

TD de chimie : Solides cristallins

Notions et contenus	Capacités exigibles
Modèle du cristal parfait	
Description du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique.	Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie. Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie. Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.
Limites du modèle du cristal parfait.	Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.
Métaux et cristaux métalliques	Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement.
Description des modèles d'empilement compact de sphères identiques.	Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.
Maille conventionnelle CFC et ses sites interstitiels	Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.
Alliages de substitution et d'insertion.	Citer des exemples d'alliage et leur intérêt par rapport à des métaux purs. Prévoir la possibilité de réaliser des alliages de substitution ou d'insertion selon les caractéristiques des atomes mis en jeu.
Solides macrocovalents et moléculaires	Identifier les liaisons covalentes, les interactions de van der Waals et les liaisons hydrogène dans un cristal de structure donnée. Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants. Comparer les propriétés macroscopiques du diamant et du graphite et interpréter les différences en relation avec les structures microscopiques (structures cristallines fournies)
Solides ioniques	Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques. Vérifier la tangence anion-cation et la non tangence anion-anion dans une structure cubique de type AB fournie, à partir des valeurs du paramètre de maille et des rayons ioniques.

Pour tous les exercices, on utilisera si nécessaire, le nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Cristaux métalliques

Exercice 1 : Application du cours (CCP PC 2008) → la structure cubique faces centrées (cfc)

Le cuivre métallique cristallise dans un réseau cubique à faces centrées. Le paramètre de la maille conventionnelle cubique, noté a , vaut 362 pm. La densité du cuivre est de l'ordre de 9, sa masse molaire de $63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Représenter la maille du cuivre.
2. Déterminer la masse volumique du cuivre avec 3 chiffres significatifs.
3. Déterminer la valeur du rayon métallique du cuivre ainsi que la coordinence de chaque atome de cuivre.
4. Calculer la compacité du cuivre.

Exercice 2 : Métallurgie du lithium (Mines-Ponts PSI 2015) → la structure cubique centrée (cc)

Le lithium métallique cristallise dans une structure cubique centrée. (Les atomes de lithium occupent les sommets d'un cube et son centre).

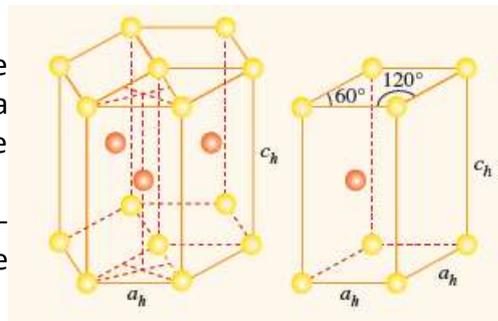
1. Représenter la maille du lithium, déterminer le nombre d'atomes par maille ainsi que la coordinence du lithium dans la maille, après avoir défini cette notion.

- Déterminer la valeur du paramètre de maille a_{Li} , à partir du rayon métallique du lithium.
- Calculer la compacité du lithium. Commenter.
- Donner l'expression de la masse volumique du lithium. Par application numérique, retrouve-t-on la valeur donnée dans le document 1 ? Calculer l'écart relatif, en pourcentages.

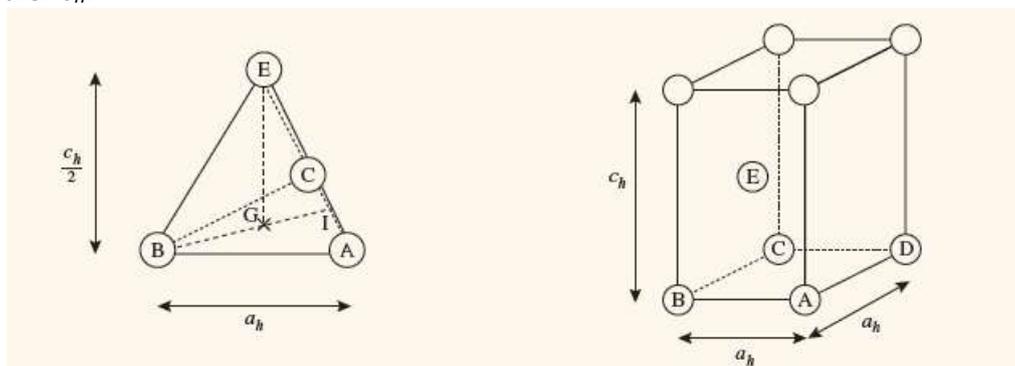
Exercice 3 : Structure hexagonale compacte du cobalt

