

TD Cristallographie

Exercice 1

1) voir cours maille cfc

$$2) Z_M = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$\rho = \frac{Z \cdot M(A)}{\rho_a a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot M(A)}{\rho \rho_a}} = \underline{405 \text{ pm}}$$

3) contact le long de la diagonale d'une face.

$$2r = a \frac{\sqrt{2}}{2} \Rightarrow r = \frac{a \sqrt{2}}{4} = \underline{143 \text{ pm}}$$

4) c'est un conducteur $\Rightarrow e^-$ délocalisés $\Rightarrow$ liaison métallique (cf cours)

Exercice 2

1) sites Oh (octaédriques) : milieu des arêtes et centre de la maille

sites Td (tétraédriques) : centre des 8 cubes d'arête $a/2$

2) site Oh : contact le long d'une arête :

$$a/2 = r + r_0 \quad \text{or} \quad r = \frac{a \sqrt{2}}{4} \quad (\text{cf ex 1})$$

$$\Rightarrow r_0 = r(\sqrt{2} - 1) = \underline{66 \text{ pm}}$$

$\Rightarrow$ seul H peut s'insérer dans la cavité.

site Td : contact le long de la diagonale du cube

$$\frac{a \sqrt{3}}{4} = r + r_T \quad \text{et} \quad r = \frac{a \sqrt{2}}{4}$$

$$\Rightarrow r_T = r \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \right) = \underline{36 \text{ pm}}$$

$\Rightarrow$ aucune atome ne peut s'insérer.

$$3) \left. \begin{array}{l} Z_{Zr} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \\ Z_H = 8 \times 1 = 8 \end{array} \right\} \text{alliage } \underline{ZrH_2}$$

Exercice 3

- 1) cf cours
- 2) Chaque Ge est au centre d'un tétraèdre régulier
 $\Rightarrow$ coordination 4.
- 3) contact le long de la diagonale du cube:
$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = 2r \quad \Rightarrow \quad r = \frac{a\sqrt{3}}{8} = \underline{123 \text{ pm}}$$
- 4) $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$
$$C = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \underline{0,34}$$
- 5)
$$\rho = \frac{8 M(\text{Ge})}{N_A a^3} = \underline{5,32 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$
- 6) cristal covalent $\Rightarrow$ peu conducteur, T_f élevée, dureté.

Exercice 4

- 1) $Z_{\text{CO}_2} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$
$$\rho = \frac{4 M(\text{CO}_2)}{N_A a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4 M(\text{CO}_2)}{\rho N_A}} = \underline{572 \text{ pm}}$$

contact le long d'une diagonale d'une face:
$$l = \frac{a\sqrt{2}}{2} = \underline{404 \text{ pm}}$$
- 2) $l > 2l' \Rightarrow$ interactions intermoléculaires faibles,
 $= 240 \text{ pm}$ molécules éloignées.
- 3) interactions de type Van der Waals faibles
(cf question 2) $\Rightarrow$ il faut fournir peu d'énergie pour rompre ces liaisons. les températures de changement d'état sont basses.

Exercice 5 (ex plus dur mais important)

1) $z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

2) contact le long d'une arête a :

$$a = 2r \Rightarrow r = \underline{160 \text{ pm}}$$

3) empilement compact (ABA cf cours)

abcd : tétraèdre régulier

$$ab = bc = ac = ad = bd = cd = 320 \text{ pm}$$

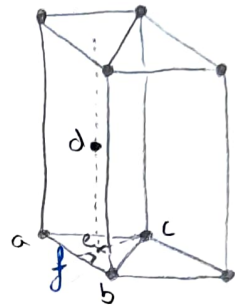
$$h = ed$$

$$ce^2 + de^2 = dc^2 = (320 \text{ pm})^2$$

or $ce = \frac{2}{3} cf$ ("centre de gravité" du triangle abc)
et dans le triangle cfb : $cb^2 = cf^2 + bf^2$ soit $cf = \sqrt{cb^2 - bf^2}$

$$\text{donc } ce = a \frac{\sqrt{3}}{3}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{c}{2}\right)^2 + \left(\frac{a\sqrt{3}}{3}\right)^2 = a^2 \Rightarrow \frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \Rightarrow c = \underline{523 \text{ pm}}$$



