

SM3 - CRISTALLOGRAPHIE.

Contexte :

La science des matériaux est au coeur des grandes révolutions technologiques récentes et participe à l'amélioration de notre quotidien au travers d'applications dans les nanotechnologies, les énergies renouvelables, l'aéronautique, ou l'environnement. Afin de concevoir des matériaux ayant les propriétés recherchées, il est donc nécessaire de maîtriser la structure de la matière, et notamment de l'état solide. Ce chapitre présente le cadre d'étude des solides cristallins afin de décrire par la suite les quatre différentes catégories de cristaux : métalliques, covalents, ioniques et moléculaires.

Table des matières

1	Système cristallin	3
1.1	Etat cristallin - état amorphe	3
1.2	classement des différents cristaux	3
1.3	Définitions	4
1.4	Exemples de réseaux	4
1.5	Description de la maille	4
1.5.1	Population	5
1.5.2	Coordinance	5
1.5.3	Compacité	5
1.5.4	Masse volumique	5
1.6	Limites du modèle du cristal parfait	5
1.7	Variétés allotropiques	6
2	Cristaux métalliques	6
2.1	Empilements compacts	6
2.2	Liens structure-propriétés	7
2.3	exemple : la structure cubique faces centrées CFC, le cuivre	8
2.3.1	La maille	8
2.3.2	Les sites intersticiels	9
2.4	exemple : la structure hexagonal compact HC, le magnésium	10
3	Cristaux ioniques	11
3.1	Liens structure-propriétés	11
3.2	exemple : la structure de type NaCl (6,6)	12
4	Cristaux covalents	13
4.1	Liens structure-propriété	13
4.2	exemple : la structure de type Diamant	14
4.3	exemple : la structure de type graphite (une autre variété allotropique du carbone)	15
5	Cristaux moléculaires	16
5.1	Liens structure-propriétés	16
5.2	exemple : une structure de la glace	17

♥ Ce qu'il faut connaître :

- Le modèle du cristal parfait et ses limites
- La maille conventionnelle cubique à faces centrées (CFC)
- Les différents types de cristaux (métallique, ionique, covalent, moléculaire)
- Les notions de compacité et de coordinence

🔧 Ce qu'il faut savoir faire :

- Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques.
- Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie.
- Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.
- Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon les cas, aux paramètres d'une maille donnée. Citer l'ordre de grandeur de ces rayons.
- Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement.
- Localiser et dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.
- Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.
- Positionner dans le tableau périodique et reconnaître métaux et non métaux. Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.
- Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.
- Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle du solide ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

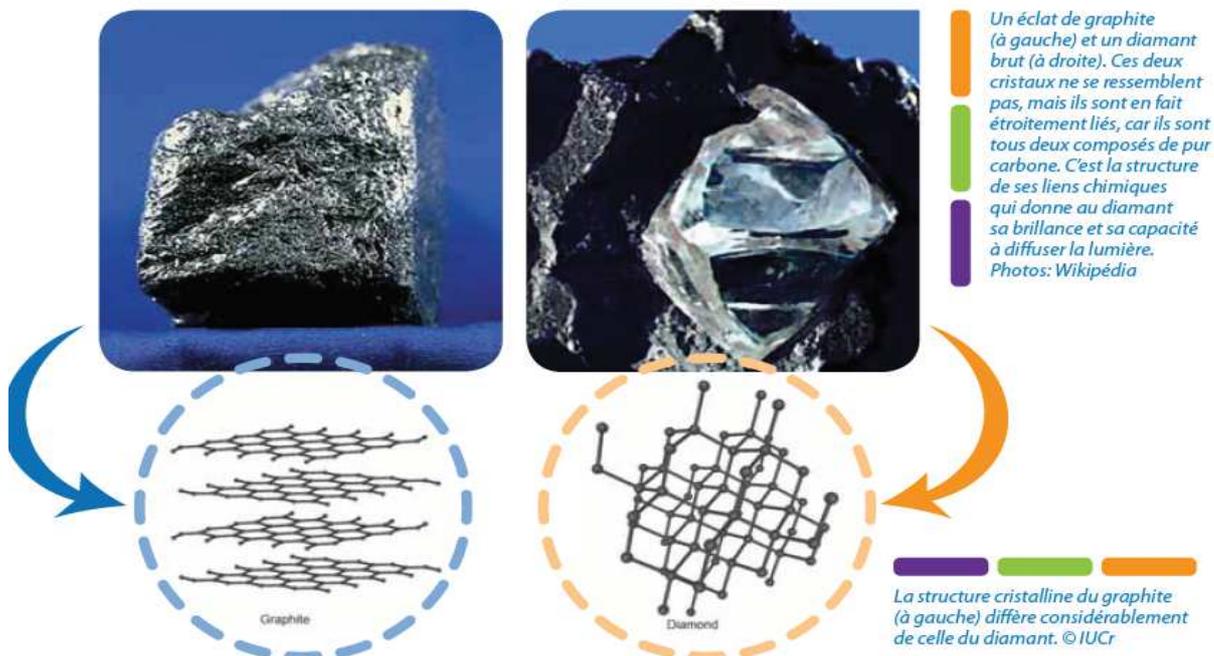
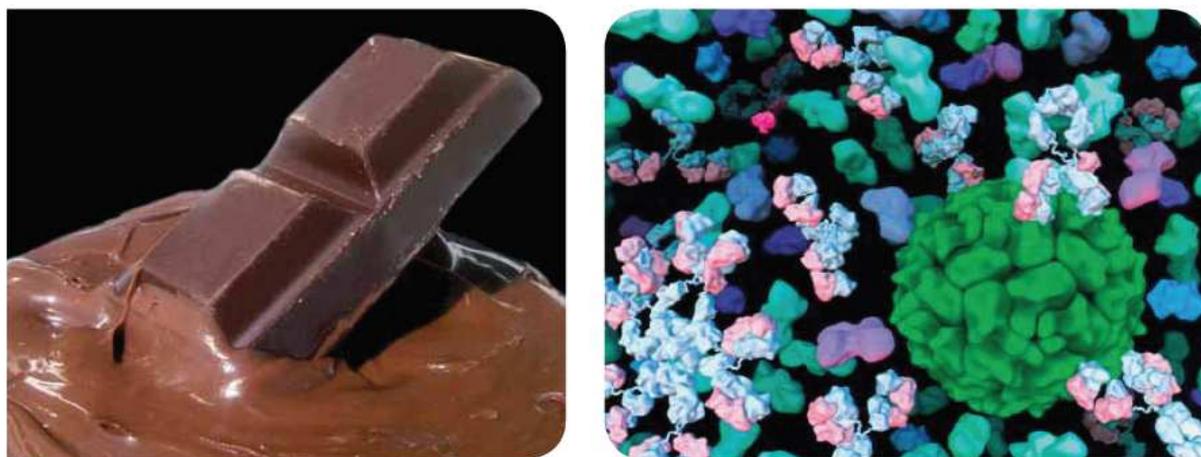


