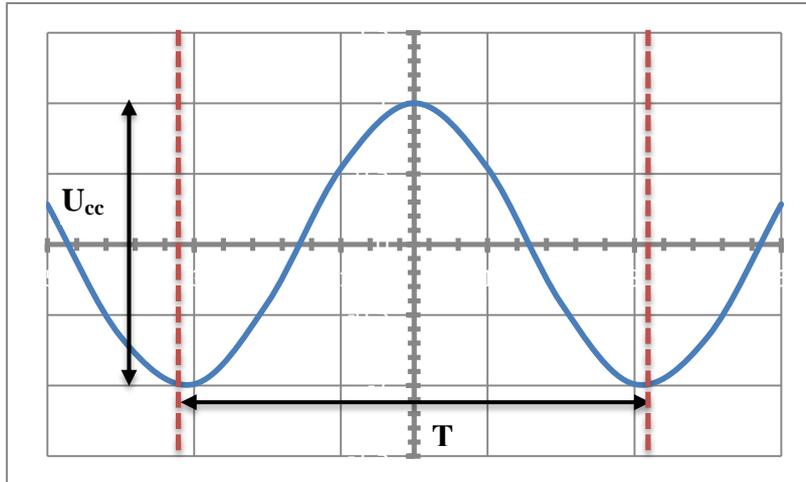


Exercice 6 : Incertitude sur une double lecture



1 graduation = 0,2 division

Pour éviter la confusion avec la différence de potentiel U en électricité l'incertitude est notée ΔU .

Sensibilité verticale $200 \text{ mV} \cdot \text{div}^{-1}$ - Durée de balayage : $5 \text{ ms} \cdot \text{div}^{-1}$.

Calcul de l'amplitude :

$$U_m = \frac{U_{cc}}{2} = 0,5 \times (4 \text{ div}) \times 200 \text{ mV} \cdot \text{div}^{-1} = 400 \text{ mV}$$

$$\Delta U_m = \Delta U_{cc} = \sqrt{2 \left(\frac{2 \text{ graduations}}{\sqrt{12}} \right)^2} = \sqrt{2 \left(\frac{2 \times 0,2 \text{ div}}{\sqrt{12}} \right)^2} \times 200 \text{ mV} \cdot \text{div}^{-1} = 33 \text{ mV}$$

$$U_m = (400 \pm 33) \text{ mV}$$

Calcul de la période : On compte de gauche à droite

$$T = (0,1 \text{ div} + 3 \text{ div} + 0,1 \text{ div}) \times 5 \text{ ms} \cdot \text{div}^{-1} = 16 \text{ ms}$$

$$\Delta T = \sqrt{2 \left(\frac{2 \text{ graduations}}{\sqrt{12}} \right)^2} = \sqrt{2 \left(\frac{2 \times 0,2 \text{ div}}{\sqrt{12}} \right)^2} \times 5 \text{ ms} \cdot \text{div}^{-1} = 0,82 \text{ ms}$$

En pratique cette valeur est arrondie à 1 ms :

$$T = (16 \pm 1) \text{ ms}$$

Exercice 7 : Incertitude sur une série de mesures

1. La valeur moyenne :

$$g_m = 141,8$$

2. L'écart type :

$$\sigma_{n-1} = 3,25917508$$

3. Calcul d'incertitude :

- Avec un niveau de confiance de 95% :

$$U(g) = 2,26 \times \frac{3,25917508}{\sqrt{10}} = 2,32925 ; \frac{U(g)}{g} = 1,7\%$$

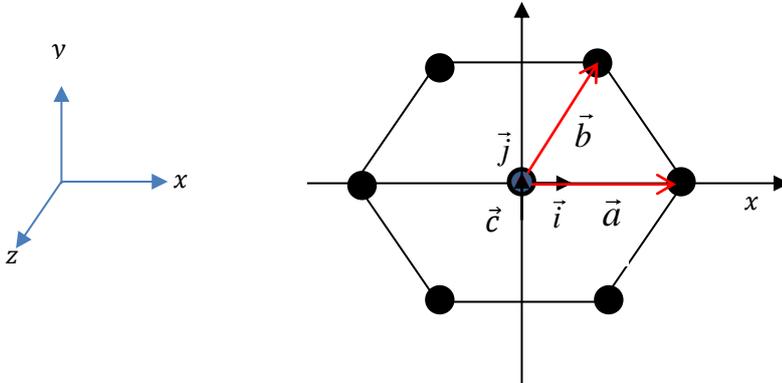
$$g = 141,8 \pm 2,4$$

- Avec un niveau de confiance de 99% :

