

## Détermination du paramètre de maille de NaCl

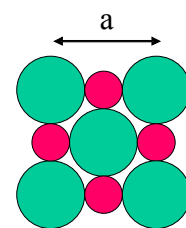
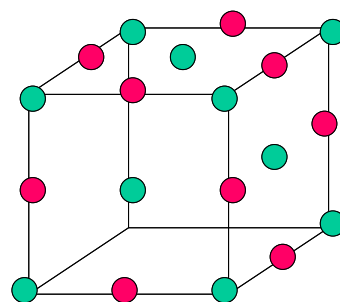
### Position du problème

La distance entre les ions dans un cristal est une grandeur qui se déduit généralement de mesures cristallographiques. De telles déterminations ne sont pas appropriées à des démonstrations de classe alors que la méthode originale proposée ici le permet. Celle-ci utilise une détermination de la masse volumique d'un cristal ionique. Cette grandeur macroscopique est également déterminable à partir des valeurs cristallographiques. La relation de l'un à l'autre permet de fournir la valeur d'une distance microscopique grâce à des déterminations macroscopiques qui se limitent ici à des pesées.

### Le cristal de NaCl

La maille cristallographique du chlorure de sodium est cubique face centrée. La figure 1a montre les positions des ions dans la maille et permet de constater que celle-ci contient 4 ions  $\text{Cl}^-$  et autant d'ions  $\text{Na}^+$ . La figure 1b donne les contacts entre les ions sur une face et montre que l'arrête  $a$  de la maille cfc est égale à deux fois la distance  $d$  entre  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  puisque  $a = 2R^+ + 2R^-$ . La détermination de cette distance  $d$  est l'objet de cette expérience.

Il est possible de déterminer  $d$  si la masse volumique  $\rho$  est connue. En effet, au niveau de la maille,  $\rho$  est égal à la masse de 4  $\text{Na}^+$  et de 4  $\text{Cl}^-$  ( $4m^+ + 4m^- = 4 \times M(\text{NaCl}) / N_A$ ) divisée par son volume  $a^3$  soit  $8d^3$ , d'où la relation :



Il reste à déterminer la masse volumique  $\rho$ , ce qui est l'objet de l'expérience décrite ci-dessous.

### Détermination de la masse volumique de NaCl cristallisé

La mesure de la masse volumique d'un cristal pose un problème expérimental à cause de sa petite taille. L'expérience suivante vise à déterminer cette masse volumique sur quelques grammes de poudre dont le délicat enjeu est de déterminer le volume. Cela va se faire dans un pycnomètre (figure ci-contre).

### Le pycnomètre

Un pycnomètre (du grec *puknos* = dense) est un récipient de verre qui s'apparente à une fiole jaugée de précision, mais dont la jauge n'est pas initialement connue. Elle est donc déterminée dans chaque condition expérimentale. Son volume s'obtient en le pesant avec et sans eau à une température précisément mesurée. La masse volumique de l'eau étant connue (voir par exemple [http://www.simetric.co.uk/si\\_water.htm](http://www.simetric.co.uk/si_water.htm)), une pesée à 0,1 mg donne accès au volume cherché  $V_0$  avec précision ( $10^{-5}$  près).



### Principe des mesures

La clé de la détermination du volume du sel est de mettre une masse précisément mesurée de chlorure de sodium dans le pycnomètre  $m_{\text{NaCl}}$  et de compléter avec un liquide qui ne dissout pas ce sel (on utilisera du cyclohexane). La masse  $m_{\text{cyclohexane}}$  est également déterminée par différence une fois le récipient convenablement rempli. La masse volumique de ce liquide peut être également mesurée à la température de l'expérience par une pesée du pycnomètre avec seulement du cyclohexane.

Le calcul qui suit montre que l'on peut extraire le volume du sel  $V_{\text{NaCl}}$  et donc, sa masse volumique  $\rho_{\text{NaCl}}$  puisque sa masse est connue, à la suite de ces quelques pesées.

$$V_{\text{NaCl}} = V_0 - V_{\text{cyclohexane}} = V_0 - \quad (\text{tout a été mesuré})$$

La masse volumique du chlorure de sodium est donc

Toutes les masses sont accessibles par pesée ainsi que  $V_0$  comme il l'a été dit ci-dessus.

## Intérêt de la méthode

Cette méthode de détermination d'une distance microscopique ne fait appel qu'à une seule information microscopique : la connaissance de la maille du cristal (cfc). Les autres grandeurs utilisées, en particuliers le nombre d'Avogadro et la masse molaire, ont pu être déterminées sans utiliser cette distance entre  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Il n'y a donc pas de pétition de principe, ce dont il faut toujours se méfier quand on déduit, de mesures macroscopiques, une valeur microscopique.

## Réalisation des mesures

**Matériel** : pycnomètre (environ 25 mL) avec l'ouverture la plus large possible pour introduire le sel ; entonnoir à poudre ; balance de précision (mg, voire mieux) ; thermomètre de précision ; pipette pasteur pouvant entrer dans le capillaire du pycnomètre et poire de prélèvement ; spatule.