FIGURE 1 – Matériaux.



Le beurre de cacao qui est l'ingrédient clé du chocolat cristallise en six formes différentes, mais une seule fond agréablement dans la bouche et possède une surface luisante, solide et croustillante, le rendant aussi savoureux. Cette forme de cristal « saveur » a tendance à se convertir en une forme plus stable, qui est cependant terne, avec une texture molle qui ne fond que lentement dans la bouche, tout en produisant une sensation rugueuse et sableuse sur la langue. Heureusement, la conversion est lente, mais si le chocolat est gardé pour une longue durée ou à température ambiante, il peut développer un résidu blanc sur sa surface caractéristique de la recristallisation. Les maîtres chocolatiers doivent donc avoir recourt à un processus sophistiqué de cristallisation pour obtenir la forme cristalline la plus désirable, la seule acceptable par les gourmets et consommateurs. Photo : Wikipédia

Des anticorps se lient à un virus. La cristallographie est utilisée pour contrôler la qualité des médicaments fabriqués, dont les médicaments antiviraux, au stade de la production de masse, dans le but de s'assurer du strict respect des normes sanitaires et de sécurité. © IUCr

FIGURE 2 – Cuisine et Santé.

Seule la maille CFC est à connaître par coeur.

1 Système cristallin

1.1 Etat cristallin - état amorphe

A l'état solide, on distingue les solides amorphes (atomes distribués au hasard) et les solides cristallins (atomes arrangés de manière régulière).

Modèle du cristal parfait
 C'est un cristal pour lequel l'organisation est parfaitement régulière. C'est un état d'ordre absolu.
 Le cristal réel comporte de nombreux défauts.

1.2 classement des différents cristaux

Ce classement est fonction de la nature de la liaison chimique qui assure la cohésion de l'édifice.

	Cristaux métalliques	Cristaux ioniques	Cristaux covalents	Cristaux moléculaires
Espèces concernées	atomes métalliques	ions	Atomes non métalliques	molécules
Type de liaison	métallique	ionique	covalente	force de VdW et H
Energie de liaison ($kJ.mol^{-1}$)	300 à 600	400 à 800	400 à 800	vdw : 1 à 10 et H 20 à 30

Remarque :
 C'est l'électronégativité des éléments et donc leur position dans la classification périodique qui permet de prévoir la nature de l'interaction responsable de la cohésion du cristal.

1.3 Définitions

Capacité exigible : Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques.

Définitions :

- **La maille :** L'arrangement triplement périodique suggère de ramener la description du cristal à un système d'axe x, y, z .
Le cristal peut être décrit par translation suivant les trois axes de la plus petite partie, appelée maille, à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal. La maille est définie par $OA = a, OB = b, OC = c$, et α, β, γ .
- **Les paramètres de maille :** Ce sont les longueurs (a, b, c) des arêtes et les mesures (α, β, γ) des angles entre les vecteurs de base.
- **Les nœuds :** A partir de la maille d'origine O , on peut définir l'ensemble des points N tels que $\vec{ON} = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}$ avec (n, m, p) entiers relatifs. Les points N sont appelés des nœuds.
- **Le réseau cristallin :** L'ensemble des nœuds constitue le réseau cristallin
- **Un motif :** A chaque nœud de ce réseau se trouve un motif : atome, ion ou molécule.
- **Structure cristalline :** réseau+motif

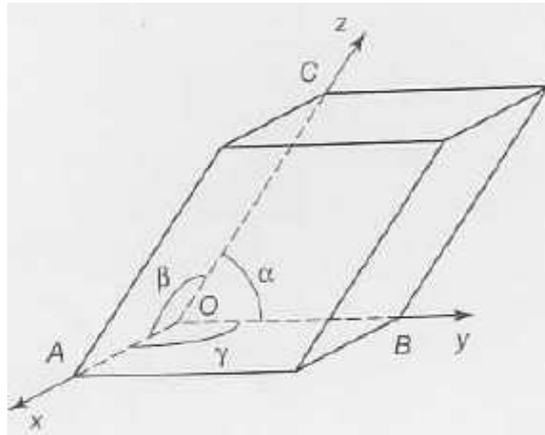


FIGURE 3 – La maille.

