

TD2

Exercice 1**Cristal d'oxyde de magnésium:**

L'oxyde de magnésium MgO a une structure type NaCl.

a- Dessiner la structure

b- Montrer que cette structure est en accord avec la composition stoechiométrique de MgO.

c- L'arête de la maille mesure $4,1 \times 10^{-10}$ m. Calculer la masse volumique et la compacité.

d- Parmi les composés suivants : KF, NaI, FeO, MgCl₂ quels sont ceux qui a priori cristallisent avec une même structure ?

Données : $M_{Mg} = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$, rayons ioniques en nm :

O ²⁻	Mg ²⁺	K ⁺	Fe ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	I ⁻
0,140	0,065	0,138	0,063	0,136	0,181	0,102	0,220

Exercice 2**Structure cristalline du fer et de l'acier**

Données numériques : $M(Fe) = 55,85 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

1- Dessiner la maille cristalline du fer γ qui adopte la structure cubique à faces centrées.

2- Combien cette maille renferme-t-elle d'atomes ?

3- Calculer la compacité C_{CFC} d'une structure CFC (modèle de sphères dures indéformables).

4- Le rayon atomique du fer γ est $R_\gamma = 129 \text{ pm}$. Calculer le paramètre a_γ de la maille cubique.

5- Evaluer le volume massique $v(\gamma)$ du fer γ .

Le carbone, dont le rayon atomique vaut $R_C = 77 \text{ pm}$, doit s'insérer dans les sites octaédriques des mailles cristallines de fer α ou de fer γ .

6- Où sont situés les sites octaédriques dans le fer γ ? S'agit-il d'octaèdres réguliers ?

7- Quel serait le rayon maximal $R_{M\gamma}$ d'un atome qui s'insérerait dans ce site sans déformer la structure cristalline ? Calculer $R_{M\gamma}$.

8- Que pouvez-vous en conclure sur la solubilité par insertion du carbone dans le fer γ solide ?

Exercice 3**Structure du carbone solide(diamant)**

le carbone solide existe dans la nature sous deux structures cristallines différentes : le graphite et le diamant.

1- Représenter la maille cristalline du diamant.

2- Définir et calculer la coordinence et le nombre d'atomes par maille.

3- Donner la relation liant le paramètre de maille noté a et le rayon r d'un atome de carbone.

4- En déduire la compacité du diamant (la valeur numérique devra être calculée).

5- Calculer la masse volumique du diamant.

6- Le diamant contient-il des sites permettant d'accueillir des atomes supplémentaires ? Si oui, combien sont-ils et où se situent-ils ?

Données : $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; Nombre d'Avogadro : $6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$; Rayon de l'atome de carbone: $r = 8.10^{-11} \text{ m}$.
données : $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; Nombre d'Avogadro : $6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$; Rayon de l'atome de carbone: $r = 8.10^{-11} \text{ m}$.

Exercice4:

Le cuivre cristallise dans le système cfc avec un paramètre de maille $a = 3,61 \text{ \AA}$.

L'or cristallise aussi dans le système cfc avec un paramètre de maille $a = 4,08 \text{ \AA}$.

L'alliage or-cuivre cristallise dans le système cubique simple, les atomes d'or occupent les sommets du cube et les atomes de cuivre le centre des faces.

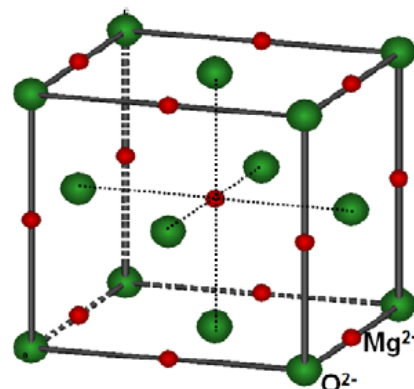
Dessiner la maille de l'alliage, en déduire sa formule et calculer le paramètre de maille.

Calculer la masse volumique de l'alliage.

On donne : Masse molaire de l'or : $196,97 \text{ g.mol}^{-1}$ Masse molaire du cuivre : $63,54 \text{ g.mol}^{-1}$

Corrigé Type

a- Les ions O^{2-} sont aux sommets du cube et au centre des faces (forment un cfc). Les ions Mg^{++} occupent tous les sites octaédriques cad le centre du cube et les milieux des arêtes.



a- Les ions O^{2-} sont aux sommets du cube et au centre des faces (forment un cfc). Les ions Mg^{++} occupent tous les sites octaédriques cad le centre du cube et les milieux des arêtes.

b- Le nombre de O^{2-} par maille : $Z(O^{2-}) = 4$ et le nombre de Mg^{2+} par maille : $Z(Mg^{2+}) = 4 \rightarrow$ conforme à la stœchiométrie.

c- $\rho = \frac{4M_{MgO}}{N_A a^3} \rightarrow \rho = 65,3(Kg.L^{-1})$

$$C = \frac{4 \times (4\pi/3)(r_{Mg^{2+}}^3 + r_{O^{2-}}^3)}{a^3} \rightarrow C = 0,73$$

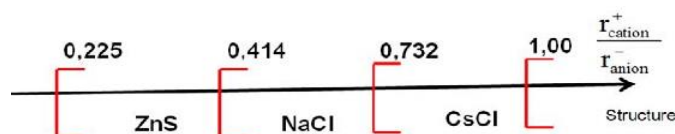
d- Condition de stabilité de la structure type NaCl :

Les ions Cl^- et Na^+ sont tangents selon l'arête $\rightarrow a = 2(r^- + r^+)$.

Les ions Cl^- sont à la limite tangents entre eux selon la diagonale de la face $\rightarrow 4r^- \leq a\sqrt{2}$.