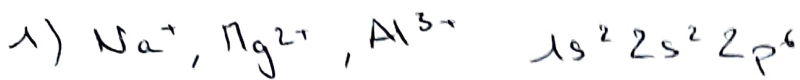
$$4) c = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}}$$

$$V = c \times \text{Aire du losange} \\ = c \times \left(4 \times \frac{a^2 \sqrt{3}}{8}\right) = \sqrt{2} a^3$$

$$c = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\sqrt{2} a^3} = \underline{0,74} \quad (\text{idem cf c})$$

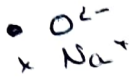
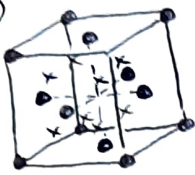
$$5) \rho = \frac{2 \pi (m_g)}{dPa \sqrt{2} a^3} = \underline{1,74 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

Exercice 6



$r_{\text{Na}^+} > r_{\text{Mg}^{2+}} > r_{\text{Al}^{3+}}$ car $Z \uparrow$ (charge du noyau) et même cortège électronique.

2) a)



b) $Z_{\text{O}^{2-}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

$Z_{\text{Na}^+} = 8$

→ 4 motifs Na_2O par maille

c) $\text{Na}^+ / \text{O}^{2-} = 4$
 $\text{O}^{2-} / \text{Na}^+ = 8$

d) contact anion/cation le long de la diagonale du cube:

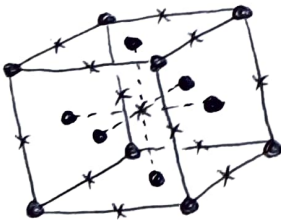
$$r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow r_- = \underline{128 \text{ pm}}$$

e) $r_- < r_{\text{O}^{2-}} \Rightarrow$ liaison non purement ionique (légèrement covalente)

f) contact éventuel sur la diagonale d'une face:

$$2r_- = 256 \text{ pm} < \frac{a\sqrt{2}}{2} = 393 \text{ pm}$$

3a)



b) $Z_{\text{Mg}^{2+}} = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$

$Z_{\text{O}^{2-}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

→ 4 motifs MgO par maille

c) $\rho = \frac{Z_{\text{Mg}^{2+}} M_{\text{Mg}} + Z_{\text{O}^{2-}} M_{\text{O}}}{N_A a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4 M_{\text{MgO}}}{\rho N_A}} = \underline{421 \text{ pm}}$

d) contact anion/cation le long d'une arête

$$r_+ + r_- = \frac{a}{2} \Rightarrow r_- = \underline{126 \text{ pm}}$$

$r_- < r_{\text{O}^{2-}}$ la liaison n'est pas purement ionique

e) contact éventuel sur la diagonale d'une face

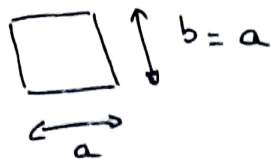
$$2r_{O^{2-}} = \underline{252 \text{ pm}} < \frac{a\sqrt{2}}{2} = \underline{291 \text{ pm}}$$

$$4) r_{-}(\text{Na}_2\text{O}) > r_{-}(\text{Ti}_2\text{O}) > r_{-}(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

plus le cation est petit plus il est polarisant
 $\Rightarrow$ le caractère covalent est plus marqué (liaison plus directionnelle)

Exercice 7

1) Face

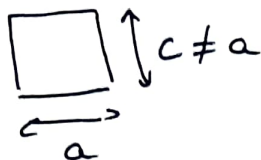


contact le long de la diagonale:

$$2r_{Cu} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

$$\Rightarrow a = \underline{362 \text{ pm}}$$

Face



contact le long de la diagonale

$$r_{Cu} + r_{Au} = \sqrt{a^2 + c^2} / 2$$

$$\Rightarrow c = \sqrt{4r_{Au}^2 - 4r_{Cu}^2 + 8r_{Au}r_{Cu}} \\ = \underline{414 \text{ pm}}$$

$$2) Z_{Cu} = 8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} = \underline{2} \quad Z_{Au} = 4 \times \frac{1}{2} = \underline{2}$$

$\Rightarrow$ Alliage AuCu.

