LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

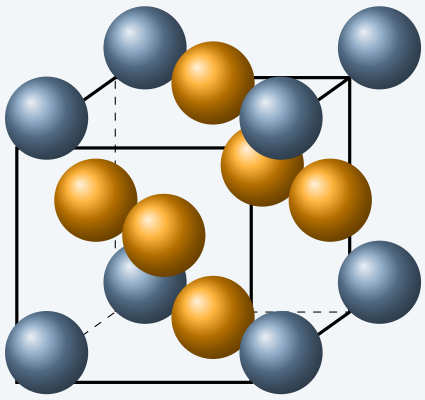
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

CR1

CRISTALLOGRAPHIE

Modèle du cristal parfait

Réseau, motif, maille — Population, coordinence, compacité, masse volumique — Diffraction X — Empilements compacts CFC et HC — Structure CC — Sites interstitiels, alliages



CFC
$N = 4$
$C = 74\,\%$

> *Le plus beau sentiment du monde, c'est le sens du mystère.*
>
> — Albert Einstein, *Comment je vois le monde* (1934)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Mailles cristallines »

CR1 — Cristal parfait

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Décrire un cristal parfait (réseau, motif, maille) ; distinguer solides cristallin et amorphe ; citer des exemples d'allotropie ; relier la cohésion d'un cristal au type de liaison.
- Déterminer la population, la coordinence, la compacité et la masse volumique d'une structure ; relier rayon et paramètre de maille par une condition de tangence.
- Décrire les empilements compacts ABAB et ABCABC ; établir les caractéristiques des structures CFC, HC et CC.
- Localiser les sites octaédriques et tétraédriques de la CFC, dénombrer et calculer leur habitabilité.
- Distinguer alliages de substitution et d'insertion ; relier les propriétés des métaux à la liaison métallique.
- Exploiter la loi de Bragg pour relier angles de diffraction des rayons X et paramètre de maille ; discuter les limites du modèle (défauts, rayons non constants).

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Mailles cristallines » permet de faire tourner les mailles en trois dimensions, d'afficher les atomes en taille réelle ou réduite et de visualiser les sites interstitiels.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I L'état cristallin et le modèle du cristal parfait . . . 3
I.1 Solides cristallins et amorphes . . . 3
I.2 Cohésion des cristaux . . . 3
I.3 Réseau, motif, maille . . . 3
I.4 Le modèle des sphères dures . . . 4
I.5 Grandeurs caractéristiques d'une structure . . . 5
I.6 Observer les cristaux : diffraction des rayons X . . . 6
II Structures métalliques . . . 6
II.1 La liaison métallique . . . 6
II.2 Empilements compacts . . . 7
II.3 Structure cubique à faces centrées . . . 7
II.4 Structure hexagonale compacte . . . 8
II.5 Structures non compactes : cubique centrée et cubique simple . . . 8
III Sites interstitiels et alliages . . . 11
III.1 Sites interstitiels . . . 11
III.2 Sites octaédriques de la CFC . . . 11
III.3 Sites tétraédriques de la CFC . . . 11
III.4 Alliages . . . 12
IV Synthèse . . . 14
V Exercices d'approfondissement . . . 14
VI Classiques des concours . . . 16

I L'état cristallin et le modèle du cristal parfait

I.1 Solides cristallins et amorphes

La matière solide se présente sous trois formes, selon l'ordre qui règne dans l'arrangement de ses entités (atomes, ions, molécules) :

- un **solide cristallin** possède un ordre à longue distance : ses entités sont disposées périodiquement dans les trois directions de l'espace (métaux, sels, glace, sucre). Il fond à température fixe et présente souvent des faces planes et des propriétés anisotropes ;
- un **solide amorphe** (verre, nombreux plastiques) ne présente qu'un ordre à courte distance, comme un liquide figé ; il se ramollit progressivement sans température de fusion nette ;
- un solide **semi-cristallin** (polymères comme le polyéthylène) juxtapose des zones ordonnées et des zones désordonnées.

Un refroidissement lent laisse aux entités le temps de s'organiser et favorise l'état cristallin ; une trempe rapide fige le désordre (verre, métaux amorphes).

Définition — Variétés allotropiques R

Une même espèce chimique peut cristalliser selon plusieurs structures, stables dans des domaines de température et de pression différents : ce sont ses **variétés allotropiques**. Exemples : le fer α (cubique centré, stable jusqu'à $910\,^\circ\mathrm{C}$) et le fer γ (cubique à faces centrées, de 910 à $1400\,^\circ\mathrm{C}$) ; le carbone diamant, graphite, fullerènes (chapitre CR3) ; l'étain blanc (métallique) et l'étain gris (pulvérulent, stable en dessous de $13\,^\circ\mathrm{C}$).

I.2 Cohésion des cristaux

La nature des interactions entre entités détermine la structure et les propriétés du cristal :

Type	Entités et interactions	Cohésion ($\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$)	Propriétés
Métallique (CR1)	cations dans un « gaz » d'électrons délocalisés	100 à 800	conducteurs, malléables, ductiles, éclat métallique
Ionique (CR2)	cations et anions, interaction coulombienne	600 à 4000	durs, cassants, isolants solides, T_{fus} élevées, souvent solubles dans l'eau
Covalent (CR3)	atomes liés par des liaisons covalentes dirigées	300 à 700	très durs, T_{fus} très élevées, isolants (sauf graphite)
Moléculaire (CR3)	molécules liées par van der Waals ou liaisons H	5 à 50	tendres, T_{fus} basses, isolants, souvent volatils

I.3 Réseau, motif, maille

Définition — Cristal parfait R

Un **cristal parfait** est un empilement périodique, infini et sans défaut d'entités identiques. On le décrit par :

- un **réseau** : ensemble de points, les **nœuds**, qui se déduisent les uns des autres par les translations $\vec{t} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ (n_i entiers) ;
- un **motif** : groupe d'entités (atome, ion, molécule, ensemble d'ions) associé à chaque nœud ; il fixe

la formule chimique du cristal ;

- une **maille** : parallélépipède construit sur $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, qui pave tout l'espace par translations. Elle est caractérisée par ses **paramètres de maille** : longueurs a, b, c et angles α, β, γ.

$$\text{cristal} = \text{réseau} + \text{motif}$$

On choisit en général une **maille conventionnelle**, qui met en évidence les symétries du cristal, plutôt que la maille **primitive** (ou simple, qui ne contient qu'un nœud). Deux familles sont au programme :

- le système **cubique** : $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, volume $V = a^3$;
- le système **hexagonal** : $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$, volume de la maille élémentaire $V = a^2 c \sin 120° = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$.

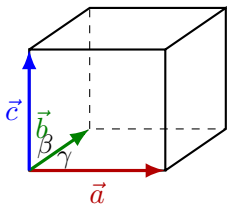


Fig. 1 : Maille et vecteurs de base.

