Exercices : 39 - Cristallographie

A. Structures cubiques

1. Maille cristalline de l'or

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

1. Quel est le rayon atomique de l'or ?
2. Quelle est la compacité de cette structure ?
3. Préciser la distance minimale entre deux plans consécutifs composés d'atomes d'or au contact.

Réponses : $\mu = \frac{1}{V} = 1,9 \times 10^4\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$, $a = 410$ pm, $R = 145$ pm, $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$, $a\frac{\sqrt{3}}{3}$.

2. Maille cristalline du chlorure d'ammonium

En dessous de 184 °C, le chlorure d'ammonium NH_4Cl solide cristallise avec une structure de type $CsCl$, de paramètre de maille $a = 387$ pm. On rappelle que la structure est cubique centrée (CC).

1. Calculer la masse volumique de ce composé sachant que sa masse molaire est de $53,5\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.
2. Évaluer le rayon ionique de l'ion NH_4^+ supposé sphérique sachant qu'en coordinence 8 le rayon de l'ion Cl^- est $R = 187$ pm.
3. En déduire la compacité du chlorure d'ammonium.

Réponses : $\mu = 1530\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$, $r = a\frac{\sqrt{3}}{2} - R = 148$ pm, $C = \frac{4\pi(R^3+r^3)}{3a^3} = 0,71$.

3. Structure de type diamant

Le germanium cristallise dans le système de type diamant de paramètre $a = 566$ pm. Cette structure est de type cubique faces centrées avec un site tétraédrique sur deux occupé.

1. En déduire sa coordinence.
2. Évaluer la compacité de la maille.
3. Calculer sa masse volumique.

Données : La masse molaire du germanium est : $M = 72,6\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

Réponses : Coordinence 4, $C = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34$, $\mu = \frac{8M}{\mathcal{N}_A a^3} = 5320\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$.

4. 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 :

$$(1/4, 1/4, 3/4) \quad ; \quad (1/4, 3/4, 1/4) \quad ; \quad (3/4, 1/4, 3/4) \quad ; \quad (3/4, 3/4, 1/4)$$

On admettra qu'il y a tangence des anions et des cations. On donne les rayons suivants : $R_{Bi} = 108$ pm et $R_O = 140$ pm. La masse molaire de l'oxyde de bismuth est $M = 263\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

1. Dessiner cette structure. Vérifier la stœchiométrie de l'oxyde et préciser la coordinence de chaque ion par rapport à l'autre.
2. Déterminer la masse volumique de l'oxyde de bismuth.
3. Calculer la compacité de cet oxyde.

Réponses : 4 Bi^{3+} et $6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4} = 6$ O^{2-}, coordinences 6 et 4, $a = \frac{4}{\sqrt{3}}(R_{Bi} + R_O) = 573$ pm, $\mu = \frac{2M}{\mathcal{N}_A a^3} = 4640\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$, $C = \frac{4\pi}{3}\frac{4R_{Bi}^3 + 6R_O^3}{a^3} = 0,48$.

5. Le cristal de galène

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

1. Représenter la maille conventionnelle du réseau cristallin de la galène.
2. Définir le terme « coordinence » et donner la coordinence des ions dans cette structure.
3. Montrer que la connaissance de la masse volumique ρ de ce solide permet la détermination du paramètre a de la maille : on établira, pour cela, la relation existant entre ρ et a.

4. Peut-on prévoir une structure de type chlorure de sodium d'après les valeurs $r(\mathsf{Pb}^{2+}) = 118$ pm et $r(\mathsf{S}^{2-}) = 184$ pm des rayons ioniques ?

On donne la masse volumique de la galène $\rho = 7,58 \times 10^3$ kg · m^{-3} et sa masse molaire $M = 239$ g · mol^{-1}.

Réponses : 2 réseaux CFC décalés de $a/2$, coordinence 6-6, $\rho = \frac{4M}{\mathcal{N}_A a^3}$, $a = 2(r^+ + r^-)$, $a \simeq 594$ pm et par conséquent $a \simeq 2(r^+ + r^-) = 604$ pm acceptable.

6. Constante de Madelung

Dans le cristal de chlorure de sodium, la distance r entre un cation sodium Na^+ (traité ici comme ion central) et les anions chlorure Cl^- les plus proches, déterminée par diffraction des rayons X, vaut $r = 276$ pm. On appelle V le potentiel électrostatique créé au niveau de ce cation central par tous les autres ions.

