

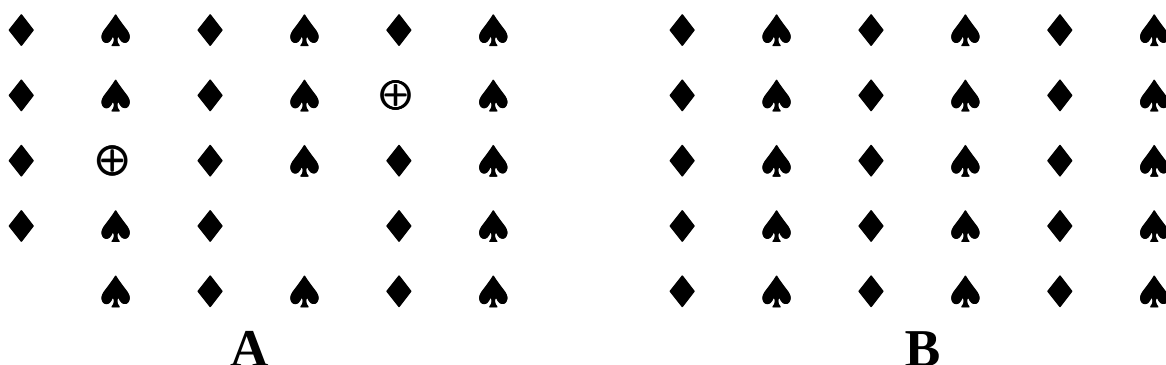
Module (M10): Chimie minérale I- **Elément (E1):** Cristallochimie I

Filière SMC3
Module (M10): Chimie minérale I- Elément (E1): Cristalochimie I
Série n°1

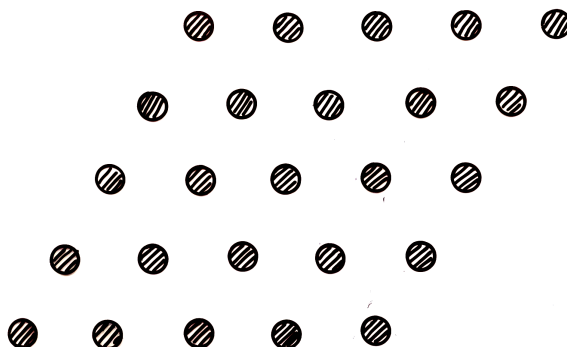
Réseaux périodiques

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: Cristallochimie 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 α 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 α du fer présente les raies de diffraction suivantes:

hkl	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)
$\theta_{\text{Bragg}} (^\circ)$	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 α .
- d- calculer la compacité du fer α .
- c- calculer la masse volumique ρ du fer α .

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

Exercice II

A 906°C le fer γ se transforme en fer γ de symétrie cubique avec le paramètre de maille $a=3.51 \text{ \AA}$. Les coordonnées réduites des atomes de fer γ 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 γ .
- 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 γ .
- 5- calculer la multiplicité de la maille.
- 6- calculer la compacité du fer γ .
- 7- calculer la masse volumique ρ du fer γ .

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 ρ du cobalt et la comparer avec la masse volumique expérimentale $\rho_{\text{ex}} = 8.84 \text{ g/cm}^3$. (Masse molaire de Co : $M = 58.93 \text{ g/mol}$).