1.4 Exemples de réseaux

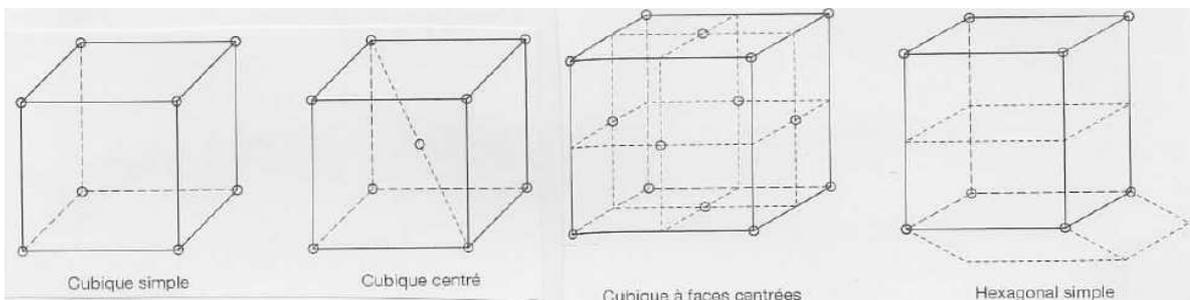


FIGURE 4 – Quelques mailles.

1.5 Description de la maille

Capacité exigible : Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie.

Capacité exigible : Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.

Quelque soit la structure cristalline étudiée, on peut toujours définir quatre caractéristiques importantes : la population, la coordinence, la compacité et la masse volumique.

1.5.1 Population

Définition : population

La population (ou multiplicité) de la maille est notée Z et correspond au nombre de motifs totalement inclus dans la maille.

Remarque : Dans le cas des structures cubiques

- Si le motif est sur un sommet, il compte pour $1/8$;
- Si le motif est sur une arête, il compte pour $1/4$;
- Si le motif est sur une face, il compte pour $1/2$;
- Si le motif est dans le cube, il compte pour 1 ;

1.5.2 Coordinence

Définition : Coordinence

La coordinence d'un atome dans une maille est le nombre de ses plus proches voisins.

1.5.3 Compacité

Définition : Compacité

La compacité est le taux de remplissage de la maille :

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}}$$

C est toujours inférieur à 1 ce qui veut dire qu'il y a des espaces vides dans les cristaux.

Remarque : Dans le cas des structures cubiques

$$C = \frac{Z \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

1.5.4 Masse volumique

$$\rho = \left(\frac{m}{V}\right)_{\text{maille}} = \frac{Z \frac{M}{N_A}}{V_{\text{maille}}} = \frac{ZM}{N_A V_{\text{maille}}}$$

1.6 Limites du modèle du cristal parfait

Quelques limites du modèle du cristal parfait :

- bien que contenant un très grand nombre d'entités chimiques ($N_A = 10^{23} \text{ g.mol}^{-1}$), un cristal réel n'en contient qu'un nombre fini. L'existence de bords influe sur les propriétés du cristal.
- un cristal réel présente des défauts comparativement au modèle théorique du cristal parfait qui sont autant de ruptures dans la périodicité de l'arrangement des entités chimiques constituant le cristal : dislocations, impuretés, lacunes.

Ces modifications de l'arrangement spatial modifient les propriétés du cristal et sont parfois recherchées (lacunes pour les centres colorés et impuretés pour le dopage des semi-conducteurs).

1.7 Variétés allotropiques

Définition : Allotropie

Certains composés adoptent à l'état solide différentes structures cristallines en fonction de la température et de la pression. On parle de différentes **variétés allotropiques**.

Lorsque plusieurs variétés allotropiques existent pour le même corps pur à l'état solide, les domaines de stabilités de ces différentes formes apparaissent sur le diagramme de phase.

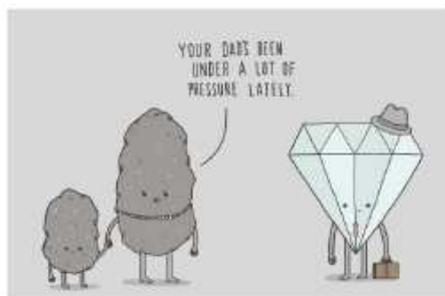
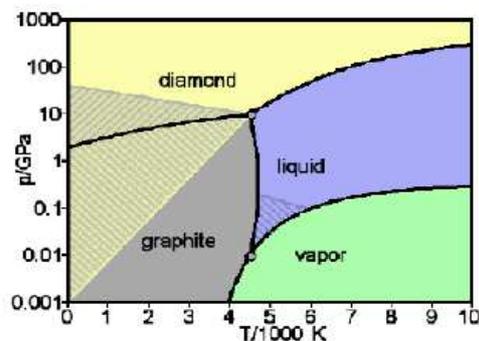


FIGURE 5 – Différentes variétés allotropiques du carbone.

Il existe des diamants synthétiques : en 1955, General Electric réalise la première synthèse d'un diamant à partir de graphite à 2500 K et 15000 bars .

La forme stable du carbone dans les conditions qui règnent à la surface de la Terre est le graphite. Alors pourquoi le diamant existe-t-il ? Les hachures sur le diagramme correspondent à des domaines où deux phases peuvent coexister. L'une est stable, l'autre est dite métastable : **la métastabilité correspond à un blocage cinétique** : la phase diamant est instable mais il n'existe pas de transformation lui permettant de regagner facilement et rapidement l'état stable. Ainsi, à température et de pression ambiantes, le diamant opère une conversion en graphite infiniment lente. A 1500 K , la conversion s'opère en quelques minutes !

2 Cristaux métalliques

Tous les cristaux métallique ne forment pas des structures de compacité maximale. Deux réseaux possèdent cette propriété de compacité maximale : le réseau hexagonal compact (h.c) et le réseau cubique faces centrées (c.f.c). Ce dernier fait l'objet du programme.

2.1 Empilements compacts

Modèle des sphères dures

Les atomes (plus précisément les cations) sont assimilés à des sphères dures de rayons r . Dans les métaux, on suppose que les sphères plus proches voisines sont tangentes. Ceci permet de définir le rayon métallique r de l'atome.

