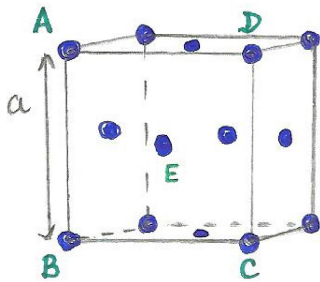
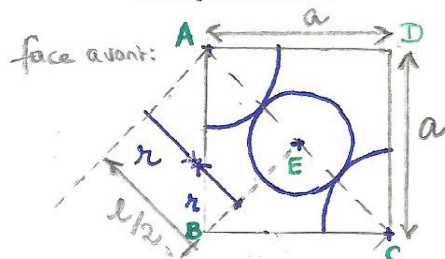


C.4. a). Ex. classique : descripte de la structure CFC. (p.9).



i) le contact entre 2 atomes a lieu sur une diagonale de face du cube :



• longueur de la $1/2$ diago :

$$l = \frac{a\sqrt{2}}{2} \text{ (Pythagore).}$$

• on a 2 $1/2$ sphères sur cette $1/2$ diago.

$$\Rightarrow \frac{a\sqrt{2}}{2} = 2r$$

$$\Rightarrow \boxed{a = 2\sqrt{2}r}$$

ii) Population $N = \frac{8}{8} + \frac{6}{2} \Rightarrow \boxed{N = 4}$.

← atomes des sommets

→ atomes des faces

• Coordinence = nb de + proches voisins d'un atome.

pour CFC, coordinence indpt de l'atome considéré.

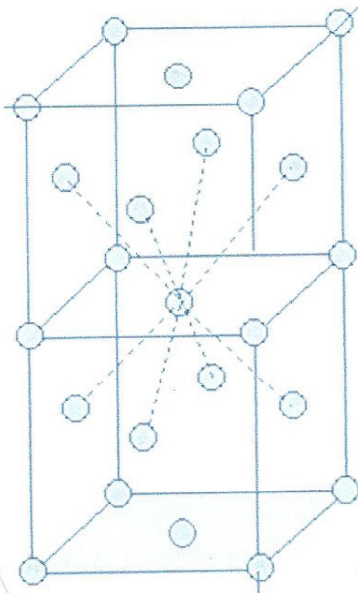
Considérons l'atome du centre de la face supérieure :

il est en contact avec les 4 atomes de la face sup. de la maille

les 4 atomes des faces verticales de la maille

les 4 atomes des faces verticales de la maille

située au-dessus de la maille considérée.



ainsi coordinence = 12.

• Compacité

$$C = \frac{\text{volume occupé par la matière}}{\text{volume de la maille}} = \frac{N \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3}$$

volume d'une sphère.

← volume du cube.

$$\Rightarrow C = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot \frac{r^3}{\underbrace{2^3 \cdot 2 \cdot \sqrt{2}}_{\text{expr. de } a \text{ en f. de } r} r^3}$$

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

• masse volumique. $\rho = \frac{\text{masse matière}}{\text{volume maille.}}$

$$\Rightarrow \rho = \frac{n \cdot M}{a^3} = \frac{N/a \cdot M}{a^3}$$

$$\Rightarrow \boxed{\rho = \frac{4 \cdot M}{a \cdot a^3}}$$

iii) On a $\rho = \frac{4M}{a \cdot a^3} \Rightarrow a^3 = \frac{4M}{\rho \cdot a} \Rightarrow \boxed{a = \left(\frac{4M}{\rho \cdot a} \right)^{1/3}}$

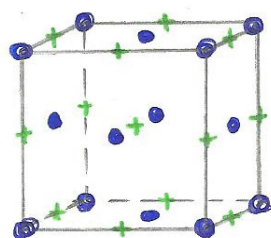
cas de Ca(s).
AN: $a = \left(\frac{4 \times 40,08 \cdot 10^{-3}}{1550 \times 6,02 \cdot 10^{23}} \right)^{1/3}$
 $\begin{matrix} \text{p} \rightarrow \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{L} \rightarrow \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{matrix}$

$$\Rightarrow \boxed{a \approx 5,56 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 556 \text{ pm.}}$$

NB: ODG OK ($\approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)
cf p. 3.

C.4.b). Ex. classique : sites interstitiels de la structure CFC. (p.9).