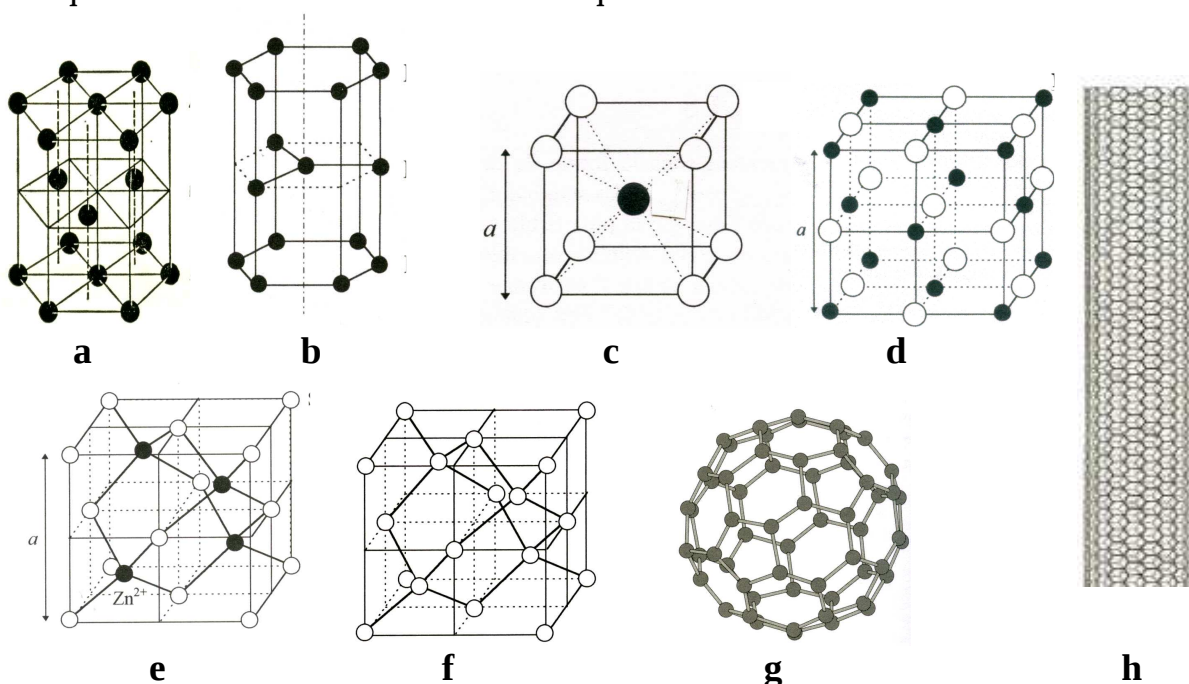
Filière SMC3

M10: Chimie minérale I- E1: Cristallochimie 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^{ème} colonne IV_A 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 $r=0.77\text{\AA}$; $R=1.17\text{\AA}$ et $a=4.36\text{\AA}$. 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

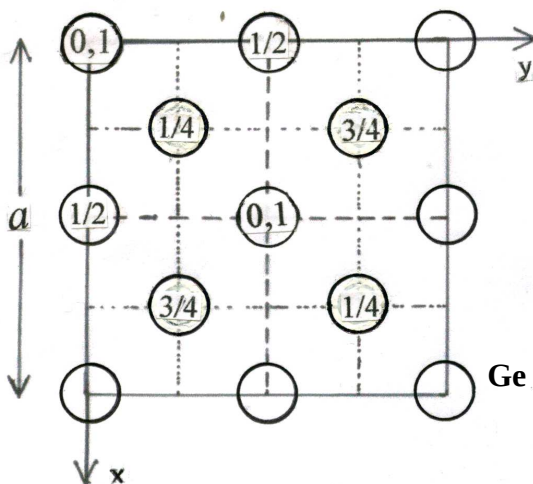
I- Etude du cuivre métallique

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

- 1- Représenter la maille élémentaire en perspective.
- 2- Représenter par le signe $\square$ 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 $a = 3.90 \text{ \AA}$.
- 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: $a=5.66 \text{ \AA}$). 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 coordination 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: Cristallochimie I
Série n°5

I- Etude d'un cristal ionique

BaF₂ cristallise avec une structure de symétrie cubique. Les coordonnées réduites des ions Ba²⁺ et F⁻ dans la maille élémentaires sont:

F⁻: (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)

Ba²⁺: (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 BaF₂.
- 3- Déterminer la coordinence des ions Ba²⁺ et F⁻.
- 4- Calculer le nombre groupements formulaires BaF₂ 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 Etret de BaF₂ 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: $d=2.68\text{\AA}$	$\Delta H^\circ_f(\text{BaF}_2) = -287.2 \text{ Kcal/mole}$ $\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{Ba}) = 47 \text{ Kcal/mole}$ $\Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{F}_2) = 37.6 \text{ Kcal/mole}$ $\text{Ba(g)} \rightarrow \text{Ba}^{2+}(\text{g}) + 2e \quad \Delta H^\circ_i = 349.6 \text{ Kcal/mole}$ $\text{F}^-(\text{g}) \rightarrow \text{F(g)} + 1e \quad \Delta H^\circ_a = 79 \text{ Kcal/mole}$