Le cobalt, de rayon atomique $r_{Co} = 125$ pm, cristallise dans le système hexagonal compact. Il existe différentes mailles pour décrire la structure hexagonale compacte : la maille dite triple est un prisme droit dont la base

est un hexagone régulier de côté a_h , et de hauteur c_h (cf. figure ci-contre). La maille conventionnelle est un prisme droit à base losange d'angle 60° , et correspond au tiers de la maille précédente.



- Déterminer la population Z de la maille triple.
- En étudiant la condition de contact entre sphères, exprimer la relation entre r_{Co} et a_h . Calculer a_h .
- Établir la relation entre c_h et a_h . Pour cela, on appliquera le théorème de Pythagore dans le triangle rectangle BGE. G désigne la projection orthogonale de E dans le triangle équilatéral ABC, et BI une hauteur de ce triangle. Calculer c_h .



- Exprimer le volume V de la maille triple en fonction de a_h .
- En déduire la compacité de la structure hexagonale compacte. Commenter.
- Vérifier si la masse volumique expérimentale $\rho = 8,90$ g.cm⁻³ s'accorde avec les paramètres calculés. Conclure. Donnée : $M(Co) = 58,93$ g.mol⁻¹

Exercice 4 : L'alliage Or-Nickel (Mines-Ponts PSI et MP 2009)

L'or métallique cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (C.F.C.). Les atomes d'or, occupant les nœuds de ce réseau, sont supposés être des sphères rigides de rayon $R(Au)$.

- Fournir une représentation perspective de la maille conventionnelle. Situer précisément les atomes d'or.
- La structure est dite compacte. Que signifie cette affirmation ? Calculer numériquement le paramètre de maille a associé à la maille conventionnelle.
- Préciser le positionnement des sites octaédriques dans la maille conventionnelle de l'or. Calculer le rayon de ces sites, conclure sur la possibilité d'introduction du nickel à l'intérieur de ces sites.
- En fait cet alliage peut être décrit à l'aide d'une maille cubique conventionnelle C.F.C. dans laquelle un atome de nickel remplace un atome d'or sur chaque sommet.

Comment nomme-t-on ce genre d'alliage ?

- La masse volumique de cet alliage est notée ρ' . Exprimer la valeur du paramètre de maille a' relatif à la nouvelle maille conventionnelle en fonction de $M(Au)$, $M(Ni)$ et ρ' .
- La masse volumique de l'alliage est d'environ 10% inférieure à celle de l'or. En déduire a' avec une précision raisonnable.

Données :

- Masses molaires atomiques :
 - o de l'Or : $M = 197 \text{ g.mol}^{-1}$
 - o du Nickel : $M = 58 \text{ g.mol}^{-1}$
- Rayons atomiques :
 - o $R(\text{Au}) = 144 \text{ pm}$
 - o $R(\text{Ni}) = 124 \text{ pm}$.

Exercice 5 : Sites interstitiels dans le cubique centré : Étude du Samarium (X PC 2005)

En dessous de 924°C , le samarium cristallise dans le système cubique centré.

1. Représenter une maille du système cubique centré. Quelle est la coordinence du samarium ?
2. Indiquer le nombre d'atomes par maille, la coordinence du samarium ainsi que la relation entre le rayon de l'atome de samarium et l'arête de la maille a .
3. La masse volumique du samarium est $\rho_{\text{Sm}} = 7520 \text{ kg.m}^{-3}$. Déterminer la longueur de l'arête de la maille et le rayon atomique du samarium.

Il existe dans cette structure des sites interstitiels octaédriques au centre des octaèdres définis par les centres des deux cubes voisins et les quatre sommets d'une face et aux centres des octaèdres définis par les deux extrémités d'une arête et les centres des quatre cubes ayant cette arête en commun.

4. Préciser la position des sites octaédriques.
5. Quel est le nombre de sites octaédriques par maille cubique centrée conventionnelle ?

