TD : Cristallographie
Enoncés et éléments de réponses

Structure du carbone solide

Le carbone solide existe dans la nature sous deux structures cristallines différentes : le graphite et le diamant.

1- Représenter la maille cristalline du diamant.

2- Définir et calculer la coordinence et le nombre d'atomes par maille.

3- Donner la relation liant le paramètre de maille noté a et le rayon r d'un atome de carbone.

4- En déduire la compacité du diamant (la valeur numérique devra être calculée).

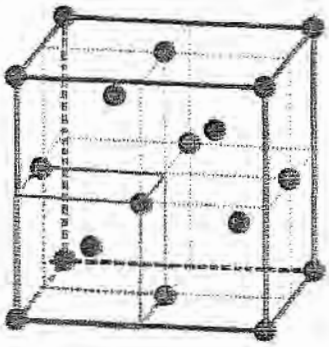
5- Calculer la masse volumique du diamant.

6- Le diamant contient-il des sites permettant d'accueillir des atomes supplémentaires ? Si oui, combien sont-ils et où se situent-ils ?

7- Exprimer la densité du graphite en fonction de la longueur de liaison l_1 carbone-carbone dans les feuillets et de la distance l_2 entre les feuillets. Sachant que la densité du graphite est proche de 2,3 et que l_1=0,142nm, en déduire une valeur approximative de l_2.

Données : M_C = 12 g.mol^{-1} ; Nombre d'Avogadro : 6.10^{23} mol^{-1} ; Rayon de l'atome de carbone : r = 8.10^{-11}m.

SOLUTION



1- Les atomes de C occupent une cfc avec la moitié des sites tétraédriques occupés

2- La coordinence d'un atome est le nombre d'atomes les plus proches à cet atome. Chaque atome est entouré de 4 atomes proches → coordinance égale à 4.

Nombre d'atmes par maille = 4x1/4+6x1/2+8x1/8= 8 atomes par maille.

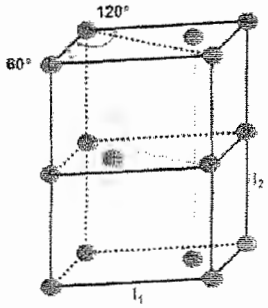
3- Les atomes sont tangents selon la grande diagonale du cube (site tétraédrique) → $2r = a\sqrt{3}/4$.

4- La compacité est : $C = \dfrac{8(4\pi/3)r^3}{a^3}$ et $2r = a\sqrt{3}/4$ → $C = 0{,}34$.

5- La masse volumique est : $\rho = \dfrac{8M_C}{N_A a^3} = 3{,}2(\text{Kg.m}^{-3}.)$.

6- Sites tétraédriques : les centres des 4 tétraédres vides soit 4 par maille.

Sites octaédriques : un au centre du cube et 12 au milieu des arêtes soit 4 par maille.



7- $\rho_{graphite} = d_{graphite} \times \rho_{eau} = 2{,}3.10^6(\text{g.m}^{-3}.)$ et le nombre d'atomes par maille est égale à 1x1/1+ 2x1/2 + 4x1/4 + 8x1/8 = 4.

Sachant que $\rho = \dfrac{4M_C}{N_A V}$ et $V = 2l_2 \times l_1^2\sqrt{3}/2$ →

$$l_2 = \frac{8 \times M_C}{\sqrt{3} \times N_A \times d \times l_1^2} = 1{,}992(\text{nm.})$$

Structure cristalline du fer et de l'acier

WWW.TALIB24.COM

Données numériques :M(Fe) = 55,85 g.mol^{-1}, M(C) = 12 g.mol^{-1}, nombre d'Avogadro : N_A = 6,02.10^{23} mol^{-1}.

1- Dessiner la maille cristalline du fer γ qui *adopte la structure cubique à faces centrées.*

2- Combien cette maille renferme-t-elle d'atomes ?

3- Calculer la compacité C_{CFC} d'une structure CFC (modèle de sphères dures indéformables).

4- Le rayon atomique du fer γ est R_γ = 129 pm. Calculer le paramètre a_γ de la maille cubique.

5- Evaluer le volume massique $v_{(\gamma)}$ du fer γ .