$$U(g) = 3,25 \times \frac{3,25917508}{\sqrt{10}} = 3,349585377 ; \frac{U(g)}{g} = 2,4\%$$

$$g = 141,8 \pm 3,4$$

Exercice 3 : Réseau réciproque d'un réseau hexagonal



1. D'après la figure donnée dans le texte, les vecteurs de translation du réseau direct s'écrivent dans la base orthonormée $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$:

$$\vec{a} = a \vec{i} ; \vec{b} = \frac{a}{2} \vec{i} + \frac{a\sqrt{3}}{2} \vec{j} ; \vec{c} = c \vec{k}$$

Les vecteurs du réseau réciproque sont donnés par :

$$\vec{a}^* = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \vec{i} - \frac{1}{2} \vec{j} \right) ; \vec{b}^* = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \vec{j} ; \vec{c}^* = \frac{2\pi}{c} \vec{k}$$

2. Le réseau réciproque est caractérisé par les paramètres du réseau.

$$a^* = b^* = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$$

$$c^* = \frac{2\pi}{c}$$

$$\alpha^* = \beta^* = 90^\circ \text{ et } \gamma^* = 120^\circ$$

Donc c'est aussi un réseau hexagonal.

3. On suppose que :

$$\frac{c}{a} = \frac{c^*}{a^*}$$

$$\frac{c}{a} = \frac{2\pi}{c} \times \frac{\sqrt{3}a}{4\pi}$$

$$\left(\frac{c}{a} \right)^2 = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\frac{c}{a} = \frac{3^{\frac{1}{4}}}{\sqrt{2}} \cong 0,931$$

4. On suppose que :

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

$$\frac{c^*}{a^*} = \frac{\frac{2\pi}{c}}{\frac{\sqrt{3}a}{4\pi}} = \frac{2\pi}{c} \times \frac{\sqrt{3}a}{4\pi} = \frac{a}{c} \times \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \times \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Ceci donne que :

$$\frac{c^*}{a^*} = \frac{3}{4\sqrt{2}} = 0,530$$



Exercice 3 : Etude de quelques structures (Devoir 2)

Partie 1

1. La masse volumique ramenée à une maille, est égale au rapport de la masse des constituants d'une maille par son volume.

$$\rho = \left(\frac{m}{V}\right)_{\text{maille}} = \frac{N M_{\text{motif}}}{N_A V_{\text{maille}}}$$

N: multiplicité de la maille ;

M_{motif} : masse molaire du motif ;

N_A : constante d'Avogadro.

La structure est hexagonale analogue à celle du magnésium donc le réseau est hexagonal simple et la maille élémentaire contient deux motifs soit $N = 2$.

$$M_{\text{motif}} = (5M_{\text{Ca}} + 3M_{\text{P}} + 13M_{\text{O}} + M_{\text{H}})$$

Le volume de la maille peut être calculé à partir du produit mixte des vecteurs de translation fondamentaux:

$$V = \vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2) = a_3 \times a_1^2 \times \sin 120 = \frac{\sqrt{3}}{2} a_3 a_1^2$$

On en déduit l'expression de la masse volumique:

$$\rho = \frac{2 \times 2(5M_{\text{Ca}} + 3M_{\text{P}} + 13M_{\text{O}} + M_{\text{H}})}{\sqrt{3} a_3 a_1^2 \times N_A}$$

Application numérique:

$$\rho = \frac{2 \times 2 \times 10^{-3} (5 \times 40 + 3 \times 31 + 13 \times 16 + 1)}{\sqrt{3} \times 688 \times 10^{-12} \times (942 \times 10^{-12})^2 \times 6,023 \times 10^{23}}$$

$$\rho = 3,15 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

2. Les atomes de magnésium peuvent être assimilés à des sphères le rapport des paramètres de la maille hexagonale est égal à (Cours chapitre 2 – §3. et TP2):

$$\frac{a_3}{a_1} = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} \cong 1,633$$

Dans le cas l'hydroxyapatite la molécule ne peut être assimilée à une sphère, l'assemblage n'est pas compact le rapport des paramètres de la maille est égal à:

$$\frac{a_3}{a_1} = \frac{688}{942} = 0,730$$

La structure n'est pas hexagonale compacte.

