

SOLIDES CRISTALLINS

Exercices

1 Cristal de diiode

Le diiode I_2 cristallise suivant un système orthorombique à faces centrées. Les paramètres de maille sont : $a = 725 \text{ pm}$; $b = 977 \text{ pm}$; $c = 478 \text{ pm}$. On donne également la constante d'AVOGADRO $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et la masse molaire atomique $M(I) = 126,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Quelle est la nature du cristal de diiode ?

Solution: La structure de la molécule de diiode est maintenue à l'état solide. Les interactions de LONDON assurent la cohésion entre les molécules de diiode. I_2 est donc un cristal moléculaire.

2. Quelle est la multiplicité de la maille conventionnelle du diiode ?

Solution: La maille conventionnelle du diiode est de type faces centrées, elle contient donc : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ molécules de diiode. Le motif est la molécule de diiode, la multiplicité Z de la maille est donc de 4.

3. Quelle est la densité du diiode solide ?

Solution: Le diiode cristallise selon une maille de type faces centrées, donc sa masse volumique s'exprime :

$$\rho = \frac{4M}{\mathcal{N}_A V}$$

Le volume d'une maille orthorombique s'exprime :

$$V = a \times b \times c$$

La masse molaire du motif I_2 vaut : $M(I_2) = 253,8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

La densité d du diiode est le rapport de sa masse volumique par celle de l'eau. Elle s'exprime :

$$d = \frac{\rho(I_2)}{\rho(eau)} = \frac{4M(I_2)}{\mathcal{N}_A abc} \times \frac{1}{\rho(eau)}$$

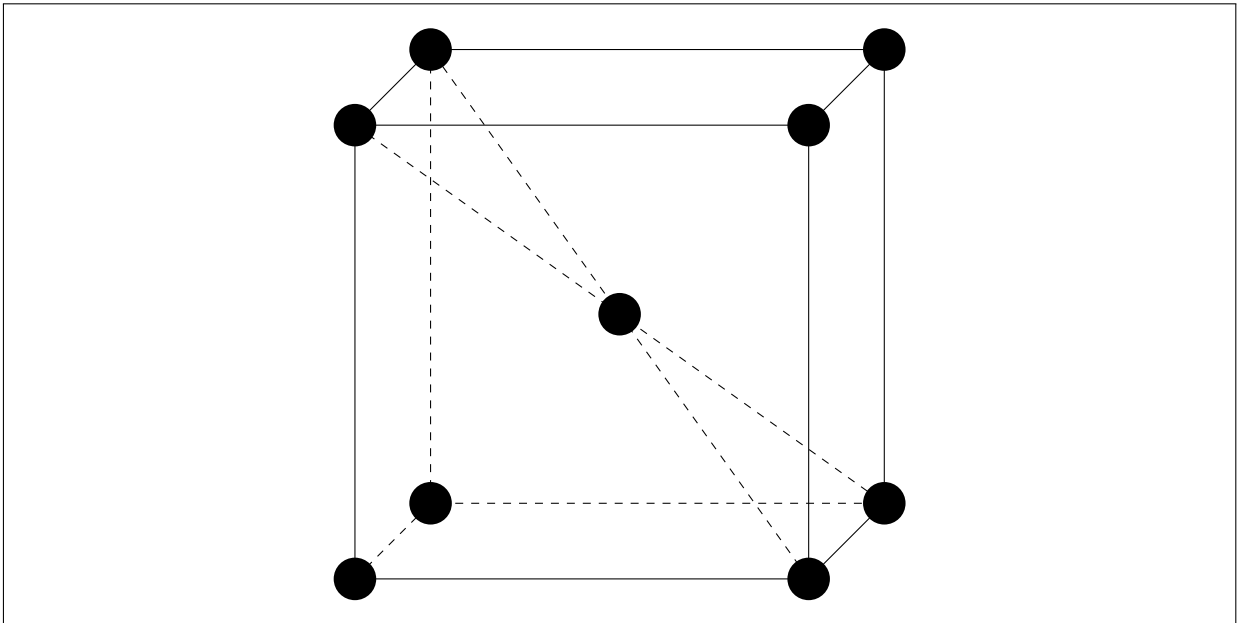
On trouve une densité de 4,98.