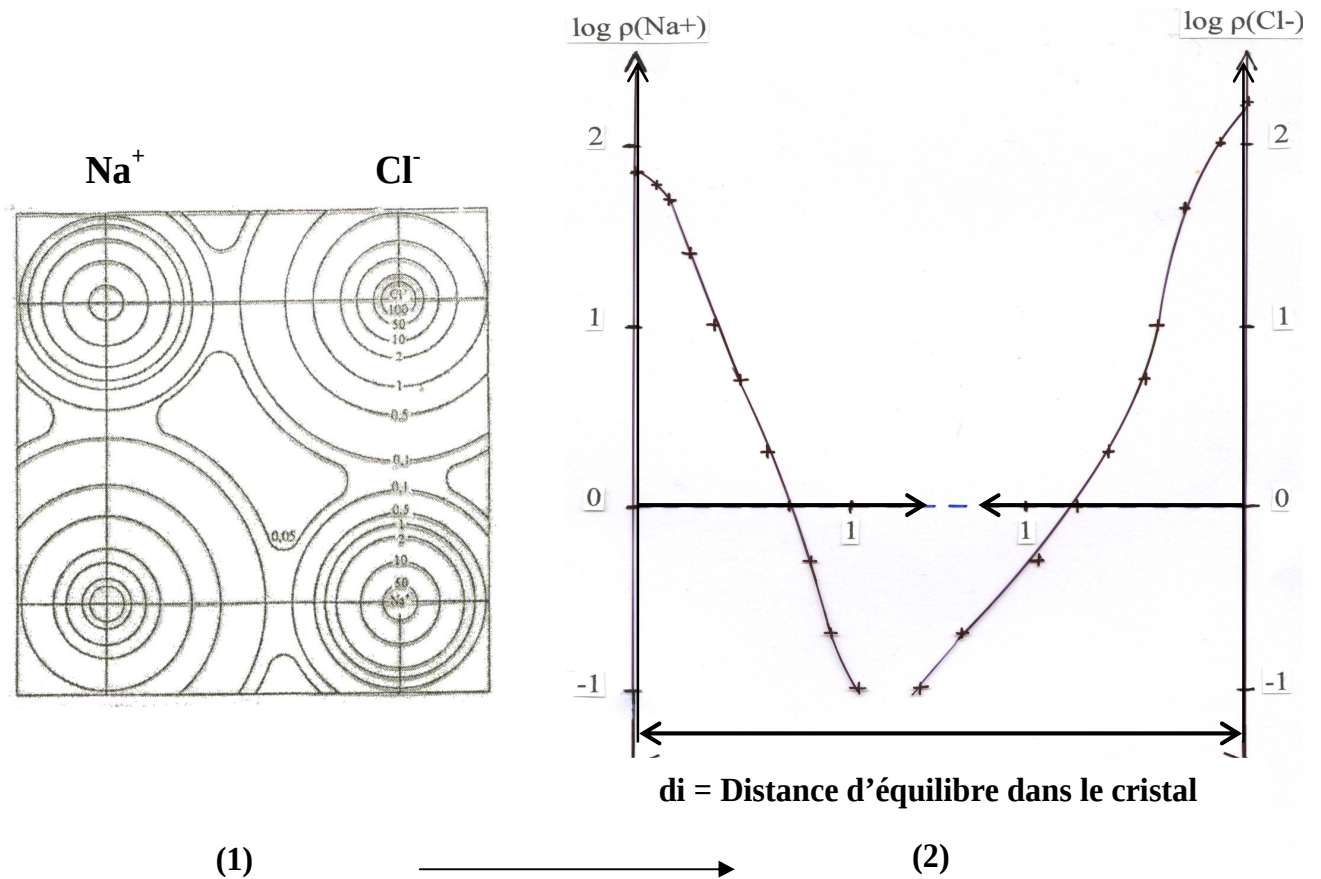
II- Energie réticulaire de ZnS blende

- 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: $a=5.40\text{\AA}$	$\Delta H^\circ_f(\text{ZnS}) = -206 \text{ KJ/mole}$ $\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{Zn}) = 123 \text{ KJ/mole}$ $\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{S}) = 278.8 \text{ KJ/mole}$ $\text{Zn(g)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{g}) + 2e \quad \Delta H^\circ_i = 2268.8 \text{ KJ/mole}$ $\text{S(g)} + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}(\text{g}) \quad \Delta H^\circ_a = 610.8 \text{ KJ/mole}$ 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 $\rho(\text{e}/\text{\AA}^3)$ 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 Na^+ et Cl^- voisins: en déduire les rayons des ions Na^+ et Cl^- : paramètre de maille dans NaCl est $a=5.62 \text{ \AA}$.



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