

**Filière SMC3**

**Module (M10): Chimie minérale I- Elément (E1): Cristalochimie**

**Devoir à préparer pour la 1<sup>ère</sup> séance de TD**

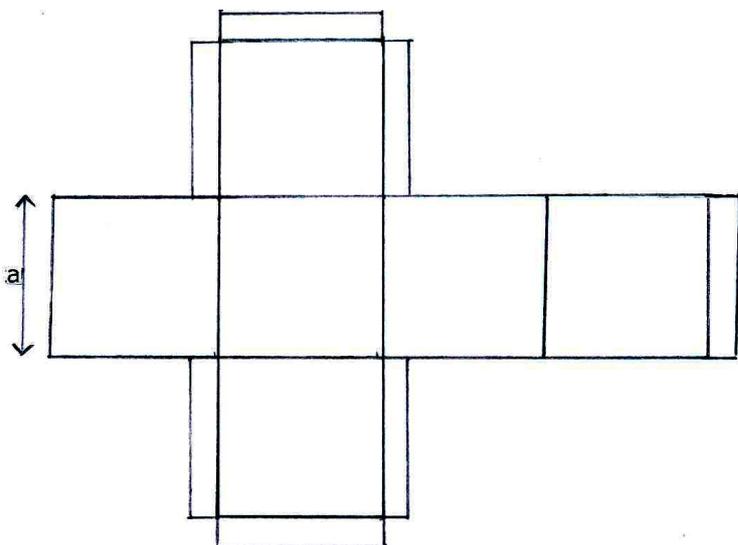
A l'aide de papier carton (chemise) construire:

- une maille cubique d'arête  $a=5\text{cm}$ .
- une maille élémentaire hexagonale de paramètres:  $a=5\text{cm}$  et  $c=8\text{cm}$ .

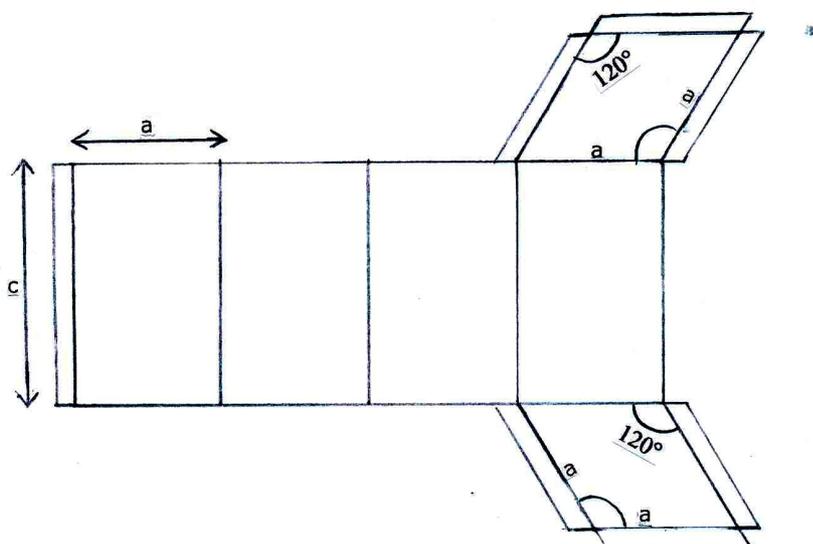
Pour cela se référer aux modèles ci-dessous: pour chaque maille tracer le modèle correspondant avec les dimensions demandées, plier selon les arêtes, monter la maille en fixant les bords par une colle.

\* Il est nécessaire de respecter les dimensions demandées.

\* Ecrire vos noms et prénoms sur les deux mailles.



