

TD n°7 : Cristallographie

1 Maille cubique à faces centrées

Donner pour la structure cubique à faces centrées :

- la maille conventionnelle
- la coordinence
- la population
- la compacité
- le nombre et la position des sites octaédriques et tétraédriques
- la masse volumique du cristal de calcium.

Données : $M(\text{Ca}) = 40,08 \text{ g.mol}^{-1}$, $a = 550 \text{ pm}$ et $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Cristaux métalliques

2 Structure cristallographique du niobium

Le niobium Nb, élément de numéro atomique $Z = 41$, cristallise à température ambiante dans une structure cubique centrée, de paramètre de maille $a = 330 \text{ pm}$.

Données : masse molaire atomique du niobium : $M = 92,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

1. Dessiner la maille de structure du cristal de niobium.
2. Déterminer le nombre d'atomes p de niobium par maille.
3. Calculer la masse volumique ρ du niobium, et exprimer le résultat numérique en kg.m^{-3} .
4. Dans un modèle de sphères dures, déterminer le rayon atomique R du niobium.
5. Définir et calculer la compacité C de la structure cubique centrée en fonction de p .

3 Etude du titane

Le titane existe sous deux variétés allotropiques, le Ti_α et le Ti_β . Le Ti_α , stable à température et pression ordinaires, cristallise dans le mode d'empilement hexagonal compact.

1. Rappeler ce qu'est une "variété allotropique".
2. Décrire le mode d'empilement hexagonal compact.
Connaissant la valeur d'un côté de l'hexagone de base, $a = 0,295 \text{ nm}$, déterminer la valeur de la hauteur de l'empilement, notée c .
3. Calculer le rayon de l'atome de titane dans cette espèce cristallographique, puis la compacité C du système.

On peut montrer qu'un métal est **passivé** lorsque l'oxyde qui se développe à sa surface peut former une couche protectrice continue : il faut pour cela que le volume molaire de l'oxyde soit supérieur au volume molaire du métal.

4. En analysant le système $\text{TiO}_2/\text{Ti}_\alpha$, déterminer si le titane peut être passivé par son oxyde. Le Ti_β correspond au mode d'empilement cubique centré (paramètre de maille : 332 pm).
5. Déterminer la compacité du mode d'empilement cubique centré.
Calculer le rayon de l'atome de titane pour cet empilement, ainsi que la masse volumique (en g.cm^{-3}).

Données : masses molaires en g.mol^{-1} : Ti : 47,90 ; O_2 : 32 ; $N_A = 6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$; masses volumiques : $\rho(\text{Ti}_\alpha) = 4503 \text{ kg.m}^{-3}$. $\rho(\text{TiO}_2) = 4260 \text{ kg.m}^{-3}$.

N.B. : les atomes mis en jeu sont considérés comme des sphères dures.

Cristaux ioniques

4 Bromure d'ammonium

A température ambiante, le bromure d'ammonium a une structure cristalline identique à celle du chlorure de césium et possède une masse volumique de 2429 kg.m^{-3} , sa masse molaire atomique est de $97,9.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$.

Sachant que le rayon de l'ion bromure est $r(\text{Br}^-) = 195 \text{ pm}$, en déduire un ordre de grandeur du rayon de l'ion ammonium.

On donne : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

5 Galène

Le procédé d'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation d'un minerai, le sulfure de plomb, aussi appelé galène, qui possède une structure de type chlorure de sodium.

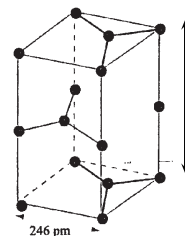
1. Représenter la maille de structure du réseau cristallin de la galène.
2. Donner les coordinences des ions dans cette structure.
3. Montrer que la connaissance de la masse volumique ρ de ce solide permet la détermination du paramètre de maille a .
4. Peut-on prévoir une structure de type chlorure de sodium d'après les valeurs des rayons ioniques : $r(\text{Pb}^{2+}) = 118 \text{ pm}$ et $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$?

