

Chapitre 1

Architecture de la matière condensée

Plan du chapitre

I. L'état solide cristallin

1. Le modèle du cristal parfait
2. Les différents types de cristaux et origine de la cohésion
3. Définitions fondamentales de cristallographie
 - a. Réseau et nœud
 - b. Maille
 - c. Motif
 - d. Structure cristalline

II. Les cristaux métalliques

1. La liaison métallique
2. Les assemblages compacts et caractéristiques
 - a. Description
 - b. Arrangement ABC : structure cubique faces centrées CFC
3. Assemblage non compact : exemple de la structure cubique centrée
4. Les sites interstitiels
 - a. Les sites octaédriques
 - b. Les sites tétraédriques
5. Les alliages métalliques

III. Les cristaux ioniques

1. Le modèle ionique
2. Exemple : la structure ionique de type chlorure de sodium NaCl

IV. Les cristaux macrocovalents et moléculaires

1. Les cristaux macrocovalents
 - a. Cohésion des cristaux, modèle covalent
 - b. Le carbone diamant : exemple de structure tridimensionnelle
 - c. Le graphite, structure bidimensionnelle
2. Les cristaux moléculaires
 - a. Exemple du diiode
 - b. Exemple de la glace type diamant

Approche documentaire « Les défauts dans un cristal réel de chlorure de sodium »

Les cristaux métalliques

Exercice 1 : Allotropie du lithium

A la température ordinaire, le lithium ($\text{Li} = 6,94 \text{ g.mol}^{-1}$) cristallise dans le système cubique centré (paramètre de maille $a = 350 \text{ pm}$)

1. Représenter la maille cubique centrée.
2. Calculer sa masse volumique.
3. Dans un alliage constituant la coque d'un avion, quelle masse d'aluminium ($\rho = 2700 \text{ kg.m}^{-3}$) faut-il remplacer par du lithium pour permettre, toutes autres caractéristiques inchangées, le transport d'un voyageur supplémentaire (et bagages) soit 100 kg.

Exercice 2 : Formule d'un alliage d'insertion

Par action du dihydrogène sur du zirconium on obtient un hydrure (insertion d'atomes H dans le réseau métallique) où le métal occupe les nœuds d'un réseau CFC.

1. Dessiner la maille CFC du zirconium. Définir les deux types de sites interstitiels et exprimer, en fonction du rayon métallique r du zirconium, leur rayon.
2. Pour l'atome d'hydrogène, le rayon attribué est de 37 pm. Sachant que, pour le zirconium, $r = 162 \text{ pm}$, déterminer le type de site compatible avec les exigences de l'encombrement.
3. En fait, les atomes d'hydrogène se logent dans tous les autres sites : en déduire la formule de l'alliage.

Exercice 3 : Composition d'un alliage aluminium-nickel (d'après ENSAIT 2000)

Le nickel et l'aluminium donnent à l'état solide des alliages. Pour une composition particulière, le solide peut présenter la structure ordonnée suivante : la maille est cubique d'arête $a = 359 \text{ pm}$ et comporte un atome d'aluminium à chaque sommet du cube et un atome de nickel au centre de chaque face.

1. Dessiner la maille.
2. Déterminer la composition de l'alliage, exprimée en pourcentage atomique. En déduire sa formule chimique.
3. Calculer la masse volumique de l'alliage.

Donnée : nickel, $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$; aluminium, $M_{\text{Al}} = 26,98 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 4: Le titane et ses alliages (d'après banque PT, 2001)

Le titane existe sous deux formes allotropiques : $\text{Ti } \alpha$ et $\text{Ti } \beta$.

L'alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique a pour formule brute $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$. Le titane γ est présent sous la forme β : son système cristallographique est cubique à face centrées. Les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques et ceux de nickel la totalité des sites tétraédriques. Le paramètre de maille ainsi formé vaut $a' = 0,589 \text{ nm}$.

1. Représenter la maille cubique en perspective.
2. Déterminer la formule de l'alliage.
3. L'empilement des atomes de titane est-il compact ?
4. Calculer la taille des sites octaédriques et celles des sites tétraédriques. L'inversion de l'occupation des sites est-elle possible ?
5. Calculer la compacité et la masse volumique de cet alliage.
6. Comparer les valeurs trouvées précédemment aux caractéristiques moyennes d'un acier courant (masse volumique 7800 kg.m^{-3} , compacité 0,70). A qualités mécaniques équivalentes, expliquer en quoi l'alliage de titane présente un intérêt.