- Il existe plusieurs manières d'empiler des sphères dures, selon que l'on cherche à obtenir la compacité maximale ou non. Ainsi, en deux dimensions, la juxtaposition périodique des sphères de manière compacte s'obtient selon la figure ci-dessous.

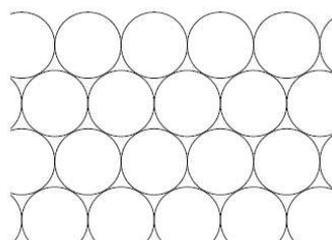
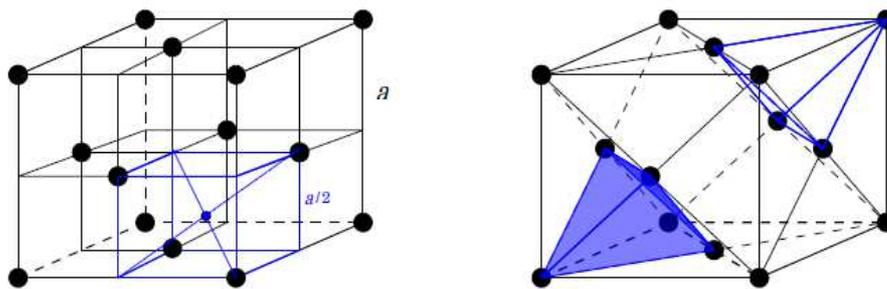


FIGURE 6 – Plan de compacité maximale.

- Sites tétraédriques.



(a) Si on partage la maille en huitièmes de cube alors chacun de ces huitièmes de cube est un site tétraédrique. (b) Si on relie les atomes les plus proches du centre d'un site tétraédrique alors ils forment un tétraèdre d'où le nom de ces sites.

FIGURE 10 – Sites tétraédriques de la maille cubique faces centrées

exo3

? Démonstration 3 : Les sites tétraédriques.

1. Repérer et dénombrer les sites tétraédriques.
2. Calculer la taille r_T des sites tétraédriques du réseau cubique faces centrées en fonction du rayon r de l'atome métallique. Faire l'application numérique pour le cuivre ($a = 361,6 \text{ pm}$). Comparer à la taille des sites octaédriques.

2.4 exemple : la structure hexagonal compact HC, le magnésium

L'empilement compact AB est appelé hexagonal compact, et la maille conventionnelle est un prisme à base losange.

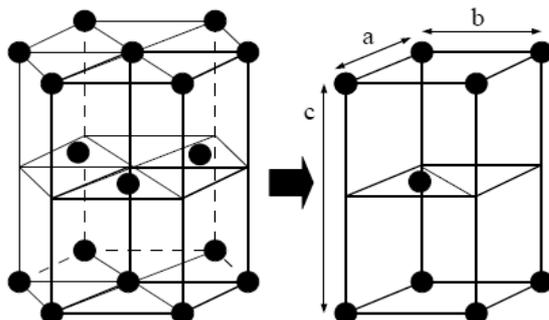


FIGURE 11 – Maille conventionnelle du réseau hexagonal compact.

3 Cristaux ioniques

3.1 Liens structure-propriétés

Capacité exigible : Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle du solide ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

• **Motifs :** Les cristaux ioniques sont constitués d'éléments aux électronégativités très différentes. Ils ont pour motifs des **ions**. Le solide ionique est électriquement **neutre**, il y a autant de charges positives que négatives.

• **Modèle du cristal ionique parfait :**

— Les ions sont assimilés à des sphères dures ;

— Le rayon de l'anion r^- est en général supérieur au rayon du cation r^+ . On note $x = \frac{r^+}{r^-}$ le **paramètre cristallin**. Le plus souvent ce paramètre est inférieur à 1.

— Les ions de même signe se repoussent et les ions de signe opposés s'attirent.

• **Description du cristal :** Dans un cristal ionique, les anions imposent le système d'empilement alors que les cations occupent les sites interstitiels.

— Il y a **non tangence entre les anions** pour éviter de trop fortes répulsions. on parle de **contact limite** (ou limite de remplissage).

— Il y a **tangence entre anions et cations** pour maximiser les interactions attractives. on parle de **contact mixte**.

• **Cohésion du cristal :** La cohésion d'un cristal ionique est assurée par des liaisons ioniques. Les ions de signes contraires s'attirent par des forces coulombiennes mais se repoussent quand les nuages électroniques se touchent. La liaison ionique est **non directionnelle** et la charge est **localisée** sur les ions. La liaison est forte (100 à 600 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

L'expérience montre que les cristaux ioniques sont susceptibles d'adopter diverses structures. Comment l'expliquer ?

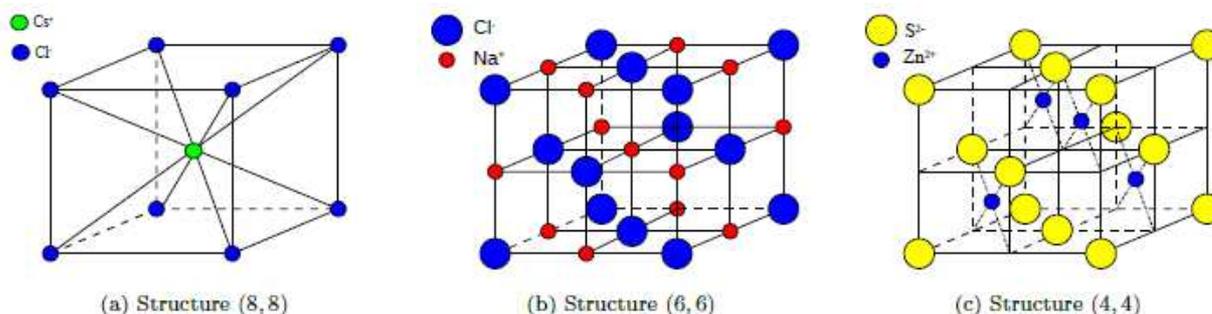


FIGURE 12 – Exemples de structures adoptées par les cristaux ioniques.

