vous en conclure ?

Exercice 3 : Galène (cristal ionique) (★★★)

L'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation d'un minerai appelé galène : le sulfure de plomb PbS . Ce minerai cristallise selon une structure du type chlorure de sodium, où les cations Pb^{2+} occupent les sites octaédriques d'un réseau cubique face centrée (CFC) d'anions S^{2-} .

Données : $M_{Pb} = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_S = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}$; densité de la galène 7,62.

- Q1.** Représenter la maille élémentaire de la galène.
- Q2.** Déterminer la coordinence de chacun des ions de cette structure.
- Q3.** Déterminer le paramètre de maille a de la structure.

Exercice d'entraînement**Exercice 4 : Cuprite (cristal ionique) (★★★)**

La cuprite est un composé d'oxygène et de cuivre. Les ions O^{2-} constituent un réseau cubique centré, et les ions Cu^+ occupent le milieu de 4 des 8 demi-diagonales du cube.

- Q1.** Représenter la maille élémentaire.
- Q2.** Rappeler ce qu'est un cristal ionique. Que peut-on dire concernant ses propriétés mécaniques ? Citer un type de cristal plus fragile, plus dur.
- Q3.** Quel est le contenu de cette maille ? En déduire la formule de la cuprite.
- Q4.** On donne la masse volumique du cristal : $\rho = 6.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, ainsi que sa masse molaire $M = 143,1 \text{ g.mol}^{-1}$. En déduire le paramètre de maille a (le côté du cube).

Exercice 5 : Chlorure de sodium (cristal ionique) (★★★)

Le chlorure de sodium solide $NaCl$ est couramment appelé sel de table. Dans ce cristal ionique les ions chlorures forment un arrangement cubique à faces centrées et les cations sodium occupent tous les sites octaédriques.

Données :

- Le paramètre de la maille $a = 600 \text{ pm}$.
- Masses molaires : $M(Na) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(Cl) = 35 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_a = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- Q1.** Représenter en perspective la maille de $NaCl$ en différenciant les ions. Vous indiquerez précisément la localisation des sites octaédriques.
- Q2.** Déterminer le nombre de motif par maille (anion et cation) puis la coordinence du sodium et celle du chlore.
- Q3.** Donner un ordre de grandeur de la masse volumique de $NaCl$.
- Q4.** Écrire la relation de tangence des anions et des cations.
- Q5.** En considérant que les anions ne doivent pas être tangents, donner l'inégalité vérifiée par le rayon des anions chlorures.
- Q6.** Déduire des deux relations précédentes la valeur limite de r_{Na^+}/r_{Cl^-} .

Pour aller plus loin**Exercice 6 : Solide ionique ou covalent ? (★★★)**

L'objectif de cet exercice est de déterminer lequel des modèles de liaison ionique ou covalente décrit le mieux l'iodure cuivreux CuI . Les atomes d'iode y forment un réseau cubique faces centrées où les atomes de cuivre occupent la moitié des sites tétraédriques en alternance. On mesure expérimentalement un paramètre de maille $a = 615 \text{ pm}$.

Données :

- Électronégativités de Pauling : $\chi(I) = 2,66$ et $\chi(Cu) = 1,90$;
- Rayons ioniques : $R(I^-) = 220 \text{ pm}$, $R(Cu^+) = 96 \text{ pm}$ et $R(Cu^{2+}) = 73 \text{ pm}$;
- Rayons covalents : $R(I) = 133 \text{ pm}$ et $R(Cu) = 117 \text{ pm}$.

- Q1.** Représenter la maille CFC et déterminer sa population. Rappeler la localisation des sites tétraédriques dans la maille et en déduire leur nombre. Conclure quant à la stœchiométrie du cristal.
- Q2.** Donner la structure électronique de l'iode ($Z = 53$) et du cuivre ($Z = 29$). Le cuivre est une exception à la règle de Klechkowski : contrairement à ce que prévoit cette règle, sa dernière sous-couche d est pleine.

Étudions dans un premier temps l'iodure cuivreux en supposant qu'il s'agit d'un solide ionique.

- Q3.** Quels sont les ions monoatomiques les plus stables que ces deux éléments peuvent former ? Cela est-il cohérent avec la stœchiométrie du cristal ?

Pour qu'un cristal ionique soit stable, il faut qu'il y ait davantage de contact entre ions de charge opposée qu'entre ions de même charge.

- Q4.** Montrer que pour que les cations et les anions puissent être en contact il faut que les rayons ioniques soient tels que

$$\frac{R(Cu^+)}{R(I^-)} > \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$$

Compte tenu des valeurs numériques données en début d'énoncé, que peut-on en conclure ?

- Q5.** Déterminer le paramètre de maille théorique a_i de l'iodure cuivreux en fonction des rayons ioniques. Comparer sa valeur à celle mesurée. Conclure.

Considérons maintenant que les liaisons sont de nature covalente au sein de l'iodure cuivreux.

- Q6.** Déterminer sans calcul supplémentaire le paramètre de maille a_c dans le modèle covalent. Conclure quant à la nature des liaisons au sein du cristal.
- Q7.** Pouvait-on anticiper ces résultats compte tenu des électronégativités des deux éléments ?