



Compétences visées:

1. Décrire l'organisation de la matière dans un cristal
2. Calculer la population des atomes d'une maille
3. Calculer la compacité d'une maille
4. Calculer la masse volumique

I La cristallographie

A Aperçu historique

Définition : Cristallographie

La cristallographie est la science qui étudie la structure et les propriétés des cristaux.

Remarque

Les premières observations des cristaux remontent à l'Antiquité, mais c'est à partir du XVII^e siècle que des scientifiques comme Johannes Kepler et René Just Haüy ont commencé à formaliser leur étude.



Kepler



Haüy

B L'état solide

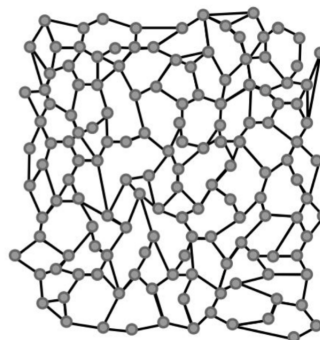
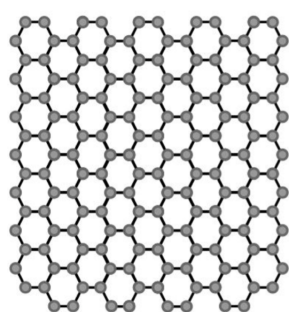
Définition : Etat solide

L'état solide est un état de la matière caractérisé par une forme et un volume propres.

Propriété : Cristallin et amorphe

L'état solide peut être divisé en deux grandes catégories :

- les solides cristallins, où les atomes sont ordonnés.
- les solides amorphes, où l'arrangement est désordonné.

Exemple

II Le modèle du cristal parfait

A Définitions

A-1 Le cristal parfait

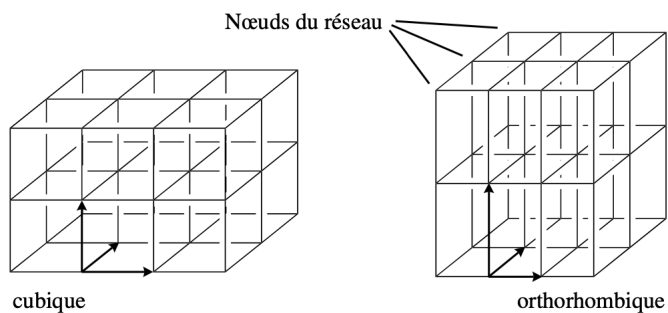
Définition : Le cristal parfait

Un cristal parfait est un solide dans lequel les atomes, ions ou molécules sont disposés de manière régulière et périodique dans les trois directions de l'espace.

A-2 Le réseau

Définition : Réseau

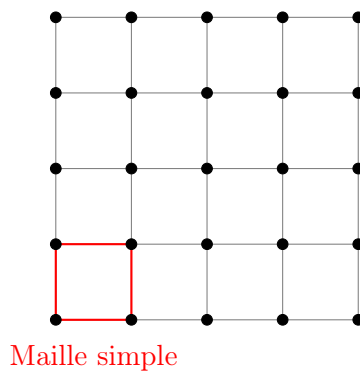
Le réseau est une structure mathématique formée par l'ensemble des points représentant les positions des motifs dans un cristal parfait. Chaque point est appelé un *nœud* du réseau.



B Les mailles

Définition : Maille

Une maille simple est la plus petite unité du réseau qui, par translation, permet de reconstituer l'ensemble du cristal.

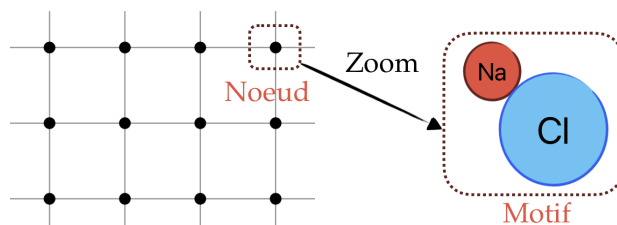


Elle est caractérisée par la longueur de ces côtés que l'on appelle : paramètre de maille noté a .