Remarque

Une droite passant par deux nœuds est une **rangée** (elle en contient alors une infinité, équidistants) ; un plan passant par trois nœuds non alignés est un **plan réticulaire**. L'étude des symétries conduit à sept **systèmes cristallins** (cubique, quadratique, orthorhombique, hexagonal, rhomboédrique, monoclinique, triclinique), du plus symétrique ($a = b = c$, angles droits) au moins symétrique (paramètres quelconques). Seuls les systèmes cubique et hexagonal sont étudiés ici.

Remarque

Le cristal parfait est un **modèle** : un cristal réel est fini et présente des défauts :

- **ponctuels** : lacunes (nœuds inoccupés), atomes en position interstitielle, atomes étrangers en substitution ; leur concentration croît avec la température et permet la diffusion dans les solides ;
- **linéaires** : les dislocations, dont le déplacement explique que les métaux se déforment bien plus facilement que ne le prévoit le cristal parfait ;
- **joints de grains** : un solide usuel est polycristallin, formé de petits cristaux (grains) d'orientations différentes.

Ces défauts, même en faible proportion, gouvernent des propriétés importantes : plasticité, diffusion, couleur des gemmes, conduction des semi-conducteurs dopés. Les masses volumiques calculées dans le modèle concordent néanmoins avec l'expérience à mieux que $1\,\%$ près.

I.4 Le modèle des sphères dures

On assimile les entités à des **sphères dures**, indéformables, de rayon R ; deux plus proches voisins sont **tangents**. Le rayon dépend du type de liaison : rayon **métallique** (demi-distance entre deux atomes voisins d'un métal), rayon **covalent** (demi-longueur de la liaison X–X), rayon **ionique** (déduit des distances cation–anion), rayon de **van der Waals** (demi-distance minimale entre deux atomes non liés de molécules voisines).

Ordres de grandeur

- Rayons métalliques : 125 à $145\,\text{pm}$ pour les métaux de transition ($\text{Fe} : 126\,\text{pm}$, $\text{Cu} : 128\,\text{pm}$, $\text{Au} : 144\,\text{pm}$).
- Paramètres de maille : quelques centaines de picomètres ; un cube de $1\,\text{mm}$ de côté contient environ $(3 \times 10^6)^3 \approx 10^{19}$ mailles.

- Les structures sont déterminées par diffraction des rayons X (longueur d'onde $\approx 100\,\mathrm{pm}$, comparable aux distances interatomiques).

I.5 Grandeurs caractéristiques d'une structure

Définition — Population, coordinence, compacité, masse volumique R

- La **population** (ou multiplicité) N est le nombre de motifs appartenant en propre à la maille. Une entité compte pour $\frac{1}{8}$ si elle est sur un sommet du cube, $\frac{1}{4}$ sur une arête, $\frac{1}{2}$ au centre d'une face, 1 à l'intérieur.
- La **coordinence** d'une entité est le nombre de ses plus proches voisins.
- La **compacité** C est la fraction du volume de la maille occupée par les sphères :

$$C = \frac{N \times \frac{4}{3}\pi R^3}{V_{\text{maille}}} < 1$$

- La **masse volumique**, pour un motif de masse molaire M :

$$\rho = \frac{N\,M}{\mathcal{N}_A\,V_{\text{maille}}}$$

☞ Méthode — Caractériser une structure M

1. Dessiner la maille et compter la population avec les poids $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1.
2. Repérer la direction où les sphères se touchent (arête, diagonale de face ou diagonale du cube) : la **condition de tangence** relie R et a.
3. En déduire la compacité (sans dimension, indépendante de R) et la masse volumique.
4. Pour la coordinence, raisonner sur plusieurs mailles accolées autour d'une entité bien choisie.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Une entité sur un sommet est partagée entre **huit** mailles, pas quatre ; sur une arête, entre quatre.
- Dans $\rho = \frac{NM}{\mathcal{N}_A V}$, convertir M en $\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$ et a en mètres : $1\,\mathrm{pm}^3 = 10^{-36}\,\mathrm{m}^3$.

I.6 Observer les cristaux : diffraction des rayons X

Loi de Bragg R

Pour des rayons X de longueur d'onde λ comparable aux distances interatomiques ($\approx 100\,\text{pm}$), un cristal se comporte comme une famille de plans réticulaires parallèles, équidistants de d. Les ondes réfléchies par deux plans successifs interfèrent de façon constructive si leur différence de marche $2d\sin\theta$ est un multiple de λ :

$$2d\sin\theta = p\,\lambda \qquad p \in \mathbb{N}^*$$

où θ est l'angle entre le faisceau et les plans.

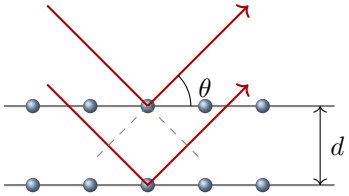


Fig. 2 : Différence de marche $2d\sin\theta$ entre deux plans.

La mesure des angles de diffraction donne les distances d, donc le paramètre de maille ; les intensités renseignent sur la position des atomes dans la maille. Toutes les structures de ces chapitres ont été déterminées ainsi (et la double hélice de l'ADN, en 1953). La diffraction distingue aussi un solide cristallin (pics fins) d'un solide amorphe (halos diffus).

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 **Populations** ✦✧✧✧✧

Déterminer la population de la maille cubique dans les cas suivants : (a) atomes aux sommets et au centre du cube ; (b) atomes aux sommets et aux centres des faces ; (c) atomes A aux sommets, atomes B aux centres des faces, atomes C au centre du cube et aux milieux des arêtes. Donner la formule du composé (c).

Correction

(a) $8\times\frac{1}{8}+1=2$; (b) $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$; (c) A : $8\times\frac{1}{8}=1$, B : $6\times\frac{1}{2}=3$, C : $1+12\times\frac{1}{4}=4$: formule $\mathrm{AB_3C_4}$.

EXERCICE 2 **Déterminer la constante d'Avogadro** ✦✧✧✧✧

L'argent cristallise dans une structure CFC ($N=4$) de paramètre $a = 408{,}6\,\text{pm}$; sa masse volumique vaut $10{,}49\times10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et sa masse molaire $107{,}87\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. En déduire une valeur de $\mathcal{N}_A$.

Correction

$\mathcal{N}_A = \frac{4M}{\rho a^3} = \frac{4\times0{,}107\,87}{10{,}49\times10^3\times(408{,}6\times10^{-12})^3} = 6{,}03\times10^{23}\,\text{mol}^{-1}$. Les mesures les plus précises de $\mathcal{N}_A$ ont été faites ainsi, avec des sphères de silicium monocristallin presque parfaites (redéfinition du kilogramme, 2019).