Les sites tétraédriques sont au centre des tétraèdres déformés définis par une arête et le segment joignant les centres des deux cubes ayant cette arête en commun.

6. Représenter un site tétraédrique.
7. Quel est le nombre de sites tétraédriques appartenant en propre à une maille cubique centrée ?
8. Exprimer la taille maximale d'un atome occupant l'un des sites octaédriques en fonction du rayon du samarium, r_{Sm} , en tenant compte pour ce calcul de la plus courte distance entre l'un des sommets de la cavité et le site interstitiel.

Donnée : $M(\text{Sm}) = 150,4 \text{ g.mol}^{-1}$

Cristaux ioniques

Exercice 6 : le chlorure de lithium

Le chlorure de lithium cristallise selon le type NaCl : les ions chlorure forment un réseau cubique à faces centrées, dans les sites octaédriques duquel se logent les ions lithium.

1. Représenter la maille de LiCl , projetée dans le plan de l'une de ses faces.
2. Dans l'hypothèse d'un contact entre anion et cation, déterminer le paramètre de maille a_{LiCl} .
3. Déterminer le paramètre de maille réel du chlorure de lithium en utilisant l'expression de la masse volumique.
4. Comment expliquer la différence obtenue ?

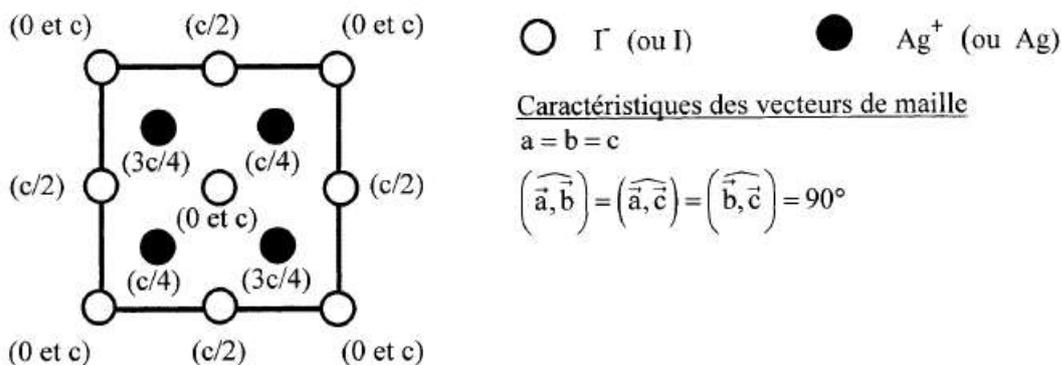
Données :

- Masses molaires (en g.mol^{-1}): $\text{Cl} : 35,5$; $\text{Li} : 6,95$;
- Rayons ioniques du chlore : $R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$; $R(\text{Li}^+) = 60 \text{ pm}$
- Masse volumique du chlorure de lithium : $\rho_{\text{LiCl}} = 2070 \text{ kg.m}^{-3}$

Exercice 7 : Étude de la structure cristalline de l'iodure d'argent (CCP MP 2009)

La solubilité d'un sel est fortement liée à la nature de la liaison dans le solide qui peut être ionique ou qui peut présenter un caractère covalent plus ou moins marqué. La maille de la forme de l'iodure d'argent (AgI) est

représentée (document 2) vue de dessus avec le centre des atomes (ou ions) présents entièrement ou partiellement dans cette maille, la cote est indiquée entre parenthèses.



Vue perpendiculaire au plan de la feuille qui est le plan défini par les vecteurs \vec{a} et \vec{b}

Document 2

1. Dans cette partie, nous considérerons que la liaison est purement ionique c'est-à-dire que la structure cristalline est décrite par un assemblage d'ions.
 - a. Décrire cette maille en une phrase.
 - b. Déterminer le nombre de cations et d'anions par maille en expliquant votre calcul.
 - c. Indiquer, après l'avoir définie, la coordinence cation/anion et la coordinence anion/cation.
 - d. Sachant qu'il y a contact entre les cations et les anions, donner l'expression du paramètre de maille "a" en fonction des rayons ioniques.
 - e. En déduire l'expression littérale et la valeur numérique (en kg.m⁻³) de la masse volumique du cristal ionique d'iodure d'argent.