Cristaux covalents

6 Cristaux du carbone

Le carbone présente un comportement cristallographique très variable selon la nature des composés dans lesquels il intervient.

- Le diamant se caractérise par une maille cubique avec occupation de la moitié des sites T, de paramètre de maille $a = 356$ pm.
 - Calculer le rayon covalent du carbone, la distance carbone-carbone dans le diamant.
 - Calculer la compacité du diamant et sa densité.
- Le graphite présente une structure hexagonale simple (structure en feuillets) caractérisée par un rapport $\frac{c}{a} = 2,72$.
 - Déterminer les paramètres a et c de sa maille si le rayon covalent du carbone restait constant.
 - Calculer la valeur réelle du rayon du carbone dans le graphite, le paramètre a valant en réalité $a' = 246$ pm.
 - Déterminer le nombre de motifs, la compacité et la densité du graphite.
- A haute pression, quelle forme est la plus stable : le diamant ou le graphite ?



7 Silicium et carbure de silicium

- Le silicium cristallise selon un réseau cristallin semblable à celui du carbone diamant. Donner un schéma clair de la maille.
- Calculer la compacité de cet empilement.
- Quelles sont les valeurs maximales des rayons des sites tétraédriques et octaédriques présents dans cette maille ? On exprimera ces rayons en fonction du rayon de covalence de l'atome de silicium $r(\text{Si})$ et on donnera les valeurs numériques des rayons des deux types de site.
- Le silicium forme avec le carbone un composé très dur, réfractaire et inerte chimiquement, le carbure de silicium SiC . En supposant qu'il s'agit d'un composé d'insertion dans lequel les atomes de silicium des sites tétraédriques sont remplacés par des atomes de carbones, évaluer le paramètre de maille a' du carbure de silicium. Quelle est la nature des interactions entre le silicium et le carbone ce composé ?

Données : $r(\text{Si}) = 118$ pm ; $r(\text{C}) = 77$ pm.

Cristaux moléculaires

8 Glace

8.1 Etude de la carboglace

La carboglace a une structure cubique à faces centrées, les nœuds du réseau étant occupés par les molécules de dioxyde de carbone. On assimile dans cet exercice les molécules de CO_2 à des sphères. Calculer le paramètre cristallin a et en déduire la distance d entre les carbones de deux molécules voisines. Comparer d à la longueur de la liaison $\text{C}=\text{O}$, $\ell = 0,12 \text{ nm}$, de la molécule CO_2 et expliquer cette différence.

Données : $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g.mol}^{-1}$; $d = 1,56$ (densité de la carboglace).

8.2 Etude de la glace de type III

L'une des variétés allotropiques de la glace (glace de type III) cristallise dans une structure cubique. Les atomes d'oxygène y ont une disposition analogue à celle des atomes de carbone dans le diamant.

1. Soit $\rho = 1,1.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ la masse volumique du cristal. Calculer le paramètre de la maille et la distance entre deux atomes d'oxygène voisins.
2. L'enthalpie de sublimation de la glace de type III vaut 51 kJ.mol^{-1} . Quelle est l'énergie d'une liaison hydrogène de la glace III ?

8.3 Etude de la glace de type I

L'une des variétés allotropiques de la glace (glace de type I) est stable à 0°C et sous 1 bar. Elle peut être décrite de la façon suivante : soit une maille de type hexagonal compact de molécules d'eau. On lui superpose une deuxième maille de type hexagonal compact déduite de la précédente par une translation de $3c/8$, c étant la hauteur de la maille (voir figure ci-contre).

1. Préciser le contenu de la maille conventionnelle de la glace de type I (constituée par les deux mailles décrites précédemment).
2. La densité valant $d = 0,92$, calculer la distance la plus faible entre deux atomes d'oxygène.
3. A 0°C et sous 1 bar, que se passe-t-il si l'on met de la glace I dans l'eau liquide ? Et si la température s'élève à pression constante ? Et si la pression augmente, à température constante ?