II Structures métalliques

II.1 La liaison métallique

Dans un métal, chaque atome cède un ou plusieurs électrons de valence, qui se délocalisent dans tout le cristal : le métal est un réseau de **cations** baignant dans un « gaz » d'électrons libres. Cette liaison, forte (énergie de cohésion de l'ordre de 100 à $800\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et **non directionnelle**, explique :

- la grande conductivité électrique et thermique (électrons libres) ;

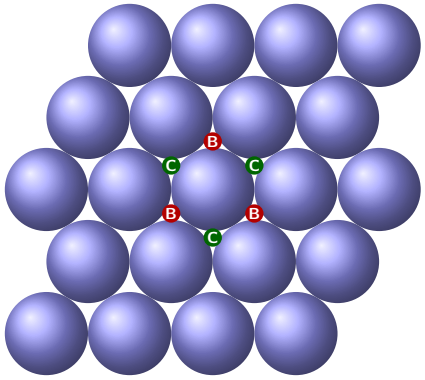
- l'éclat métallique (réflexion de la lumière visible) ;
- la ductilité et la malléabilité : des plans d'atomes peuvent glisser les uns sur les autres sans rompre la cohésion ;
- la tendance à former des empilements **compacts** : rien n'impose d'angle entre liaisons, chaque atome s'entoure du plus grand nombre possible de voisins.

II.2 Empilements compacts

Dans un plan, des sphères identiques s'arrangent de façon la plus dense en **plan compact** : chaque sphère est tangente à six autres, dont les centres forment des triangles équilatéraux. Un tel plan (noté A) présente deux familles de creux, notées B et C.
Pour empiler un second plan compact, on place ses sphères dans les creux B (par exemple). Le troisième plan peut alors se placer :

- à l'aplomb du premier : séquence **ABAB…**, structure **hexagonale compacte** (HC) ;
- sur les creux C : séquence **ABCABC…**, structure **cubique à faces centrées** (CFC).

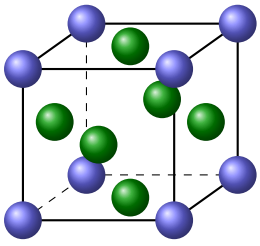
Dans les deux cas, chaque sphère a 6 voisins dans son plan, 3 au-dessus et 3 au-dessous : coordinence 12.



plan A et creux de types B et C

> **Remarque**
>
> Gauss (1831) a montré que ces empilements sont les plus denses parmi les empilements réguliers de sphères identiques ; la **conjecture de Kepler** (1611), qui affirme qu'aucun empilement, régulier ou non, ne fait mieux, n'a été démontrée qu'en 1998 par T. Hales (preuve vérifiée par ordinateur en 2014).

II.3 Structure cubique à faces centrées


CFC : $N = 4$

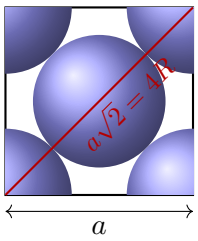


Fig. 3 : Tangence sur la diagonale d'une face.

Les atomes occupent les **sommets** et les **centres des faces** d'un cube d'arête a. Les plans compacts sont perpendiculaires aux grandes diagonales du cube.

Caractéristiques de la CFC R D

- Population : $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$.
- Coordinence 12 : un atome au centre d'une face a 4 voisins dans le plan de cette face (les sommets) et 4 dans chacune des deux mailles qui partagent la face (centres des faces latérales), à la distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$.
- Tangence sur la diagonale d'une face :

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

▶ Compacité : $C = \dfrac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \dfrac{16\pi}{3}\left(\dfrac{\sqrt{2}}{4}\right)^3$, soit

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0{,}74$$

▶ Masse volumique : $\rho = \dfrac{4M}{\mathcal{N}_A a^3}$.

II.4 Structure hexagonale compacte

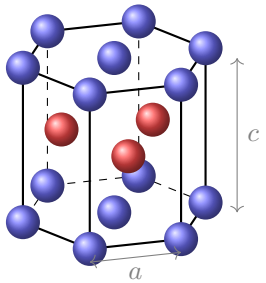


Fig. 4 : Prisme hexagonal (trois mailles élémentaires). Plans A (bleu) et B (rouge).

On décrit souvent la structure HC par un prisme droit à base hexagonale de côté a et de hauteur c : atomes aux 12 sommets, aux centres des 2 bases, et 3 atomes du plan B à mi-hauteur.

▶ Population du prisme : $12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$; la maille élémentaire (un tiers du prisme, losange de base) contient $N = 2$ atomes.

▶ Coordinence 12, tangence dans les plans compacts : $a = 2R$.

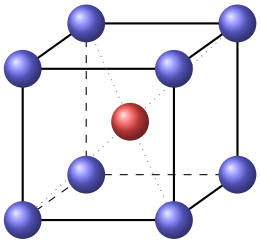
Hauteur du prisme et compacité D

Un atome du plan B et les trois atomes du plan A sur lesquels il repose forment un **tétraèdre régulier** d'arête a, de hauteur $\frac{c}{2}$. Le pied de cette hauteur est le centre du triangle équilatéral, à la distance $\frac{a}{\sqrt{3}}$ des sommets ; donc $\left(\frac{c}{2}\right)^2 + \frac{a^2}{3} = a^2$:

$$c = a\sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1{,}633\,a$$

Volume du prisme : $V = 6 \times \frac{\sqrt{3}}{4}a^2 \times c = 3\sqrt{2}\,a^3$, d'où $C = \dfrac{6 \times \frac{4}{3}\pi\frac{a^3}{8}}{3\sqrt{2}\,a^3} = \dfrac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0{,}74$: même compacité que la CFC, ce qui est normal pour deux empilements de plans compacts.

II.5 Structures non compactes : cubique centrée et cubique simple



CC : $N = 2$

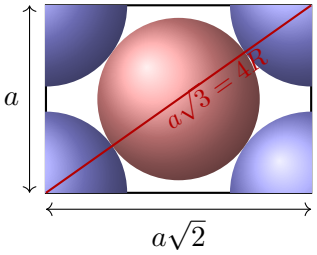
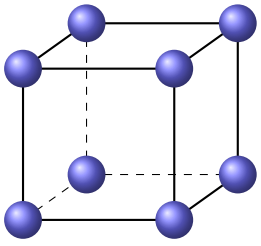


Fig. 5 : Plan diagonal de la maille CC.



CS : $N = 1$

Cubique centrée (CC) et cubique simple (CS) R D

- **CC** : atomes aux sommets et au centre du cube. $N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$; coordinence 8 (le centre et les huit sommets) ; tangence sur la grande diagonale : $a\sqrt{3} = 4R$; compacité $C = \dfrac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \dfrac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0{,}68$.
- **CS** : atomes aux seuls sommets. $N = 1$; coordinence 6 ; tangence sur l'arête : $a = 2R$; $C = \dfrac{\pi}{6} \approx 0{,}52$. Cette structure peu dense n'est adoptée que par le polonium.