1. Calculer la valeur numérique (en kg.m⁻³) de la masse volumique qu'aurait l'iodure d'argent si le solide était constitué par des atomes d'argent et d'iode (liaison covalente entre l'argent et l'iode).
2. En réalité la masse volumique de l'iodure d'argent est de 5 710 kg.m⁻³. Comment expliquer l'écart obtenu avec les valeurs calculées précédemment ? Que peut-on en conclure quant à la nature de la liaison entre l'argent et l'iode dans l'iodure d'argent ?

Données :

- | | |
|--|--|
| - Rayon ionique de Ag ⁺ : $r_+ = 1,26 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. | - Masse molaire de I : $126,90 \text{ g.mol}^{-1}$. |
| - Rayon ionique de I : $r_- = 2,16 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. | - Rayon covalent de Ag : $r_a = 1,34 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. |
| - Masse molaire de Ag : $107,87 \text{ g.mol}^{-1}$. | - Rayon covalent de I : $r_i = 1,33 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. |

Cristaux covalents et moléculaires

Exercice 8 : Le diamant et le graphite (CCP PSI 2005 et Mines-Ponts MP 2006)

Le carbone possède deux variétés allotropiques principales, le diamant et le graphite, et de nombreuses variétés plus ou moins bien définies. La structure, la stabilité et les propriétés de chacune de ces variétés sont très différentes. Ce problème propose de mettre en lumière quelques-unes de ces différences.

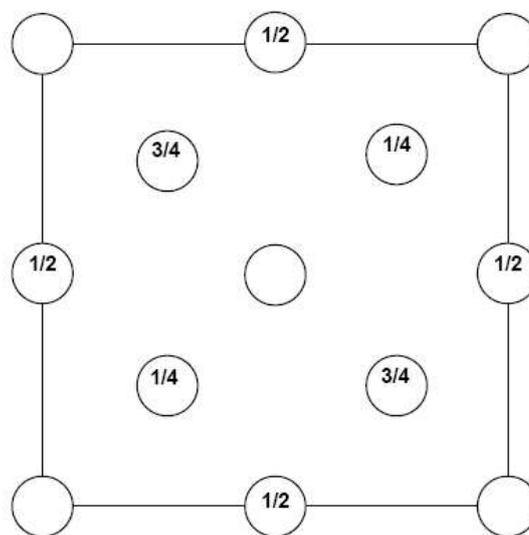
1. L'allotropie est une propriété relativement rependue chez les corps purs élémentaires. Donner sa définition.

Le diamant :

Le diamant cristallise dans un système cubique à faces centrées ; on notera a_D son paramètre de maille. Dans cette structure particulière, quatre des huit cubes d'arête $a_D/2$ comportent un atome au centre, comme le montre la projection cotée du document 3 (page suivante).

2. Déterminer :
 - a. Le nombre d'atomes de carbone par maille
 - b. Le nombre de plus proches voisins de chaque atome (coordination),
 - c. La forme géométrique dessinée par ces plus proches voisins.
3. Connaissant la longueur de la liaison carbone-carbone, fournie ci-dessous, calculer la valeur du paramètre de maille a_D .
4. Calculer la compacité de cette structure. Existe-t-il des structures plus compactes ? Préciser.
5. Citez deux propriétés physiques du diamant directement générées par sa structure électronique parfaitement covalente.
6. Le diamant contient-il des sites permettant d'accueillir des atomes supplémentaires ? Si oui, combien sont-ils et où se situent-ils ?

Document 3 : Projection cotée de la structure cristalline du diamant sur une des faces de la maille cubique. La cote perpendiculaire au plan de la figure, indiquée dans chaque atome de carbone, est exprimée en fraction du paramètre de maille. Absence de valeur signifie cotes 0 et + 1 (les huit sommets de la maille).



Le graphite

Le graphite est la variété allotropique du carbone stable à température et pression ordinaires. Dans cette structure particulière, les atomes de carbone sont rangés sur des plans parallèles distants de l_2 pm. Dans ces plans, la distance carbone-carbone est de l_1 pm et chaque atome de carbone est lié à 3 voisins.