Sites interstitiels octaédriques.



+ centre des sites octaédriques

$$i). N_0 = \frac{12}{4} + 1$$

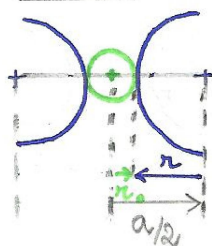
sites situés
sur les arêtes

site situé au
centre du cube

$$\Rightarrow \underline{N_0 = 4 \text{ sites octaédriques qui E en propre à la maille.}}$$

ii) habitabilité $\rightarrow$ on note r_0 le rayon max d'une sphère pouvant s'insérer dans un site octaédrique.

le contact atome hôte / atome supplémentaire a lieu le long d'une arête :



$$\text{On obtient alors : } r_0 + r = \frac{a}{2}$$

$$\text{or } a = 2\sqrt{2} r \text{ d'après Sa. qte i).}$$

$$\text{d'où } r_0 = \sqrt{2} r - r$$

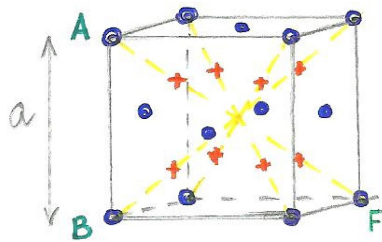
$$\Rightarrow \boxed{r_0 = r(\sqrt{2} - 1) \approx 0,414 r}$$

rayon max atome suppl

rayon atome métalliq. hôte

C7 3/8

Sites interstitiels tétraédriques



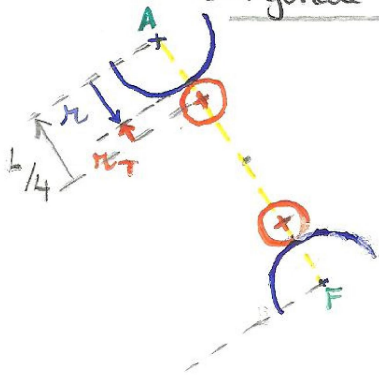
--- grandes diagonales du cube

+ centres des sites tétraédriques situés au milieu des $\frac{1}{2}$ gdes diago.

i) $N_T = \frac{8}{1} = 8$ sites tétraédriques qui $\in$ en propre à la maille.

ii) habitabilité $\rightarrow$ on note r_T le rayon max d'une sphère pouvant s'insérer dans un site tétraédrique.

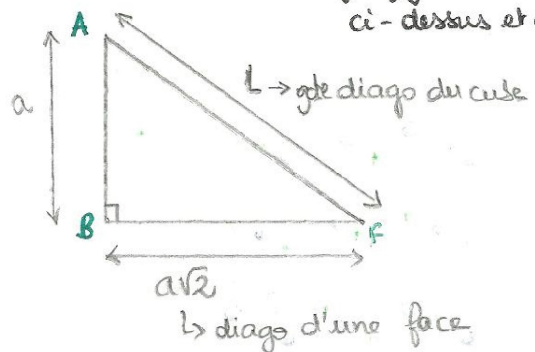
le contact atome hôte / atome supplémentaire a lieu sur le $\frac{1}{4}$ d'une gde diagonale du cube :



on obtient alors : $r + r_T = \frac{L}{4}$

avec $L = a\sqrt{3}$ longueur de la gde diago du cube

$\hookrightarrow$ d'ap. Pythagore pour le triangle ABF (cf figures ci-dessus et dessous).



d'où $r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r$

or $a = 2\sqrt{2}r$ d'ap. § a pt i)

d'où $r_T = \frac{2\sqrt{2}\sqrt{3}}{4 \cdot 2} r - r$

$\Rightarrow r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) \cdot r \approx 0,225 \cdot r$

rayon max atome supplémentaire

rayon atome métallique hôte

NB : $N_T = 8 = 2 \times \underset{4}{N_0} = 2 \times \underset{4}{N}$

$\rightarrow$ on peut loger autant d'atomes suppl. ds les sites O que d'atomes hôtes

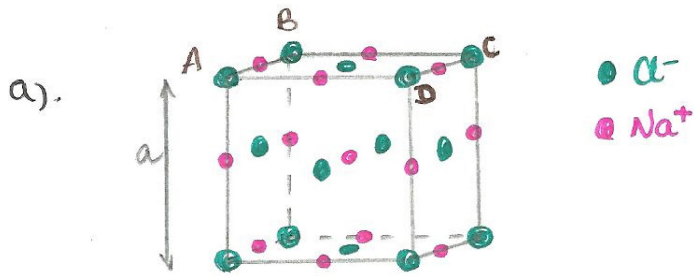
et $r_T < r_0$

$\bullet$ $2 \times$ d'atomes suppl. ds

les sites T que d'atomes hôtes

$\hookrightarrow$ les sites O peuvent accueillir des atomes + gros que les sites T. volumineux.