Le carbone, dont le rayon atomique vaut R_C = 77 pm, doit s'insérer dans les sites octaédriques des mailles cristallines de fer α ou de fer γ .

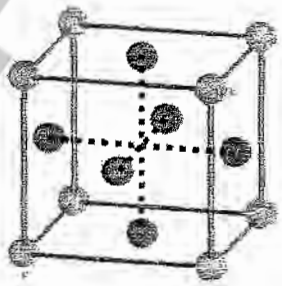
6- Où sont situés les sites octaédriques dans le fer γ ? S'agit-il d'octaèdres réguliers ?

7- Quel serait le rayon maximal $R_{M\gamma}$ d'un atome qui s'insérerait dans ce site sans déformer la structure cristalline ? Calculer $R_{M\gamma}$.

8- Que pouvez-vous en conclure sur la solubilité par insertion du carbone dans le fer γ solide ?

SOLUTION

1- Les atomes sont placés aux sommets et au centre des faces du cube.



2- Elle renferme Z = 8x1/8 + 6x1/2, soit 4 atomes /maille.

3- La compacité est : $C = \dfrac{4 \times \text{volume(atome)}}{\text{volume(cube)}} = \dfrac{4(4\pi/3)r^3}{a^3}$.

Les atomes sont tangents selon la diagonale de la face :

$a\sqrt{2} = 4R$

On en déduit : $C = \pi\sqrt{2}/6 = 0{,}74$.

4- $a = 4R/\sqrt{2} \rightarrow a = 365(\text{pm.})$

5- $u = \dfrac{V_{\text{amille}}}{m_{\text{maille}}} = \dfrac{a^3 N_A}{4M} \rightarrow u = 1{,}3.10^{-4}(\text{m}^3.\text{Kg}^{-1}.)$

6- La maille renferme un site octaédrique au centre et 12 sites octaédriques aux milieux des arêtes. Ce sont des octaèdres réguliers.

7- $2R + 2R_{Oct,max} = a$ et $a = 4R/\sqrt{2} \rightarrow R_{Oct,max} = 0{,}41 \times R \rightarrow R_{Oct,max} = 53(\text{pm.})$

8- $R_C > R_{oct,max} \rightarrow$ l'atome de carbone ne peut pas s'insérer dans un site octaédrique, donc il occupe la position de l'atome de fer. La solubilité se fait par substitution.

Cristaux d'iodure de césium et d'iodure de sodium:

Les iodures de sodium et de césium possèdent des structures cubiques dans lesquelles les coordinences des ions Na^+ et Cs^- sont respectivement de 6 et 8.

1- Préciser et décrire le(s) type(s) structural(aux) au(x)quel(s) appartiennent ces iodures.

2- Calculer la valeur approximative du rayon de l'ion I- dans l'iodure de sodium. En déduire si le réseau des anions est compact ou non.

3- Déterminer la valeur approximative du paramètre a_{CsI} de l'iodure de césium.

4- Calculer la masse volumique et la compacité de ces deux iodures

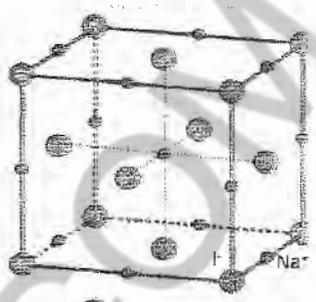
masses molaires (g.mol^{-1}):	Na : 23	I : 126,9	Cs : 132,9
rayons ioniques (pm):	Na^+ : 97	Cs^+ : 169	
paramètre (pm):	a_{NaI} : 648		
N_A = 6,02 x 10^{23}			

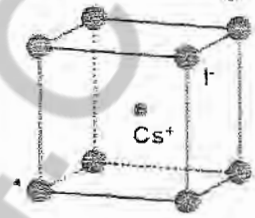
SOLUTION

WWW.TALIB24.COM

1- Pour (Na^+, I^-) : la coordinance est 6 → chaque cation Na^+ est entouré de 6 anions I^- et réciproquement pour I^- → c'est la structure de NaCl.

Pour (Cs^+, I^-) : la coordinance est 8 → chaque cation Na^+ est entouré de 8 anions I^- et réciproquement pour Cs^+ → c'est la structure de CsCl.