Structure	N	Coordinence	Tangence	Compacité	Exemples
CFC	4	12	$a\sqrt{2} = 4R$	0,74	Cu, Al, Ag, Au, Ni, Fe γ
HC	2	12	$a = 2R$	0,74	Mg, Zn, Ti α, Co
CC	2	8	$a\sqrt{3} = 4R$	0,68	Fe α, Na, K, Cr, W
CS	1	6	$a = 2R$	0,52	Po

☞ Exercices d'application

EXERCICE 3 Le cuivre ✦✧✧✧✧

Le cuivre ($M = 63{,}55\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$) cristallise dans le système CFC avec $a = 361{,}5\,\mathrm{pm}$.

Q-1) Calculer le rayon métallique du cuivre et sa masse volumique (valeur mesurée : $8{,}96 \times 10^3\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$).

Q-2) Combien d'atomes contient une pièce de cuivre de $1{,}0\,\mathrm{g}$? Combien de mailles ?

Correction

Q-1) $R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 128\,\mathrm{pm}$. $\rho = \frac{4M}{\mathcal{N}_A a^3} = \frac{4\times 63{,}55\times 10^{-3}}{6{,}022\times 10^{23}\times(3{,}615\times 10^{-10})^3} = 8{,}94 \times 10^3\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$: accord à $0{,}3\,\%$ près.

Q-2) $\frac{1{,}0}{63{,}55} \times 6{,}022 \times 10^{23} = 9{,}5 \times 10^{21}$ atomes, soit $2{,}4 \times 10^{21}$ mailles.

EXERCICE 4 Quelle est la structure du molybdène ? ✦✦✧✧✧

Le molybdène ($M = 95{,}95\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$) cristallise dans le système cubique, de paramètre $a = 314{,}7\,\mathrm{pm}$; sa masse volumique vaut $10{,}22 \times 10^3\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$.

Q-1) Calculer le nombre d'atomes par maille. En déduire le type de maille.

Q-2) Calculer le rayon atomique et la compacité.

Correction

Q-1) $N = \frac{\rho \mathcal{N}_A a^3}{M} = \frac{10{,}22\times 10^3\times 6{,}022\times 10^{23}\times(314{,}7\times 10^{-12})^3}{0{,}095\,95} = 2{,}00$: maille cubique centrée (la population doit être un entier : 1, 2 ou 4 pour les mailles cubiques usuelles).

Q-2) $R = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 136\,\mathrm{pm}$; compacité $\frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0{,}68$.

EXERCICE 5 Les variétés allotropiques du fer

Le fer α (CC) a pour paramètre $a_\alpha = 286{,}6\,\text{pm}$ à $20\,^\circ\text{C}$ et $290{,}4\,\text{pm}$ à $910\,^\circ\text{C}$; le fer γ (CFC) a pour paramètre $a_\gamma = 364{,}6\,\text{pm}$ à $910\,^\circ\text{C}$. $M(\text{Fe}) = 55{,}85\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Q-1) Calculer le rayon métallique du fer dans chaque variété à $910\,^\circ\text{C}$. Commenter.

Q-2) Calculer la masse volumique du fer α à $20\,^\circ\text{C}$, puis celles des deux variétés à $910\,^\circ\text{C}$. Le fer se dilate-t-il ou se contracte-t-il lors de la transition $\alpha \to \gamma$?

Q-3) Dans le modèle des sphères dures (même rayon dans les deux structures), quelle serait la variation relative de volume ? Conclure.

Correction

Q-1) $R_\alpha = \frac{a_\alpha\sqrt{3}}{4} = 125{,}7\,\text{pm}$ et $R_\gamma = \frac{a_\gamma\sqrt{2}}{4} = 128{,}9\,\text{pm}$: le rayon « apparent » augmente de $2{,}5\,\%$ avec la coordinence $(8 \to 12)$.

Q-2) $\rho_\alpha(20\,^\circ\text{C}) = \frac{2M}{N_A a^3} = 7{,}88\times10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; à $910\,^\circ\text{C}$: $\rho_\alpha = 7{,}57\times10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $\rho_\gamma = \frac{4M}{N_A a_\gamma^3} = 7{,}65\times10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. À masse donnée, $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\rho_\alpha}{\rho_\gamma} - 1 \approx -1\,\%$: le fer se **contracte** lors de la transition, la structure CFC étant plus compacte. (Comparer la variété α à $20\,^\circ\text{C}$ et la variété γ à $910\,^\circ\text{C}$ ferait conclure à tort à une dilatation de $3\,\%$, due en fait à la dilatation thermique.)

Q-3) À rayon fixé, le volume est inversement proportionnel à la compacité : $\frac{V_\gamma}{V_\alpha} = \frac{0{,}68}{0{,}74} = 0{,}92$, soit $-8\,\%$. La contraction réelle, bien plus faible, montre que les atomes ne sont pas des sphères dures : le rayon dépend de l'environnement.

EXERCICE 6 Le magnésium

Le magnésium ($M = 24{,}31\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) cristallise dans le système hexagonal compact avec $a = 321\,\text{pm}$ et $c = 521\,\text{pm}$.

Q-1) Comparer $\frac{c}{a}$ à la valeur idéale. Calculer le rayon atomique.

Q-2) Calculer la masse volumique du magnésium.

Correction

Q-1) $\frac{c}{a} = 1{,}623$, très proche de $\sqrt{8/3} = 1{,}633$: empilement quasi idéal. $R = \frac{a}{2} = 161\,\text{pm}$.

Q-2) Maille élémentaire : $N = 2$, $V = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c = 4{,}65\times10^{-29}\,\text{m}^3$, $\rho = \frac{2M}{N_A V} = 1{,}74\times10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$: c'est l'un des métaux usuels les plus légers.

EXERCICE 7 Les électrons de conduction du cuivre

Le cuivre (CFC, $a = 361{,}5\,\text{pm}$) libère un électron de conduction par atome.

Q-1) Calculer la densité volumique n d'électrons libres.

Q-2) Un fil de section $S = 2{,}5\,\text{mm}^2$ est parcouru par un courant $I = 10\,\text{A}$. Calculer la vitesse moyenne d'ensemble des électrons. La lampe s'allume pourtant dès la fermeture de l'interrupteur : pourquoi ?

Correction

Q-1) $n = \frac{4}{a^3} = 8{,}5\times10^{28}\,\text{m}^{-3}$.

Q-2) $I = nevS$ donne $v = \frac{I}{neS} = \frac{10}{8{,}5\times10^{28}\times1{,}6\times10^{-19}\times2{,}5\times10^{-6}} = 0{,}29\,\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$: très faible. C'est le champ électrique qui s'établit quasi instantanément dans tout le circuit et met en mouvement tous les électrons à la fois.