Modèle pour  
maille cubique



Modèle pour  
maille hexagonale

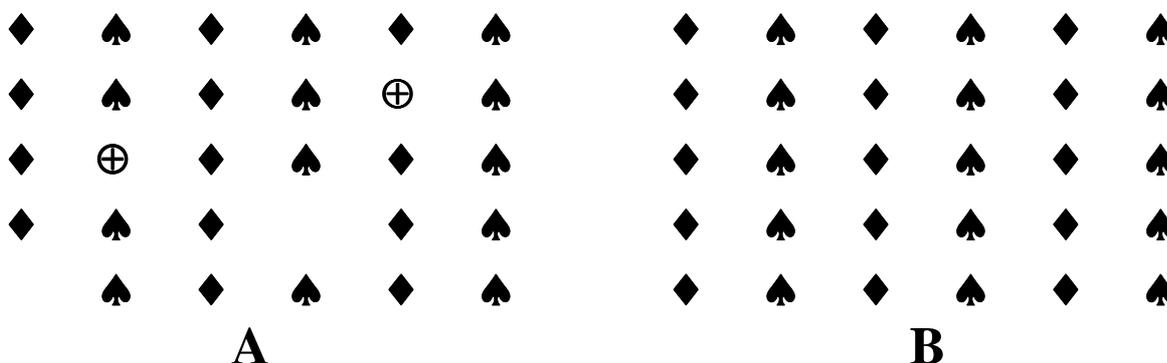
**Filière SMC3**

**Module (M10): Chimie minérale I- Elément (E1): Cristalochimie I**  
**Série n°1**

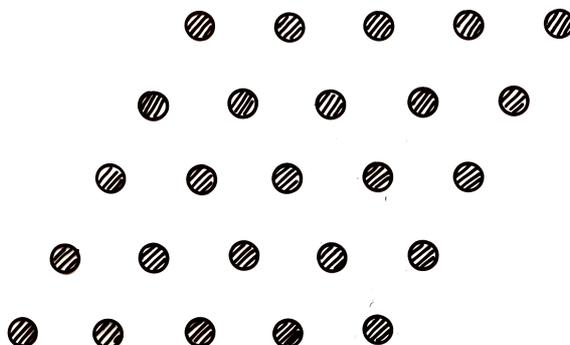
**Réseaux périodiques**

1- Les deux structures A et B sont elles périodiques.

- Si oui indiquer le motif, une maille, les vecteurs de base a et b portés par la maille.



2- soit le réseau bidimensionnel construit à partir de disques de même diamètre:



- a- indiquer le motif, la maille élémentaire, les paramètres de la maille élémentaire, la symétrie de cette maille.
- b- Montrer que l'ensemble des nœuds forme un réseau de triangles équilatéraux.
- c- Donner les coordonnées réduites des motifs dans la maille élémentaire.
- d- Pour chaque nœud calculer la fraction de disque appartenant à la maille élémentaire. En déduire le nombre de motifs par maille.
- e- Quel est le nombre de proches voisins de chaque disque.
- f- Montrer que ce réseau peut également être décrit par une maille qui est un hexagone régulier dont les sommets et le centre sont occupés par un disque.
- g- Calculer le nombre de motifs par hexagone.
- h- Quelle est la multiplicité de la nouvelle maille.
- i- tracer la rangée [1 2] et décomposer ce réseau en la famille de rangées réticulaires [1 2].

**Filière SMC3**  
**M10: Chimie minérale I- E1: Cristalochimie I**  
**Série n°2**

**Questions de cour**

**Définir:** un réseau périodique, une maille cristalline, un motif, la multiplicité d'une maille cristalline, la coordinence d'un atome.

**Exercice I**

Le fer métallique présente plusieurs variétés allotropiques. La variété  $\alpha$  cristallise avec un empilement cubique centré de paramètre  $a$ .

- 1- tracer la maille élémentaire en perspective et sa projection sur le plan  $xoy$ .
- 2- quelle est la coordinence du fer.
- 3- calculer la multiplicité de la maille.
- 4- représenter les rangées  $[111]$ ,  $[110]$ .
- 5- représenter les plans réticulaires  $(111)$ ,  $(110)$ ,  $(223)$ .
- 6- donner les coordonnées réduites des atomes de fer.
- 7- Le diagramme de diffraction RX de la variété  $\alpha$  du fer présente les raies de diffraction suivantes:

hkl	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)
$\theta_{\text{Bragg}}$ (°)	22.30	32.45	41.09	49.36	58.04

- a- calculer les distances réticulaires des différents plans (hkl)
- b- déterminer le paramètre  $a$  de la maille élémentaire du fer  $\alpha$ .
- c- calculer la masse volumique  $\rho$  du fer  $\alpha$ .
- d- calculer la compacité du fer  $\alpha$ .