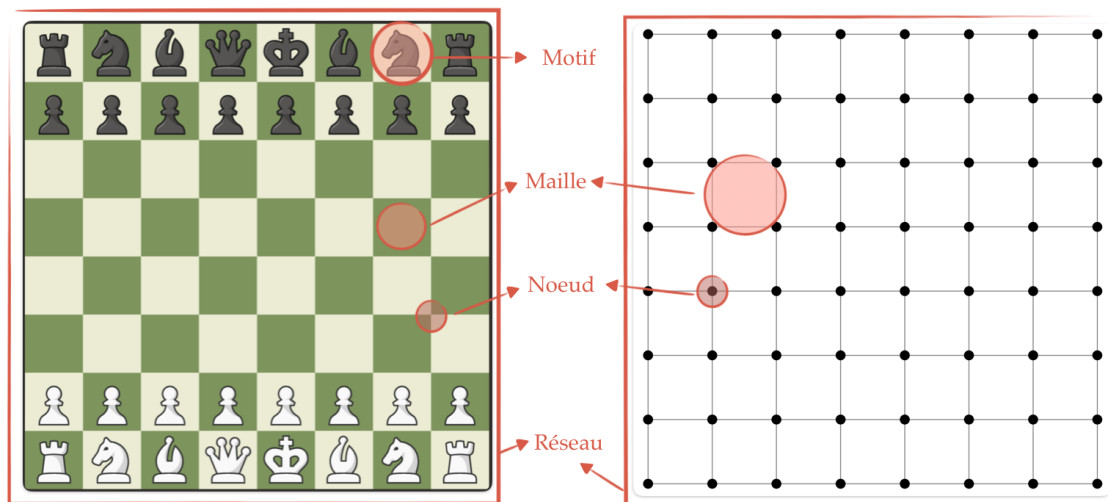
C Le motif

Définition : Motif

Le motif correspond à l'ensemble des atomes, ions ou molécules associés à chaque *nœud* du réseau.



D Bilan et analogie



Concept	Échecs	Cristal
Réseau	L'ensemble des cases du plateau d'échecs (64 cases, 8x8) formant une grille de nœuds où le jeu se déroule.	L'ensemble des atomes organisés dans un réseau tridimensionnel régulier, formant la structure cristalline.
Nœud	Une case spécifique sur le plateau, par exemple "A1", "D5", "H8", où une pièce peut être placée.	L'emplacement précis d'un atome ou ion dans la structure cristalline, correspondant à un point du réseau.
Maille	Une case individuelle du plateau d'échecs, délimitée par quatre nœuds (les coins de la case), représentant une unité du réseau.	L'unité de base du cristal, formée par une répétition régulière des atomes ou ions, délimitée par des nœuds dans le réseau.
Motif	Une pièce d'échecs placée dans une case spécifique, comme un pion sur "E2", une tour sur "A1". Ce motif se répète dans le jeu selon les règles.	La disposition répétée des atomes ou ions dans chaque maille du cristal, par exemple la disposition des ions Na^+ et Cl^- dans le cristal de sel.

III Les cristaux métalliques

A Propriétés

Remarque

68 éléments du tableau périodique sur les 90 éléments naturels présentent des propriétés qui définissent l'état métallique.

Propriété : Propriété des cristaux

Leurs propriétés physico-chimiques sont de nature variée :

- Mécanique : les métaux sont ductiles (aptitude au filage), malléables (aptitude à la déformation sans rupture) et tenaces (aptitude à résister mécaniquement aux déformations). Leur masse volumique est comprise entre $0,53.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ (lithium) et $22,6.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ (osmium) mais fréquemment élevée : 80% des métaux ont une masse volumique supérieure à 5.10^3 kg.m^{-3} , les moins denses étant les métaux alcalins et alcalino-terreux.

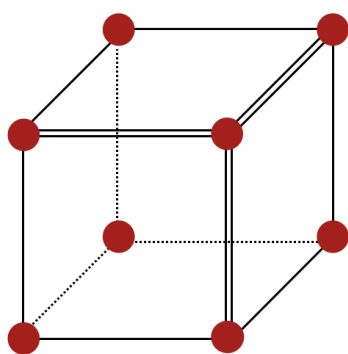
Métal	Na	Mg	Al	K	Zn	Fe	Ni	Cu	Ag
$\Theta_f / ^\circ\text{C}$	98	650	660	79	419	1535	1455	1083	961
$\rho / 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$	0,97	1,74	2,70	0,86	7,14	7,87	8,91	8,95	10,49

- Optique : les métaux sont des composés opaques au rayonnement électromagnétique visible et possèdent donc un grand pouvoir réflecteur.
- Electrique : les métaux présentent une grande conductivité électrique, thermique et sont capables d'émettre des électrons par effet photoélectrique.
- Chimique : les métaux sont des espèces possédant une énergie de première ionisation (énergie nécessaire à l'expulsion d'un électron à l'état gazeux) faible, inférieure en général à 5 eV ; ce sont des réducteurs, donnant aisément des cations.

