

Exercices supplémentaires cristallines

Exercice 1

L'oxyde de magnésium MgO a une structure type NaCl.

1. Dessiner la structure
2. Montrer que cette structure est en accord avec la composition stoechiométrique de MgO.
3. L'arête de la maille mesure $4,1 \times 10^{-10}$ m. Calculer la masse volumique.

$$M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Exercice 2

L'oxyde chromique est décrit traditionnellement comme un réseau cubique simple d'ions du chrome avec des ions O^{2-} seulement au milieu des arêtes ($a = 0,396$ nm).

La masse molaire de l'oxygène est de $16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et celle du chrome est de $52,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Représenter la maille d'après la description.
2. Quel est la charge des ions du chrome ?
3. La masse volumique mesurée est $\rho = 2,74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Est-ce en accord avec la valeur théorique ?

Exercice 3 Le sodium (CCP PC 2017)

Le sodium est situé dans la première colonne et dans la troisième période de la classification périodique. Il possède une vingtaine d'isotopes identifiés. Seul le noyau du sodium ^{23}Na est stable, ce qui en fait un élément monoisotopique, la plupart des autres isotopes du sodium ayant une demi-vie inférieure à une minute, voire une seconde. Le sodium métallique, de rayon $R_{\text{Na}} = 186$ pm, a un aspect blanc argenté, légèrement rosé. Ce métal cristallise dans une structure de type cubique centrée. Dans une telle structure cristalline, seuls les sommets et le centre du cube de la maille conventionnelle sont occupés par un atome de sodium. Par ailleurs, le sodium métallique flotte sur l'eau, mais réagit avec elle de manière violente et quantitative.

1. Écrire la configuration électronique du sodium dans son état fondamental et nommer la famille à laquelle appartient cet élément. Préciser la composition du noyau du sodium Na. $Z = 11$ et $A = 23$.
2. Justifier la relation $4 R_{\text{Na}} = a \sqrt{3}$
3. Justifier que le sodium flotte sur l'eau en estimant la valeur d'une grandeur physique caractéristique de ce métal.

$$\text{Masses molaires : } M(\text{Na}) = 23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M(\text{eau}) = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Masse volumique : } \rho(\text{eau}) = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Exercice 4 Le fer (CCP PSI 2016)

Le fer, sous sa forme allotropique α , cristallise à pression normale et en dessous de $910\text{ }^{\circ}\text{C}$, dans une structure cubique centrée.

1. Combien y-a-t-il d'atomes par maille? On rappelle que le paramètre de maille, noté a , correspond à la longueur d'une arête de la maille. En déduire la relation entre a et le rayon atomique du fer R_{Fe} .
2. Soit $M(\text{Fe})$ la masse molaire du fer, N_A la constante d'Avogadro et ρ_{Fe} la masse volumique du fer. Déterminer la relation entre $M(\text{Fe})$, R_{Fe} , N_A et ρ_{Fe} .

L'application numérique donne $\rho_{\text{Fe}} = 7,9 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. Préciser l'ordre de grandeur de ρ_{Fe} en donnant simplement la valeur numérique de l'exposant entier n .

Exercice 5 Le carbure de silicium (Centrale TSI 2016)

Le carbure de silicium, de formule SiC , a été découvert par Jöns Jacob Berzelius en 1824 lors d'une expérience pour synthétiser du diamant. Il est devenu un matériau incontournable pour la fabrication d'instruments optiques nécessitant une stabilité thermomécanique importante. Les technologies actuelles permettent de réaliser des instruments constitués uniquement de SiC , que ce soient les miroirs, la structure ou les supports de détecteurs. En particulier la face optique des miroirs peut être revêtue de SiC par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour l'anglais "chemical vapor deposition") afin de masquer toute porosité résiduelle et obtenir une surface polissable parfaite. Par exemple, le télescope spatial infrarouge Herschel, lancé en 2009 et développé par l'agence spatiale européenne (ESA), opérationnel entre 2009 et 2013, emportait un miroir primaire de 3,5 m de diamètre, le plus grand miroir de l'espace, constitué de 12 segments en carbure de silicium fritté, assemblés par brasage.

1. Le numéro atomique du carbone est $Z_C = 6$. Donner sa configuration électronique à l'état fondamental.
2. Le silicium est situé juste en-dessous du carbone dans le tableau périodique. Quel est son numéro atomique ?
3. Que peut-on dire des propriétés chimiques respectives du carbone et du silicium ?
4. Le carbure de silicium présente de très nombreuses structures cristallines. Celle utilisée dans la fabrication de miroirs est la phase β ou 3C-SiC. La figure représente la maille conventionnelle du β -SiC ainsi que son contenu ; les atomes de silicium, en gris occupent les positions d'une structure cubique à faces centrées ; les atomes de carbone, en noir, occupent un site tétraédrique sur deux en alternance.

Dénombrer le nombre d'atomes de carbone et de silicium contenus en propre dans la maille et conclure.