**Produits** : chlorure de sodium cristallisé, pur (non humide) ; cyclohexane ; eau distillée ; acétone de lavage.

Expérience	Commentaires
Tous les liquides doivent avoir séjourné près de la balance suffisamment longtemps pour être à l'équilibre thermique. Mesurer la température $\theta$ dans la balance. Si l'on peut éviter d'avoir à graisser le rodage du bouchon, c'est mieux	La précision du volume du pycnomètre impose un travail avec une température constante et connue. C'est la source majeure d'incertitude. Sur un rodage, on met entre 1 et 5 mg de graisse qui se dissoudra partiellement dans le solvant organique utilisé. C'est autant d'erreur.
<b>Détermination de <math>V_0</math>, volume du pycnomètre.</b> Peser le pycnomètre vide et sec avec son bouchon $m_{\text{pyc}}$ . Le remplir d'eau distillée en remplissant jusqu'au milieu du rodage, en vérifiant qu'aucune bulle s'est coincée, et en enfonçant avec précaution le bouchon dans le col rodé. Avec la pipette pasteur effilée, prélever l'eau excédentaire jusqu'au trait de jauge. Sécher avec précaution l'eau qui a dégorgé. Ne pas tenir le pycnomètre trop longtemps dans les mains. Peser le pycnomètre plein ( $m_{\text{pyc}} + m_{\text{eau}}$ ). Le laisser quelques minutes sur le plateau de la balance en vérifiant que le liquide reste à hauteur du trait de jauge.	Utiliser toujours le même bouchon.  La moindre bulle est la masse d'eau sera incorrecte.  Les pipettes pasteurs commerciales ne sont pas assez fines pour entrer dans le bouchon du pycnomètre. Certains pycnomètres n'ont pas de trait de jauge, il faut faire déborder le bouchon-capillaire. Un réchauffement par la chaleur main est une source d'erreur. Cela permet de s'assurer que le pycnomètre est proche de l'équilibre thermique.
<b>Détermination de la masse volumique du cyclohexane</b> Vider l'eau du pycnomètre, le sécher à l'acétone, le rincer au cyclohexane, et le remplir comme précédemment de ce liquide. Ne pas réchauffer le pycnomètre avec les mains, le tenir plutôt avec deux doigts. Peser le pycnomètre plein ( $m_{\text{pyc}} + m_{0,\text{cyclohex}}$ )	Le cyclohexane est préféré à de nombreux autres solvants car il ne dissout pas NaCl et n'est pas toxique.
<b>Détermination de la masse volumique de NaCl</b> Vider le pycnomètre (on peut récupérer le cyclohexane pour s'en resservir dans quelques instants). Le sécher. Vérifier sa masse à vide $m_{\text{pyc}}$ . Y introduire environ 5 g de NaCl sec et peser cette masse précisément ( $m_{\text{pyc}} + m_{\text{NaCl}}$ ). Ajouter du cyclohexane sur le sel, jusqu'à la moitié du pycnomètre. Agiter et tapoter de façon à ne pas coincer d'air dans le sel. Compléter avec le même liquide, boucher, sécher, ajuster au trait de jauge ; Peser l'ensemble ( $m_{\text{pyc}} + m_{\text{NaCl}} + m_{1,\text{cyclohex}}$ ).	Le cyclohexane de la première pesée est parfaitement propre et peut donc resservir (économie, diminution des rejets de solvants). Si le pycnomètre n'a pas la masse à vide initiale, c'est qu'il n'est pas sec. Si NaCl était humide, on pèserait de l'eau avec. Si on remplit trop le pycnomètre, on ne peut agiter efficacement le liquide, ce qui chasse l'air.

## Calculs

- Toutes les mesures sont effectuées à 25°C. Adapter ces calculs à votre température.

▪ Volume du pycnomètre

$$m_{\text{pyc}} = 25,9508 \text{ g}$$

$$m_{\text{eau}} = 25,842 \text{ g}$$

$$d'où V_0 = 25,842 / 0,9970 = 25,92 \text{ mL}$$

▪ Masse volumique du cyclohexane

$$m_{0,\text{cyclo}} = 20,0420$$

$$d'où \rho = 0,7732 \text{ g.cm}^{-3}$$

(le fournisseur donne  $0,7790 \text{ g.cm}^{-3}$  sans préciser la température)

▪ Volume et masse volumique du chlorure de sodium

$$m_{\text{NaCl}} = 4,7613 \text{ g}$$

$$m_{1,\text{cyclo}} = 18,3595 \text{ g}$$

d'où  $\rho_{\text{NaCl}} = 2,179 \text{ g.cm}^{-3}$  (le fournisseur donne  $2,1650 \text{ g.cm}^{-3}$  ; il faudrait refaire les mesures ci-dessus en s'assurant plus que l'équilibre thermique est atteint)

On en déduit la distance  $d_{\text{NaCl}}^3 = 58,44 / (6,02 \cdot 10^{23} \times 2 \times 2,179) = 2,48 \cdot 10^{-25} \text{ cm}$

Et  $d = 2,82 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  (dans les tables c'est 2,78).

La précision de la méthode ne dépend que des masses et de la température du pycnomètre.