D4. Ex. classique d'étude de solide ionique : chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(s)}$. (p. 13).



b)
$$N_- = \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$$

$\swarrow$ sommets $\searrow$ faces

$$N_+ = \frac{12}{4} + 1 = 4$$

$\swarrow$ arêtes $\searrow$ centre

Rq: $N_+ = N_-$

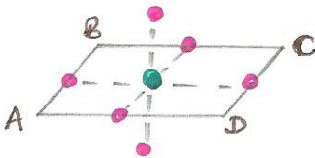
c) un anion Cl^- a 6 cations voisins avec lesquels il est en contact.

↳ ex: on considère Cl^- au centre de la face de dessus

il est en contact avec les 4 cations de la face supérieure

le cation au centre de la maille

le cation au centre de la maille située au dessus de la maille considérée.

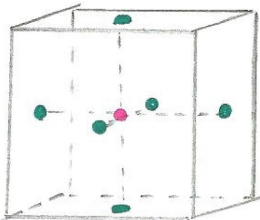


• un cation Na^+ a 6 anions voisins avec lesquels il est en contact.

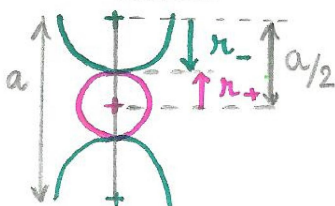
↳ ex: on considère Na^+ au centre du cube

il est en contact avec les 6 cations situés aux centres des faces du cube.

↳ cohérent avec le fait que Na^+ est dans un site octaédrique.



d) le contact entre un anion et un cation a lieu sur une demi-arête du cube:

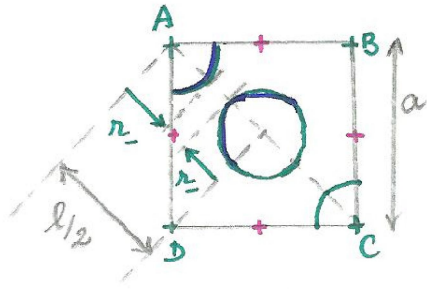


ainsi $r_- + r_+ = \frac{a}{2} \Leftrightarrow \underline{a = 2(r_- + r_+)}$

2) Le cristal ionique est stable si les ions de charge de même signe ne se touchent pas.

les anions plus proches voisins sont situés sur une diagonale de face.

la structure est stable si $2r_- \leq \frac{l}{2}$ avec $l = a\sqrt{2}$



$$\Rightarrow r_- \leq \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

or $a = 2(r_- + r_+)$. cf qre d).

$$\Rightarrow r_- \leq \frac{\sqrt{2}}{2} (r_- + r_+)$$

$$\Rightarrow 1 \leq \frac{\sqrt{2}}{2} \left(1 + \frac{r_+}{r_-}\right)$$

en $\div$ par r_-

$$\Rightarrow \frac{2}{\sqrt{2}} \leq 1 + \frac{r_+}{r_-}$$

$$\Rightarrow \frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{2} - 1 = 0,414.$$

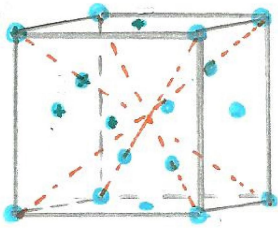
valeur minimale

→ OK avec valeurs

donnée ds tableau p 12

pour un arrangement octaédrique.

E.2.a). Ex. classique d'étude de cristal covalent : Carbone diamant. (p. 15).



$$i) \quad N = \frac{8}{8} + \frac{6}{2} + 4 = 8$$

$\swarrow$ sommets $\downarrow$ faces $\searrow$ sites T.