7. Quel type de liaison évoque la grande distance inter-plans ?
8. Quelle propriété mécanique et quelle propriété électrique présente le graphite, liée à ce type de liaison ?
9. Exprimer la densité du graphite en fonction de la longueur de liaison l_1 carbone-carbone dans les feuillettes et de la distance l_2 entre les feuillettes. Sachant que la densité du graphite est proche de 2,3 et que $l_1=0,142\text{nm}$, en déduire une valeur approximative de l_2 .

Données :

- Distance carbone-carbone dans le diamant : $d(C_D-C_D) = 154 \text{ pm}$
- $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 9 : Structure du diiode (d'après CCP)

1. Quelle est la formule de Lewis de la molécule diatomique I_2 ?
2. Quelles sont les interactions intermoléculaires justifiant la cohésion du diiode solide ?

PCSI 1&2 Option SI

3. Le diiode solide se transforme en diiode gazeux par faible élévation de la température. Comment appelle-t-on cette transformation ? Justifier pourquoi une faible élévation de température est suffisante.
4. Le diiode solide cristallise dans le système cristallin orthorhombique. Dans ce système, la maille élémentaire est un parallélépipède rectangle dont les trois dimensions sont différentes. La figure ci-dessous présente la projection des atomes d'iode sur une des faces rectangulaires de ce parallélépipède rectangle, avec leurs coordonnées associées. Combien cette maille contient-elle d'atomes d'iode ?
5. Calculer la distance I-I entre les atomes C et A ; C et D ; C et E ; C et F en fonction des données. En déduire le nombre de plus proches voisins d'un atome d'iode, confirmer la structure moléculaire du diiode solide et préciser la nature des liaisons C-A, C-D, C-E, C-F.

Données :

- $Z(\text{I}) = 53$
- Paramètres de maille du diiode solide orthorhombique :

Selon (Ox)	$a = 727,00 \text{ pm}$
Selon (Oy)	$b = 979,34 \text{ pm}$
Selon (Oz)	$c = 479,00 \text{ pm}$

Atome	x(a)	y(b)	z(c)
A	1/2	0,8844	0,3507
B	0	0,8844	0,8507
C	0	0,6156	0,3507
D	1/2	0,6156	0,8507
E	1/2	0,3844	0,1493
F	0	0,3844	0,6493
G	0	0,1156	0,1493
H	1/2	0,1156	0,65

Éléments de réponse

Exercice 2 :

1. Population : $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$
2. Coordination : 8 (l'empilement n'est pas compact).
Condition de contact: les sphères sont non jointives au sein d'un plan et jointives d'une couche à l'autre. Les atomes se touchent suivant la grande diagonale. On a :

$$a\sqrt{3} = 4r$$

3. Compacité :

$$C = \frac{\frac{8}{3} \times \pi \times r^3}{a^3} = \frac{\frac{8}{3} \times \pi \times \frac{3\sqrt{3} \times a^3}{16 \times 4}}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$$

4. Masse volumique : $\rho = \frac{2 \times M}{N_A \times a^3}$

Exercice 3 :

1. Population : $Z =$

$$8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

2. Coordination : 12 (on le voit dans la grosse maille) : 6 voisins dans le plan A, 3 voisins en dessous dans le plan B et 3 voisins au dessus dans le plan B.

3. Condition de contact : dans un HC, les atomes d'un plan A ou B sont tangent entre eux : $a = 2r$.

$$\frac{c}{a} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \approx 1,63$$

4. Volume de la maille, compacité, masse volumique

5. 2. Considérer un tétraèdre régulier de sphères ABCD et projeter D sur la base ABCD : centre de gravité G et introduire I le milieu de AC puis appliquer pythagore.

6. 3. Aire de la base :

$$A = a \times h = a \times a \times \sin(60) = \frac{a^2\sqrt{3}}{2}$$

7.

8. Volume de la maille :

$$V = A \times c = \frac{a^2\sqrt{3} \times c}{2} = a^3\sqrt{2}$$

9. Compacité :

$$C = \frac{\frac{4}{8} \times \pi \times r^3 \times 2}{a^3\sqrt{2}} = \frac{\frac{8\pi}{8} \times \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3\sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$