Données : Masses molaires : titane, $M_{\text{Ti}} = 47,90 \text{ g.mol}^{-1}$; nickel, $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$; aluminium, $M_{\text{Al}} = 26,98 \text{ g.mol}^{-1}$.

Rayons atomiques (nm) : $R_{\text{Ti}} = 0,147$, $R_{\text{Al}} = 0,143$, $R_{\text{Ni}} = 0,124$.

Exercice 5 : Alliage chrome-nickel (d'après CCP PSI 1997)

L'alliage Nichrome contient 80% de nickel et 20% de chrome (en pourcentage atomique). Il est largement utilisé industriellement pour la réalisation de résistances chauffantes bobinées pouvant fonctionner dans l'air jusqu'à 900°C environ.

Dans le Nichrome, le réseau formé par les atomes de nickel est de type cubique à face centrées. L'alliage est obtenu en substituant de manière aléatoire des atomes de chrome aux atomes de nickel.

1. Combien y a-t-il, en moyenne, d'atome de chrome par maille ?
2. Combien un atome de chrome a-t-il en moyenne de plus proches voisins Ni ? de plus proches voisins Cr ?
3. Calculer le paramètre de la maille cubique de l'alliage et celui du nickel pur.
4. En déduire la distance entre deux atomes voisins de l'alliage. La comparer à celle du nickel pur.

Données : Masses molaires : chrome, $M_{\text{Cr}} = 52,0 \text{ g.mol}^{-1}$; nickel, $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$.

Masses volumiques : chrome, $\rho_{\text{Cr}} = 8900 \text{ kg.m}^{-3}$; nickel, $\rho_{\text{Ni}} = 8900 \text{ kg.m}^{-3}$.

Les cristaux ioniques

Exercice 1 : Caractère de la liaison dans le cristal de chlorure d'argent (d'après CCP 2000)

Le chlorure d'argent AgCl possède une structure de type NaCl de paramètre a jusqu'à sa température de fusion.

1.a Quels sont les ions constitutifs du réseau ? Préciser le mode d'empilement de chacun d'entre eux.

1.b Quels sites un ion occupe-t-il dans le réseau de l'autre ion ?

1.c Calculer le nombre de motifs par maille.

2. Représenter en perspective la portion de d'arête $a/2$ de la maille conventionnelle. On s'intéresse au rayon ionique de Ag^+ .

3.a Exprimer la valeur du rayon de l'ion Ag^+ dans le réseau AgCl , en fonction du paramètre de maille a et du rayon de l'ion Cl^- . La valeur expérimentale du paramètre de maille étant $a=0,555 \text{ nm}$, calculer le rayon de Ag^+ dans le cristal AgCl .

3.b Que peut-on conclure sur le caractère de la liaison Ag-Cl dans ce cristal ?

Données : rayons ioniques (nm) : $R_{\text{Ag}^+}=0,115$; $R_{\text{Cl}^-}=0,180$

Exercice 2 : Nature de la liaison chimique dans la blende

La blende ZnS est constitué d'un réseau CFC d'ions sulfure S^{2-} dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés par un ion Zn^{2+} (un site occupé alterne avec un site vacant).

1. Faire un schéma de la maille conventionnelle de la blende. Déterminer le nombre de motifs par maille.

2. La masse volumique de la blende vaut 4080 kg.m^{-3} . En déduire le paramètre de maille.

3. Les rayons ioniques de Zn^{2+} et S^{2-} sont égaux à $0,074 \text{ nm}$ et $0,184 \text{ nm}$ respectivement. Les rayons covalents de Zn et S , c'est-à-dire les rayons qu'ont ces atomes quand ils sont engagés dans des liaisons covalentes sont $0,131 \text{ nm}$ et $0,104 \text{ nm}$ respectivement. Que peut-on conclure sur la nature de la liaison Zn-S dans la blende ?

Données : masses molaires (en g.mol^{-1}) $M_{\text{Zn}} = 65,4$ et $M_{\text{S}} = 32,1$.

Exercice 3 : Structure cristalline de l'arséniure de gallium

L'arséniure de gallium cristallise est constitué d'un réseau CFC d'atomes d'arsenic (As) dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés par un atome de gallium (Ga) (un site occupé alterne avec un site vacant).

1. Faire un dessin en perspective de la maille élémentaire du réseau CFC en représentant les atomes d'arsenic et de gallium. Combien y a-t-il d'atomes d'arsenic par maille ?

2. Où sont situés les sites tétraédriques ? Combien la maille en compte-t-elle ? Quelle est la proportion des sites tétraédriques occupés par les atomes de gallium ?

