Chimie PC
Marcelin Berthelot

Révisions PCSI

TD – Cristallographie

EXERCICE 1 — Vrai / Faux.

① VRAI

② FAUX — cfc → tangence selon la diagonale d'une face.

③ FAUX — Les sites octaédriques sont situés
- au centre du cube $= 1$ site
- au milieu des 12 arêtes $= 12 \times \frac{1}{4} = 3$ sites

$\boxed{\text{4 sites Octa / maille}}$

④ VRAI — Facile à voir avec la sphère centrale : elle est en contact avec les 8 sphères placées aux sommets du cube.

⑤ FAUX — La tangence anion-cation se fait selon l'arête (contact au niveau du site octa)

$a = 2R_{(Cl^-)} + 2R_{(Na^+)}$.

⑥ FAUX — Le contact cation-anion se fait entre une sphère Ca^{2+} et une sphère F^- au niveau d'un site tétraédrique : $R_{(F^-)} + R_{(Ca^{2+})} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

↳ situé au 1/4 de la grande diagonale du cube ($a\sqrt{3}$)

⑦ FAUX — Deux anions se repoussent : ils ne peuvent être tangents.

⑧ FAUX : S^{2-} en cfc ⇒ $4 S^{2-}$ / maille.

Or il y a 8 sites tétraédriques par maille, ce qui donnerait $8 Zn^{2+}$.

⇒ Impossible car la maille doit être électriquement neutre

⇒ Seule la moitié des sites tétraédriques est occupée.

EXERCICE 2 — Alliage pour l'aéronautique.

① Ti en cfc ⇒ 4 atomes / maille.

Al ds les cavités octaédriques ⇒ 4 Al / maille

Ni " " " tétraédriques ⇒ 8 Ni / maille.

$\boxed{TiAlNi_2}$.

② Les documents incitent à comparer les caractéristiques de l'alliage à celles données par l'acier courant : masse volumique et compacité ici.

⊛ masse volumique :

$$\rho = \frac{(4M_{Ti} + 4M_{Al} + 8M_{Ni})}{\mathcal{N}_A \cdot a^3} = \underbrace{6{,}3 \cdot 10^3 \ kg \cdot m^{-3}}_{\text{ordre de grandeur typique}}$$

⊛ Compacité :

$$C = \frac{\text{Volume des sphères}}{\text{Volume de maille}} = \frac{4\times\left(\frac{4}{3}\pi R_{Ti}^3\right) + 4\times\left(\frac{4}{3}\pi R_{Al}^3\right) + 8\times\left(\frac{4}{3}\pi R_{Ni}^3\right)}{a^3} = 0{,}81.$$

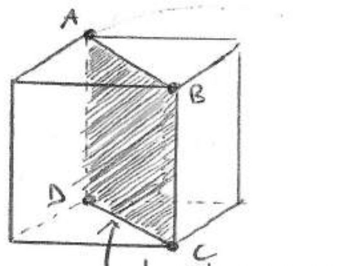
Conclusion : l'alliage est plus compact (⇒ peut-être plus dur ?)
mais moins dense (⇒ poids moindre de l'avion à volume identique de matériau métallique).

EXERCICE 3 Alliage cuivre - magnésium.

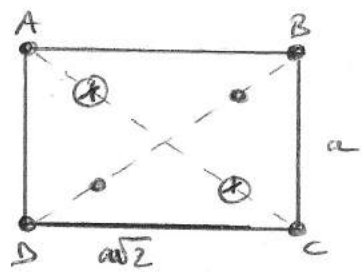
① Mg → cfc + 1 site tétra / 2 } 8 atomes de Mg / maille ⇒ $\boxed{MgCu_2}$

Cu_4 → 1 site tétra sur 2 → 4 assemblages Cu_4 / maille ⇒ 16 atomes de Cu / maille

②



plan de coupe



(AC) et (BD) sont les diagonales du cube : les sites tétraédriques sont aux quarts de ces diagonales à partir des sommets.

⊗ = Cu_4
• = Mg.

③ Masse volumique

$$\rho = \frac{16\,M_{Cu} + 8\,M_{Mg}}{\mathcal{N}_A \cdot a^3} = 5{,}8.10^3\ kg.m^{-3}.$$

④ Impossible de vérifier la tangence en l'absence de données sur les rayons des atomes (Mg) ou assemblages (Cu_4).