2- Les ions I^- et Na^+ sont tangents selon l'arête : $a_{NaI} = 2(r_{Na^+} + r_{I^-})$ → $r_{I^-} = 227(pm.)$

Le réseau des anions est compact si ils sont tangents selon la diagonale d'une face : $4r_{I^-} = 908(pm.)$ et $a_{NaI}\sqrt{2} = 916(pm.)$ → Le réseau des anions n'est pas compact.

3- Les ions I^- et Cs^+ sont tangents selon la grande diagonale: $a_{CsI}\sqrt{3} = 2(r_{Cs^+} + r_{I^-})$ → $a_{CsI} = 488(pm.)$

4- <u>Pour NaI :</u>

Z = 4 NaI par maille.

$$C_{NaI} = \frac{4 \times (4\pi/3) \times (r^3_{Na^+} + r^3_{I^-})}{a^3_{NaI}} = 0,77 \text{ et } \rho_{NaI} = \frac{4 \times M_{NaI}}{N_A a^3_{NaI}} = 3,6(Kg.L^{-1}.)$$

<u>Pour CsI :</u>

Z = 1 NaI par maille.

$$C_{CsI} = \frac{(4\pi/3) \times (r^3_{Cs^+} + r^3_{I^-})}{a^3_{CsI}} = 0,60 \text{ et } \rho_{CsI} = \frac{1 \times M_{CsI}}{N_A a^3_{CsI}} = 1,8;10^7(Kg.L^{-1}.)$$

Structure de la blende

Dans le cristal de blende ZnS, les ions Zn^{2+} et S^{2-} jouent des rôles symétriques. On peut ainsi décrire la maille de ce cristal comme constituée d'un réseau cubique à faces centrées d'ions S^{2-} avec occupation de la moitié des sites tétraédriques par les ions Zn^{2+}.

1- Dessiner la maille conventionnelle et donner la coordinence des ions Zn^{2+} et S^{2-}.

2- Donner la formule littérale de la masse volumique ρ de la blende en fonction du paramètre a de la maille, de la constante d'Avogadro N_A et des masses molaires du zinc M(Zn) et du soufre M(S).

3- Calculer la plus petite distance entre les ions Zn^{2+} et S^{2-} dans la structure blende en fonction du paramètre a de la maille. La comparer aux rayons ioniques donnés et interpréter ce résultat.

Données : paramètre de maille a = 540 pm ; rayons ioniques $r(Zn^{2+}) = 74$ pm et $r(S^{2-}) = 184$ pm

SOLUTION

1- Coordinence :

$[Zn^{2+}/S^{2-}] = [S^{2-}/Zn^{2+}] = 4$ → coordinance 4/4 (tétraédrique).

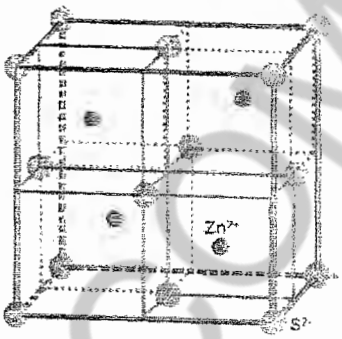
WWW.TALIB24.COM

2- Nombre de motifs par maille :
S^{2-} : 8x1/8 + 6x1/2 =4 et Zn^{2+} : 4x 1 = 4 → soit Z = 4 motifs ZnS/maille.

$$\rho = \frac{ZM_{ZnS}}{N_A a^3} = \frac{4(M_{Zn} + M_S)}{N_A a^3}$$

3- La plus petite distance entre Zn^{2+} et S^{2-} est suivant la grande diagonale du cube : $d_{Zn^{2+}-S^{2-}} = a\sqrt{3}/4 = 234(\text{pm.})$.