La stabilité d'un cristal ionique résulte de l'interaction entre les différents ions qui le constituent. En général, il est favorable qu'un maximum d'anions entoure de manière compacte chaque cation (contact anion-cation). Les structures de coordinence anion/cation les plus élevées sont donc a priori plus stables, à condition que cela n'implique pas une interpénétration des anions ! Dans ce modèle purement géométrique,

le rapport $x = \frac{r^+}{r^-}$ est donc déterminant. En première approximation :

— si $0,73 < x < 1,37$, le cristal adopte la structure du chlorure de césium CsCl (8,8) ;

— si $0,41 < x < 0,73$, le cristal adopte la structure du chlorure de sodium NaCl (6,6) ;

— si $0,23 < x < 0,41$, le cristal adopte la structure de la blende ZnS (4,4).

• **Propriétés :**

	Propriétés	Explications
propriétés mécaniques	Cassants	
propriétés électriques	Isolants	
propriétés thermiques	Température de fusion souvent élevée	

3.2 exemple : la structure de type NaCl (6,6)

? **Question 1 : Contenu** de la maille : décrire la maille et déterminer la population de chacun des ions. Vérifier l'électronéutralité.

 **Définition : Coordinence d'un ion**
 Dans un cristal ionique, la coordinence d'un ion est le nombre d'ions de charge opposée situés à la distance la plus courte de cet ion.

? **Question 2 : Coordinence** de la maille : déterminer la coordinence de chacun des ions.

Capacité exigible : Relier les rayons ioniques aux paramètres d'une maille donnée. Citer l'ordre de grandeur de ce rayon.

? **Question 3 : Contact mixte** : Donner la relation entre le paramètre de maille a et les rayons r^+ et r^- .

Remarque : Si le modèle de liaison ionique n'est pas parfaitement adapté (parce que les liaisons sont légèrement covalentes), on trouvera un paramètre de maille inférieur à celui prévu dans le cadre du modèle ionique : les liaisons étant légèrement covalentes, elles sont plus courtes que des liaisons purement ioniques donc la maille est plus petite.

	Propriétés	Explications
propriétés mécaniques	Grande dureté (à l'exception du graphite)	
propriétés électriques	Isolant (excepté le graphite et les semi-conducteurs)	
propriétés thermiques	Température de fusion souvent très élevée	

4.2 exemple : la structure de type Diamant

Observations expérimentales : le diamant est **très dur**, **isolant**, et a une **température de fusion très élevée** : les liaisons covalentes C-C sont localisées (pas de délocalisation des électrons), directionnelles, et très difficiles à rompre.

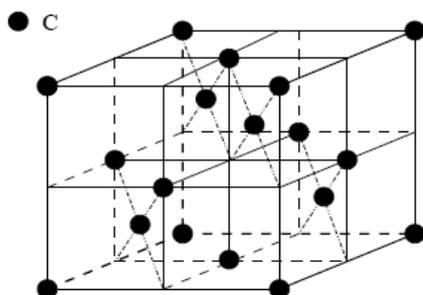


FIGURE 13 – Structure du diamant.

? **Question 6 :** Contenu de la maille : décrire la maille et déterminer la population de la maille.

? **Question 7 :** Coordinance de la maille : déterminer la coordinance de chacun des atomes.

Tous les électrons sont engagés dans des liaisons covalentes. Le carbone diamant est un isolant électrique.

Capacité exigible : Relier le rayon covalent aux paramètres de la maille. Citer l'ordre de grandeur de ce rayon.

? **Question 8 :** Donner la relation entre le **paramètre de maille** a et le rayon r_C du carbone. $r_C = 77 \text{ pm}$, en déduire a .

? **Question 9 :** Calculer la **compacité** de la maille.

? **Question 10 :** Calculer la **masse volumique** de la maille. $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ et $r_C = 77 \text{ pm}$.

4.3 exemple : la structure de type graphite (une autre variété allotropique du carbone)

• **Observations expérimentales :** le graphite est très friable (intérêt pour les mines de crayon) et de température de fusion très élevée. Le graphite est un conducteur électrique.

• **Description :** Le graphite est constitué par un empilement de feuillets, distants de 335 pm .

- La cohésion entre feuillets est assurée par des interactions de Van der Waals (interactions faibles), c'est pourquoi le graphite est **très friable**.
- Dans un feuillet (plan de graphène), les atomes de C forment des hexagones réguliers d'arête $a = 142 \text{ pm}$. Les liaisons sont covalentes (structure de type benzène). Les liaisons dans un plan sont donc fortes (T_{fus} **très élevée**), et on observe une délocalisation électronique par mésomérie (**conduction électrique**).
- Les feuillets sont superposés de manière à ce qu'un atome du plan A soit au milieu d'un hexagone du plan B.

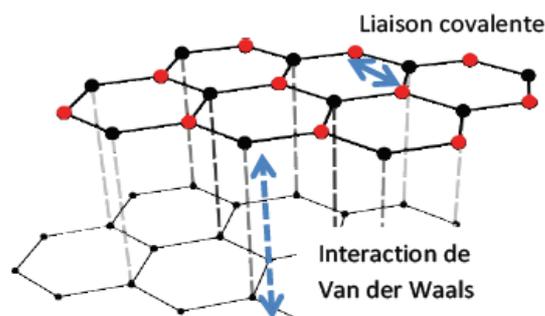
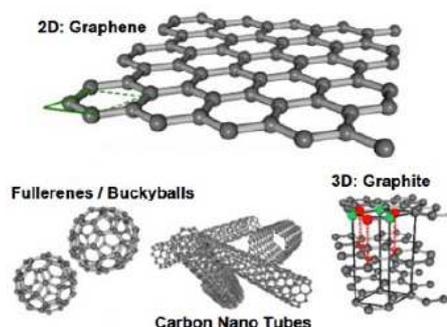


FIGURE 14 – Structure du graphite.