Partie 2

1. La tangence entre les atomes de fait selon le quart de la grande diagonale:

$$2 \times r_{\text{Sn}} = \frac{1}{4} \times a\sqrt{3}$$

$$r_{\text{Sn}} = a \frac{\sqrt{3}}{8}$$

$$r_{\text{Sn}} = 141 \text{ pm}$$

2. La masse volumique de l'étain gris ramenée à la maille cubique s'écrit:

$$\rho(\alpha) = \frac{8 \times M(\text{Sn})}{N_A \times a^3}$$

$$\rho(\alpha) = \frac{8 \times 118,7 \times 10^{-3}}{6,023 \times 10^{23} \times (649 \times 10^{-12})^3}$$

$$\rho(\alpha) = 5,77 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

3. La masse volumique de l'étain blanc ramenée à la maille cubique s'écrit:

$$\rho(\beta) = \frac{2 \times M(\text{Sn})}{N_A \times a^2 \times c}$$

$$\rho(\beta) = \frac{2 \times 118,7 \times 10^{-3}}{6,023 \times 10^{23} \times (320 \times 10^{-12})^2 \times 550 \times 10^{-12}}$$

$$\rho(\beta) = 7,00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

4. Le rapport des deux masses volumiques:



$$\tau = \frac{\rho(\alpha)}{\rho(\beta)} = 0,824$$

5. La variété stable de l'étain dans les conditions habituelles de température et de pression est l'étain blanc $\text{Sn}(\beta)$, qui cristallise dans la forme quadratique centrée. Au-dessous de 13°C , la forme cristalline de l'étain $\text{Sn}(\beta)$ devient instable. La forme stable est alors l'étain $\text{Sn}(\alpha)$ ou étain gris, qui cristallise dans la structure cubique à faces centrées.

Partie 3

1. Dans la structure du silicium la moitié des sites tétraédriques est occupée par les atomes des silicium donc la taille du site T est exactement égal au rayon atomique du silicium:

$$r_T = r_{\text{Si}} = 118 \text{ pm}$$

Les sites octaédriques sont situés au milieu des arêtes et au centre la maille cubiques (Chapitre 2 – § 2.5). La taille des sites O est obtenue en écrivant la condition de tangence des atomes de Si selon un arête:

$$a = 2 \times (r_O + r_{\text{Si}})$$

De plus (Exercice 2):

$$2 \times r_{\text{Si}} = \frac{1}{4} \times a\sqrt{3}$$
$$a = \frac{8 \times r_{\text{Si}}}{\sqrt{3}}$$

En remplaçant le paramètre de maille en fonction de r_{Si} on obtient:

$$r_O = \left(\frac{4}{\sqrt{3}} - 1\right) r_{\text{Si}} ; r_O = 155 \text{ pm}$$

2. Les tailles des sites T et O sont supérieures à celle de l'atome de carbone. Donc le composé d'insertion est possible. Supposons que le composé soit un composé d'insertion et calculons le paramètre de la maille attendu:

$$a_i = \frac{4}{\sqrt{3}} (r_{\text{Si}} + r_C)$$
$$a_i = 450 \text{ pm}$$

L'écart relatif avec la valeur expérimentale est:

$$\frac{\Delta a}{a} = 2,2\%$$

3. Le carbure de silicium a été, à l'origine, utilisé comme abrasif et comme substitut du diamant, il connaît aujourd'hui, diverses des applications très larges et très pointues, allant de l'industrie alimentaire à celle de l'énergie en passant par les appareils et les technologies de précision.



Série 4 : Détermination des structures par diffraction des rayons X - Correction du devoir 4

Exercice 3 : Diffraction de différents rayonnements par le silicium

Partie A : Diffraction par les rayons X

1. Voir tableau ci-dessous.
2. Voir tableau ci-dessous.
3. Puisque le réseau est cubique, on a :

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} ; \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} ; \frac{\lambda^2}{4\sin^2\theta} = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} ; \frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$\frac{Q_i}{(1/a^2)} = h^2 + k^2 + l^2$$

h, k et l sont des entiers, donc $h^2 + k^2 + l^2$ est aussi un entier, on conclue alors que :

$$D = \frac{1}{a^2}$$

Calcul de la valeur de D : D divise tous les Q_i en particulier Q_1 , donc il existe un entier naturel n tel que :

$$D = \frac{Q_1}{n}$$

- $n = 1, D = 0,1015; \frac{Q_1}{D} = 1; \frac{Q_2}{D} = 2,685 \notin \mathbb{N}$
- $n = 2, D = 5,075 \cdot 10^{-2}, \frac{Q_1}{D} = 2, \frac{Q_2}{D} = 5,369 \notin \mathbb{N}$
- $n = 3, D = 3,383 \cdot 10^{-2}, \frac{Q_1}{D} = 3, \frac{Q_2}{D} = 8, \frac{Q_3}{D} = 11 \dots$

On vérifie que le nombre $D = 3,383 \cdot 10^{-2}$ divise tous les Q_i , le résultat de chaque division donne $h^2 + k^2 + l^2$.

