

Chapitre STR 04

Modèle du cristal parfait

Enoncés

Entraînement 1

Légalement adapté de Banque PT 2017

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées de paramètre de maille $a = 3,60 \times 10^{-10}$ m. On supposera que les atomes de cuivre les plus proches sont en contact.

1. Représenter la maille.
2. Exprimer le rayon atomique du cuivre en fonction de a .
3. Combien une maille contient-elle d'atomes de cuivre ?
4. Définir et exprimer la compacité du cuivre.
5. Etablir l'expression littérale de la masse volumique du cuivre en fonction de a , \mathcal{N}_A et M_{Cu} . Calculer sa valeur.

Données : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Entraînement 2

Mines-Ponts PSI 2015 Le lithium métallique cristallise dans une maille 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.
2. Déterminer la valeur du paramètre de la maille.

Donnée : rayon métallique du lithium $r = 155 \text{ pm}$

Entraînement 3

e3a-Polytech MP 2016

Le silicium forme une structure de type diamant, c'est à dire une structure cubique faces centrées d'atomes de silicium, avec occupation d'un site tétraédrique (noté T) sur deux par un atome de silicium.

1. Sur les figures 10, 10 bis et 10 ter ci-après quels sont les numéros correspondants aux sites T ? aux sites octaédriques d'une maille cubique faces centrées ?
2. En déduire, dans une structure cubique faces centrées (cfc), le nombre de sites T et de sites O appartenant en propre à la maille.

3. En déduire la population de la maille de type diamant du silicium en détaillant le calcul. Préciser la coordinence de l'atome de silicium dans la structure.
4. Écrire la relation entre le paramètre de la maille a et le rayon $r(\text{Si})$ de l'atome de silicium dans la structure de type diamant.
5. A partir de la masse volumique fournie, établir que la valeur du rayon $r(\text{Si})$ est de 118 pm.
6. Calculer la compacité de la structure. Commenter.
7. Comment expliquer que le silicium soit un matériau très dur ? Pour ce faire, on détaillera la nature de la liaison Si-Si dans la structure.

Données :

Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masse volumique du silicium : $\rho = 2,33 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Masse molaire du silicium : $M = 28,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

