

TD : CRISTALLOGRAPHIE

La constante d'AVOGADRO $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

EXERCICE 1 : STRUCTURE DU FER

Masse molaire du Fe (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : 55,85

On s'intéresse à deux variétés allotropiques du fer qui existent sous la pression atmosphérique :

- pour $T < 906 \text{ }^\circ\text{C}$, le fer α (Fe_α)
- pour $906 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1390 \text{ }^\circ\text{C}$, le fer γ (Fe_γ).

Fe_α cristallise dans un système cubique centré (CC), pour lequel l'arête de la maille élémentaire $a_\alpha = 0,287 \cdot 10^{-9} \text{ m}$.

Fe_γ cristallise dans un système cubique à faces centrées (CFC) dont la maille a pour arête $a_\gamma = 0,347 \cdot 10^{-9} \text{ m}$.

1- Étude de la variété Fe_α :

- 1-1- Représenter la maille élémentaire du Fe_α .
- 1-2- Calculer le nombre d'atomes de fer appartenant à cette maille.
- 1-3- Donner la relation entre le paramètre de la maille a et le rayon R de l'atome de Fe_α .
- 1-4- Calculer la compacité du réseau cristallin Fe_α .
- 1-5- Calculer la masse volumique de la variété allotropique Fe_α .

2- Étude de la variété Fe_γ :

- 2-1- Représenter la maille éclatée C.F.C du Fe_γ . Représenter l'un des plans de compacité maximum et indiquer l'ordre de succession de tels plans.
- 2-2- En déduire le nombre d'atome par maille.
- 2-3- Représenter une face de la maille CFC en précisant clairement le contact entre atomes de fer.
- 2-4- Calculer la compacité du réseau cristallin CFC. Donner un commentaire de la valeur trouvée en relation avec la coordinence.
- 2-5- Calculer la masse volumique de la variété allotropique Fe_γ .

3- Étude des cavités de la maille CFC :

Le réseau CFC présente des cavités octaédriques Ω et des cavités tétraédriques Θ .

- 3-1- Dessiner une cavité octaédrique en vue éclatée. Dessiner de même une cavité tétraédrique.
- 3-2- Indiquer les positions des sites octaédriques et tétraédriques dans une maille CFC.
- 3-3- Déterminer les nombres respectifs n_Ω des cavités octaédriques et n_Θ des cavités tétraédriques de la maille CFC.
- 3-4- Calculer la valeur maximale r_Ω du rayon d'une sphère que l'on peut placer au centre d'une cavité octaédrique sans déformer le réseau. On exprimera le résultat en fonction de « a » avant d'effectuer l'application numérique. Commenter.
- 3-5- Calculer la valeur maximale r_Θ du rayon d'une sphère que l'on peut placer au centre d'une cavité tétraédrique sans déformer le réseau. On exprimera le résultat en fonction de « a » avant d'effectuer l'application numérique. Commenter.

EXERCICE 2 : Étude du titane Ti

On donne : $M(\text{Ti}) = 47,88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Le titane existe sous deux formes cristallisées : Ti_α et Ti_β .

- 1- Ti_α correspond au mode d'empilement hexagonale compacte H.C.
- 1-1- Dessiner la maille H.C. Représenter l'un des plans de compacité maximum et indiquer l'ordre de succession de tels plans.
- 1-2- Dessiner la maille élémentaire (parallélépipède à base losange), puis donner les relations entre les paramètres de la maille (longueur a , b et c et angles α , β et γ).
- 1-3- Connaissant la valeur du paramètre a (295 pm), calculer la valeur du paramètre c .
- 1-4- Calculer le rayon de l'atome de titane Ti_α .
- 1-5- Calculer la compacité de la maille H.C. Commenter.
- 1-6- Calculer la masse volumique de la variété allotropique Ti_α .
- 2- Ti_β correspond au mode d'empilement c.c.
 - 2.1. Déterminer la compacité de Ti_β , le paramètre de la maille vaut 332 pm.
 - 2.2. Calculer le rayon de l'atome de titane pour Ti_β , ainsi que la masse volumique.