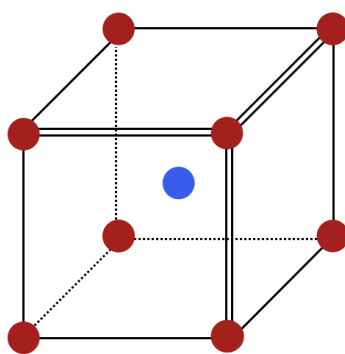
B Principales structures

Il existe trois structures essentielles :

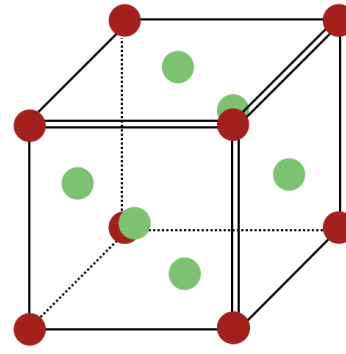
Définition : Structures des cristaux cubiques



Cubique Simple (C.S)



Cubique Centré (C.C)



Cubique à Faces Centrées (C.F.C)

C Définitions

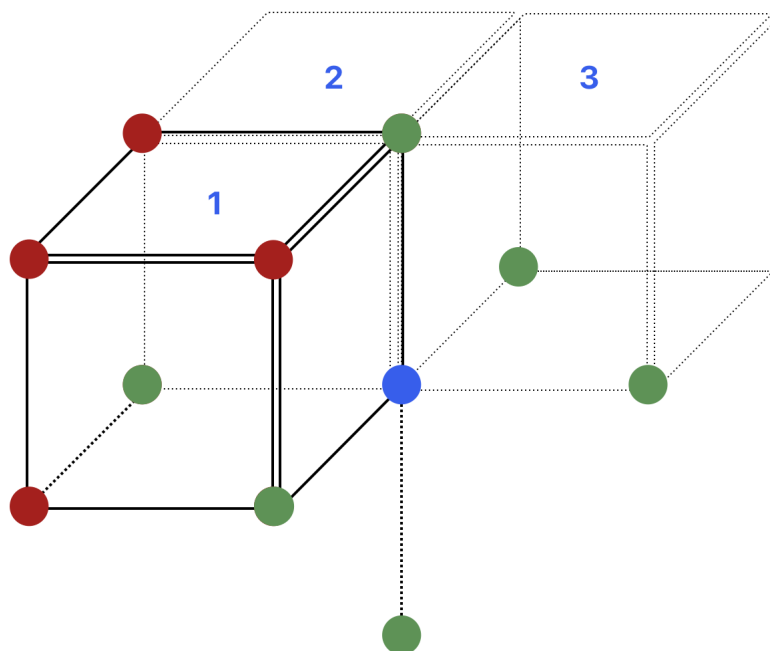
C-1 Coordinnence

Définition : Coordinnence

La coordinnence d'un atome dans un cristal métallique est le nombre d'atomes les plus proches qui l'entourent.

Exemple

Cas simple d'une maille cubique simple :



On remarque que pour l'atome bleu, il y a 6 atomes qui sont voisins. La coordinnence vaut donc 6.

Attention :

Dans un métal pur, tout les atomes possèdent la même coordinnence, ce qui n'est pas le cas des alliages dans lesquels les atomes ou les ions peuvent avoir des coordinnences différentes.

C-2 Population

Définition : Population

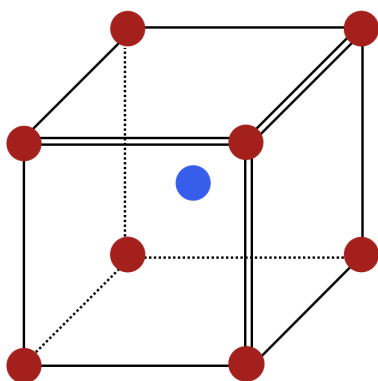
La population d'une maille est le nombre effectif d'atomes contenus dans cette maille. On la note souvent Z .

Methode : Déterminer la population d'une maille

1. Les atomes situés au centre de la maille comptent pour 1.
2. Les atomes situés sur une face de la maille comptent pour $\frac{1}{2}$.
3. Les atomes situés sur une arête de la maille comptent pour $\frac{1}{4}$.
4. Les atomes situés dans un coin de la maille comptent pour $\frac{1}{8}$.
5. On additionne tout ces nombres.

