

TD N° 20 – 2008/2009
CRISTALLOCHIMIE

LIAISON METAL 2. Etude des variétés allotropiques du lithium

1) A température ordinaire, le lithium (variété α) cristallise dans un système cubique centré (paramètre de maille $a = 350$ pm).

Déterminer :

- a) le rayon métallique de Li_α
- b) la compacité du réseau.
- c) le volume molaire de Li_α

2) Aux températures inférieures à -200 °C, le lithium (variété β) cristallise dans le système hexagonal compact ($a = 311$ pm).

Déterminer :

- a) la valeur du paramètre c .
- b) le rayon métallique de Li_β
- c) la compacité du réseau.
- d) le volume molaire de Li_β

3) On étudie la transformation $Li_\alpha \rightarrow Li_\beta$ à -200 °C. Quelle est l'influence de la pression sur cette transformation?

Données : $M_{Li} = 6,94$ g.mol⁻¹.

LIAISON METAL 6. Solutions solides de l'argent

1) L'argent métallique Ag cristallise dans le réseau cubique à faces centrées.

- a) déterminer la coordinence et la compacité de ce réseau.
- b) calculer la masse volumique de l'argent.

2) On peut envisager la formation de solutions solides d'insertion ou de substitution avec l'argent.

- a) calculer le rayon maximum d'un atome sphérique se logeant dans un site octaédrique sans déformation de la structure.
- b) même question pour un site tétraédrique.

3) On considère l'alliage (argent-or) de fraction massique en or $x_{Au} = 0,1$ avec

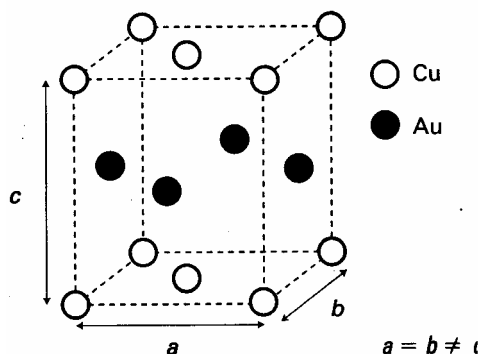
$$x_{Au} = m_{Au} / (m_{Au} + m_{Ag})$$

- a) est-ce une solution solide d'insertion ou de substitution?
- b) combien, en moyenne, la maille cfc d'argent contient-elle d'atomes d'or?
- c) calculer la masse volumique de cet alliage en n'admettant aucune déformation de la structure métallique de Ag.

Données : $r_{Ag} = 144$ pm, $r_{Au} = 147$ pm, $M_{Ag} = 107,87$ g.mol⁻¹, $M_{Au} = 196,97$ g.mol⁻¹

LIAISON METAL 14. Etude d'un alliage cuivre-or

On considère un alliage d'or et de cuivre cristallisant dans un système à faces centrées de la façon suivante :



La tangence des atomes a lieu suivant les diagonales des faces du cube.

- 1) Quelles sont les valeurs de a et c en fonction des rayons de l'or et du cuivre ?
- 2) Quels sont les nombres d'atomes de cuivre et d'or dans la maille ?
- 3) Quelle est la fraction massique de l'or dans cet alliage (on exprimera cette fraction en carats, sachant qu'un carat est la quantité d'or contenue dans un alliage exprimée en vingt-quatrièmes de la masse totale) ?
- 4) Quelle est la masse volumique de cet alliage ?

Données :

$R(\text{Cu}) = 128 \text{ pm}$ et $r(\text{Au}) = 147 \text{ pm}$

$M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Au}) = 197 \text{ g.mol}^{-1}$

LIAISONIONIQUE1. Variétés cristallines du bromure de césium

Le bromure de césium cristallise sous deux formes :

- type CsCl : la plus courte distance Cs-Br vaut $d_1 = 372 \text{ pm}$ (structure stable).
- type NaCl : la plus courte distance Cs-Br vaut $d_2 = 362 \text{ pm}$.

1) Calculer la masse volumique de ces deux cristaux.

2) Les halogénures de rubidium, par des variations de pression, peuvent passer d'une forme à l'autre. Quelle est la forme stable aux hautes pressions ?