2 Structure cristallographique du niobium

Le niobium Nb ($Z=41$) cristallise à température ambiante dans une structure cubique centrée, de paramètre de maille $a = 330 \text{ pm}$. On donne également la constante d'AVOGADRO $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et la masse molaire atomique $M(Nb) = 92,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Représenter la structure du niobium.

Solution: Le niobium cristallise selon une structure cubique centrée :



2. Déterminer la multiplicité Z de la maille.

Solution: Le niobium cristallise dans une structure cubique centrée, et le motif est l'atome de Nb, donc la multiplicité $Z = 2$.

3. Calculer la masse volumique ρ du niobium.

Solution: Le niobium cristallise selon une maille de type cubique centré, donc sa masse volumique s'exprime :

$$\rho = \frac{2M}{\mathcal{N}_A a^3}$$

Application numérique : $\rho = 8510 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

4. Déterminer le rayon atomique R du niobium (le contact entre sphères dures est selon la grande diagonale du cube).

Solution: Contact selon la grande diagonale du cube : $a\sqrt{3} = 4R$.
On trouve donc $R = 143 \text{ pm}$.

5. Calculer la compacité C de la structure.

Solution: La structure du niobium est cubique centrée, donc :

$$C = \frac{2\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{2\frac{4}{3}\pi(\frac{a\sqrt{3}}{4})^3}{a^3}$$

Après simplification, on a $C = \frac{2\pi\sqrt{3}}{16}$
Application numérique : $C = 0,680$.

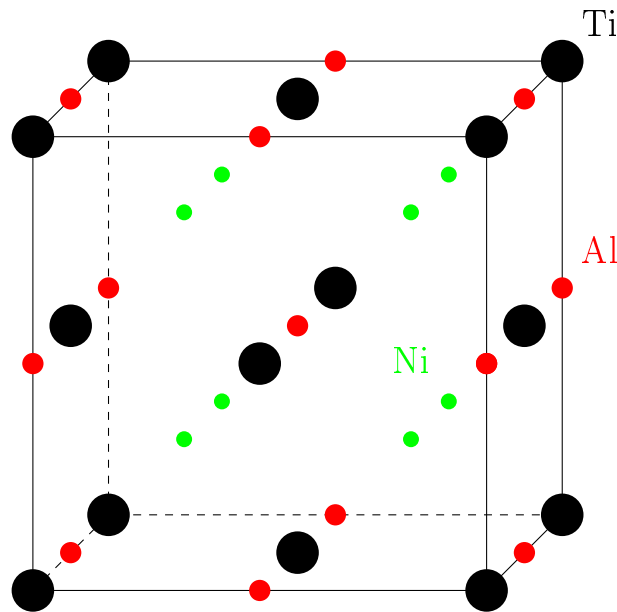
3 Structure d'un alliage du titane $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$

L'alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique a pour formule brute $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$. Le titane (Ti) est y présent sous forme β : il cristallise sous la forme cubique faces centrées. Les atomes d'aluminium (Al) occupent la totalité des sites octaédriques, et les atomes de nickel (Ni) occupent les sites tétraédriques. Le paramètre de maille de la structure vaut $a = 589 \text{ pm}$. On donne également la constante d'AVOGADRO $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, et les informations suivantes :

Atome	Rayon atomique (pm)	Masse molaire atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Ti	147	47,90
Al	143	26,98
Ni	124	58,70

1. Représenter la maille de cet alliage.

Solution: Les atomes de titane forment une structure cubique faces centrées. Les atomes d'aluminium s'insèrent dans les sites octaédriques et les atomes de nickel s'insèrent dans les sites tétraédriques :



2. Déterminer la formule de l'alliage.

Solution: Dans une structure cubique faces centrées, il y a autant de sites octaédriques que de nœuds par maille, et deux fois plus de sites tétraédriques que de nœuds par maille. Chaque nœud est occupé par un atome de titane, la formule de l'alliage est donc AlNi_2Ti .

