EXERCICES : CRISTALLOGRAPHIE. SPE MP 02-03

Exercice n°1 : Les deux structures courantes du fer.

On donne les paramètres cristallins des mailles cubiques des deux structures cristallines du fer :

fer α : système *CC* a = 0.286nm

fer γ : système *CFC* a = 0.356nm

Calculer le rayon atomique du fer dans chacune de ces structures. Calculer aussi la densité du fer. On donne sa masse molaire : 55,8g.mol^{-1}.

Exercice n°2 : Structure CFC.

L'or cristallise dans le système cubique à faces centrées. Un lingot d'un kilogramme occupe un volume V = 52,5 mL. La masse molaire de l'or est M = 197g.mol^{-1}.

a) Quel est le rayon atomique de l'or ?

b) Quelle est la compacité de cette structure ?

c) Préciser la distance minimale entre deux plans consécutifs composés d'atomes d'or au contact.

Réponses : a) $\mu = \dfrac{4M}{N_A a^3} = \dfrac{1}{52.10^{-6}} = 19.10^3\,\text{kg.m}^{-3}$; $a = 410\text{pm}$; $R = \dfrac{a}{2\sqrt{2}} = 145\text{pm}$ b) $C = \dfrac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0{,}74$

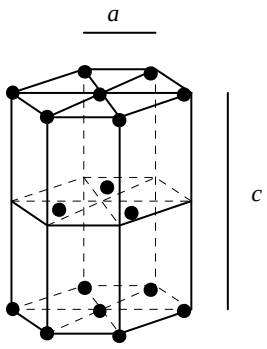
c) $d = 290\text{pm}$.

Exercice n°3 : Structure de type fluorine.

Un fluorure de formule M_xF_y, de densité 4,89, cristallise avec une structure de type fluorine de paramètre 620pm. Déterminer le nombre de motif M_xF_y par maille. Calculer la masse molaire de ce composé. Identifier alors le cation M^{p+}. Déterminer le rayon ionique de ce cation sachant que celui de l'ion fluorure est de 136pm.

Exercice n°4 : Structure hexagonale compacte.

Le cobalt, de rayon atomique égal à 125pm, cristallise dans le système hexagonal compact *HC*. Déterminer les deux paramètres de la maille : a l'arête du losange et c la hauteur de la maille. Vérifier si la masse volumique ρ = 8,90g.cm^3 s'accorde avec les paramètres calculés. On donne sa masse molaire : 58,9g.mol^{-1}.



Exercice n°5 : Structure particulière du graphite.

Dans le graphite, les atomes de carbone forment des liaisons trigonales (hybridation sp^2). Ils sont disposés dans des feuillets plans dans lesquels se développent des structures hexagonales régulières du fait de ces liaisons à 120°. La distance *CC* dans un de ces feuillets est égale à 141 pm et la distance de deux feuillets parallèles consécutifs est de 335 pm. Au dessus d'un feuillet *A* de trouve un feuillet *B* disposé (décalé) de telle sorte que les atomes de *B* soient disposés au dessus des centres des hexagones de *A*.

a) Représenter la structure en faisant apparaître les propriétés ci-dessus.

c) Déterminer la densité du graphite.

Exercice n°6 : Structure de type diamant.
Le germanium cristallise dans le système de type diamant de paramètre a = 566pm. Décrire la structure du germanium. En déduire sa coordinence. Evaluer la compacité de la maille. Calculer sa masse volumique. Sa masse molaire est de 72,6g.mol^{-1}.

Exercice n°7 : Structure cubique centrée.
En dessous de 184°C, le chlorure d'ammonium NH_4Cl solide cristallise avec une structure de type $CsCl$, de paramètre de maille a = 387pm. Calculer la masse volumique de ce composé sachant que sa masse molaire est de 53,5g.mol^{-1}. Evaluer le rayon ionique de l'ion NH_4^+ supposé sphérique sachant qu'en coordinence 8 le rayon de l'ion Cl^- est R = 187pm. En déduire la compacité du chlorure d'ammonium.

Réponses : $\mu = \dfrac{M}{N_A a^3} = 1{,}53.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$; $r + R = a\dfrac{\sqrt{3}}{2}$; $r = 148\text{pm}$; $C = \dfrac{4\pi\left(r^3 + R^3\right)}{3a^3} = 0{,}71$.

Exercice n°8 : Une structure cubique particulière.
A l'état solide, l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 présente une structure cubique telle que les ions oxyde occupent les centres des arêtes et les centres des faces du cube alors que les ions Bi^{3+} ont pour coordonnées :

(1/4, 1/4, 3/4) ; (1/4, 3/4, 1/4) ; (3/4, 1/4, 3/4) ; (3/4, 3/4, 1/4)

On admettra qu'il y a tangence des anions et des cations. On donne les rayons suivants : R_{Bi} = 108pm et R_O = 140pm.
a) Dessiner cette structure. Vérifier la stœchiométrie de l'oxyde et préciser la coordinence de chaque ion par rapport à l'autre.
b) Déterminer la masse volumique de l'oxyde de bismuth.
c) Calculer la compacité de cet oxyde.

Exercice n°9 : Constante de Madelung.
Dans le cristal de chlorure de sodium, la distance r entre un cation sodium Na^+ (traité ici comme *central*) et les anions chlorure Cl^- les plus proches, déterminée par diffraction des rayons X, vaut 276 pm. On appelle V le potentiel électrostatique créé au niveau de ce cation central par tous les autres ions.
a) Montrer que V se met sous la forme d'une suite, correspondant aux ions de plus en plus éloignés, sous la forme:

$$V = -\frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r}\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n C_n$$

où C_0 = 6 (correspondant à la coordinence 6 du cristal) et où on déterminera C_1, C_2 et C_3.
b) On donne la valeur de la somme (constante de Madelung) pour $NaCl$:

$$\alpha = \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n C_n = 1{,}748$$

En plus de l'interaction attractive électrostatique entre les ions, l'énergie potentielle répulsive qui apparaît si on diminue la distance r est déterminée par étude de la compressibilité du cristal et vaut Br^{-8}. Définir et calculer l'énergie réticulaire du cristal.