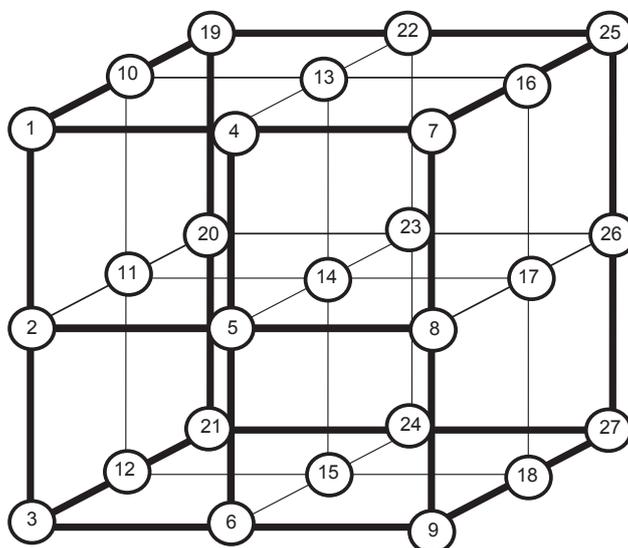


Figure 10. Structure cubique faces centrées

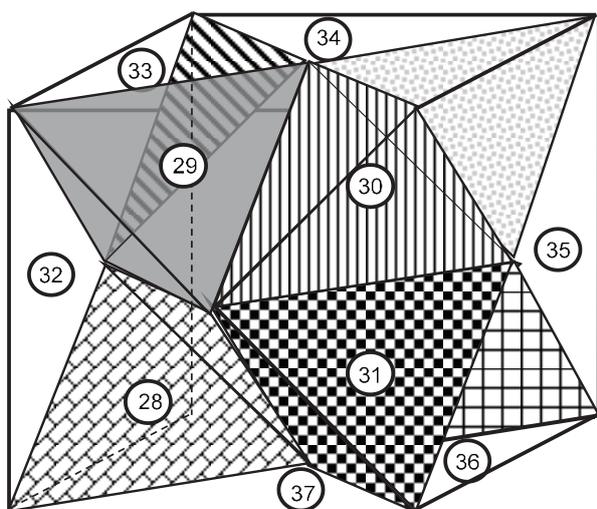


Figure 10 bis. Structure cubique faces centrées

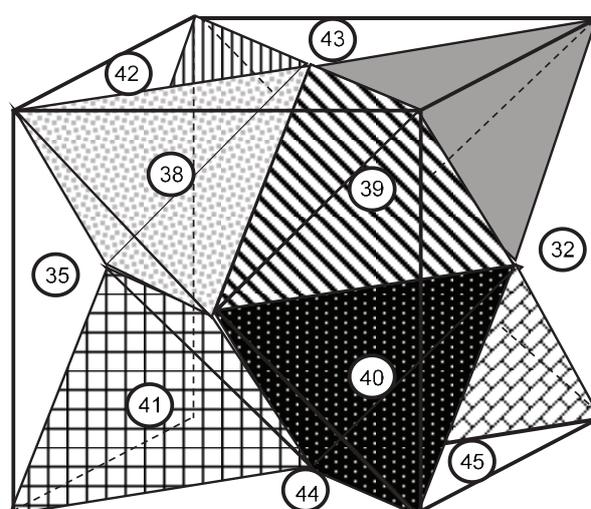


Figure 10 ter. Rotation de 180° de la figure 10 bis

Entraînement 4*CCINP PC 2015*

Le calcium métallique cristallise selon une structure de type cubique à faces centrées, notée Ca, de paramètre de maille a .

1. Représenter les positions des centres des atomes de calcium projetées sur une des faces de la maille cubique. Préciser leur cote, exprimée en fraction du paramètre de maille a , sur un axe perpendiculaire à cette face.
2. Indiquer la coordinence et le nombre d'atomes par maille conventionnelle de la structure Ca. Ecrire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon métallique du calcium $R(\text{Ca})$.
3. Préciser la position des centres des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans la structure Ca. Indiquer leur nombre par maille conventionnelle.
4. *Limite programme PCSI-PSI* Quelle peut être la nature de l'alliage calcium-magnésium ? La réponse à cette question nécessite une argumentation qui s'appuie sur le calcul de grandeurs pertinentes réalisé à l'aide des données numériques.

Données :

Rayon métallique : $R(\text{Mg}) \approx 150 \text{ pm}$; $R(\text{Ca}) \approx 200 \text{ pm}$

Paramètre de maille : $a = 560 \text{ pm}$ pour la structure Ca

Entraînement 5*CCINP PC 2017*

Le sodium métallique, de rayon $R_{\text{Na}} = 186 \text{ pm}$, 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, la coordinence valant 8.

Justifier que le sodium flotte sur l'eau en estimant la valeur d'une grandeur physique caractéristique de ce métal.

Données :

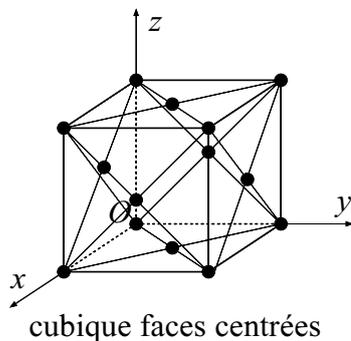
Masse molaire : $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Corrections

Entraînement 1

1. Figure extraite de Centrale-Supélec MP 2011



2. Contact selon la diagonale de chaque face : $4r = a\sqrt{2}$ soit $r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$.

3. Population : $p = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

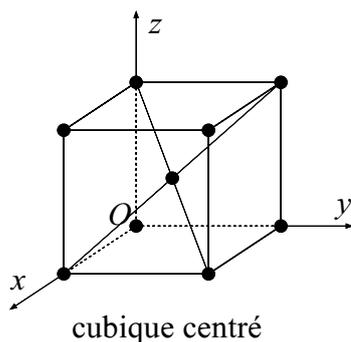
4. Compacité = pourcentage du volume de la maille réellement occupé par les atomes :

$$C = \frac{p \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$$

5. Masse volumique : $\rho = \frac{p \times \frac{M_{\text{Cu}}}{N_{\text{A}}}}{a^3} = \frac{4 \times M_{\text{Cu}}}{N_{\text{A}} \times a^3} = \frac{4 \times 63,5 \times 10^{-3}}{6,022 \times 10^{23} \times (3,60 \times 10^{-10})^3} = 9,04 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Entraînement 2

1. Figure extraite de Centrale-Supélec MP 2011



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

Coordinnence = nombre d'atomes en contact avec un atome donné, ici 8 (les 8 sommets pour celui au centre de la maille, les 8 centres des mailles pour un atome à un sommet).