III Sites interstitiels et alliages

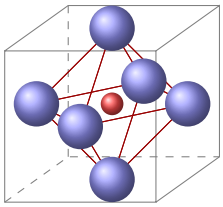
III.1 Sites interstitiels

Même dans un empilement compact, $26\,\%$ du volume est vide. Ces vides forment des **sites interstitiels**, que l'on classe d'après le polyèdre formé par les atomes qui les entourent : site **tétraédrique** (T, 4 voisins) ou **octaédrique** (O, 6 voisins).

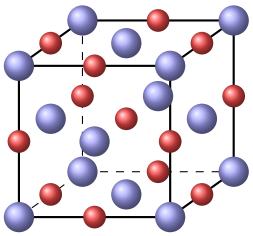
Définition — Habitabilité R

L'**habitabilité** d'un site est le rayon r de la plus grosse sphère que l'on peut y placer sans déformer la structure : elle est tangente aux atomes qui délimitent le site.

III.2 Sites octaédriques de la CFC



octaèdre



sites O : 4 par maille

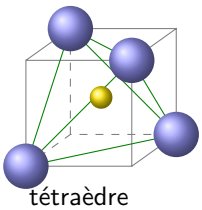
Les six atomes situés aux centres des faces délimitent un octaèdre régulier centré au **centre du cube**. De même, le milieu de chaque **arête** est entouré de six atomes (deux sommets et quatre centres de faces des mailles voisines).

Sites O de la CFC R D

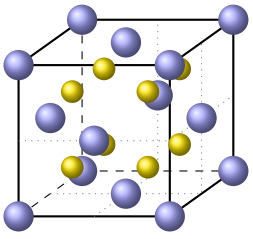
- Nombre par maille : $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$, autant que d'atomes.
- Habitabilité : sur l'arête, tangence entre la sphère insérée et les deux atomes des sommets : $2R + 2r_O = a$. Avec $a = 2\sqrt{2}R$:

$$r_O = (\sqrt{2} - 1)R \approx 0{,}414\,R$$

III.3 Sites tétraédriques de la CFC



tétraèdre



sites T : 8 par maille

Un sommet et les trois centres de faces voisins forment un tétraèdre régulier, dont le centre est celui du petit cube d'arête $\frac{a}{2}$ délimité par ces quatre atomes. Il y a 8 petits cubes dans la maille.

Sites T de la CFC R D

- Nombre par maille : 8, deux fois plus que d'atomes, tous à l'intérieur de la maille.
- Habitabilité : tangence le long de la demi-diagonale du petit cube, $R + r_T = \frac{1}{2} \times \frac{a}{2}\sqrt{3} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$. Avec $a = 2\sqrt{2}R$:

$$r_T = \left(\sqrt{\tfrac{3}{2}} - 1\right) R \approx 0{,}225\,R$$

Remarque

Rapportées au paramètre de maille, ces habitabilités valent $\frac{r_O}{a} = \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2}}{4} \approx 0{,}146$ et $\frac{r_T}{a} = \frac{\sqrt{3}-\sqrt{2}}{4} \approx 0{,}079$: pratique quand on connaît a plutôt que R. Dans **tout** empilement compact (CFC ou HC), il y a **un** site O et **deux** sites T par atome : un site O est délimité par 6 sphères et chaque sphère touche 6 sites O ; un site T est délimité par 4 sphères et chaque sphère touche 8 sites T. Le prisme hexagonal (6 atomes) contient ainsi 6 sites O et 12 sites T, de mêmes habitabilités que dans la CFC.

Sites des structures non compactes R

- Structure CS : un **site cubique** au centre du cube, entouré de 8 atomes ; tangence sur la grande diagonale, $2R + 2r_c = a\sqrt{3}$ avec $a = 2R$: $r_c = (\sqrt{3}-1)R \approx 0{,}732\,R$.
- Structure CC ($a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$) : sites **non réguliers**, octaédriques aux centres des faces et aux milieux des arêtes (6 par maille, $r_O = \frac{a}{2} - R \approx 0{,}155\,R$) et tétraédriques en $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0\right)$ sur les faces (12 par maille, $r_T = \frac{\sqrt{5}}{4}a - R \approx 0{,}291\,R$).

Bien que plus nombreux et dans une structure moins compacte, les sites de la CC sont plus petits que ceux de la CFC : c'est pourquoi le carbone est beaucoup plus soluble dans le fer γ (CFC, austénite) que dans le fer α (CC, ferrite).

III.4 Alliages

Définition — Alliages de substitution et d'insertion R

Un **alliage** est une solution solide d'au moins deux éléments, dont un métal majoritaire.

- Dans un alliage de **substitution**, des atomes du métal hôte sont remplacés par des atomes d'un autre élément, de rayon voisin (écart inférieur à $15\,\%$ environ) et de propriétés chimiques proches ; la substitution est souvent aléatoire, parfois ordonnée.
- Dans un alliage d'**insertion**, de petits atomes (H, B, C, N) occupent une partie des sites interstitiels.

Alliage	Métal hôte	Élément ajouté	Type et intérêt
Laiton	Cu	Zn (5 à $45\,\%$)	substitution ; plus dur, facile à usiner
Bronze	Cu	Sn	substitution ; résistant à l'usure
Or 18 carats	Au	Cu, Ag ($25\,\%$)	substitution ; plus dur que l'or pur
Cupronickel	Cu	Ni ($25\,\%$)	substitution ; pièces de monnaie
Hydrure $LaNi_5H_6$	$LaNi_5$	H	insertion ; stockage d'hydrogène
Acier	Fe	C ($< 2\,\%$)	insertion ; dureté, résistance mécanique
Acier inoxydable	Fe	Cr, Ni (+ C)	substitution (et insertion) ; anti-corrosion

✗ Attention, erreurs fréquentes

Un atome dont le rayon dépasse un peu l'habitabilité d'un site peut quand même s'y insérer en déformant localement le réseau : c'est ce qui durcit l'acier (les atomes de carbone gênent le glissement des plans). Mais la solubilité reste alors limitée.

Ordres de grandeur

- **Aciers** : alliages d'insertion fer–carbone ($< 2\,\%$ de carbone en masse). À haute température, le fer γ dissout jusqu'à $2{,}1\,\%$ de carbone ; un refroidissement brutal (trempe) piège le carbone dans une structure déformée très dure, la martensite.
- **Aciers inoxydables** : alliages de substitution contenant au moins $10{,}5\,\%$ de chrome, qui se recouvre d'une fine couche d'oxyde protectrice (passivation).
- Règle empirique (Hume-Rothery) : deux métaux forment une solution solide de substitution étendue si leurs rayons diffèrent de moins de $15\,\%$ et s'ils ont la même structure. Cu ($128\,\mathrm{pm}$, CFC) et Ni ($125\,\mathrm{pm}$, CFC) sont miscibles en toutes proportions (cupronickel) ; Zn ($134\,\mathrm{pm}$) est hexagonal : il ne se dissout dans le cuivre que jusqu'à $35\,\%$ environ (laiton α).