4. Les valeurs de (hkl) sont données dans le tableau ci-dessous.

5. La nature du réseau :

D'après la question 1. de l'exercice 1 on voit que les valeurs des (hkl) trouvés sont soit tous les trois pairs ou tous les trois impairs, c'est-à-dire qu'ils vérifient les règles de sélection du réseau C.F.C. En plus pour les (hkl) tous pairs $h + k + l$ est multiple de 4. D'après la question 2. de l'exercice 1 la structure est type diamant.

On calcule les différentes valeurs du paramètre du réseau à partir de la formule :

$$a_i = \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{Q_i}}$$

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$2\theta_i^\circ$	28,4	47,3	55,9	68,8	76,0	87,6	94,5	106	113	127	136	156
θ_i	14,2	23,65	27,95	34,4	38,0	43,8	47,25	53,0	56,5	63,5	68,0	78,0
Q_i	0,1015	0,2725	0,3717	0,5284	0,6393	0,8080	0,911	1,076	1,173	1,351	1,450	1,614
$h^2+k^2+l^2$	3	8	11	16	19	24	27	32	35	40	43	48
(hkl)	(111)	(220)	(311)	(400)	(331)	(422)	(333)	(440)	(531)	(620)	(533)	(444)
a_i	5,437	5,418	5,440	5,503	5,452	5,452	5,444	5,453	5,462	5,441	5,446	5,453

La valeur moyenne :

$$a_m = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^{12} a_i = 5,45 \text{ \AA}$$

- L'écart type :

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{11} \sum_{i=1}^{12} (a_i - a_m)^2} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ \AA}$$

- L'intervalle de confiance à 95% :

$$\Delta a = t_{95} \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} = 2,20 \frac{1,2 \times 10^{-2}}{\sqrt{12}} = 8 \times 10^{-3} \text{ \AA}$$

$$a = (5,45 \pm 0,01) \text{ \AA}$$

Partie B : Diffraction par les neutrons lents

1. En supposant qu'il n'y a aucune interaction entre les neutrons ceux-ci possèdent une énergie cinétique :

$$E_c = \frac{3}{2} k_B T ; E_c = 6,21 \times 10^{-21} \text{ J}$$



2. La vitesse quadratique moyenne :

$$v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{2E_c}{m_n}} ; v_{qm} = 2,7 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

D'après la théorie cinétique des gaz (cours de thermodynamique):

$$v_m = 0,921 \times v_{qm} ; v_m = 2,5 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Cette vitesse est très inférieure à la vitesse de la lumière ce qui justifie le terme « neutrons lents ».

3. La longueur d'onde associée aux neutrons :

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} ; E = \frac{p^2}{2m_n} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} = \frac{\hbar^2 4\pi^2}{2m_n \lambda^2} = \frac{h^2}{2m_n \lambda^2} ; \lambda = \frac{h}{\sqrt{3k_B T m_n}} = 1,45 \times 10^{-10} \text{ m} = 1,45 \text{ \AA}$$

4. Dans la diffraction des neutrons les raies sont déplacées vers les angles de Bragg θ_n plus faible, en effet :

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{\lambda}{2 \times d(hkl)} \right)$$

La fonction arcsinus étant croissante, puisque :

$$\lambda_{\text{neutrons}} < \lambda_{\text{rayons X}}$$

Pour un même plan (hkl) l'angle de diffraction par les neutrons est inférieur à celui des rayons X. La dernière raie qui apparaît dans le spectre de diffraction des rayons X de la partie A, est la (444) avec :

$$h^2 + k^2 + l^2 = 4^2 + 4^2 + 4^2 = 48$$

On cherche (hkl) tous pairs ($h + k + l$ est multiple de 4) ou tous impairs tel que:

$$\begin{cases} h^2 + k^2 + l^2 > 48 \\ \theta_{(hkl)} < 90^\circ \end{cases}$$

La valeur qui vérifie ce critère est (624). En effet :

$$6^2 + 2^2 + 4^2 = 56 > 48$$

$$\sin(\theta_{(624)}) = 0,995 < 1$$

$$\theta_{(624)} = 84,6^\circ < 90^\circ$$

La raie (624) n'apparaît pas dans le spectre de rayons X. Supposons que cette raie puisse apparaître dans ce spectre alors sa position déterminée par l'angle $\theta_{(624)}$ tel que:

$$2d \sin \theta_{(624)} = \lambda ; \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \theta_{(624)} = \lambda$$

$\sin \theta_{(624)} = 1,057$ ce qui est impossible!!!!