$d_{Zn^{2+}-S^{2-}} < r_{Zn^{2+}} + r_{S^{2-}}$: **le modèle des sphères dures n'est pas valable.**



Structure du magnésium

Le magnésium métal cristallise dans une structure hexagonale compacte qu'on admettra idéale.
1- Représenter la maille élémentaire de cette structure (prisme droit à base losange).
2- Montrer que la relation donnant la hauteur h de la maille en fonction de la distance interatomique d peut se mettre sous la forme h = k.d, k étant une constante dont on donnera la valeur exacte.
3 - Calculer la compacité ou coefficient de remplissage de la structure.
4- La densité du magnésium métal par rapport à l'eau est $d_{Mg} \approx 1,7$. En déduire une valeur approchée du rayon atomique du magnésium. On donne : $M(Mg) \approx 24\ g.mol^{-1}$, $N_A \approx 6.10^{23}\ mol^{-1}$.

SOLUTION

1- La pseudo-maille renferme :1 atome à l'intérieur, 8 atomes sur les bases.
2- AJ = h/2 ; BC = DE =EB = AC = AD = AE= AB = d = 2R

Triangle ABJ: $h/2 = \sqrt{d^2 - BJ^2}$ (*)

$BJ = BH \times 2/3$ (*)

Triangle BCD : $BH = \sqrt{d^2 - (d/2)^2}$ (*)

Les 3 relations (*) → $h = \sqrt{8/3} \times d$ → $k = \sqrt{8/3}$

3- Nombre d'atomes par pseudo-maille (1/3 de maille hexagonale)

Z = 4x1/6 + 4x1/12 + 1 = 2.atomes par maille.

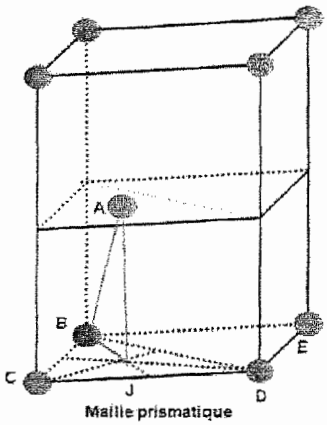
$$C = \frac{Z \times V_{atome}}{V_{pseudo-maille}} = \frac{2 \times 4\pi R^3/3}{h \times d^2 \times \sqrt{3}/2}$$ et en tenant compte de

$h = \sqrt{8/3} \times d$ et $d = 2R$ → $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$

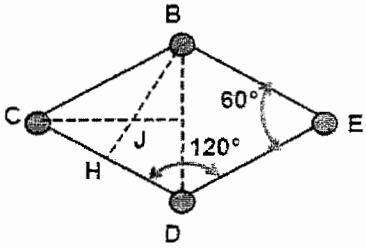
4- $\rho_{Mg} = d_{Mg} \times \rho_{eau} = 1,7.10^6 (g.m^{-3}.)$

$$\rho_{Mg} = \frac{Z \times M_{Mg}}{N_A V_{pseudo-maille}}$$ et $V_{pseudo-maille} = d^2 h\sqrt{3}/2 = 8\sqrt{8/3} \times R^3$ →

$$R = \left(\frac{M_{Mg}}{N_A \rho_{Mg} 4\sqrt{8/3}}\right)^{1/3}$$ → R = 153(pm.)



Maille prismatique



Base du prisme

WWW.TALIB24.COM

Cristal d'oxyde de magnésium:

L'oxyde de magnésium MgO a une structure type NaCl.

a- Dessiner la structure

b- Montrer que cette structure est en accord avec la composition stoechiométrique de MgO.

c- L'arête de la maille mesure 4,1 x 10^{-10} m. Calculer la masse volumique et la compacité.

d- Parmi les composés suivants : KF, RbF, NaI, FeO, $MgCl_2$ quels sont ceux qui a priori cristallisent avec une même structure ?

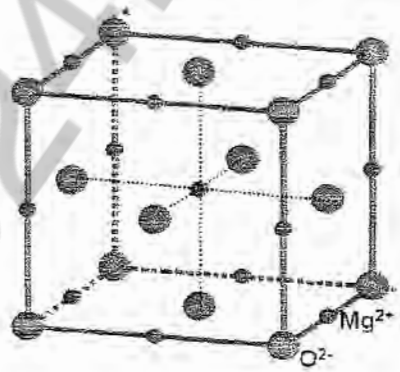
Données : M_{Mg} = 24,3 g.mol^{-1} ; M_O = 16,0 g.mol^{-1}

rayons ioniques en nm :