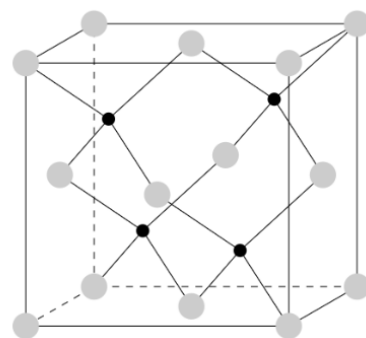
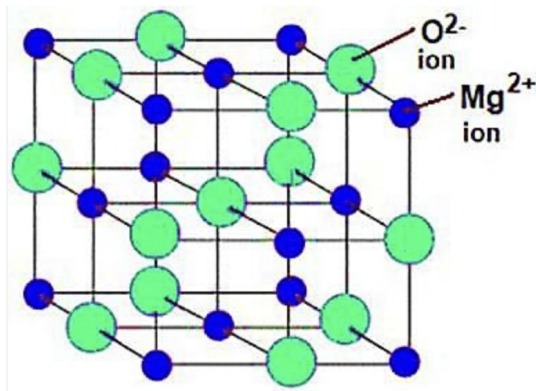


Figure 1 Maille conventionnelle du β -SiC

Corrigé

Exercice 1

1-



2- O^{2-} : $1 \times 1 + 12 \times (1/4) = 4$ et Mg^{2+} : $8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$

Formule MgO

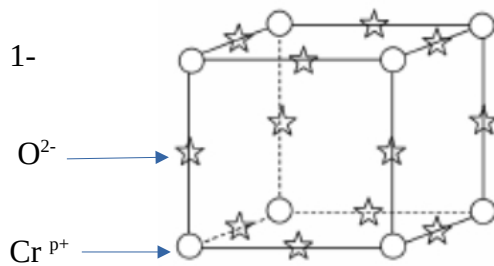
Neutralité vérifiée.

3- Masse volumique : $\rho = 4 (M_{Mg} + M_O) / (N_A \times a^3)$

$\rho = 4 \times (24,3 + 16) \times 10^{-3} / (6,02 \cdot 10^{23} \times (4,1 \times 10^{-10})^3) = 3\,885 \text{ kg/m}^3$.

Exercice 2

1-



2- O^{2-} : $12 \times (1/4) = 3$

Cr^{p+} : $8 \times (1/8) = 1$

Neutralité : $3 \times (-2) + 1 \times 1 \times (p) = 0$ $p = 6$ D'où : Cr^{6+}

Formule : CrO_3

Masse volumique : $\rho = (M_{Cr} + 3 M_O) / (N_A \times a^3)$

$\rho = (52 + 3 \times 16) \times 10^{-3} / (6,02 \cdot 10^{23} \times (3,96 \times 10^{-10})^3) = 2675 \text{ kg/m}^3$ soit $2,68 \text{ g/cm}^3$. On retrouve la valeur à $(2,74 - 2,68) / 2,74 = 2,2 \%$ près.

Exercice 3

1- $^{11}\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ Famille des alcalins (première colonne).

Composition du noyau : 11 protons et $23 - 11 = 12$ neutrons.

2- Les sphères sont tangentes selon la diagonale du cube : $4 R_{\text{Na}} = a \sqrt{3}$.

$$a = 4 \times 186 \times 10^{-12} / \sqrt{3} = 429 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 429 \text{ pm}.$$

3- il faut déterminer la densité du sodium pour justifier l'affirmation.

$$\text{Cubique centré : } N = 8 \times (1/8) + 1 = 2$$

$$\rho = (2 \times M_{\text{Na}}) / (N_A \times a^3)$$

$$\rho = 2 \times 23 \times 10^{-3} / (6,02 \cdot 10^{23} \times (4,29 \times 10^{-10})^3) = 968 \text{ kg/m}^3.$$

Densité : $d = 968/1000 = 0,968 < 1$; le sodium flotte sur l'eau.

Exercice 4

1 Comme chaque atome au sommet d'une maille appartient à 8 mailles cubiques, chacun compte pour $1/8$. L'atome au centre appartient à cette maille seulement. Il y a donc $8 \times 1/8 + 1 = \mathbf{2 \text{ atomes par maille}}$.

Dans la structure cubique centrée, les sphères des atomes sont en contact le long de la diagonale du cube, qui vaut $a\sqrt{3}$. On a donc

$$a\sqrt{3} = 4 R_{\text{Fe}}$$

2 Comme il y a deux atomes par maille, la masse d'une maille notée m_{maille} s'écrit

$$m_{\text{maille}} = \frac{2 M_{\text{Fe}}}{N_A}$$

Par ailleurs la masse volumique ρ_{Fe} s'écrit

$$\rho_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{maille}}}{a^3}$$

soit

$$\rho_{\text{Fe}} = \frac{2 M_{\text{Fe}}}{N_A \left(\frac{4}{\sqrt{3}} R_{\text{Fe}} \right)^3} = \frac{3\sqrt{3} M_{\text{Fe}}}{2^5 N_A R_{\text{Fe}}^3}$$

Pour les métaux, la masse volumique est de l'ordre de 10^3 à 10^4 kg.m^{-3} , comme on peut le voir en annexe pour le cuivre. On a alors

$n = 3$ et la masse volumique vaut $7,9 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.

Exercice 5 Le carbure de silicium (Centrale TSI 2016)

Carbone : $Z_C = 6 : 1s^2 2s^2 2p^2$

I.A.3)

Le silicium est juste en dessous du carbone donc sa configuration électronique finit en $3p^2$:

Sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

donc son numéro atomique est $Z_{Si} = 14$

I.A.4)

Les deux atomes ont le même nombre d'électrons de valence (4) : ils auront des propriétés chimiques similaires, le carbone étant plus électronégatif que le silicium.

I.B Structure cristalline du β -SiC

Dans la maille, il y a :

- 4 atomes de carbone
- $8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$ atomes de silicium

Il y a donc autant d'atomes de carbone que de silicium dans la maille : on pourra prendre la formule SiC pour le carbure de silicium.