Données:  $\lambda_{\text{Cu}}=1.54 \text{ \AA}$ , Masse molaire de Fe:  $M=55.8\text{gmol}^{-1}$ .

**Exercice II**

A  $906^\circ\text{C}$  le fer  $\gamma$  se transforme en fer  $\delta$  de symétrie cubique avec le paramètre de maille  $a=3.51\text{\AA}$ . Les coordonnées réduites des atomes de fer  $\delta$  étant:  $(000)$   $(1/2 \ 1/2 \ 0)$   $(1/2 \ 0 \ 1/2)$   $(0 \ 1/2 \ 1/2)$ ,

- 1- quel est le mode de réseau du fer  $\delta$ .
- 2- représenter la maille élémentaire en perspective et sa projection sur le plan  $xoy$ .
- 3- Indiquer l'axe d'empilement et les plans d'empilement.
- 4- quelle est la coordinence du fer  $\delta$ .
- 5- calculer la multiplicité de la maille.
- 6- calculer la compacité du fer  $\delta$ .
- 7- calculer la masse volumique  $\rho$  du fer  $\delta$ .

**Exercice III**

Le cobalt métallique cristallise avec une maille hexagonale compacte.

- 1- représenter la maille élémentaire en perspective et sa projection sur le plan ( $xoy$ ).
- 2- donner les coordonnées réduites des atomes de cobalt.
- 3- déterminer la coordinence du cobalt.
- 4- calculer le nombre de motifs par maille.
- 5- exprimer le paramètre  $a$  en fonction du paramètre  $c$ . Calculer  $a$  et  $c$  sachant que le rayon du cobalt est  $r = 1.25\text{\AA}$ .
- 6- calculer la masse volumique  $\rho$  du cobalt et la comparer avec la masse volumique expérimentale  $\rho_{\text{ex}} = 8.84\text{g/cm}^3$ . (Masse molaire de Co :  $M = 58.93\text{g/mol}$ ).