3. Calculer l'habitabilité des sites tétraédriques et octaédriques. L'inversion d'occupation est-elle possible?

Solution: Soient r_o l'habitabilité des sites octaédriques, et r_t celle des sites tétraédriques.

Dans les sites octaédriques, le contact a lieu selon l'arrête, on a donc

$$a = 2(r_{\text{Ti}} + r_o)$$

Application numérique : $r_o = \frac{589}{2} - 147 = 147,5 \text{ pm}$

Dans les sites tétraédriques, le contact est selon la grande diagonale du cube, on a donc

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = r_{\text{Ti}} + 2r_t + r_{\text{Al}}$$

Application numérique : $r_t = \frac{1}{2}(589\sqrt{3} - 147 - 143) = 110 \text{ pm}$

Les sites tétraédriques sont déjà de taille un peu faible pour accueillir l'atome de Ni, donc une inversion d'occupation est peu probable.

4. Calculer la compacité de cet alliage.

Solution: La compacité est le rapport du volume occupé par les atomes par celui de la maille :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Ti}}^3 + 4 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Al}}^3 + 8 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Ni}}^3}{a^3}$$

Application numérique : $C = 0,813$

5. Calculer la masse volumique de cet alliage.

Solution: Masse volumique :

$$\rho = \frac{4M(\text{Ti}) + 4M(\text{Al}) + 8M(\text{Ni})}{\mathcal{N}_A a^3}$$

Application numérique : $\rho = 6250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

6. En moyenne, un acier a une masse volumique $\rho = 7800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et une compacité $C = 0,70$. Pour des propriétés mécaniques équivalentes, pourquoi l'alliage de titane est-il plus intéressant ?

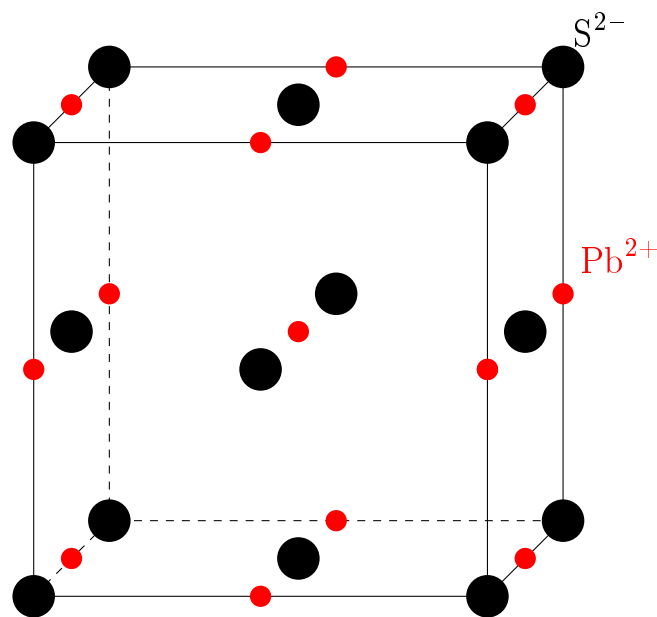
Solution: L'alliage est utilisé car sa masse volumique est plus faible. Les appareils (avions, ...) sont donc plus légers.

4 Sulfure de plomb : la galène

Le procédé d'élaboration du plomb repose sur l'extraction et la transformation du minerai PbS, appelé galène, qui possède une structure de type chlorure de sodium (NaCl). On donne la masse volumique de la galène $\rho = 7400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, la constante d'AVOGADRO $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et la masse molaire de PbS $M = 114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1. Représenter la maille de la galène.

