

Correction activité S2 E.3 : Étude d'autres structures cristallines (option PC)

activité S2 E.3.1. Le cuivre (Cu) et un de ses alliages

1°)

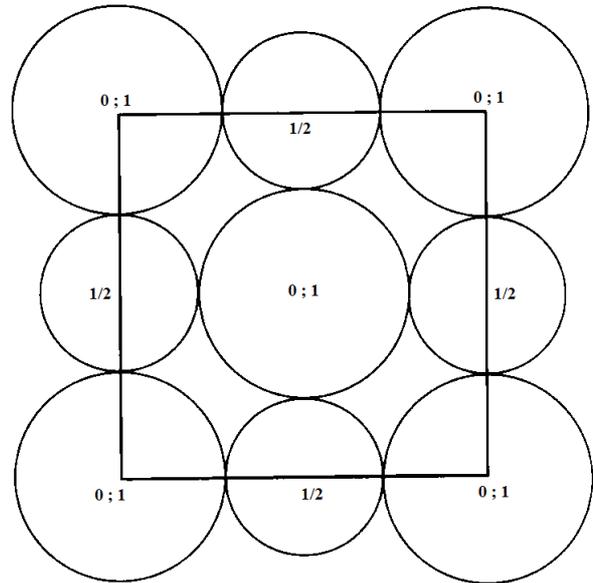
a°) La projection de la maille du cuivre est dessinée ci-contre.

$$\text{Il y a : } Z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$$

atomes de cuivre par maille.

b°) La masse volumique vaut : $\rho = \frac{Z \times M(\text{Cu})}{N_A \times a^3}$

$$\Leftrightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4 \times M(\text{Cu})}{N_A \times \rho}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 63,5 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 8960}} = 361 \text{ pm}$$



Les atomes de cuivre sont tangents sur la demi-diagonale de la face :

$$\frac{a\sqrt{2}}{2} = 2R(\text{Cu}) \Rightarrow R(\text{Cu}) = 128 \text{ pm}$$

c°) Les sites octaédriques sont au centre du cube et aux milieux des arêtes ($12/4 = 3$) ; il y en a donc 4 au total.

Si un atome est dans un tel site, il peut au maximum être tangent sur la demi-arête du cube :

$$a/2 = R_o + R = \sqrt{2}R \Rightarrow R_o = R(\sqrt{2} - 1) = 53 \text{ pm}$$

2°)

a°) Le rayon de l'étain est beaucoup trop grand pour qu'une insertion soit possible.

b°) On cherche la fraction molaire de l'étain :

$$X_{Sn} = \frac{n_{Sn}}{n_{Sn} + n_{Cu}} = \frac{\frac{m_{Sn}}{M_{Sn}}}{\frac{m_{Sn}}{M_{Sn}} + \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}}} = \frac{\frac{5}{118,7}}{\frac{5}{118,7} + \frac{95}{63,5}} = \underline{\underline{2,74 \cdot 10^{-2}}}$$

On trouve 2,7 % d'étain et 97,3 % de cuivre.

activité S2 E.3.2. Un cas particulier : le graphite

1°) On observe dans la structure de ce solide une alternance de plan décalé ABAB, appelé feuillet. Les atomes de carbone ont une géométrie trigonale plane (AX_3) et ils sont unis par trois liaisons covalentes dans le plan, mais il ne s'agit pas de liaisons simples C-C car leur longueur est plus courte : $d_{C-C} = 142 \text{ pm}$.

2°) Les liaisons covalentes ont une longueur proche de celles dans la molécule de benzène (existence des formes mésomères). On peut donc en conclure qu'il existe une délocalisation électronique à l'intérieur de chaque feuillet et parler de liaisons conjuguées.

3°) La délocalisation électronique se caractérise par une grande mobilité d'une partie des électrons de valence (1 par C) ; cela se vérifie expérimentalement par les propriétés particulières du graphite qui est très conducteur (contrairement au diamant) et qui possède un éclat « métallique » ; ces deux propriétés correspondent effectivement à des électrons « libres » dans la structure.

4°) La grande distance entre les feuillets explique une cohésion faible qui est caractérisée par des forces ou attractions de Van der Waals (VdW) entre les plans des feuillets par l'intermédiaire des charges partielles qui apparaissent à cause de la mobilité des électrons délocalisés.

5°) On peut donc en déduire une grande cohésion dans les feuillets (liaisons covalentes), mais une faible cohésion entre les feuillets. Une des applications du graphite en découle, il s'agit de son utilisation en tant que lubrifiant. Les feuillets pouvant glisser les uns par rapport aux autres sans modification importante de l'énergie de la structure, cela permet de diminuer les forces de frottement mécanique.

activité S2 E.3.3. Occupation des sites interstitiels

1°) Site cubique :

La coordinence anion/cation est égale à [8] ;

le contact entre C^{p+} et A^{q-} se fait le long de la demi-diagonale du cube :