O^{2-}	Mg^{2+}	K^+	Fe^{2+}	F^-	Rb^+	Cl^-	Na^+	I^-
0,140	0,065	0,138	0,063	0,136	0,149	0,181	0,102	0,220

SOLUTION

a- Les ions O^{2-} sont aux sommets du cube et au centre des faces (forment un cfc). Les ions Na^+ occupent tous les sites octaédriques cad le centre du cube et les milieux des arêtes.



b- Le nombre de O^{2-} par maille : $Z(O^{2-}) = 4$ et le nombre de Mg^{2+} par maille : $Z(Mg^{2+}) = 4$ → conforme à la stœchiométrie.

c- $\rho = \dfrac{4M_{MgO}}{N_A a^3}$ → $\rho = 65{,}3(\text{Kg.L}^{-1}.)$

$$C = \frac{4 \times (4\pi/3)(r^3_{Mg^{2+}} + r^3_{O^{2-}})}{a^3} \rightarrow C = 0{,}73$$

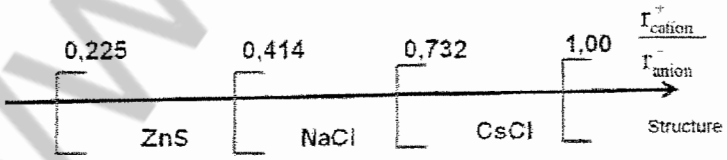
d- Condition de stabilité de la structure type NaCl :

Les ions Cl^- et Na^+ sont tangents selon l'arête → $a = 2(r^- + r^+)$.

Les ions Cl^- sont à la limite tangents entre eux selon la diagonale de la face → $4r^- \leq a\sqrt{2}$.

Donc : $0{,}414 \leq r^+/r^- < 0{,}732$.

Selon la valeur du rapport $r^+ < r^-$, un cristal ionique peut avoir éventuellement l'une des structures suivantes :



Cristal ionique	KF	RbF	NaI	FeO	$MgCl_2$
r^+/r^-	1,015	1,079	0,464	0,450	0,359
Structure de NaCl	Non	Non	Oui	Oui	Non

Structure et propriétés de la fluorine CaF2

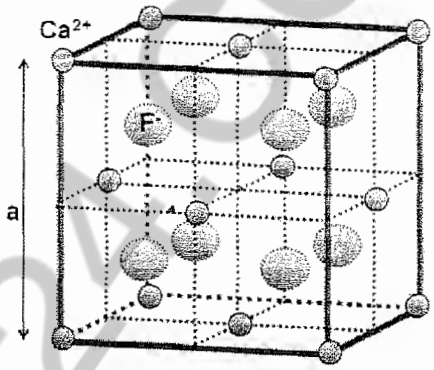
La fluorine possède une structure cubique de paramètre de maille a. Ce système est constitué d'ions Ca^{2+} distribués sur un réseau cfc et d'ions F^- placés dans tous les sites tétraédriques.

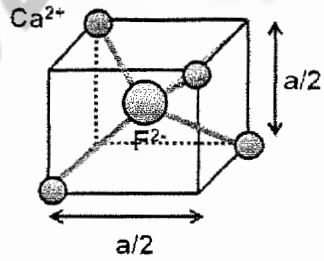
On donne : $r(Ca^{2+})$ = 0,099 nm ; $r(F^-)$ = 0,133 nm ; M(CaF2) = 78,08 g.mol^{-1}.

WWW.TALIB24.COM

1- Construire la maille cristallographique de la fluorine.
2- Calculer la coordinence du cristal.
3- Déterminer le nombre de motif par maille.
4- Calculer la valeur de a. Les ions F^- sont-ils en contact.
5- Calculer la compacité de la structure.
6- Trouver la masse volumique ρ de la fluorine.

SOLUTION





1- voir ci-contre.
2- $[Ca^{2+}/F^-] = [F^-/Ca^{2+}] = 4 \rightarrow$ coordinance 4/4 (tétraédrique).
3- $Z(F^-) = 8x1/1 = 8$ et $Z(Ca^{2+}) = 8x1/1 + 6x1/2 = 4 \rightarrow 4$ motifs CaF_2 /maille.
4- Ca^{2+} et F^- sont tangents selon la grande diagonale du cube de coté a/2 $\rightarrow r^- + r^+ = \frac{a}{2}\frac{\sqrt{3}}{2} \rightarrow$

$a = \frac{4}{\sqrt{3}}(r^- + r^+) = 0{,}536nm$. La distance entre 2 ions F^- est $a/2 = 0{,}268nm. > 2r^- = 0{,}266nm \rightarrow$ les ions F^- ne sont pas tangents.