1. 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.

2. 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.

Réponses : $C_1 = \frac{12}{\sqrt{2}} = 6\sqrt{2}$, $C_2 = \frac{8}{\sqrt{3}}$, $C_3 = \frac{6}{2} = 3$; $E_{pot} = -\frac{e^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{B}{r^8}$, équilibre : $\frac{8B}{r_{eq}^7} = \frac{e^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0}$ avec $r_{eq} = 276$ pm d'où $B = 6,1 \times 10^{-96}$SI, $E_{pot}(eq) = -\frac{7}{8}\frac{e^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r_{eq}}$, énergie réticulaire : énergie nécessaire pour dissocier 1 mole de NaCl en ions à l'infini, $E_{ret} = -\mathcal{N_A}E_{ret} = \mathcal{N_A}\frac{7}{8}\frac{e^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r_{eq}} = 768$ kJ · mol^{-1}.

B. Structure hexagonale

7. Le magnésium

Le magnésium est un métal léger, de couleur argentée, de numéro atomique $Z = 12$ et de masse molaire $M = 24,3$ g · mol^{-1}. Le magnésium cristallise dans le système hexagonal. Le schéma d'une maille est proposé en représentation éclatée sur la figure 1. Les paramètres de cette maille sont notés a et c.

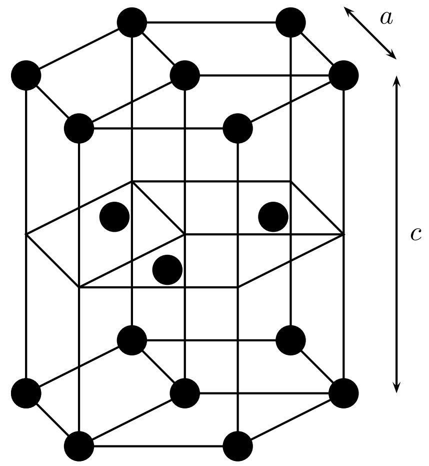

Fig. 1 – Représentation d'une maille cristalline de magnésium

Il s'agit là d'une représentation conventionnelle de ce type de réseau, car la notion de maille élémentaire interdit de considérer un tel prisme à base hexagonale régulière comme élément de référence. La maille hexagonale représentée sur la figure 1 présente trois mailles de référence.

1. Donner les configurations électroniques dans l'état fondamental du magnésium et de l'ion magnésium Mg^{2+}.

2. Dans le cas de l'atome de magnésium, on précisera pour chaque sous-couche la valeur des nombres quantiques principal n et secondaire (ou orbital) ℓ.
3. Le magnésium est un cristal métallique. Préciser la nature de la liaison métallique. Citer deux de ses propriétés macroscopiques (physiques ou chimiques).
4. Représenter, en vue de dessus, la maille hexagonale de la figure 1 et préciser la séquence d'empilement.
5. Définir et donner la valeur de la coordinence d'un atome de magnésium. Justifier la réponse.
6. Quel est le nombre d'entités présentes dans la maille hexagonale représentée sur la figure 1 ?
7. On assimile les atomes de magnésium à des sphères dures de rayon r.
   Le magnésium cristallise dans le système hexagonal compact : il y a tangence des atomes suivant l'arête de l'hexagone. Déterminer $\dfrac{a}{r}$ et $\dfrac{c}{a}$.
   Définir et calculer la compacité de ce réseau ; commenter.
8. Le rayon atomique du magnésium est $r = 0,16$ nm. Exprimer et calculer la masse volumique ρ ; commenter.

Réponses : $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2$ et $1s^2\,2s^2\,2p^6$, $l = 0$ correspond à s, $l = 1$ correspond à p, cations dans une mer d'électrons libres délocalisés, conducteur électrique et conducteur thermique, empilement compact de type $ABAB\ldots$, coordinence 12, 6 entités, $a = 2r$ et $c = \sqrt{\frac{8}{3}}a$, $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$ identique à CFC, $V = 6a^2\frac{\sqrt{3}}{4}c$, $\rho = \frac{6M}{\mathcal{N}_A V} = 1730\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$, léger.