On donne : $M_{\text{Br}} = 80 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cs}} = 133 \text{ g.mol}^{-1}$

LIAISONIONIQUE3. Détermination de rayons ioniques

Calculer les rayons des ions Cl^- et Cs^+ en se servant des données suivantes :

- les masses volumiques des cristaux de chlorure de césium et de chlorure de sodium sont respectivement 3990 kg.m^{-3} et 2163 kg.m^{-3} .
- dans ces deux édifices les anions et les cations sont en contact et le rayon ionique du chlore est le même.
- le rayon ionique $r(\text{Na}^+) = 98 \text{ pm}$.

LIAISONIONIQUE7. Compatibilité de structure

On considère un composé de formule C_xA_y pouvant être décrit par une maille cubique, composé de cations C^{p+} (de rayon 100 pm) et d'anions A^{q-} (de rayon 135 pm).

1) Quelle coordinence doit avoir le cation dans le cristal ?

2) Une structure de type CsCl est-elle compatible avec cette condition ?

3) La masse molaire de ce composé est $M = 172 \text{ g.mol}^{-1}$ et sa masse volumique $\rho = 7130 \text{ kg.m}^{-3}$. Est-ce compatible avec une structure de type CsCl ?

LIAISONIONIQUE9. La blende est-elle ionique ?

1) Décrire la structure cristalline de la blende ZnS .

2) Quel paramètre de maille attend-on pour la blende ?

3) Calculer la masse volumique attendue pour la blende à partir des données.

4) On mesure expérimentalement $\rho = 4096 \text{ kg.m}^{-3}$. En déduire le paramètre de maille réel. Expliquer la différence observée.

Données :

$$r(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm} - r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm} - M(\text{S}) = 32,06 \text{ g.mol}^{-1} - M(\text{Zn}) = 65,37 \text{ g.mol}^{-1}$$

LIAISON IONIQUE 10. Etude de la thorine

La thorine ThO_2 cristallise dans le type fluorine avec $\rho = 9,86 \text{ g.cm}^{-3}$.

- 1) Quel est le paramètre de maille de la thorine calculé à partir de la masse volumique ?
- 2) Calculer le paramètre théorique de la maille à partir des rayons ioniques
- 3) Comment peut-on expliquer la différence observée ?

Données :

$$M(\text{Th}) = 232 \text{ g.mol}^{-1} - M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1} - r(\text{Th}^{4+}) = 99 \text{ pm} - r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$$

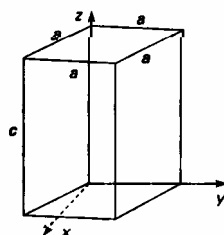
CRISTAL COVALENT 1. Etude du diamant

- 1) Rappeler la structure du diamant.
- 2) Quelles sont les valeurs des paramètres de maille sachant que $d(\text{C-C}) = 154 \text{ pm}$?
- 3) Calculer la masse volumique du diamant.
- 4) Calculer la compacité du diamant.

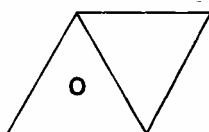
CRISTAL MOLECULE 1. Etude de la glace

La glace présente plusieurs variétés allotropiques. La variété stable sous 273 K et 1 bar peut être décrite de la façon suivante : les atomes d'oxygène occupent les mêmes positions que les atomes d'un système hexagonal compact, la symétrie est conservée mais les atomes ne sont pas tangents. De plus, un site tétraédrique sur deux est occupé par un autre atome d'oxygène. Chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes d'hydrogène : deux à une distance de 97 pm, deux à une plus longue distance.

Soit c la hauteur de la maille hexagonale et a le côté de la base. Un repère est choisi comme indiqué sur le schéma.



Une coupe dans le plan d'équation $z = c/8$ a l'allure suivante :



Seuls les atomes d'oxygène sont représentés.

- 1) Indiquer de la même façon l'allure des coupes pour $z = 0$, $z = c/2$, $z = 5c/8$ et $z = c$.
- 2) Calculer le rapport c/a .
- 3) Calculer le nombre de molécules d'eau comprises dans la maille.
- 4) A partir de la masse volumique de la glace, calculer la distance d la plus courte séparant deux atomes d'oxygène.
- 5) Dessiner un site tétraédrique, l'atome d'oxygène compris dans ce site et les quatre atomes d'hydrogène qui l'entourent.
- 6) Des résultats précédents, déduire la valeur de la distance d' la plus longue entre un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène directement liés (la plus courte est 97 pm).
- 7) Quelle est la nature de cette liaison ?

Données : $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 920 \text{ kg.m}^{-3}$ et $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