Remarque

Les métaux CFC (cuivre, aluminium, or) possèdent quatre familles de plans compacts, plans de glissement faciles : ils sont plus ductiles que les métaux hexagonaux (zinc, magnésium), qui n'en ont qu'une.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 8 Solubilité du carbone dans les deux variétés du fer

Rayons du fer : $R_\alpha = 124\,\mathrm{pm}$ (CC, ferrite) et $R_\gamma = 129\,\mathrm{pm}$ (CFC, austénite) ; rayon du carbone $r_\mathrm{C} = 77\,\mathrm{pm}$.

Q-1) Calculer l'habitabilité des sites octaédriques et tétraédriques dans les deux structures.

Q-2) Le carbone peut-il s'insérer sans déformation ? Expliquer pourquoi sa solubilité est bien plus grande dans le fer γ ($2{,}1\,\%$ en masse au maximum) que dans le fer α ($0{,}02\,\%$).

Correction

Q-1) Fer γ : $r_O = 0{,}414\times129 = 53\,\mathrm{pm}$, $r_T = 0{,}225\times129 = 29\,\mathrm{pm}$. Fer α : $r_O = 0{,}155\times124 = 19\,\mathrm{pm}$, $r_T = 0{,}291\times124 = 36\,\mathrm{pm}$.

Q-2) Dans tous les cas $r_\mathrm{C} > r_\mathrm{site}$: l'insertion déforme le réseau, ce qui limite la solubilité. Le plus grand site disponible est l'octaèdre du fer γ ($53\,\mathrm{pm}$), où la déformation est la plus faible. C'est la base des traitements thermiques des aciers (austénitisation puis trempe).

EXERCICE 9 Masse volumique d'un laiton

Le laiton α à $30\,\%$ (en atomes) de zinc conserve la structure CFC du cuivre ; les atomes de zinc remplacent au hasard des atomes de cuivre. Son paramètre de maille vaut $a = 369\,\mathrm{pm}$ ($M(\mathrm{Cu}) = 63{,}55\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$, $M(\mathrm{Zn}) = 65{,}38\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$).

Q-1) Pourquoi le paramètre de maille est-il plus grand que celui du cuivre pur ($361{,}5\,\mathrm{pm}$) ?

Q-2) Calculer la masse molaire moyenne d'un atome du réseau, puis la masse volumique du laiton.

Correction

Q-1) Les atomes de zinc sont un peu plus gros que ceux de cuivre : le réseau se dilate, à peu près proportionnellement à la teneur en zinc (loi de Vegard).

Q-2) Dans un alliage de substitution désordonné, chaque nœud porte un atome « moyen » : $\overline{M} = 0{,}7\times63{,}55 + 0{,}3\times65{,}38 = 64{,}10\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$ et $\rho = \frac{4\overline{M}}{\mathcal{N}_A a^3} = 8{,}47\times10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$ (valeur mesurée : $8{,}5\times10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$).

IV Synthèse

★ À retenir

Population	$N = \frac{1}{8}n_{\text{sommets}} + \frac{1}{4}n_{\text{arêtes}} + \frac{1}{2}n_{\text{faces}} + n_{\text{intérieur}}$
Compacité, masse volumique	$C = \dfrac{N \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{V}, \qquad \rho = \dfrac{NM}{\mathcal{N}_A V}$
CFC	$N = 4$, coord. 12, $a\sqrt{2} = 4R$, $C = 0{,}74$
HC	$N = 2$, coord. 12, $a = 2R$, $c = a\sqrt{8/3}$, $C = 0{,}74$
CC	$N = 2$, coord. 8, $a\sqrt{3} = 4R$, $C = 0{,}68$
Sites O (CFC)	4 par maille (centre, arêtes), $r_O = 0{,}414\,R$
Sites T (CFC)	8 par maille (centres des 8 petits cubes), $r_T = 0{,}225\,R$
Autres sites	cubique (CS) $0{,}732\,R$; CC : O $0{,}155\,R$, T $0{,}291\,R$
Diffraction X	$2d\sin\theta = p\lambda$ (loi de Bragg)

- Cristal = réseau + motif ; la maille pave l'espace par translations.
- Empilements compacts : ABAB (HC) et ABCABC (CFC), coordinence 12, compacité maximale $\frac{\pi}{3\sqrt{2}}$.
- Alliages : substitution (rayons voisins) ou insertion (petits atomes dans les sites).

V Exercices d'approfondissement

EXERCICE 10 Type de maille de l'aluminium

✦✦✦✧✧

L'aluminium ($M = 26{,}98\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, rayon métallique $R = 143\,\text{pm}$) a une masse volumique $\rho = 2{,}70 \times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Sa maille est cubique.

Q-1) Exprimer, pour chacune des mailles CS, CC et CFC, le paramètre a en fonction de R.

Q-2) Calculer la masse volumique attendue dans chaque cas et identifier la structure de l'aluminium.

Q-3) À rayon égal, montrer que la masse volumique est proportionnelle à la compacité. Le polonium, seul métal CS, serait-il plus ou moins dense s'il était CFC ?

Correction

Q-1) CS : $a = 2R$; CC : $a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$; CFC : $a = 2\sqrt{2}\,R$.

Q-2) CS ($N = 1$, $a = 286\,\text{pm}$) : $1{,}92 \times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; CC ($N = 2$, $a = 330\,\text{pm}$) : $2{,}49 \times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; CFC ($N = 4$, $a = 404{,}5\,\text{pm}$) : $2{,}71 \times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. L'aluminium est cubique à faces centrées.

Q-3) $\rho = \frac{NM}{\mathcal{N}_A V} = \frac{M}{\mathcal{N}_A \cdot \frac{4}{3}\pi R^3} \times C$: à R fixé, $\rho \propto C$. Le polonium CFC serait $\frac{0{,}74}{0{,}52} = 1{,}42$ fois plus dense.

EXERCICE 11 Diffraction des rayons X par le cuivre

★★★☆☆

On éclaire un monocristal de cuivre (CFC, $a = 361{,}5\,\text{pm}$) avec la raie K_α du cuivre ($\lambda = 154{,}2\,\text{pm}$).

Q-1) Les plans parallèles aux faces du cube passant par les atomes des faces sont distants de $d_1 = \frac{a}{2}$. Calculer l'angle de Bragg du premier ordre.

Q-2) Les plans compacts, perpendiculaires à une grande diagonale, sont distants de $d_2 = \frac{a}{\sqrt{3}}$. Même question.

Q-3) Pourquoi utilise-t-on des rayons X et non de la lumière visible ?

