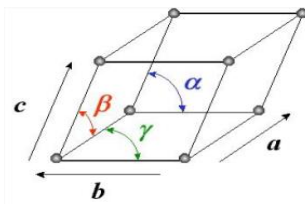
Le corrigé type de TD1

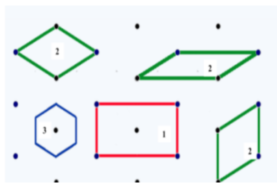
la glace , les métaux et les pierres précieuses (diamants ...) sont des solides cristallisés (ils appartiennent à l'état cristallin), ils se présentent dans la nature ou au laboratoire sous la forme de polyèdres, solides géométriques limités par des faces planes.
-le solide existe sous deux états : amorphes et cristallin:
Etat cristallin: état le plus ordonné de la matière:
-Les atomes, molécules ou ions occupent une place bien déterminée,
-Le cristal présente une périodicité spatiale
-Température de fusion nette.
État amorphe: c'est un état désordonné de la matière condensée
-Dans cet état, les atomes, molécules ou ions ont des positions spatiales non périodiques
-La température de fusion n'est pas bien définie (la fusion s'opère sur une plage parfois large de température
-L'état solide peut être atteint par refroidissement d'un corps liquide .
*Un refroidissement lent permet d'atteindre un état solide cristallin .
*Un refroidissement brutal Permet d'atteindre un état solide amorphe.

B/-**Le motif** est un atome (ou un groupe d'atomes, un ion ou des ions) qui permet de retrouver le cristal par pavage régulier dans l'espace.
- **Maille :** plus petite forme tridimensionnelle pouvant engendrer par périodicité tout le cristal ; son volume est
V = (a ∧b).c .
Une maille cristalline quelconque (triclinique : $a \neq b \neq c$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$)) est définie par six paramètres cristallographiques, à savoir les paramètres linéaires (trois vecteurs a, b et c) et les paramètres angulaires (trois angles α , β et γ), tels que : $\alpha = \{\vec{b}, \vec{c}\}$, $\beta = \{\vec{a}, \vec{c}\}$ et $\gamma = \{\vec{a}, \vec{b}\}$
Le volume de cette maile est le module du produit mixte suivant :

$$V = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = \vec{a}.(\vec{b} \wedge \vec{c}) = \vec{b}.(\vec{c} \wedge \vec{a}) = \mathbf{c}.(\vec{a} \wedge \vec{b}).$$

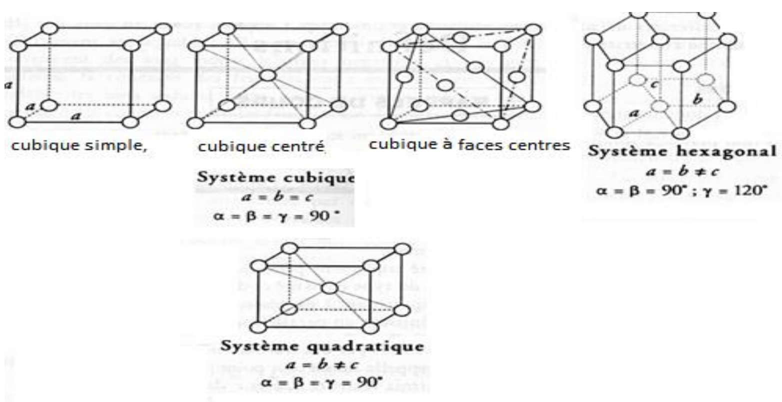


Différents types de mailles dans un réseau rectangulaire centré en 2 dimensions



***Réseau:** il est constitué d'une infini de points(noeud) se déduisant les uns des autres par des translations qui sont des trois vecteurs a, b , c. chaque noeud (point) a le même environnement que ses voisins.
***Structure Cristalline** = L'arrangement périodique des atomes dans le cristal. Il peut être décrit en associant à chaque noeud du réseau un groupe d'atomes appelé le **MOTIF**

C/



I Réseaux Cristallins Courants

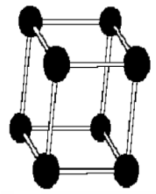
I.1 Cubique Simple (CS)