5- $C = \frac{4 \times (4\pi/3)r^{+3} + 8x(4\pi/3)r^{-3})}{a^3}$

6- $\rho = \frac{4M_{CaF_2}}{N_A a^3}$

Structure de la glace

La formule de Lewis de l'eau permet de prévoir pour l'atome d'oxygène un environnement de type tétraédrique qu'on observe dans l'une des variétés cristallisées de la glace qui a la structure du diamant : les atomes O occupent les emplacements des atomes de carbone dans le diamant tandis que les atomes H se placent entre deux atomes O , à distance $d_{OH} = 0{,}100nm$ des uns (liaison covalente) et à distance $d_H = 0{,}176nm$ des autres (liaison hydrogène).

a- Représenter les atomes d'oxygène de la maille et, pour plus de clarté, l'environnement en atomes d'hydrogène d'un seul des atomes d'oxygène. Quel est le paramètre de la maille ?
b- Combien y-a-t-il de molécules d'eau par maille ? Combien y-a-t-il de liaisons hydrogène par maille ?
c- Calculer la densité de la glace par rapport à l'eau.

SOLUTION

a- Les atomes
Dérive de celle du diamant en substituant les atomes de carbone par les atomes d'oxygène de la molécule de l'eau. Chaque molécule d'eau est entourée de 4 doublets :
- deux liants : liaisons covalentes avec 2 atomes d'hydrogène H
- deux non liants : doublets libres présentant 2 liaisons hydrogène avec 2 atomes de 2 d'oxygène de 2 autres molécules d'eau.

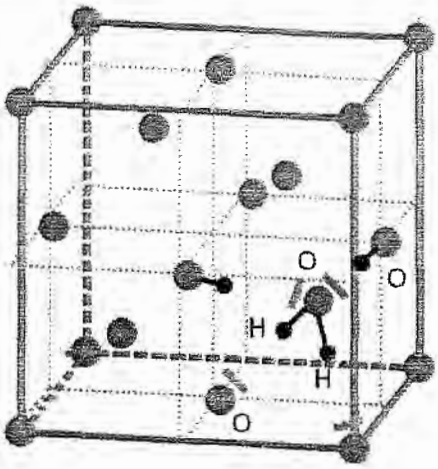
On considère un atome d'oxygène placé au centre d'un tétraèdre situé dans un cube de coté a/2 :

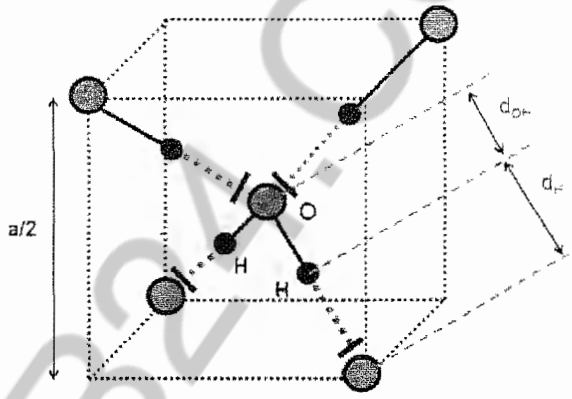
WWW.TALIB24.COM

$d_{OH} + d_H = a\sqrt{3}/4 \rightarrow a = 0{,}638(nm.)$

b- Nombre de molécules par maille est le même nombre d'oxygène par maille, soit :
$Z = 4x1/4+6x1/2+8x1/8= 8$ molécules H_2O par maille.
Le nombre de liaisons hydrogène par maille est égale à $2Z = 16$.

c- $\rho_{glace} = \dfrac{8M_{H_2O}}{N_A a^3} \rightarrow d_{glace} = \rho_{glace} / \rho_{eau} = 0{,}92$: la glace est moins dense que l'eau liquide.





WWW.TALIB24.COM