Remarque :

Le graphène a été isolé en 2004 par Andre Geim, du département de physique de l'université de Manchester, qui a reçu pour cette découverte le prix Nobel de physique en 2010 avec Konstantin Novoselov.

Lorsqu'il est replié sur lui-même, un plan de graphène donne naissance à un nanotube.



exo5

5 Cristaux moléculaires

5.1 Liens structure-propriétés

Capacité exigible : Relier les caractéristiques des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.

- **Motifs :** Les cristaux moléculaires ont pour motifs des **molécules**.

- **Description du cristal :** Un cristal moléculaire est constitué de molécules en interaction les unes avec les autres

- **Cohésion du cristal :** La cohésion du cristal moléculaire est assurée par des liaisons faibles de **Van der Waals** ($1 \text{ à } 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et éventuellement des **liaisons hydrogène** ($10 \text{ à } 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ces liaisons de Van der Waals sont **non directionnelles** alors que les liaisons hydrogène sont **directionnelles**.

- **Propriétés :**

	Propriétés	Explications
propriétés mécaniques	Fragiles	
propriétés électriques	Isolants	
propriétés thermiques	Température de fusion faible	

5.2 exemple : une structure de la glace

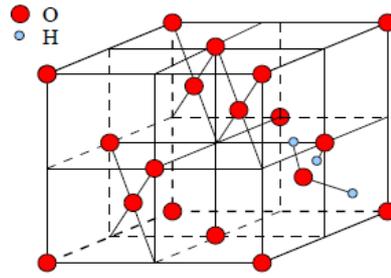


FIGURE 15 – Glace (seuls trois atomes d'hydrogènes représentés).

? **Question 11 :** Quelle est la nature des liaisons faibles.

 **exo6**

TD SM3 - CRISTALLOGRAPHIE

Exo I : Savoir reconnaître et caractériser les cristaux métalliques (1)

- Structure cfc** Le nickel métallique appartient au système cubique à faces centrées, et son arête de maille est $a = 352,4 \text{ pm}$.
 - Représenter sa maille et donner la coordinence du nickel dans cet édifice. Quelle est la population de la maille ?
 - Calculer la masse volumique et la densité de ce métal.
données : $M_{Ni} = 58,69 \text{ g.mol}^{-1}$; $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Structure cc.** Le fer α cristallise dans le système cubique centré (un atome sur chaque sommet et un au centre de la maille).
 - Déterminer le rayon métallique du fer α sachant que la densité vaut 7,86.
données : $M_{Fe} = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$; $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 - Calculer la compacité.

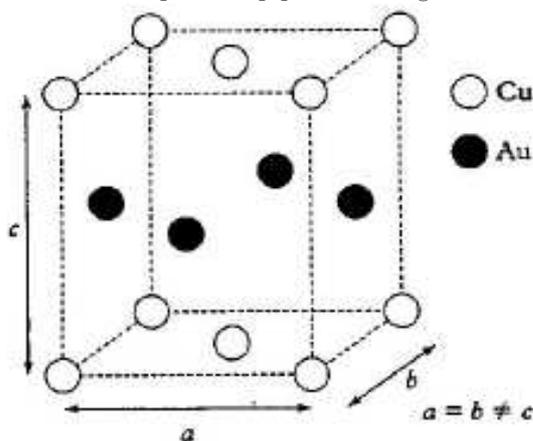
réponse :

- $\text{coordinence} = 12$; $N = 4$
 - $\rho = \frac{NM_{Ni}}{N_A a^3} = 8,91.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
- $r = \frac{\sqrt{3}a}{4}$ et $a = \left(\frac{2M_{Fe}}{N_A \rho}\right)^{\frac{1}{3}}$ et $r = \frac{\sqrt{3}a}{4} = 124 \text{ pm}$
 - $C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$

Exo II : Savoir étudier un alliage cuivre - or (16)

L'or des bijoutiers est souvent un alliage cuivre-or. L'alliage présenté ci-contre est un alliage de substitution, c'est à dire que dans la maille du cuivre, certains atomes ont été remplacés par des atomes d'or. La tangence des atomes a lieu suivant les diagonales des faces du parallélépipède rectangle.

- Quelles sont les valeurs de a , b et c en fonction de r_{Cu} et r_{Au} .
- Combien y-a-t-il en moyenne d'atomes de cuivre et d'or par maille ?
- Quelle est la fraction massique de l'or dans cet alliage ? On exprimera cette fraction en carats. On précise qu'un carat est la quantité d'or contenue dans un alliage, exprimée en vingt-quatrièmes de la masse totale.
- Quelle est la masse volumique de cet alliage ?
Données : $r_{Cu} = 128 \text{ pm}$; $r_{Au} = 147 \text{ pm}$
 $M(Cu) = 63,55 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(Au) = 196,97 \text{ g.mol}^{-1}$



réponse :

- $a = b = 362 \text{ pm}$ et $c = 414 \text{ pm}$
- $N_{Cu} = N_{Au} = 2$
- $w_{Au} = 0,76$ soit 18 carats
- $d = 16$

Exo III : Savoir définir un site et calculer son habitabilité (2)

- Insertion dans une cubique à faces centrées.**

Le fer existe sous plusieurs formes allotropiques dont le fer γ qui cristallise dans une structure cubique à faces centrées (paramètre a).