Donc : $0,414 \leq r^+ / r^- < 0,732$.

Selon la valeur du rapport $r^+ < r^-$, un cristal ionique peut avoir éventuellement l'une des structures suivantes :



Cristal ionique	KF	NaI	FeO	$MgCl_2$
r^+ / r^-	1,015	0,464	0,450	0,359
Structure de NaCl	Non	Oui	Oui	Non

2/

1- Les atomes sont placés aux sommets et au centre des faces du cube.

2- Elle renferme $Z = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2$, soit 4 atomes /maille.

3- La compacité est : $C = \frac{4 \times \text{volume(atome)}}{\text{volume(cube)}} = \frac{4(4\pi/3)r^3}{a^3}$.

Les atomes sont tangents selon la diagonale de la face :

$$a\sqrt{2} = 4R$$

On en déduit : $C = \pi\sqrt{2}/6 = 0,74$.

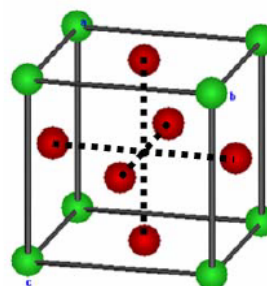
4- $a = 4R / \sqrt{2} \rightarrow a = 365(\text{pm})$

5- $u = \frac{V_{\text{maille}}}{m_{\text{maille}}} = \frac{a^3 N_A}{4M} \rightarrow u = 1,3 \cdot 10^{-4} (\text{m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1})$

6- La maille renferme un site octaédrique au centre et 12 sites octaédriques aux milieux des arêtes. Ce sont des octaèdres réguliers.

7- $2R + 2R_{\text{Oct,max}} = a$ et $a = 4R / \sqrt{2} \rightarrow R_{\text{Oct,max}} = 0,41 \times R \rightarrow R_{\text{Oct,max}} = 53(\text{pm})$

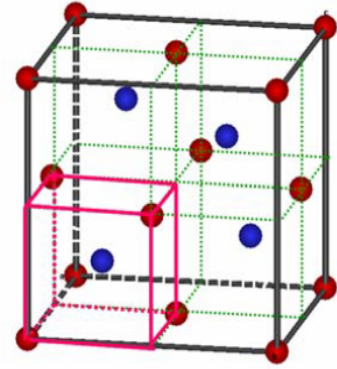
8- $R_C > R_{\text{Oct,max}} \rightarrow$ l'atome de carbone ne peut pas s'insérer dans un site octaédrique, donc il occupe la position de l'atome de fer. La solubilité se fait par substitution.



3/

SOLUTION

- 1- Les atomes de C occupent une cfc avec la moitié des sites tétraédriques occupés
- 2- La coordinnance d'un atome est le nombre d'atomes les plus proches à cet atome. Chaque atome est entouré de 4 atomes proches → coordinnance égale à 4.
Nombre d'atmes par maille = $4 \times 1/4 + 6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 8$ atomes par maille.
- 3- Les atomes sont tangents selon la grande diagonale du cube (site tétraédrique) → $2r = a\sqrt{3}/4$.
- 4- La compacité est : $C = \frac{8(4\pi/3)r^3}{a^3}$ et $2r = a\sqrt{3}/4 \rightarrow C = 0,34$.
- 5- La masse volumique est : $\rho = \frac{8M_C}{N_A a^3} = 3,2(\text{Kg.m}^{-3})$.
- 6- Sites tétraédriques : les centres des 4 tétraédres vides soit 4 par maille.
Sites octaédriques : un au centre du cube et 12 au milieu des arêtes soit 4 par maille.



4/ On a représenté la maille ci-dessous. Les atomes sont tangents selon la grande diagonale du cube de longueur $a\sqrt{3}$

On calcule le nombre d'atomes dans la maille.

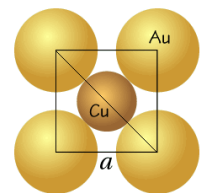
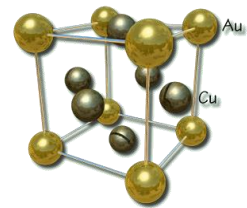
Au : un atome à chaque sommet : $8 \times \frac{1}{8} = 1$

Cu : un atome au centre de chaque face : $6 \times \frac{1}{2} = 3$

La composition de cet alliage est **Cu₃Au**.

Pour calculer le paramètre de maille, on représente une face du cube sur laquelle les atomes sont tangents :

On a : $a\sqrt{2} = 2R_{Au} + 2R_{Cu}$



Les rayons atomiques sont obtenus dans les cristaux purs de cuivre et d'or. Ils cristallisent tous deux sous la forme cfc. On a donc :

$a_{Au} \sqrt{2} = 4R_{Au}$ et $a_{Cu} \sqrt{2} = 4R_{Cu}$ soit : $R_{Au} = \frac{\sqrt{2}}{4} a_{Au} = 1,44 \text{ \AA}$ et $R_{Cu} = \frac{\sqrt{2}}{4} a_{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$

Il vient en définitive : $a = \frac{2R_{Au} + 2R_{Cu}}{\sqrt{2}} = 2 \times \frac{1,28 + 1,44}{\sqrt{2}} = 3,85 \text{ \AA}$

Dans un système cubique simple, il y a un seul groupement formulaire(une seule molécule) : $Z = 1$.

La masse molaire de **Cu₃Au** est : $M = 3 \times 63,54 + 196,97 = 387,59 \text{ g.mol}^{-1}$

La masse volumique est alors : $\rho = \frac{ZM}{NV} = \frac{1 \times 387,59}{6,02 \cdot 10^{23} \times (3,85 \cdot 10^{-8})^3} = 11,28 \text{ g.cm}^{-3}$