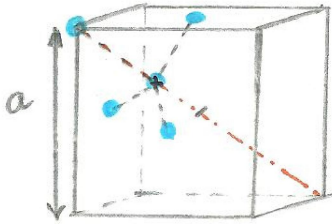
on a 8 atomes de C qui $\in$ propre à la maille.

ii) coordination = 4

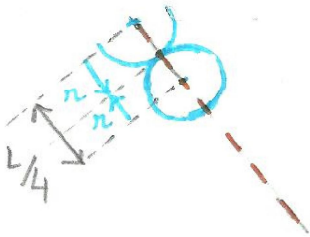
$\hookrightarrow$ ex: on considère C situé dans un site T

il est en contact avec 4 C

- C du sommet voisin du site T
 - C des faces relié au sommet ci-dessus
- $\hookrightarrow$ 4 C formant le tétraèdre



iii) Le contact entre 2 atomes de C a lieu sur le $\frac{1}{4}$ d'une gte diag du cube :



on obtient alors : $2r = \frac{L}{4}$

avec $L = a\sqrt{3}$ longueur de la gte diag du cube
d'après cf p 4.

ainsi $2r = a \frac{\sqrt{3}}{4}$

$\Rightarrow a = \frac{8}{\sqrt{3}} r$

Par ailleurs $r = \frac{d_{CC}}{2} \Rightarrow a = \frac{4 d_{CC}}{\sqrt{3}} = 356 \text{ pm}$

iv). On a $\rho = \frac{\text{masse matière}}{\text{volume maille}} = \frac{n \cdot M_c}{a^3} = \frac{N/a \cdot M_c}{a^3}$

$\Rightarrow a^3 = \frac{N \cdot M_c}{\rho \cdot a}$ et $\rho = d \cdot \rho_{eau}$ d'où

Ans: $a = 3,57 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 357 \text{ pm}$

valeurs qte iii et iv cohérentes (e. r = 0,3%)
ODG de a ok ($\sim 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) cf p. 3.

$$a = \left(\frac{N \cdot M_c}{d \cdot \rho_{eau} \cdot a} \right)^{1/3}$$

$\downarrow$
 10^3 kg.m^{-3}

v). Comparé $C = \frac{\text{volume matière}}{\text{volume maille}} = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{8^3 \pi^3}}{a^3} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}}$ d'ap. qte iii

$\Rightarrow C = \pi \cdot \frac{\sqrt{3}}{16} \approx 0,34 = 34\%$ la structure carbone diamant n'est pas compacte.

F.2. Ex. classique d'étude de cristal moléculaire : variétés allotropiques de la glace (p.18).

Glace type diamant.

idem diamant mais on a des m H_2O à la place des atomes C.

a). $N = \frac{8}{8} + \frac{6}{2} + 4 = 8$ idem diamant C7 p7.

on a 8 molécules d'eau qui ϵ en propre à la maille

b). $d = \frac{\rho_{\text{glace}}}{\rho_{\text{eau}}}$ avec $\rho_{\text{glace}} = \frac{\text{masse matière}}{\text{volume maille}} = \frac{n \cdot M_{H_2O}}{a^3} = \frac{N \cdot M_{H_2O}}{a^3 \cdot \rho_{\text{eau}}}$

avec a le paramètre de maille

Que vaut a ?

Soit un atome d'oxygène d'une m d'eau située à un sommet S,
son plus proche voisin oxygène est situé au $1/4$ de la gde diago
du cube qui fait de S.

$\Rightarrow d_{O-O} = \frac{L}{4}$ avec $L = a\sqrt{3}$ cf C7 p4 p. la démo.

$\Leftrightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot d_{O-O}$

ainsi $d = \frac{N \cdot M_{H_2O}}{\frac{4^3}{(\sqrt{3})^3} \cdot d_{O-O}^3 \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot a} = \frac{3\sqrt{3} \cdot N \cdot M_{H_2O}}{4^3 \cdot d_{O-O}^3 \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot a}$

$\frac{275 \cdot 10^{12} \text{ m}}{602 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$

AN: $d = 0,934$

cohérent avec donnée : $d = 0,924$ (e. n = 1%).

ODG de $\rho = d \cdot \rho_{\text{eau}} = 0,934 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ OK ($\sim 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
cf p.4.