- Représenter la maille du réseau cfc. Localiser et dénombrer les différents sites interstitiels ?
- Déterminer le rayon r du fer γ , sachant que sa densité est $d = 7,87$.
- La fonte est un alliage fer-carbone, contenant 2 à 5% en masse de carbone. Est-il possible d'insérer, sans distorsion, un atome de carbone de rayon atomique $r(C) = 0,081 \text{ nm}$ dans la maille du fer γ .

données : $M_{Fe} = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$

2. Les sites irréguliers T et O dans une cubique centrée

Le chrome cristallise dans un système cubique centré (un atome sur chaque sommet et un au centre de la maille).

- Représenter la maille de cristal de chrome. Quelle est la coordinence du chrome dans cette structure ? Quelle est la population de la maille ?
- Exprimer la masse volumique ρ du cristal en fonction de la masse molaire du chrome, M_{Cr} , et le paramètre de maille a . En déduire a , puis le rayon du chrome r .
- En étendant la notion de sites T et O (réguliers rencontrés en cfc) à la structure cc, montrer qu'il existe des sites T et des sites O irréguliers. Les dénombrer et calculer leur habitabilité en fonction de r puis numériquement.

données : $M_{Cr} = 52 \text{ g.mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $d = 7,19$

réponse :

1. (a) cf cours

$$(b) a = \left(\frac{4M_{Fe}}{N_A \rho}\right)^{\frac{1}{3}} \text{ et } r = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 128 \text{ pm}$$

$$(c) r_O = (\sqrt{2}-1)r = 53 \text{ pm} < r(C) \text{ et } r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}}-1\right)r = 29 \text{ pm} < r(C), \text{ il y a distorsion.}$$

2. (a) coordinence = 8 et $N = 2$

$$(b) a = \left(\frac{NM_{Cr}}{N_A \rho}\right)^{\frac{1}{3}} = 289 \text{ pm or } r = \frac{\sqrt{3}}{4}a = 125 \text{ pm}$$

$$(c) 6 \text{ sites O par maille: } r_O = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right)r = 0,155r \text{ et } 12 \text{ sites T par maille: } r_T = \left(\sqrt{\frac{5}{3}} - 1\right)r = 0,291r$$

Exo IV : Savoir étudier un Cristal ionique : comparaison de la structure de quelques oxydes (17)

On se propose d'étudier l'évolution de la structure des oxydes dans une ligne de la classification périodique en étudiant le cas des oxydes : Na_2O , MgO et Al_2O_3 (variété polymorphique α , corindon).

- Na_2O cristallise dans une structure de type « anti-fluorine » : les ions O^{2-} occupent un réseau cubique à faces centrées et les ions Na^+ occupent les positions correspondant aux sites tétraédriques de ce réseau.
- MgO cristallise dans un réseau de type NaCl : les anions occupent les noeuds d'un réseau cfc, et les cations occupent tous les sites octaédriques.
- la structure cristalline de Al_2O_3 (variété corindon) est de type hexagonal

- Justifier l'évolution du rayon ionique dans la série Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , après avoir donné la configuration électronique de ces ions.

Etude de Na_2O :

- Représenter la maille de l'oxyde de sodium.
- Quel est le nombre de motifs Na_2O par maille ?
- Quelles sont les coordinences des ions Na^+ et O^{2-} dans Na_2O ?
- La longueur de l'arête de la maille de Na_2O , déterminée par diffraction des rayons X, est $a_{Na_2O} = 556,5 \text{ pm}$. Calculer le rayon de O^{2-} dans cette structure.
- Sachant que dans les tables, $R(O^{2-})$ est de l'ordre de 140 pm , discuter de la nature de la liaison chimique dans NaO .
- Vérifier la non tangence anion-anion dans la structure.

Etude de MgO :

- Représenter la maille de l'oxyde de magnésium.

9. Déterminer le nombre de cations et d'anions appartenant en propre à cette maille.
 10. Sachant que la masse volumique du solide est $\mu = 3585 \text{ kg.m}^{-3}$, calculer la longueur de l'arête de la maille usuelle.
 11. Calculer le rayon ionique de l'ion O^{2-} en supposant un contact entre les deux ions. Discuter de la nature de la liaison chimique dans MgO .
 12. Vérifier la non tangence anion-anion dans la structure.
On trouve $R(O^{2-}) = 124 \text{ pm}$ pour Al_2O_3 .
 13. Discuter de l'évolution du caractère ionique de la liaison entre les oxydes Na_2O , MgO et Al_2O_3 .
- Données : $M(MgO) = 40,3 \text{ g.mol}^{-1}$; Rayons ioniques (pm) : Na^+ : 113 ; Mg^{2+} : 86 ; Al^{3+} : 67
réponse : $R(O^{2-})$ vaut successivement 128 pm, 125 pm et 124 pm

Exo V : iodure cuivreux : composé ionique ou composé covalent ? (13)

L'oxyde cuivreux cristallise avec une structure de type blende qui peut s'analyser suivant les deux modèles, ionique ou covalent, de la liaison chimique. Les ions iodure, de rayon $r_{I^-} = 220 \text{ pm}$, occupent les positions classiques d'un réseau cubique à faces centrées, les ions Cu^+ , de rayon $r_{Cu^+} = 96 \text{ pm}$, s'insérant dans les sites tétraédriques.