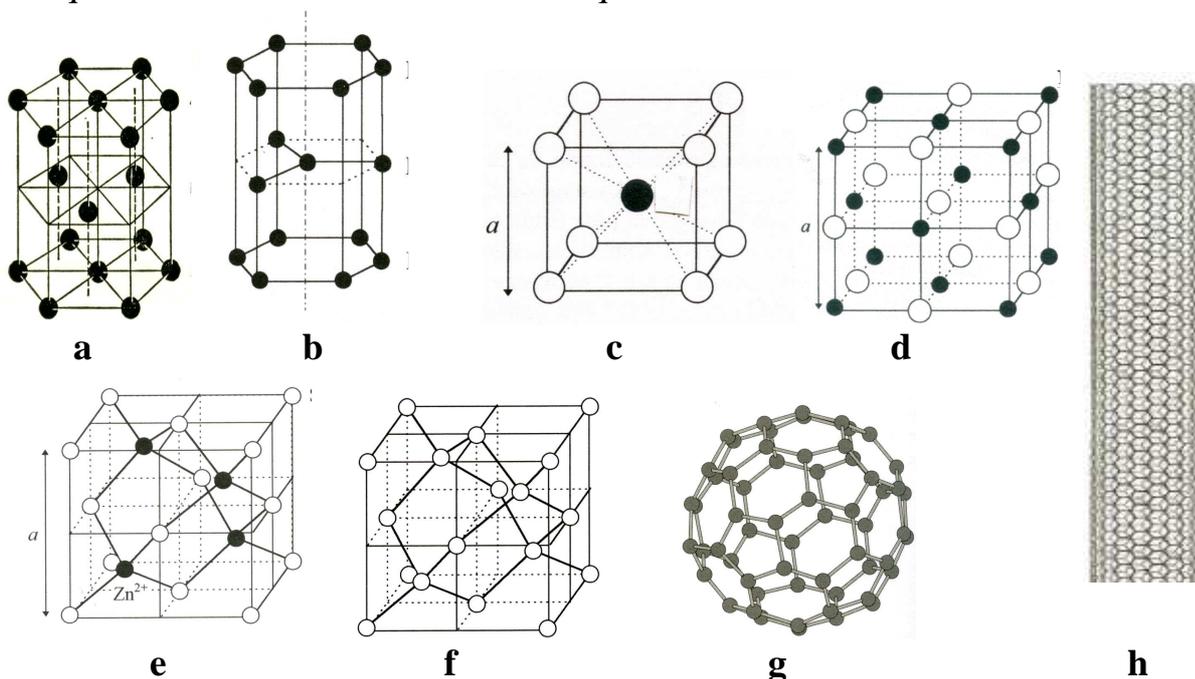
**Filière SMC3**

**M10: Chimie minérale I- E1: Cristallographie I**  
**Série n°3**

**I- Questions de cour (à rendre comme devoir)**

1- Quelles sont les différents types de liaisons que l'on peut trouver dans les cristaux solides ? Parmi ces liaisons quelles sont celles qui existent dans tous les types de composés solides, liquides ou gaz ?

2- Quel est le type de structure représenté par chacune des mailles suivantes ? Indiquer la nature des liaisons dans chaque cas ?



**II- Etude d'un cristal covalent**

Le carbone et le silicium sont deux éléments de la 4<sup>ème</sup> colonne IV<sub>A</sub> du tableau périodique. Le carbure de silicium SiC cristallise avec une structure cubique de type diamant. Dans cette structure les atomes C et Si forment chacun un réseau CFC décalés l'un par rapport à l'autre de 1/4 de la diagonale du cube. Chaque atome Si (ou C) occupe le centre d'un tétraèdre régulier.

- 1) Représenter en perspective la maille élémentaire de SiC avec l'origine sur un atome de carbone.
- 2) Déterminer le nombre de groupements formulaires SiC par maille élémentaire.
- 3) Déterminer la coordinence de Si et la coordinence de C.
- 4) Quel est le type d'hybridation des deux atomes Si et C.
- 5) Donner la formule générale de la compacité en fonction des rayons covalents  $r$  du carbone et  $R$  du silicium. Calculer la compacité de SiC avec  $r=0.77\text{Å}$ ;  $R=1.17\text{Å}$  et  $a=4.36\text{Å}$ . Comparer avec celle du diamant (0.34).
- 6) Quelles sont les propriétés importantes que l'on peut prévoir pour SiC.

**Filière SMC3**

**M10: Chimie minérale I- E1: Cristalochimie I**  
**Série n°4**

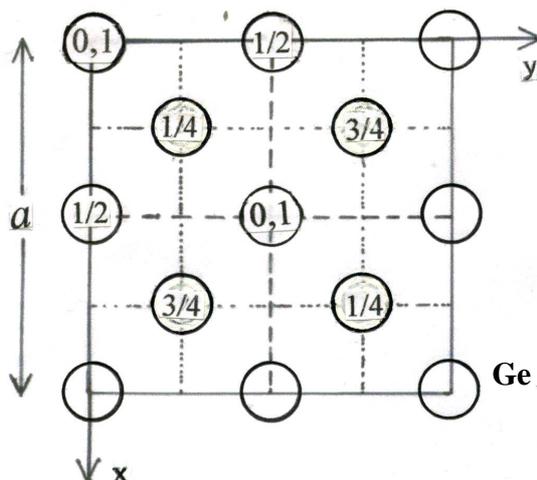
**I- Etude du cuivre métallique**

Le cuivre métallique cristallise dans la structure cubique à faces centrées:

- 1- Représenter la maille élémentaire en perspective.
- 2- Représenter par le signe □ les sites octaédriques.
- 3- Calculer le nombre d'atomes de cuivre par maille élémentaire.
- 4- Quel est le nombre de sites octaédriques par maille élémentaire ?
- 5- Calculer le rayon métallique  $r_{Cu}$  du cuivre sachant que le paramètre de la maille élémentaire est  $a = 3.62\text{Å}$ .
- 6- Calculer le rayon maximum  $R_A$  d'un atome A qu'on peut insérer dans les sites octaédriques sans déformer le réseau.
- 7- Un alliage de formule  $Cu_4A$  est obtenu par insertion d'atomes A dans les sites octaédriques du réseau CFC du cuivre. Quel est le pourcentage de sites octaédriques occupés par A ?