Exemple

Dans le cas d'une maille de type Cubique Centrée :

**Exercice 1** L'Oxyde de Thungstène - *Centrale Supélec* (★ ★)

L'oxyde de thungstène solide est en première approximation un oxyde ionique. Il présente une structure cubique telle que les ions thungstène occupent les huit sommets de la maille et les ions oxyde les milieux des arêtes.

- Q1** Dessiner une maille de l'oxyde de thungstène.
- Q2** Déterminer les populations de cations et d'anions dans ce cristal. En déduire sa formule chimique.
- Q3** L'ion oxyde a pour formule O^{2-} , quelle est celle du thungstène ?

Exercice 2 L'Oxyde de Nickel (★ ★)

Le cristal d'oxyde de nickel peut être décrit de la façon suivante : les ions oxyde (anions de l'oxygène) occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées (CFC) : chaque maille, de forme cubique, comporte un ion oxyde à chacun de ses sommets et un au milieu de chaque face ; les ions nickels occupent les nœuds d'un autre réseau CFC décalé d'une demie arête par rapport à celui des ions oxyde.

- Q1** Dessiner la maille.
- Q2** Déterminer les populations de cations et d'anions dans ce cristal, et en déduire sa formule chimique (sachant que le symbole du nickel est Ni).
- Q3** L'ion oxyde ayant pour formule O^{2-} , qu'elle est celle de l'ion Nickel ?

D La tangente

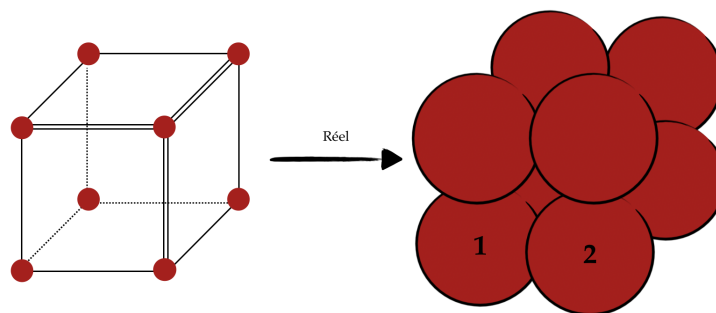
Définition : Tangente

On appelle tangente le point de contact entre deux atomes de la maille. Il est indispensable de la déterminer afin de pouvoir calculer la compacité.

D-1 Cubique simple

Propriété : Pour une maille cubique simple

La tangence se fait le long d'une arête.



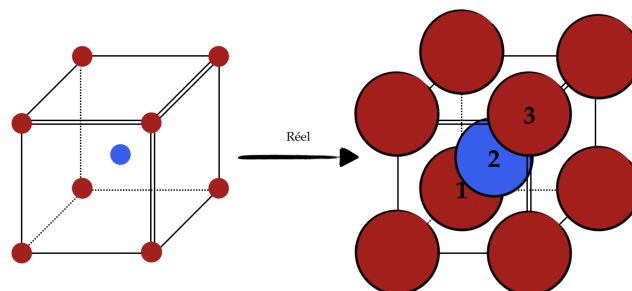
On a donc :

$$2 \times R = a$$

D-2 Cubique centrée

Propriété : Pour une maille cubique centrée

La tangence se fait le long de la grande diagonale du cube.



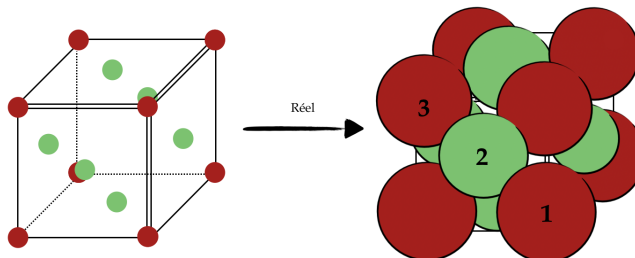
On a donc :

$$4 \times R = a \times \sqrt{3}$$

D-3 Cubique à faces centrées

Propriété : Pour une maille cubique à faces centrées

La tangence se fait le long de la diagonale des faces.



On a donc :

$$4 \times R = a \times \sqrt{2}$$

E Compacité

Définition : La compacité

La compacité (C) d'un cristal est définie comme le rapport entre le volume occupé par les atomes et le volume total de la maille :

$$C = \frac{V_{\text{matiere}}}{V_{\text{maille}}}$$

Methode : Calculer la compacité

On se place dans le modèle des sphères rigides, c'est à dire que l'on approxime les atomes à des sphères de volume.