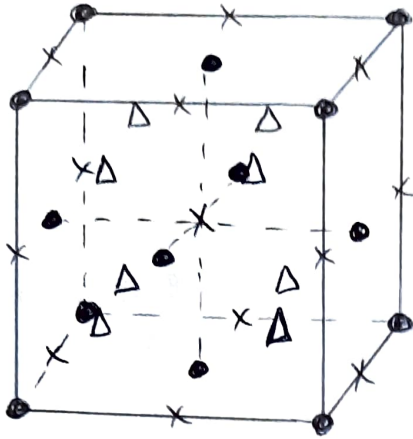
$$3) w_{Au} = \frac{m_{Au}}{m_{Au} + m_{Cu}} = \frac{2\pi_{Au}}{2\pi_{Au} + 2\pi_{Cu}} = 0,756$$

$\Rightarrow$ Dans 24 g d'alliage il y a 18,1 g d'or $\Rightarrow$ or à 18 carats

$$4) \rho = \frac{2\pi_{Au} + 2\pi_{Cu}}{d_{\text{face}} a b c} = \underline{15,9 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

Exercice 8

1/

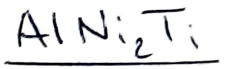


● Ti
x Al
Δ Ni

$$2/ \quad 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ Ti / maille}$$

$$12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ Al / maille}$$

$$8 \text{ Ni / maille}$$



($z = 4$)

Remarque : $r(\text{Ti}) + r(\text{Al}) + 2 r(\text{Ni}) > a\sqrt{3}/2$
il y a donc un problème dans les valeurs annoncées.

$$3/ \quad r_{\text{Oh}} + r_{\text{Ti}} = \frac{a}{2} \Rightarrow r_{\text{Oh}} = \frac{a}{2} - r_{\text{Ti}} = 147,5 \text{ pm}$$

$$r_{\text{Td}} + r_{\text{Ti}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow r_{\text{Td}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_{\text{Ti}}$$

$$r_{\text{Td}} = 108,0 \text{ pm}$$

les sites Td sont un peu petits pour les Ni^* (et encore plus pour les Al)

De toute façon la formule brute n'est pas compatible avec l'inversion des sites.

$$4/ \quad C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r_{\text{Ti}}^3 + 4 \times \frac{4}{3} \pi r_{\text{Al}}^3 + 8 \times \frac{4}{3} \pi r_{\text{Ni}}^3}{a^3}$$

$$= \underline{0,813}$$

* ce n'est donc pas un vrai cf, la structure est un peu déformée.

$$\rho = \frac{4 \times (\pi(Ti) + \pi(Al) + 2 \pi(Ni))}{\rho_{a a 3}}$$

$$= \underline{6250 \text{ kg/m}^3}$$

5) $\rho < \rho(\text{acier}) \rightarrow$ Plus léger
(avantage pour les avions!)

Exercice 3

1) Cdiamant (cfc + $\frac{1}{2}$ des sites Td)

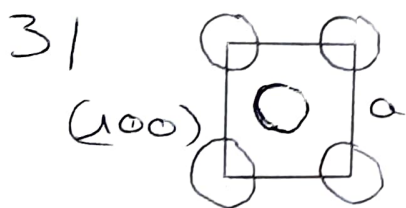
$$2r_{Si} = a \frac{\sqrt{3}}{4} \Rightarrow r_{Si} = a \frac{\sqrt{3}}{8}$$

tangence sur la gde diag = $\underline{117,6 \text{ pm}}$

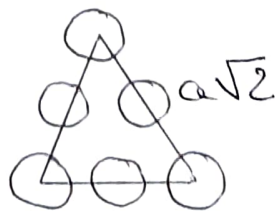
$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8 \text{ atomes / maille}$$

$$C = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi r_{Si}^3}{a^3} = \underline{0,34}$$

$$2) \rho = \frac{8 \pi(Si)}{\rho_{a a 3}} = \underline{2330 \text{ kg/m}^3}$$



111



si on se limite à une maille (sinon on retrouve les hexagones du plan compact)

4) (100)
 $Z = 4 \times \frac{1}{4} + 1 = 2 \text{ atomes de Si / face}$

$$d = \frac{2}{a^2} = 6,78 \times 10^{18} \text{ atomes / m}^2$$

$$= 6,78 \times 10^{14} \text{ atomes / cm}^2$$

(111) $d = \left(3 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{2}\right) \times \frac{1}{2(a\sqrt{2})^2 \sqrt{3/4} \times \frac{1}{2}} = \frac{4}{\sqrt{3}a^2} = \underline{7,83 \times 10^{14} \text{ atomes / cm}^2}$