**II- Etude d'un cristal covalent**

Le germanium cristallise avec une structure cubique de type diamant (le paramètre de maille est:  $a=5.66\text{Å}$ ). La projection sur le plan xoy de la maille élémentaire étant:



- 1) Donner les coordonnées réduites des atomes de germanium.
- 2) Représenter la maille élémentaire en perspective.
- 3) Quelle est la coordinence des atomes Ge.
- 4) Déterminer le nombre d'atomes Ge par maille.
- 5) Calculer la distance  $d_{Ge-Ge}$  entre deux atomes de germanium voisins.
- 6) Citer deux propriétés remarquables du diamant.
- 7) Quelle est la nature des liaisons qui assurent la cohésion du cristal dans: Fe, CsCl,  $CaF_2$ , Ge,  $H_2O$  (glace),  $CO_2$  (neige carbonique).

**Filière SMC3**  
**M10: Chimie minérale I- E1: Cristalochimie I**  
**Série n°5**

**I- Etude d'un cristal ionique**

BaF<sub>2</sub> cristallise avec une structure de symétrie cubique. Les coordonnées réduites des ions Ba<sup>2+</sup> et F<sup>-</sup> dans la maille élémentaires sont:

**F<sup>-</sup>**: (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

(1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2) (1/2 1/2 1/2)

**Ba<sup>2+</sup>**: (1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 3/4)

- 1- Dessiner la maille élémentaire en perspective (représenter les axes ox, oy et oz).
- 2- A quel type de structure s'apparente BaF<sub>2</sub>.
- 3- Déterminer la coordinence des ions Ba<sup>2+</sup> et F<sup>-</sup>.
- 4- Calculer le nombre groupements formulaires BaF<sub>2</sub> par maille élémentaire.
- 5- Donner la relation générale de l'énergie réticulaire d'un cristal ionique selon le modèle de Born-Landé et calculer l'énergie réticulaire E<sub>ret</sub> de BaF<sub>2</sub> dans ce modèle.
- 6- Déterminer l'énergie réticulaire par la méthode du cycle de Born - Haber.
- 7- Comparer les valeurs trouvées. Commenter.

Données numériques	Données thermodynamiques
Facteur de Landé: n = 10 $\frac{e^2 N}{4\pi\epsilon_0} = 332.326 \text{ Kcal/mole}$ Constante de Madelung: M=2.519 Distance inter ionique Ba-F: d=2.68Å	$\Delta H_f^\circ (\text{BaF}_2) = -287.2 \text{ Kcal/mole}$ $\Delta H_{\text{sub}}^\circ (\text{Ba}) = 47 \text{ Kcal/mole}$ $\Delta H_{\text{diss}}^\circ (\text{F}_2) = 37.6 \text{ Kcal/mole}$ $\text{Ba(g)} \rightarrow \text{Ba}^{2+}(\text{g}) + 2\text{e} \quad \Delta H_i^\circ = 349.6 \text{ Kcal/mole}$ $\text{F}^-(\text{g}) \rightarrow \text{F(g)} + 1\text{e} \quad \Delta H_a^\circ = 79 \text{ Kcal/mole}$