1. On calcule la population Z . (Voir III/C.2)
2. Établir le lien entre rayon atomique et paramètre de maille (aussi appelé tangente).
3. On calcule le volume de matière : $V_{\text{matiere}} = Z \times \frac{4}{3} \times \pi \times R^3$ avec R le rayon atomique.
4. On calcule le volume de la maille (cas des mailles cubiques) : $V_{\text{maille}} = a^3$.
5. Conclure sur la compacité en appliquant la formule :

$$C = \frac{V_{\text{matiere}}}{V_{\text{maille}}}$$

Q4 Calculer la compacité d'une maille cubique centrée.

F Masse volumique

Définition :

La masse volumique (ρ) d'un cristal métallique est donnée par :

$$\rho = \frac{Z \cdot M}{a^3 \cdot N_A},$$

où Z est le nombre d'atomes par maille, M la masse molaire, a la longueur d'arête de la maille et N_A le nombre d'Avogadro.



Exercice 3 Le lithium - *Centrale PSI 2015 2* ()

L'isotope le plus abondant du lithium est le ${}^7_3\text{Li}$.

Q1 Quelle est la composition d'un tel atome ?

Q2 Donner sa configuration électronique dans l'état fondamental.

Q3 Où le lithium se situe-t-il dans la classification périodique des éléments ? A quelle famille appartient-il ?

Q4 Comment l'électronégativité des éléments évolue-t-elle si l'on se déplace dans la classification périodique de la gauche vers la droite ? Que peut-on en déduire concernant l'électronégativité du lithium ?

Q5 Justifier le caractère réducteur du lithium. Quel ion le lithium peut-il former ?

A température ambiante, le lithium possède une structure cubique centrée. Sa maille élémentaire est cubique, les atomes occupant les sommets du cube et le centre du cube. On caractérise cet arrangement par le côté du cube élémentaire, nommé paramètre de maille, noté a .

Q6 Déterminer le nombre d'atomes par maille et la compacité de cette structure.

Q7 Le paramètre de maille vaut $a = 0,35$ nm. Déterminer la masse volumique du lithium.



Exercice 4 Le Sodium - *CCP 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 ${}^{23}\text{Na}$ est stable, ce qui en fait un élément monoisotopique, la plupart des autres radioisotopes 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, la coordinence valant [8]. Par ailleurs, le sodium métallique flotte sur l'eau, mais réagit avec elle de manière violente et quantitative.

Q1 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 ^{23}Na .

Q2 Justifier que le sodium flotte sur l'eau en estimant la valeur d'une grandeur physique caractéristique de ce métal.

Données

Masses molaires : $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique : $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$



Exercice 5

Le fer - *PSI CCP 2016* (★ ★)

Le fer, sous sa forme allotropique α , cristallise à pression normale et en dessous de 910°C , dans une structure cubique centrée (figure ci-dessous).



Q1 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} .

Q2 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 $\rho_{\text{Fe}} = 7,9 \times 10^n \text{ kg.m}^{-3}$. Préciser l'ordre de grandeur de ρ_{Fe} en donnant simplement la valeur numérique de l'exposant entier n .

**Exercice 6****Le silicium - Mines PSI & MP 2017 (★ ★ ★)**

Le silicium (Si) est l'élément situé à la 3^{ème} ligne et 14^{ème} colonne de la classification périodique (18 colonnes).

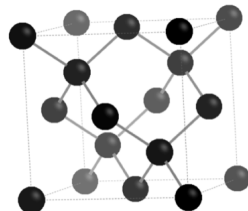


FIGURE 1 – Maille du silicium

**Données**

Le rayon atomique du silicium $r_{\text{Si}} = 118 \text{ pm}$; masse molaire $M(\text{Si}) = 28 \text{ g.mol}^{-1}$.

- Q1** Établir la configuration électronique de l'atome de silicium dans son état fondamental en rappelant les règles appliquées. Quel est le nombre d'électrons de valence du silicium ?
- Q2** Rappeler la définition de la coordinence et la donner dans cette structure. Donner le nombre d'atomes dans la maille représentée (maille conventionnelle cubique).
- Q3** Calculer la valeur du paramètre de maille en expliquant la méthode.
- Q4** Calculer la masse volumique ρ du silicium.