1. Préciser le nombre d'anion iodure.
2. Préciser le nombre de cations cuivre(I). Quel est la nature du réseau Cu^+ ?
3. Quelle est la coordinence du cristal ?
Dans l'édification d'un cristal ionique, les ions les plus petits tendent à écarter les ions les plus gros, de charges opposées.
4. Quelle condition doit satisfaire le rapport $\frac{r_{Cu^+}}{r_{I^-}}$ pour que les anions ne se touchent pas ? (autrement dit, pour que les anions et les cations puissent être en contact entre eux) ?
5. Evaluer le paramètre de maille théorique a^* de l'iodure cuivreux dans le modèle ionique.
6. Comparer cette valeur a^* à la valeur réelle $a = 580 \text{ pm}$.
7. Commenter la validité du schéma ionique.
La structure blende présente de fortes analogies avec la structure du diamant. En effet, en remplaçant tous les atomes de cuivre et les atomes d'iode par des atomes de carbone, on retrouve la maille du diamant.
8. En déduire la contribution électronique respective des éléments cuivre et iode à une éventuelle liaison covalente $Cu - I$ après avoir écrit la configuration électronique des éléments cuivre ($Z = 29$) et iode ($Z = 53$). On rappelle que le cuivre est une exception à la règle de Klechkowski : le second nombre quantique de son électron célibataire est $l = 0$.
9. Analyser la cohérence de ce modèle sur la base des rayons covalents du cuivre et de l'iode, respectivement égaux à 117 et 133 pm.
Le carbure de silicium SiC ou carborundum est isostructural de CuI. Le paramètre de la maille est $a = 436 \text{ pm}$.
10. Calculer le rayon r_{Si} de l'atome de silicium, celui de l'atome de carbone étant de $r_C = 77 \text{ pm}$.
11. Déterminer la masse volumique, puis évaluer la compacité du réseau de carborundum ($M_C = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{Si} = 28,1 \text{ g.mol}^{-1}$).
12. Comment peut-on expliquer que le carbure de silicium soit un composé très dur, réfractaire et inerte chimiquement ? On rappelle les numéros atomiques : $Z(C) = 6$ et $Z(Si) = 14$.

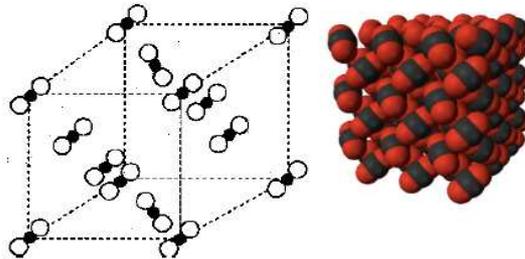
réponse :

1. $Z_I = 4$
2. $Z_{Cu} = 4$
3. (4,4)
4. $\frac{r_{Cu^+}}{r_{I^-}} > 0,22$
5. $a^* = 729 \text{ pm} > a$
- 6.
7. $a = 580 \text{ pm}$
8. $r_{Si} = 112 \text{ pm}$
9. $C = 0,38$ et $\rho = 3200 \text{ kg.m}^{-3}$

10. liaison covalente forte et directionnelle.**Exo VI : Savoir étudier un cristal moléculaire (15)**

La carboglace (dioxyde de carbone) a une structure cfc, les noeuds du réseau étant occupés par les molécules.

1. Calculez le paramètre cristallin a et déduisez-en la distance l entre les carbonnes de deux molécules voisines.
2. Comparez l à la longueur de la liaison C=O $l' = 120 \text{ pm}$ dans la molécule de CO_2 . Expliquez cette différence.
3. Le CO_2 se sublime à $T = -78,5^\circ C$ à pression ambiante. Expliquez.



Données : $M = 44 \text{ g.mol}^{-1}$ et $d = 1,56$

réponse :

1. $l = 405 \text{ pm}$

2. **liaison de van der waals**

DEVOIR MAISON (à rendre)

Problème : Etude d'un minéral

Le trioxyde de chrome $CrO_{3(s)}$ est un oxydant fort, très utilisé au laboratoire. Il est obtenu industriellement à partir de la chromite de formule $Fe_xCr_yO_z$ qui est le principal minéral du chrome. Nous nous intéressons dans cette partie à la structure cristalline de la chromite (ce qui nous permet de déterminer x , y et z ainsi que le degré d'oxydation (t) du chrome dans le minéral). La chromite $Fe_xCr_yO_z$ est le principal minéral du chrome.

Elle cristallise dans une structure que l'on peut décrire de la façon suivante : les ions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (cfc), les ions Fe^{2+} occupent certains sites tétraédriques et les ions Cr^{t+} occupent certains sites octaédriques.

1. Représenter la maille conventionnelle du réseau cubique à faces centrées formé par les anions O^{2-} . Indiquer la position des sites tétraédriques et des sites octaédriques dans un réseau cubique à faces centrées. Préciser sur le schéma la position d'un site tétraédrique et d'un site octaédrique.
2. Déterminer le nombre d'ions O^{2-} par maille.
3. Sachant que les ions Fe^{2+} occupent $1/8$ des sites tétraédriques et les ions Cr^{t+} occupent la moitié des sites octaédriques, déterminer le nombre d'ions Fe^{2+} par maille et le nombre d'ions Cr^{t+} par maille.
4. En déduire la formule de la chromite $Fe_xCr_yO_z$. Quel est le degré d'oxydation (t) du chrome dans le cristal ?
5. Le paramètre de la maille vaut $a = 419 \text{ pm}$ et le rayon ionique de l'ion O^{2-} vaut $r(O^{2-}) = 140 \text{ pm}$. Dans l'hypothèse où les cations sont tangents aux anions, calculer le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site octaédrique. Calculer de même le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site tétraédrique. (On précise que dans la structure les ions O^{2-} ne sont pas tangents).
6. En réalité, les rayons ioniques sont les suivants : $r(Fe^{2+}) = 76 \text{ pm}$ et $r(Cr^{t+}) = 61,5 \text{ pm}$. Comparer ces valeurs aux valeurs calculées à la question précédente. Commenter.
7. Calculer la masse volumique de la chromite en $kg.m^{-3}$.

Données : $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(Fe) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(Cr) = 52 \text{ g.mol}^{-1}$.