Correction

Q-1) $\sin\theta_1 = \frac{\lambda}{2d_1} = \frac{154{,}2}{361{,}5} = 0{,}427$: $\theta_1 = 25{,}3°$.

Q-2) $d_2 = 208{,}7\,\text{pm}$, $\sin\theta_2 = \frac{154{,}2}{417{,}4} = 0{,}369$: $\theta_2 = 21{,}7°$.

Q-3) La loi de Bragg exige $\lambda \leq 2d$: la longueur d'onde doit être de l'ordre des distances interatomiques ; la lumière visible ($\approx 500\,\text{nm}$) est mille fois trop grande pour être diffractée par le réseau.

EXERCICE 12 Le titane et sa transition allotropique

★★★☆☆

Le titane ($M = 47{,}87\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) est hexagonal compact (Ti α : $a = 295\,\text{pm}$, $c = 468\,\text{pm}$) jusqu'à $882\,°\text{C}$, puis cubique centré (Ti β : $a = 331\,\text{pm}$).

Q-1) Calculer $\frac{c}{a}$ et le comparer à la valeur idéale. Commenter.

Q-2) Calculer les masses volumiques des deux variétés (volume du prisme hexagonal : $\frac{3\sqrt{3}}{2}a^2c$, contenant 6 atomes) et les rayons atomiques.

Q-3) Calculer la compacité du titane α en prenant $R = \frac{a}{2}$. Commenter.

Q-4) Pourquoi le titane est-il utilisé en aéronautique ?

Correction

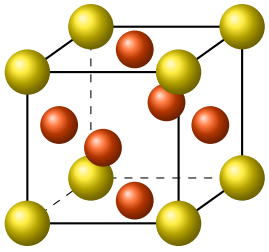
Q-1) $\frac{c}{a} = 1{,}586 < 1{,}633$: les plans compacts sont légèrement plus rapprochés que dans le modèle des sphères dures.

Q-2) $V = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2c = 1{,}058\times10^{-28}\,\text{m}^3$, $\rho_\alpha = \frac{6M}{\mathcal{N}_A V} = 4{,}51\times10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\rho_\beta = \frac{2M}{\mathcal{N}_A a^3} = 4{,}38\times10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. $R_\alpha = \frac{a}{2} = 148\,\text{pm}$, $R_\beta = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 143\,\text{pm}$.

Q-3) $C = \frac{6\times\frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{3\sqrt{3}}{2}a^2c} = \frac{2\pi a}{3\sqrt{3}\,c} = 0{,}76 > 0{,}74$: impossible pour des sphères dures ; les atomes de titane sont légèrement « aplatis », la liaison ayant un caractère partiellement directionnel.

Q-4) Masse volumique presque deux fois plus faible que celle de l'acier, grande résistance mécanique, excellente tenue à la corrosion.

EXERCICE 13 Un alliage ordonné : l'auricupride Cu_3Au



Cu_3Au : Au (jaune), Cu (cuivre)

En dessous de $390\,°C$, l'alliage or–cuivre de composition Cu_3Au s'ordonne : dans une maille cubique de paramètre $a = 375\,\text{pm}$, les atomes d'or occupent les sommets et les atomes de cuivre les centres des faces.

Q-1) Vérifier la formule. De quel type d'alliage s'agit-il ? Calculer sa masse volumique ($M_{Au} = 197{,}0\,\text{g·mol}^{-1}$, $M_{Cu} = 63{,}55\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Q-2) Calculer la teneur massique en or. À combien de carats correspond-elle ? (Le titre en carats est la masse d'or contenue dans 24 unités de masse d'alliage : l'or 18 carats contient $75\,\%$ d'or en masse.)

Q-3) Au-dessus de $390\,°C$, les atomes se répartissent au hasard sur les nœuds CFC. Quelle est la probabilité d'occupation d'un nœud par un atome d'or ? Quelle est alors la maille ?

Correction

Q-1) $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome d'or, $6 \times \frac{1}{2} = 3$ atomes de cuivre : Cu_3Au. Alliage de substitution ordonné (rayons voisins : 128 et $144\,\text{pm}$). $\rho = \frac{M_{Au}+3M_{Cu}}{\mathcal{N}_A a^3} = \frac{0{,}3877}{6{,}022\times10^{23}\times5{,}27\times10^{-29}} = 1{,}22\times10^{4}\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Q-2) $w = \frac{197{,}0}{387{,}7} = 0{,}508$, soit environ 12 carats.

Q-3) $\frac{1}{4}$ sur chaque nœud : la maille est CFC, de population 4 « atomes moyens ». L'ordre se détecte par diffraction X, car il fait apparaître des réflexions supplémentaires.

VI Classiques des concours

EXERCICE 14 Un alliage de titane pour l'aéronautique

L'alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique a pour formule brute Al_xNi_yTi, où x et y sont des entiers. Il est formé à partir d'un cristal de titane dont la maille est cubique à faces centrées, de paramètre $a = 589\,\text{pm}$. Les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques, ceux de nickel tous les sites tétraédriques. Données : rayons atomiques Ti $147\,\text{pm}$, Al $143\,\text{pm}$, Ni $124\,\text{pm}$; masses molaires Ti $47{,}90$, Al $26{,}98$, Ni $58{,}70\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; acier : $\rho = 7800\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, compacité $0{,}70$.

Q-1) Représenter en perspective la maille CFC du titane. Déterminer le nombre d'atomes de titane par maille.

Q-2) Indiquer les positions des sites tétraédriques et octaédriques et préciser leur nombre.

Q-3) Calculer l'habitabilité des sites à partir des données. L'empilement des atomes de titane est-il compact ?

Q-4) Justifier la répartition des atomes d'aluminium et de nickel dans les sites.

Q-5) Justifier que $x = 1$ et $y = 2$.

Q-6) Calculer la compacité de l'alliage puis sa masse volumique. Justifier l'intérêt de cet alliage, sachant que ses qualités mécaniques sont équivalentes à celles de l'acier.

Correction

Q-1) Atomes aux 8 sommets et aux 6 centres des faces : $N(\mathrm{Ti}) = 4$.

Q-2) 4 sites O (centre du cube et milieux des 12 arêtes) ; 8 sites T (centres des 8 petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$).

Q-3) Le réseau de titane est ici « dilaté » : les atomes de titane ne se touchent pas, car $\frac{a\sqrt{2}}{4} = 208\,\mathrm{pm} > R_{\mathrm{Ti}}$. L'empilement n'est pas compact (le titane seul n'occuperait que $C = 0{,}26$ du volume). Les habitabilités se calculent donc avec a : $r_O = \frac{a}{2} - R_{\mathrm{Ti}} = 147{,}5\,\mathrm{pm}$ et $r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R_{\mathrm{Ti}} = 108\,\mathrm{pm}$.