3. Déterminer numériquement la masse volumique ρ de l'arséniure de gallium solide, sachant que l'arête de la maille cubique élémentaire est $a=566 \text{ pm}$.

4. Déterminer le rayon des sites tétraédriques r_T , en fonction de a et r_{As} , rayon covalent de l'arsenic. Calculer numériquement r_T . Le comparer au rayon covalent du gallium et conclure.

Données : $N_A = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$; rayons atomiques gallium $r_{\text{Ga}} = 126 \text{ pm}$; arsenic $r_{\text{As}} = 119 \text{ pm}$; masses molaires gallium $\rho_{\text{Ga}} = 69,7 \text{ g.mol}^{-1}$; arsenic $\rho_{\text{As}} = 74,9 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 4 : Structure du titane de baryum

Le titanate de baryum est un solide ionique très utilisé dans l'industrie électronique, en raison de sa forte constante diélectrique, qui en fait le matériau de base de la fabrication des condensateurs. Sa structure cristalline, pour des températures supérieures à 120°C est celle de la pérovskite, dont une maille cubique peut être décrite de la façon suivante :

- les ions baryum Ba^{2+} occupent les sommets du cube

- un ion titane Ti^{4+} occupe le centre du cube

- les ions oxydes O^{2-} occupent les centres des faces du cube

1. Représenter la maille cubique décrite ci-dessus.

2.a En utilisant la description de la structure, donner la formule du titanate de baryum.

2.b Vérifier la neutralité électrique de la maille cubique décrite.

3.a Dans la structure décrite, indiquer pour les ions titane, le nombre d'ions oxyde qui sont ses plus proches voisins.

3.b Même question pour les ions baryum.

Dans une structure pérovskite idéale, tous les cations sont en contact avec les anions qui les entourent.

4.a Quelle relation devrait vérifier les rayons des différents ions si la structure du titanate de baryum était idéale.

4.b Les valeurs des rayons ioniques sont fournies (données). La structure du titanate de bayum est-elle parfaite ?

4.c Quelles sont en réalité les cations tangents aux anions ?

Données : Rayons ioniques $\text{Ti}^{4+} : 68 \text{ pm}$; $\text{Ba}^{2+} : 135 \text{ pm}$; $\text{O}^{2-} : 140 \text{ pm}$

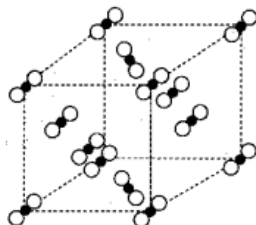
Exercice 1 : Silicium et carbure de silicium

1. Le silicium cristallise selon un réseau cristallin semblable à celui du carbone diamant. Donner un schéma clair de la maille.
2. Calculer la compacité de cet empilement. Quelles sont les valeurs maximales des rayons des sites tétraédriques et octaédriques présents dans cette maille ? On exprimera ces rayons en fonction du rayon de covalence de l'atome de silicium r_{Si} , puis on donnera les valeurs numériques des deux types de sites.
3. Le silicium forme avec le carbone un composé très dur, réfractaire et inerte chimiquement, le carbure de silicium SiC. Sachant que le paramètre de maille a passe de 357 pm dans le silicium à 357 pm dans SiC, s'agit-il d'un composé d'insertion ou de substitution ? Quelle est la nature des interactions entre le silicium et le carbone de ce composé ?

Données : $r_{Si} = 118$ pm, $r_C = 77$ pm.

Exercice 2 : La carboglace

La carboglace (CO_2 solide) a une structure cubique faces centrées, les nœuds du réseau étant occupés par les molécules de dioxyde de carbone.



1. Calculer le paramètre cristallin a.
2. Déterminer la distance δ entre les carbones de deux molécules voisines. Comparer cette longueur à la longueur de la liaison C=O de 120 pm de la molécule de CO_2 . Expliquer cette différence. Justifier la cohésion du cristal

Données : $M_{CO_2} = 44$ g.mol⁻¹ et $d(\text{densité}) = 1,56$

Exercice 3 : Cristal de diiode

Le diiode I_2 cristallise selon un système orthorhombique à faces centrées. Les paramètres de maille sont $a = 725$ pm, $b = 977$ pm et $c = 478$ pm.

1. Quelle est la nature du cristal de diiode.
2. Combien de molécules de diiode contient la maille orthorhombique conventionnelle du diiode
3. Quelle est la densité du diiode solide ?
4. Le diiode peut facilement passer de l'état solide à l'état gazeux à pression atmosphérique ; quel est le nom de cette transformation ?

Données : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ , $M_I = 126,9$ g.mol⁻¹