La maille : 1 nœud à chaque sommet d'un cube

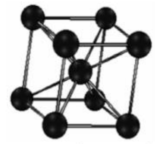
Population : $N = 8 \times \frac{1}{8} = 1$

Contact au niveau de l'arête : $\boxed{a = 2R}$

Compacité : $C = \frac{V_{occupé}}{V_{maille}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{(2R)^3} = \boxed{C = \frac{\pi}{6} = 52\%}$



I.2 Cubique Centré (CC)

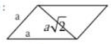


La maille : 1 nœud à chaque sommet d'un cube + 1 nœud au centre

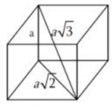
Population : $N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2$

Contact au niveau de la grande diagonale : $\boxed{a\sqrt{3} = 4R}$ $\Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} R$

Rappel mathématique :
Petite diagonale :



Grande diagonale :



Compacité : $C = \frac{V_{occupé}}{V_{maille}} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}} R\right)^3} = \boxed{C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 68\%}$

I.3 Cubique Faces Centrées (CFC)

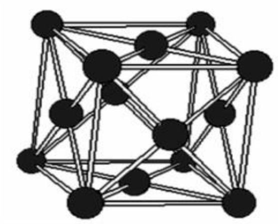
La maille : 1 nœud à chaque sommet d'un cube
+ 1 nœud au centre de chaque face du cube

Population : $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

Contact au niveau de la petite diagonale : $\boxed{a\sqrt{2} = 4R}$

Ainsi : $\Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{2}} R$

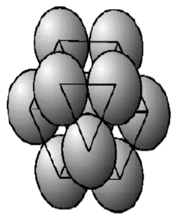
Compacité : $C = \frac{V_{occupé}}{V_{maille}} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}} R\right)^3} = \boxed{C = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 74\%}$

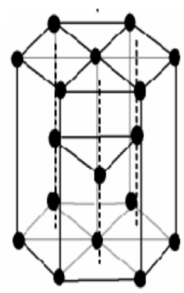


I.4 Hexagonale Compacte (Hors Programme)

Empilement de structures hexagonales
(= Solution la plus compacte pour répartir des sphères de même diamètre dans un plan)

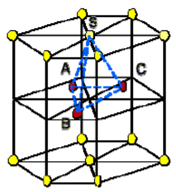
On montre que : $\boxed{C = \frac{V_{occupé}}{V_{maille}} = 74\%}$



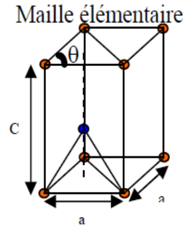


Remarque : 74% est le plus compact réalisable avec des sphères DURES de MEME DIAMETRE
2 structures permettent d'atteindre une telle compacité : CFC et HC (Hexagonal Compact)

Maille triple



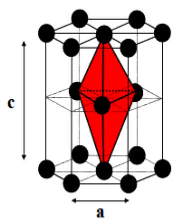
Maille élémentaire



Relation entre le paramètre c et le paramètre a : dans le td bleu h=c/2 avec h=a√(2/3) d'où

$c = 2a\sqrt{2/3} = a\sqrt{8/3}$

Multiplicité : nombre d'atome par maille cristalline



Z = 3 (atomes du plan B)

+ $2 \times {}^1/_2$ (les centres des faces A sont partagés avec les mailles au dessus et au dessous de celle qui est dessinée)

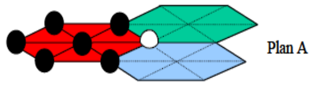
+ $12 \times {}^1/_6$ (la **moitié** inférieure de l'atome individualisé sur la fig. 16 est **partagée** entre **3 mailles**).