2. Condition de contact selon la diagonale de la maille : $4r = a\sqrt{3}$ soit

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}} = \frac{4 \times 155}{\sqrt{3}} = 358 \text{ pm}$$

Entraînement 3

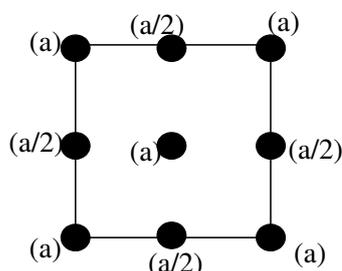
- Sites tétraédriques : 28, 29, 30, 31, 38, 39, 40, 41
 Sites octaédriques : 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26
- Nombre de sites tétraédriques : $N_T = 8 \times \frac{1}{1} = 8$
 Nombre de sites octaédriques : $N_O = 12 \times \frac{1}{4} + 1 \times \frac{1}{1} = 4$.
- Population : $p = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{milieu des arêtes}} + \underbrace{\frac{1}{2} \times 8}_{\text{moitié des sites T}} = 8$
 Coordinence : 4 (pour tous les atomes)
- Condition de contact selon la diagonale du huitième de maille (cube d'arête $\frac{a}{2}$) :
 $\frac{a}{2}\sqrt{3} = 4r(\text{Si})$
- Masse volumique : $\rho = \frac{p \times \frac{M}{N_A}}{a^3}$
 Rayon du silicium :

$$r(\text{Si}) = \frac{a}{8}\sqrt{3} = \frac{\sqrt{3}}{8} \sqrt[3]{\frac{p \times \frac{M}{N_A}}{\rho}} = \frac{\sqrt{3}}{8} \sqrt[3]{\frac{8 \times \frac{28,1 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23}}}{2,33 \times 10^3}} = 1,18 \times 10^{-10} \text{ m} = 118 \text{ pm}$$

- Compacité : $C = \frac{p \times \frac{4}{3}\pi r(\text{Si})^3}{a^3} = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a}{8}\sqrt{3}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34$
 La structure est peu compacte (compacité maximale = 0,74). Cela provient du fait que l'atome de silicium possède un rayon bien supérieur à celui du site tétraédrique, ce qui espace les atomes de la structure CFC de base.
- Le silicium est très dur car les liaisons Si-Si sont covalentes, respectant la géométrie VSEPR autour de chaque atome.

Entraînement 4

- Figure de collègues de CPGE



- Coordinence : 12
 Population : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$
 Condition de contact selon la diagonale d'une face : $4R(\text{Ca}) = a\sqrt{2}$
- Centres des sites octaédriques : Milieu de chaque arête + Centre de la maille
 Nombre de sites octaédriques : $12 \times \frac{1}{4} + 1 \times \frac{1}{1} = 4$
 Centres des sites tétraédriques : Centre de chaque cube d'arête $\frac{a}{2}$
 Nombre de sites tétraédriques : $8 \times \frac{1}{1} = 8$

4. Rayon d'un site octaédrique : $2R(\text{Ca}) + 2r_O = a$ donc

$$r_O = \frac{a}{2} - R(\text{Ca}) = \frac{4R(\text{Ca})}{\sqrt{2}} - R(\text{Ca}) = R(\text{Ca}) (\sqrt{2} - 1) = 200 (\sqrt{2} - 1) = 82 \text{ pm}$$

Rayon d'un site tétraédrique : $4(R(\text{Ca}) + r_T) = a\sqrt{3}$ donc

$$R(\text{Ca}) + r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{4R(\text{Ca})\sqrt{3}}{4} = R(\text{Ca})\sqrt{\frac{3}{2}}$$

$$\text{Ainsi } r_T = R(\text{Ca}) \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 200 \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 45 \text{ pm.}$$

L'insertion du magnésium dans un site tétraédrique ou octaédrique provoquera une forte déformation du réseau de calcium, ce type d'alliage (dit d'insertion) est donc peu probable. Il est envisageable de remplacer un atome de calcium par un atome de magnésium, plus petit (alliage dit de substitution).

Entraînement 5

Population : $p = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times \frac{1}{1} = 2$

Condition de contact selon la diagonale de la maille : $4R_{\text{Na}} = a\sqrt{3}$

Masse volumique :

$$\rho = \frac{p \times \frac{M_{\text{Na}}}{N_A}}{a^3} = \frac{p \times \frac{M_{\text{Na}}}{N_A}}{\left(\frac{4R_{\text{Na}}}{\sqrt{3}} \right)^3} = \frac{2 \times \frac{23 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23}}}{\left(\frac{4 \times 186 \times 10^{-12}}{\sqrt{3}} \right)^3} = 9,6 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

La masse volumique du sodium est inférieure à celle de l'eau liquide (de l'ordre de $1,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) donc le sodium flotte.