Partie C : Diffraction par les électrons

1. La longueur d'onde λ des électrons incidents :

$$E = \frac{h^2}{2m_e \lambda^2} ; eU_0 = \frac{h^2}{2m_e \lambda^2} ; \lambda = \frac{h}{\sqrt{2eU_0 m_e}} ; \lambda = 7,10 \times 10^{-2} \text{ \AA}$$

2. Le facteur de structure est calculé dans le cours.

3. La séquence des réflexions sont dans le tableau ci-dessous.

4. Puisque le réseau est cubique, les distances inter- réticulaires sont données par:

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{5,43}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

5. Les six premières valeurs angles de Bragg θ sont données par la formule :

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{\lambda}{2d(hkl)} \right) = \sin^{-1} \left(\frac{7,10 \times 10^{-2}}{2d(hkl)} \right)$$

6. Les rayons peuvent être calculés à partir de la formule :

$$r(hkl) = D \times \tan(2\theta) ; r(hkl) = 300 \times \tan(2\theta)$$

(hkl)	(111)	(220)	(311)	(400)	(331)	(422)
$d(hkl)$	3,14	1,92	1,64	1,36	1,25	1,11
θ°	0,636	1,04	1,22	1,47	1,60	1,80
$r(hkl)$ (mm)	6,65	10,9	12,8	15,4	16,7	18,8



Exercice 3 : Energie de cohésion des cristaux ioniques NaCl et MgO

1. L'expression de l'énergie pour NaCl:

$$U_{totale}(NaCl) = -2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A \alpha e^2}{a_{NaCl}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

2. Calcul des énergies pour NaCl

$$E_{cohésion} = -U_{totale}$$

$$E_1(NaCl) = 736 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_2(NaCl) = 763 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_{exp}(NaCl) = 186,2 \times 4,186 = 779,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'écart relatif est donné par:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{|E_{calculée} - E_{expérimentale}|}{E_{expérimentale}}$$

n	7	9
$E_{calculée}(NaCl) \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	736	763
Ecart relatif avec $E_{exp}(NaCl)$	5,6%	2,1%

3. L'expression de l'énergie pour MgO:

$$U_{totale}(MgO) = -2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A \alpha (2e)^2}{a_{MgO}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

la valeur de l'énergie de cohésion de MgO :

$$E_{calculée}(MgO) = 3,94 \times 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'écart relatif avec la valeur expérimentale:

$$\frac{\Delta E}{E} = 1,3\%$$

4. Conclusion

Les faibles écarts relatifs entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales confirment la validité du modèle utilisé pour le calcul des énergies de cohésion des cristaux ioniques. En effet, les faibles électronégativités des cations et les fortes électronégativités des anions font que la cohésion des cristaux ioniques peut s'expliquer grâce à des interactions coulombiennes entre des particules ponctuelles chargées. La principale contribution à l'énergie de liaison des cristaux ioniques est d'origine électrostatique; on l'appelle énergie de Madelung.

Exercice 4 : Energie de cohésion du néon Ne

1. Le sens physique des paramètres s et e .

e : la dimension d'une énergie il représente l'énergie de cohésion ramenée à un seul atome.

σ : la distance à partir de laquelle l'interaction devient nulle il y a compensation entre l'attraction van der Waals et la répulsion électronique.

2. En égalant les deux expressions :

$$A = -4\epsilon\sigma^6 ; B = 4\epsilon\sigma^{12}$$

3. A l'équilibre l'énergie est minimale sa dérivée s'annule pour $r = r_0$, r_0 étant la distance entre les premiers proches voisins :

A l'équilibre:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0$$

$$r_0 = 2^{\frac{1}{6}} \times \sigma$$

4. Dans le réseau CFC la condition de stabilité entraîne le contact des atomes sur la face du cube.

$$r_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} a = 3,15 \text{ \AA} ; \frac{r_0}{\sigma} = \frac{3,15}{2,74} = 1,15$$

L'écart relatif entre les deux valeurs:

$$\frac{1,15 - 1,12}{1,12} = 3\%$$

6. L'écart relatif entre la valeur calculée et la valeur expérimentale est :

$$\frac{\Delta E_c}{E_c} = 3,7\%$$