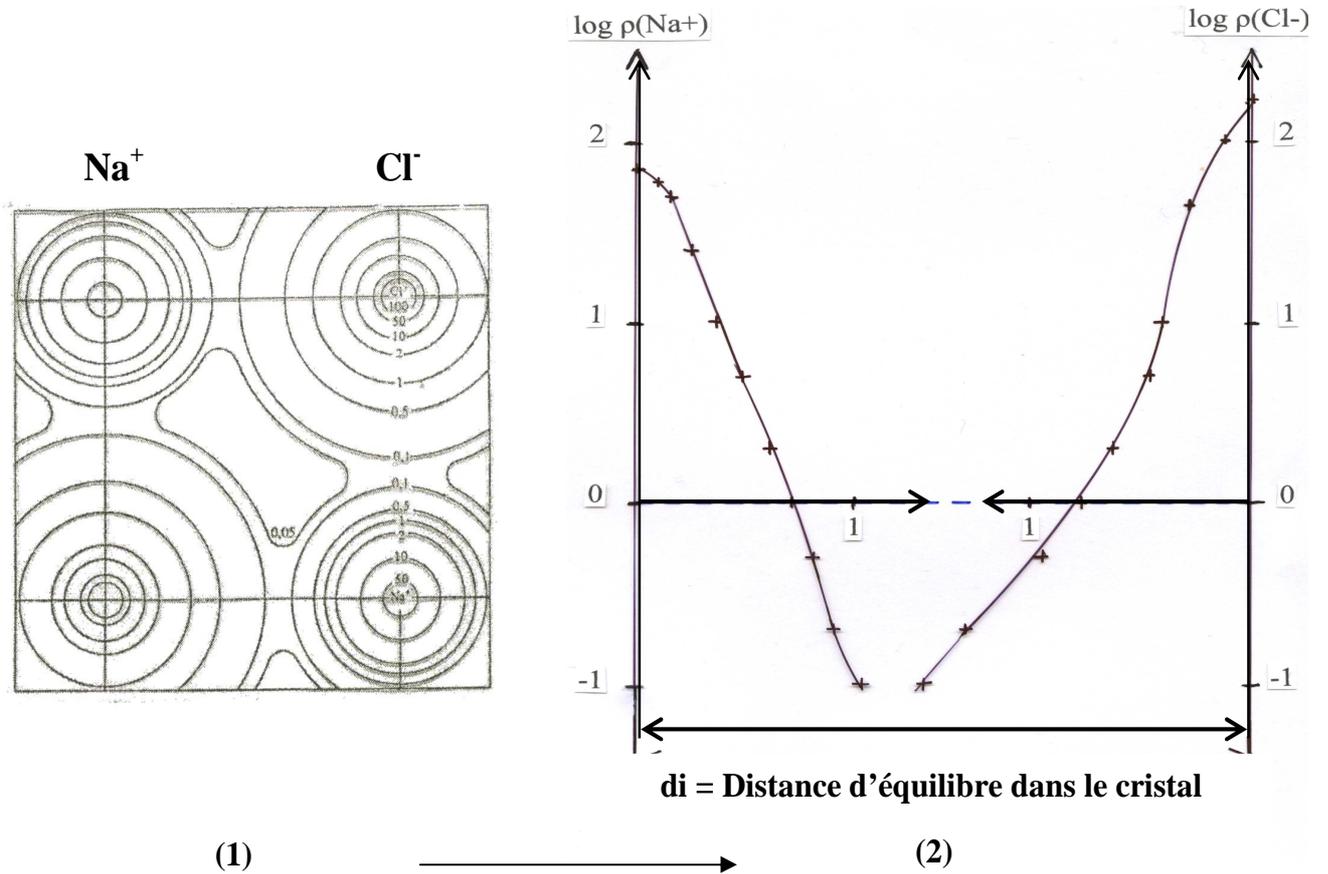
**II- Energie réticulaire de ZnS blende**

- 1) Donner la relation générale de l'énergie réticulaire d'un cristal ionique selon le modèle électrostatique de Born-Landé.
- 2) Calculer l'énergie réticulaire de ZnS blende dans ce modèle.
- 3) Sachant que le zinc et le soufre sont des solides monoatomiques dans les conditions standard, établir un cycle de Born-Haber.
- 4) En déduire l'énergie réticulaire de ZnS blende.
- 5) Comparer et discuter les résultats obtenus par les deux méthodes.

Données numériques	Données thermodynamiques
Facteur de Landé: n = 9 $\frac{e^2 N}{4\pi\epsilon_0} = 332.326 \text{ Kcal/mole}$ Constante de Madelung: M=1.638 Paramètre de maille de ZnS: a=5.40Å	$\Delta H_f^\circ (\text{ZnS}) = -206 \text{ KJ/mole}$ $\Delta H_{\text{sub}}^\circ (\text{Zn}) = 123 \text{ KJ/mole}$ $\Delta H_{\text{sub}}^\circ (\text{S}) = 278.8 \text{ KJ/mole}$ $\text{Zn(g)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{g}) + 2\text{e} \quad \Delta H_i^\circ = 2268.8 \text{ KJ/mole}$ $\text{S(g)} + 2\text{e} \rightarrow \text{S}^{2-}(\text{g}) \quad \Delta H_a^\circ = 610.8 \text{ KJ/mole}$ 1 Calorie = 4.18 Joule

### III- Questions de cour

1- La détermination des rayons des ions par la méthode de diffraction RX est basée sur la mesure des densités électroniques autour des noyaux des atomes liés. La figure (1) représente la répartition de la densité électronique  $\rho(e/\text{Å}^3)$  dans le plan de base de NaCl. La figure (2) représente la variation de  $\log(\rho)$  en en prenant l'origine des axes sur deux ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  voisins: en déduire les rayons des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ : paramètre de maille dans NaCl est  $a=5.62 \text{ Å}$ .