Q-4) Al ($143\,\mathrm{pm} < r_O$) se loge sans contrainte dans les sites O ; Ni, plus petit, va dans les sites T, au prix d'une légère déformation ($124\,\mathrm{pm} > r_T$).

Q-5) Par maille : 4 Ti, 4 Al, 8 Ni, soit $\mathrm{AlNi_2Ti}$.

Q-6) $C = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(4\times147^3+4\times143^3+8\times124^3\right)}{589^3} = 0{,}81$; $\rho = \frac{4M_{\mathrm{Ti}}+4M_{\mathrm{Al}}+8M_{\mathrm{Ni}}}{\mathcal{N}_A a^3} = \frac{0{,}7691}{6{,}022\times10^{23}\times2{,}043\times10^{-28}} = 6{,}25\times10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$, soit 20 % de moins que l'acier à qualités mécaniques égales : gain de masse, donc de carburant. La compacité supérieure à 0,74 traduit une interpénétration : les atomes ne sont pas des sphères dures.

EXERCICE 15 Stocker l'hydrogène dans le palladium ✦✦✦✦✧

Le palladium ($M = 106{,}42\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) cristallise dans le système CFC, de paramètre $a = 389\,\mathrm{pm}$. Il absorbe le dihydrogène : les molécules se dissocient à sa surface et les atomes d'hydrogène s'insèrent dans le réseau, formant l'hydrure PdH_x. Rayon covalent de l'hydrogène : 37 pm.

Q-1) Calculer le rayon du palladium et la masse volumique du métal.

Q-2) Calculer l'habitabilité des sites octaédriques et tétraédriques. Dans quels sites l'hydrogène s'insère-t-il préférentiellement ? Quelle est la valeur maximale de x si seuls ces sites sont occupés ?

Q-3) Dans la phase β (riche en hydrogène), $x \approx 0{,}6$ et le paramètre de maille passe à 402 pm. Calculer la variation relative de volume. Conséquence lors de cycles de charge et décharge ?

Q-4) Calculer la masse d'hydrogène stockée par mètre cube d'hydrure et la comparer à la masse volumique de l'hydrogène liquide ($71\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$ à 20 K).

Q-5) Quel volume de dihydrogène gazeux ($V_m = 22{,}4\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}}$) un litre d'hydrure contient-il ? Calculer le pourcentage massique d'hydrogène dans $\mathrm{PdH_{0,6}}$. Le palladium est-il un bon candidat pour le stockage embarqué ?

Q-6) Le palladium sert aussi à purifier le dihydrogène (membranes). Expliquer le principe.

Correction

Q-1) $R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 138\,\mathrm{pm}$; $\rho = \frac{4M}{\mathcal{N}_A a^3} = 12{,}0\times10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$.

Q-2) $r_O = 0{,}414R = 57\,\mathrm{pm}$, $r_T = 0{,}225R = 31\,\mathrm{pm}$: seuls les sites O accueillent l'hydrogène (37 pm) sans forte déformation. 4 sites O pour 4 atomes de palladium : $x_{\max} = 1$.

Q-3) $\left(\frac{402}{389}\right)^3 - 1 = +10\,\%$: le métal gonfle et se contracte à chaque cycle ; les contraintes le fissurent et le réduisent en poudre (décrépitation).

Q-4) $n_{\mathrm{H}} = \frac{4x}{a^3} = \frac{2{,}4}{(402\times10^{-12})^3} = 3{,}7\times10^{28}\,\mathrm{m^{-3}}$, soit $n_{\mathrm{H}}\frac{M_{\mathrm{H}}}{\mathcal{N}_A} = 62\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$: presque autant que l'hydrogène liquide, sans cryogénie ni haute pression.

Q-5) $\frac{n_{\mathrm{H}}}{2\mathcal{N}_A} = 3{,}07\times10^{4}\,\mathrm{mol}$ de $\mathrm{H_2}$ par mètre cube, soit $690\,\mathrm{L}$ de gaz par litre d'hydrure (environ $760\,\mathrm{L}$ par litre de palladium initial). Mais seulement $\frac{0{,}6\times1{,}008}{106{,}42+0{,}6} = 0{,}57\,\%$ en masse : le palladium est beaucoup trop lourd (et trop cher) pour le stockage embarqué ; on étudie des hydrures d'éléments légers (Mg, Al, Li).

Q-6) Seul l'hydrogène, sous forme atomique, diffuse à travers le réseau du palladium, de site O en site O : une membrane de palladium ne laisse passer que l'hydrogène, qui se recombine en $\mathrm{H_2}$ sur l'autre face.

EXERCICE 16 Le modèle des sphères dures face aux métaux réels

Métal	Structure	a (pm)	M ($\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$)	ρ mesurée ($\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$)
cuivre	CFC	361,5	63,55	$8{,}93\times10^3$
tungstène	CC	316,5	183,84	$19{,}25\times10^3$
polonium α	CS	335	209	$9{,}2\times10^3$

Q-1) Pour chaque métal, calculer la masse volumique dans le modèle du cristal parfait et la comparer à la valeur mesurée. Conclure.

Q-2) Calculer le rayon atomique de chaque métal. Pourquoi le tungstène, bien plus lourd, n'a-t-il qu'un rayon légèrement supérieur à celui du cuivre ?

Q-3) Pourquoi la structure cubique simple est-elle si rare ?

Q-4) Calculer le rayon maximal d'un atome qui pourrait s'insérer dans un site octaédrique du cuivre sans déformer la maille. Le cuivre peut-il accueillir des atomes de carbone ($77\,\mathrm{pm}$) ?

Correction

Q-1) $\rho = \frac{NM}{\mathcal{N}_A a^3}$: cuivre $8{,}94\times10^3$; tungstène $19{,}26\times10^3$; polonium $9{,}23\times10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$. L'accord est meilleur que $0{,}5\,\%$: le modèle du cristal parfait décrit très bien la matière, les défauts étant peu nombreux.

Q-2) Cuivre : $R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 128\,\mathrm{pm}$; tungstène : $\frac{a\sqrt{3}}{4} = 137\,\mathrm{pm}$; polonium : $\frac{a}{2} = 168\,\mathrm{pm}$. La taille d'un atome dépend peu de sa masse : le tungstène (sixième période) a beaucoup plus d'électrons, mais sa charge nucléaire élevée (avec la contraction des lanthanides) les maintient près du noyau.

Q-3) Sa compacité ($0{,}52$) et sa coordinence (6) sont faibles ; la liaison métallique, non dirigée, favorise les structures où chaque atome a le plus de voisins.

Q-4) $r_O = (\sqrt{2}-1)R = 53\,\mathrm{pm} < 77\,\mathrm{pm}$: l'insertion du carbone déformerait fortement le réseau ; le carbone est d'ailleurs pratiquement insoluble dans le cuivre.