⇒ **Z = 6 atomes par maille triple** (2 pour la maille élémentaire)

Condition de tangence : la tangence des atomes est le long d'une arête, soit 2 r = a

Compacité : τ = volume occupé par la matière / volume de la maille = **0,74 = 74%**
avec volume occupé par la matière : il y a 2 atomes par maille élémentaire,
soit $V_{matière} = 2\times4/3\times\pi\times r^3 = 16/3\times\pi\times r^3$

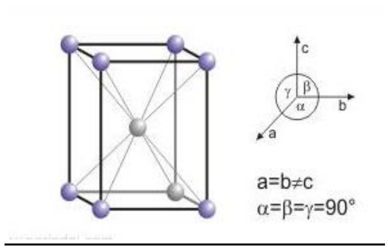
Volume de la maille hexagonale :



$$V_{hc} = c \times S_{hexagone} = c \times 2 \times S_{losange} = c \times 6 \times S_{triangle\ équilatéral}$$
$$V_{hc} = 6\ c\ (1/2\ a\ h_{tr}) = 6\ c\ (1/2\ a\ \ a\sqrt{3}/2)$$
$$V=3\ a^2\ c\ \sqrt{3}/2$$
$$\text{Or } c = a\sqrt{8/3} \text{ d'où } V_{maille\ hc}=3\ a^3\ \sqrt{2}$$

---

le système quadratique(ou tétragonal), les paramètres(longueurs d'arête) sont: a = b ≠c
La maille quadratique, la plus symétrique, est un prisme droit à base carrée et à faces latérales rectangulaires ;

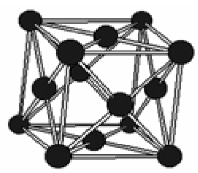


le nombre de motifs par maille: 8*1/8 au sommets+1(centre)=2motifs/maille

Exercice n°2 :

a) Multiplicité= 8*1/8+6*1/2=4motif/maille.
b) Sphères en contact selon la diagonale de faces → **a√2=4R.**
c) Compacité = $\dfrac{\text{Nbr de motif/maille}\times\text{volume de la sphère}}{\text{Volume de maille}}$

$$C=\frac{4\times\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}=\frac{\pi\sqrt{2}}{6}=74\%$$



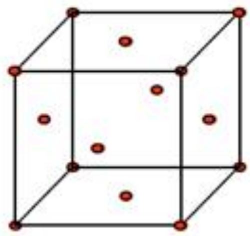
Maille cristalline du cuivre

Densité = 8,78, donc $\rho_{Cu} = 8,78.10^3\ kg.m^{-3}$, chaque maille pèse $m_{maille} = V_{maille}\times\rho_{Cu} = a^3\rho_{Cu} = \dfrac{N\times M_{Cu}}{N_A}$,

Ainsi, $a=\sqrt[3]{\dfrac{N\times M_{Cu}}{N_A\times\rho_{Cu}}}=3,63.10^{-10}\,m$

et $R=\dfrac{a\sqrt{2}}{4}=\dfrac{a}{2\sqrt{2}}=1,28.10^{-10}\,m=1,28\ Angström$,

→ Ordre de grandeur connu pour les rayon atomiques.



Coordinence: c'est le nombre d'atomes plus proche voisin. Un atome sommet a pour voisins les 3×2 atomes des sommets adjacents et les 3×2 atomes des centres des faces adjacentes. **C=12**

Exercice n°3 :

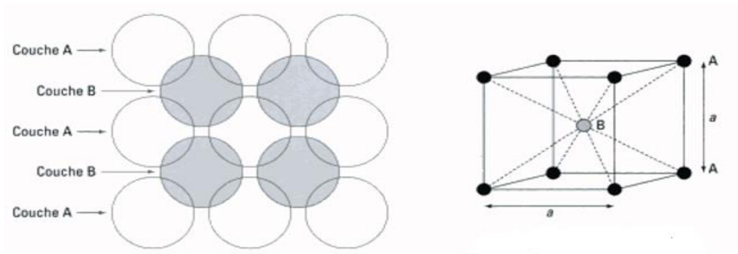
Dans une maille usuelle (cfc), on à quatre motifs et dans une structure compacte on a tangence de trois sphères comptant quatre rayons le long de la diagonale d'une face de cube, soit

$a\sqrt{2}=4R$; donc $R=a\sqrt{2}/4$ et ainsi $R_{Ag} = 408.6 * \sqrt{2}/4 = 144.46 pm$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \times M(\mathrm{Ag})}{\mathcal{N}_A} \times \frac{1}{a^3} = 10510\ \mathrm{kg.m^{-3}}$$

Exercice n°4 :

a) pour la structure α, les atomes sont tangents suivant la diagonale principale du cube, ce type de structure correspond à un assemblage carré et la maille est définie par un seul paramètre qui est l'arrête du cube « **a** ».