(1)  $\longrightarrow$  (2)  
 Distribution de la densité électronique  $\rho(e/\text{Å}^3)$  dans le plan de base de NaCl

**Filière SMC3**

**M10: Chimie minérale I- E1: Cristalochimie I**  
**Série n°6**

**I- Etude de la structure NiAs nickeline**

NiAs cristallise avec une symétrie hexagonale. As forme un réseau hexagonal compact. Ni occupe tous les sites octaédriques.

- 1- donner les coordonnées réduites de Ni et As.
- 2- représenter la maille en perspective.
- 3- que est le nombre de motifs NiAs par maille.
- 4- quelle est la coordinence des atomes Ni et Ti.
- 5- calculer la distance Ni-Ni.
- 5- après translation de  $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4})$  donner les nouvelles coordonnées réduites de AS et Ni.
- 6- représenter la maille de NiAs origine sur Ni.
- 7- Quel est la géométrie des polyèdres de coordination de Ni et As?

**II- Etude de la structure TiO<sub>2</sub> rutile**

TiO<sub>2</sub> présente 3 variétés allotropiques: la variété rutile (quadratique), l'anastase (quadratique) et la brookite (orthorhombique)

La variété rutile est stable dans les conditions standard de référence. Les paramètres de la maille élémentaire de la variété rutile sont:  $a=4.59\text{Å}$  et  $c=2.96\text{Å}$ .

Les coordonnées réduites des ions étant:

**Ti<sup>4+</sup>**: (0 0 0)  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$

**O<sup>2-</sup>**: (0.3 0.3 0) (0.2 0.8 1/2) (0.7 0.7 0) (0.8 0.2 1/2)

- 1- représenter la projection de la maille sur le plan xoy.
- 2- représenter la maille élémentaire en perspective.
- 3- déterminer le nombre de motifs TiO<sub>2</sub>/maille
- 4- déterminer la coordinence des ions.
- 5- sur la maille représenter le polyèdre de coordination de Ti<sup>4+</sup>  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ .
- 6- décrire la structure de TiO<sub>2</sub> rutile sur la base du mode d'association des polyèdres de coordination TiO<sub>6</sub>.
- 7- calculer les distances Ti-Ti.

**III- Etude de la structure SiO<sub>2</sub> cristobalite**

La maille élémentaire de la variété SiO<sub>2</sub> cristobalite est cubique. Les coordonnées réduites de Si et O étant:

Si: (000)  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$   $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$   $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$

$(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$   $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4})$   $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4})$   $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$

O:  $(\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8})$   $(\frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8})$   $(\frac{3}{8} \frac{1}{8} \frac{3}{8})$   $(\frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8})$

$(\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{1}{8})$   $(\frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{1}{8})$   $(\frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{3}{8})$   $(\frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{3}{8})$

$(\frac{5}{8} \frac{1}{8} \frac{5}{8})$   $(\frac{7}{8} \frac{3}{8} \frac{5}{8})$   $(\frac{5}{8} \frac{3}{8} \frac{7}{8})$   $(\frac{7}{8} \frac{1}{8} \frac{7}{8})$

$(\frac{1}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8})$   $(\frac{3}{8} \frac{7}{8} \frac{5}{8})$   $(\frac{3}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8})$   $(\frac{1}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8})$

- 1- Représenter la projection de la maille élémentaire sur le plan xoy.
- 2- Quel est le nombre de motifs SiO<sub>2</sub> par maille ?
- 3- Quelle est la coordinence du silicium et celle de l'oxygène.
- 4- à quelle type de structure peut on relier la structure cristobalite? Expliquer.