Solution: PbS cristallise selon une structure NaCl :



2. Donner la coordinence des ions dans cette structure.

Solution: Les ions Pb^{2+} se trouvent dans les sites octaédriques de la structure formée par les ions S^{2-} . Les deux sous réseaux anioniques et cationiques sont identiques. Donc la coordinence est $\text{Pb}^{2+}/\text{S}^{2-}$: 6/6.

3. Exprimer et calculer le paramètre de maille a de la galène.

Solution: La structure contient 4 motifs PbS par maille, donc sa masse volumique de la galène s'exprime :

$$\rho = \frac{4M(\text{PbS})}{\mathcal{N}_A a^3}$$

Donc le paramètre de maille a s'exprime :

$$a = \left(\frac{4M(\text{PbS})}{\rho \mathcal{N}_A} \right)^{1/3}$$

Application numérique : $a = 468 \text{ pm}$

4. Peut-on prévoir une structure de type CsCl pour la galène, connaissant les valeurs des rayons ioniques : $r_{\text{Pb}^{2+}} = 118 \text{ pm}$; $r_{\text{S}^{2-}} = 184 \text{ pm}$?

Solution: Calculons le rapport des rayons ioniques r_+/r_- , on trouve 0,64. Il faut un rapport des rayons ioniques supérieurs à 0,73 pour avoir une structure CsCl , donc la structure CsCl n'est pas possible ici.

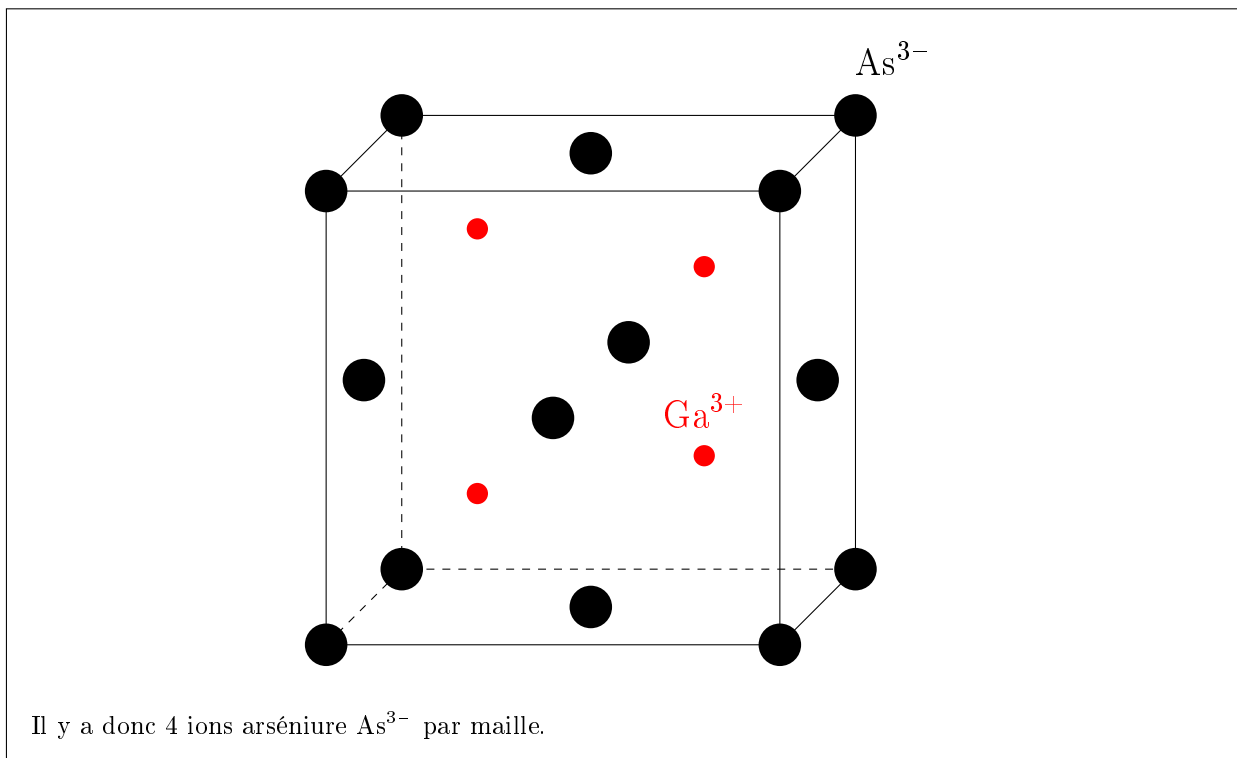
5 Structure cristalline de l'arséniure de gallium