EXERCICE 3 : alliages Cu—Ag

1. L'argent Ag pur cristallise dans un réseau compact c.f.c.
 - 1.1. Dessiner la maille élémentaire. Quelle est sa coordinence ?
 - 1.2. Calculer la longueur de l'arête a de la maille.
 - 1.3. Quelle est la masse volumique de l'argent solide.
2. Le cuivre et l'argent donnent à l'état solide des alliages de substitution.
 - 2.1. Déterminer la taille des sites tétraédriques et octaédriques du réseau de l'argent.
 - 2.2. Montrer que les alliages Cu—Ag ne peuvent pas être des alliages d'insertion.
3. Pour une composition particulière que l'on déterminera, le solide peut présenter la structure suivante : les atomes d'argent occupent les sommets et le centre des bases ; les atomes de cuivre occupent le centre des faces latérales du parallélépipède à base carré.
 - 3.1. Déterminer les paramètres de la maille de l'alliage, sachant que les atomes sont tangents suivant les faces.
 - 3.2. Quelle est la masse volumique de cet alliage ?

Données : Masses molaires : $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Rayons atomiques : $r(\text{Ag}) = 0,144 \text{ nm}$; $r(\text{Cu}) = 0,128 \text{ nm}$.

EXERCICE 4 : l'oxyde de manganèse MnO

MnO cristallise dans un système cubique, d'arête $a = 447 \text{ pm}$. La masse volumique ρ est égale à $5270 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

1. Calculer le nombre de motifs par maille, en déduire le type de structure adopté par MnO, type NaCl ou type CsCl.
2. En déduire $r(\text{Mn}^{2+})$ connaissant $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$.

On donne : $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Mn}) = 54,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

EXERCICE 5 : Métacinabre

Métacinabre est l'une des variétés allotropiques de sulfure de mercure HgS . Elle cristallise dans une structure cubique de type ZnS blende de paramètre de maille $a = 587,17 \text{ pm}$. Les vecteurs de la maille sont notés \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .

1. Quelles relations existent-elles entre \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} ?

2. Donner les coordonnées réduites des ions de la maille de HgS et représenter sa projection orthogonale dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

3. Quelle est la nature des sites cristallographiques occupés par les cations ? Sont-ils tous occupés ? Si non, donner les coordonnées des sites non occupés.

4. Calculer la distance la plus courte entre deux cations ainsi que la distance la plus courte entre deux sites des types de ceux occupés par les cations. Comparer et commenter.

5. Indiquer le nombre d'entités HgS par maille. Calculer la masse volumique ρ du métacinabre HgS.

On donne : $M(\text{HgS}) = 232,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

EXERCICE 6 : l'oxyde de sodium Na_2O

Il cristallise dans une structure type « anti-fluorine » dans laquelle les anions O^{2-} forment une maille CFC et les cations Na^+ occupent tous les sites tétraédriques de cette maille.

1. Dessiner la maille Na_2O .
2. Quel est le nombre d'unités formulaires Na_2O par maille ?
3. Quelles sont les coordinences des ions Na^+ et O^{2-} ?
4. Calculer le rayon ionique de l'ion Na^+ dans cette structure.

Données : $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$. Masse volumique expérimentale : $\rho = 2270 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Masses molaires : $M(\text{Na}) = 23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

EXERCICE 7 : structure de type carbone diamant

Le silicium cristallise dans une structure de type carbone diamant. Cette structure peut être décrite comme suit :

- Un réseau cubique (arête a) à faces centrées (CFC) d'atomes de silicium ;
- Les sites tétraédriques situés aux points de coordonnées $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$, $(\frac{a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{3a}{4})$, $(\frac{3a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{3a}{4})$ et $(\frac{3a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{a}{4})$

La distance entre deux atomes de silicium plus proches est $d=0,234 \text{ nm}$.

- 1- Dessiner la maille de silicium Si. Montrer que celle-ci contient 8 atomes Si.
- 2- Calculer le rayon d'un atome de silicium, puis en déduire la valeur numérique du paramètre de la maille a .
- 3- Exprimer littéralement puis calculer numériquement la masse volumique ρ du silicium. $M(\text{Si})=28,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 4- Quelle est la coordinence du Si dans une telle structure ?
- 5- Calculer la compacité C de cette structure et comparer la valeur obtenue à celle de la compacité d'un réseau compact dont on rappellera la valeur numérique. Commenter.