Le plan ABCD correspond au plan de densité maximal d'où :

$4R=a\sqrt{3} \Rightarrow a=4R/\sqrt{3}$

Maille usuelle cubique centrée

b) $\rho_{Cr\alpha} = m_{maille}/V_{maille} = m_{particule}/V_{maille} = n\ M_{maille}/\ N_A\ .\ V_m$

n :Nbr d'atomes /maille

M : masse molaire de l'atome.

V : volume de la maille cubique.

N_A : Nbr d'Avogadro.

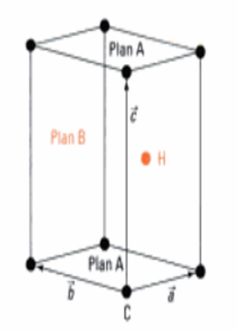
Pour la structure Cr(α), $\rho_{Cr\alpha} = \dfrac{2.Mcr}{N_A.a_\alpha^3}$ et comme $a_\alpha=4R/\sqrt{3}$ donc $\rho_{Cr\alpha} = \dfrac{2.MCr}{N_A.(4R_{Cr}/\sqrt{3})^3}$ ..1

c)Le Cr (γ) se cristallise dans un système cfc $\rho_{Cr\gamma} = \dfrac{4.M_{Cr}}{N_A.a_\gamma^3} = \dfrac{4.M_{Cr}}{N_A.(4R_{Cr}/\sqrt{2})}$.......(2)

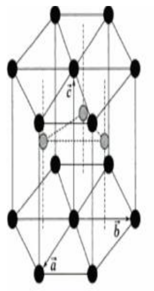
$1/2 \rightarrow \rho_{Cr\gamma}/\rho_{Cr\alpha}=1.089$ d'ou on peut conclure que $\rho_{Cr\gamma} \approx \rho_{Cr\alpha}$.

Exercice n°5 :

Puisque le cobalt se cristallise dans le système hc $\Rightarrow$ la maille est décrite par prisme droit à base losange, elle contient 2 atomes et elle représente 1/3 d'un prisme droit à base hexagonale.



1/3



Prisme droit à base losange

Prisme droit à base hexagonale

a)dans la maille prise à bas losange, les atomes sont tangents suivant l'arrête du prisme : **a=2R.**

b)1) le nombre de motifs par maille pour un prisme droit à base losange :

8x1/8(aux sommets) + 1 (au centre) = 2motifs/maille.

2) le nombre de motifs par maille pour un prisme droit à base hexagonale :

2x3=6 motifs/maille.

c)compacité du cobalt : Nbr de motifs x $V_{Sphère}/V_{\text{maille prismatique à base losange}}$.

$$C_{Co} = \frac{2 \times 4/3\, \pi R^3}{a^3 \sqrt{2}} = 0.74 = 74\%$$

c)la masse volumique= $\rho_{Co} = 2xM_{Co}/N_A X V_{maille}$; ou

M_{Co} : masse molaire du cobalt = 58.9g/mol.

$V_{\text{maille prismatique à base losange}}$: $a^3\sqrt{2}$ et a= 2R.

N_A :Nbr d'Avogadro ,=6.023 $10^{23}mol^{-1}$.

$\rho_{Co} =$ 2x58.9 / $(2x125\ 10^{-8})^3$ x 6.023$10^{23}$ x √2 ; ρ_{Co} =8.9 g/cm^3.

Exercice n°6 : NaCl cristallise dans un système cfc

Nbr de motifs/maille = 8x1/8 aux sommets + 6x 1/2 au centre de chaque face→N=4

$\rho_{NaCl} = (m/v)_{maille} = 4 \times M_{NaCl}/ N_A x V_{maille} = 4 \times M_{NaCl} / N_A\, xa^3$

Multiplicité Cl = Multiplicité Na = 4.

On obtient $a = \sqrt[3]{\frac{N \times M_{NaCl}}{N_A \times \rho_{NaCl}}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times M_{NaCl}}{N_A \times d\,\rho_{eau}}} = 565\, pm$