L'arséniure de gallium cristallise selon une structure de type sphalérite (ZnS) dans laquelle les atomes d'arsenic (As) forment un réseau cubique faces centrées, les atomes de gallium (Ga) occupant certains sites tétraédriques. On donne également la constante d'AVOGADRO $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, et les informations suivantes :

Atome	Rayon atomique (pm)	Masse molaire atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Ga	126	69,7
As	119	74,9

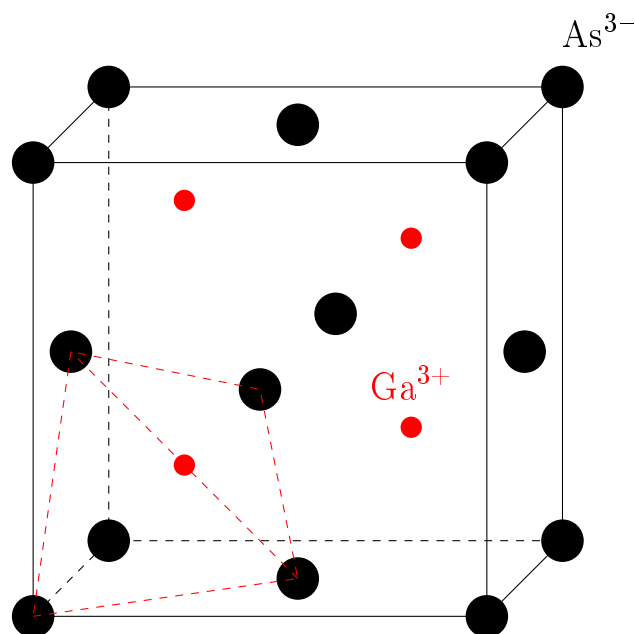
1. Représenter la maille de l'arséniure de gallium. Combien y a-t-il d'atomes d'arsenic par maille ?

Solution: L'arséniure de gallium cristallise selon une structure ZnS :



2. Représenter un site tétraédrique. Combien la maille possède-t-elle de sites tétraédriques ? Quelle est la proportion de ces sites occupée par des atomes de gallium ?

Solution: Site tétraédrique :



L'arséniure de gallium cristallise selon une structure ZnS . Il y a donc 8 sites tétraédriques au total dans la maille, dont seulement 4 sont occupés par des ions Ga^{3+} .

3. On donne le paramètre de maille $a = 566 \text{ pm}$, calculer la masse volumique de l'arséniure de gallium.

Solution: L'arséniure de gallium cristallise selon une structure ZnS , il y a donc 4 motif GaAs par maille. La masse volumique s'exprime donc :

$$\rho = \frac{4M(\text{GaAs})}{N_A a^3}$$

Application numérique : $\rho = 8970 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

4. Déterminer l'habitabilité r_t des sites tétraédriques en fonction de a et du rayon atomique de l'arsenic r_{As} . Comparer r_t au rayon atomique de gallium r_{Ga} et conclure.

Solution: On a contact selon la grande diagonale du cube, au niveau du site tétraédrique :

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_{\text{As}} + r_t$$

L'habitabilité du site s'exprime donc :

$$r_t = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_{\text{As}}$$

Application numérique : $r_t = 126 \text{ pm}$

C'est exactement le rayon atomique du gallium, donc les ions sont bien en contact.