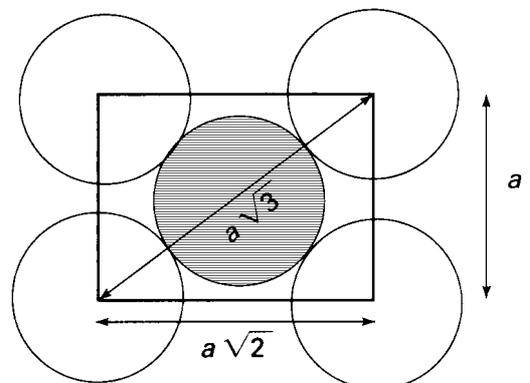
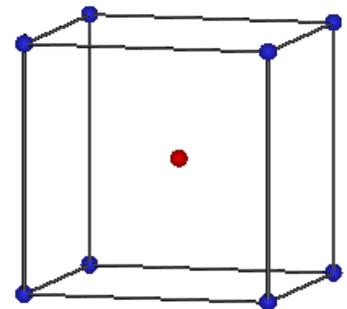
$$(R+r) = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

la distance la plus courte entre deux anions se situe sur l'arête du cube :

$$a \geq 2R ;$$

la condition d'occupation est donc :

$$(R+r) \geq R\sqrt{3} \Leftrightarrow \frac{r}{R} \geq (\sqrt{3}-1) = 0,732$$



2°) Site octaédrique :

La coordinence anion/cation est égale à [6] ;

le contact entre C^{p+} et A^{q-} se fait le long de la demi-diagonale de la base :

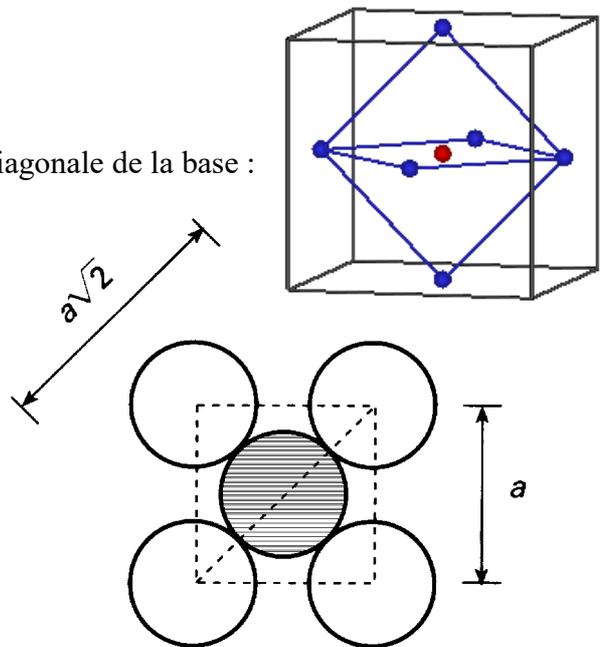
$$(R+r) = a \frac{\sqrt{2}}{2}$$

la distance la plus courte entre deux anions se situe sur le côté de l'octaèdre :

$$a \geq 2R ;$$

la condition d'occupation est donc :

$$(R+r) \geq R\sqrt{2} \Leftrightarrow \frac{r}{R} \geq (\sqrt{2} - 1) = 0,414$$



3°) Site tétraédrique :

La coordinence anion/cation est égale à [4] ;

le contact entre C^{p+} et A^{q-} se fait le long de la demi-diagonale du cube :

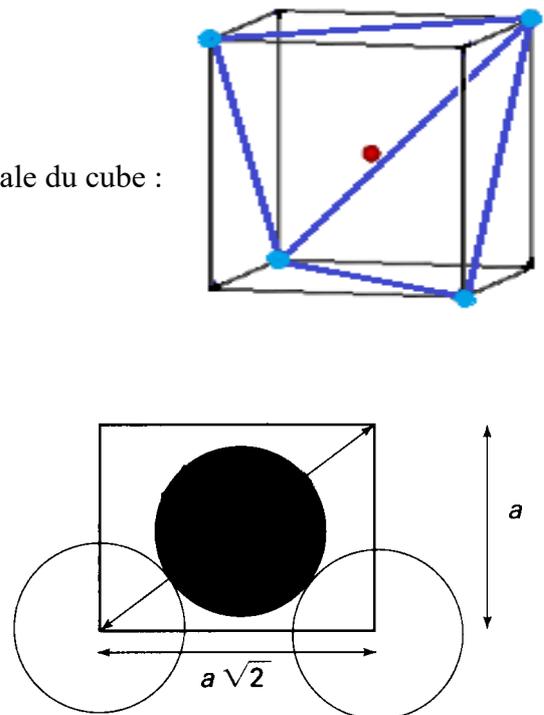
$$(R+r) = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

la distance la plus courte entre deux anions se situe sur l'arête du tétraèdre :

$$a\sqrt{2} \geq 2R ;$$

la condition d'occupation est donc :

$$(R+r) \geq R\sqrt{\frac{3}{2}} \Leftrightarrow \frac{r}{R} \geq \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) = 0,225$$



activité S2 E.3.4. La cuprite

1°) Il y a 4 atomes de cuivre dans la maille, et $8/8 + 1 = 2$ atomes d'oxygène dans la maille.

Les atomes de cuivre forment un réseau cubique à faces centrées d'arête a' et les atomes d'oxygène, un réseau cubique centré d'arête a' . Le polyèdre formé par les atomes de cuivre est un tétraèdre régulier.

$$2°) \text{ Il y a } 2 \text{ Cu}_2\text{O} \text{ par maille : } \rho = \frac{2 \times M(\text{Cu}_2\text{O})}{N_A \times (a')^3} = \frac{2 \times (2 \times 63,5 + 16) \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (427 \cdot 10^{-12})^3} = 6,10 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

3°) Les ions sont tangents sur la demi-diagonale du petit cube d'arête $a'/2$:

$$\frac{a' \times \sqrt{3}}{4} = d_{\text{contact}} = R(\text{Cu}^+) + R(\text{O}^{2-}) \Rightarrow R(\text{Cu}^+) = \frac{a' \times \sqrt{3}}{4} - R(\text{O}^{2-}) = \frac{427 \times \sqrt{3}}{4} - 110 = 75 \text{ pm}$$