EXERCICE 4 Bromure de potassium.

2 conditions doivent être remplies pour qu'une structure ionique soit acceptable.

① Electroneutralité de la maille.

② Prise en compte des interactions électrostatiques entre ions :

* répulsion si charges identiques (⇒ existence d'1 espace entre ces ions / non contact)
* attraction si charges opposées (⇒ contact).

Structure	A	B	C	D
Nbre cations $K^{\oplus}$	$4 \oplus$	$1 \oplus$	$4 \oplus$	$4 \oplus$
Nbre anions $Br^{\ominus}$	$4 \ominus$	$1 \ominus$	$4 \ominus$	$8 \ominus$
Electroneutralité ?	OK	OK	OK	à éliminer.

En termes de répulsions, les anions étant ici plus volumineux, c'est sur la répulsion des anions que porte la condition la plus forte (les cations plus petits ici) ont moins de chance de se "frôler").

	A	B	C
Contact cation / anion	Sur demi-arête.	Sur diagonale cube	Au niveau du site tetraédrique
Relation au contact (*)	$R_{\oplus} + R_{\ominus} = \frac{a}{2}$	$R_{\oplus} + R_{\ominus} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$	$R_{\oplus} + R_{\ominus} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$
Anions les + proches	Sur $\frac{1}{2}$ diagonale face	Sur arête	Sur $\frac{1}{2}$ diagonale face
Cond° de répulsion (**)	$2R_{\ominus} < \frac{a\sqrt{2}}{2}$	$2R_{\ominus} < a$	$2R_{\ominus} < \frac{a\sqrt{2}}{2}$.

<u>Applications numériques</u>

	A	B	C
(*) permet de calculer a	a = 668 nm	a = 386 nm	a = 771 nm.
(**) donne une condition s/ a	a > 554 nm	a > 392 nm.	a > 554 nm.
Conclusion.	possible.	Impossible	possible.

Sans autre donnée, difficile de conclure.

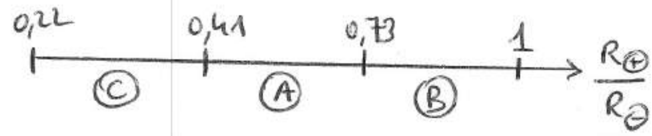
En revanche, l'expérience montre que la structure A est adoptée.

L'utilisation littérale des formules (*) et (**) amène à établir des conditions de stabilité de chacune des structures en fonction du rapport $R_{\oplus}/R_{\ominus}$.

(A) si $\frac{R_{\oplus}}{R_{\ominus}} > \sqrt{2} - 1 = 0{,}41$

(B) si $\frac{R_{\oplus}}{R_{\ominus}} > \sqrt{3} - 1 = 0{,}73$.

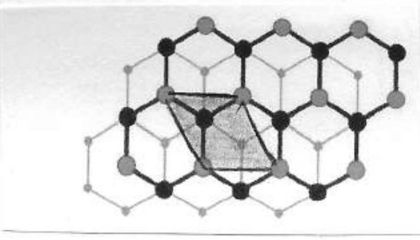
(C) si $\frac{R_{\oplus}}{R_{\ominus}} > \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0{,}22$.



$\frac{R_{(K^+)}}{R_{(Br^-)}} = 0{,}70 \Rightarrow$ $\boxed{\text{structure (A)}}$

EXERCICE 5 Graphite.

(1)



Maille a été grisée.

(2) ⚠ Rappel : $\boxed{\text{rayon covalent}} = \frac{1}{2}$ longueur de liaison C–C.

↳ atome de C ds le graphite assimulée à 1 sphère de rayon

$$R_C = \frac{1}{2} l_{cc}$$

Population :
8 sommets $\times \frac{1}{8} = 1$.
4 arêtes $\times \frac{1}{4} = 1$.
2 faces $\times \frac{1}{2} = 1$.
1 au centre $= 1$

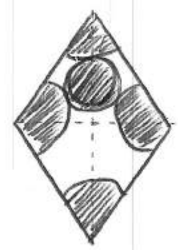
} 4 atomes de C / maille.

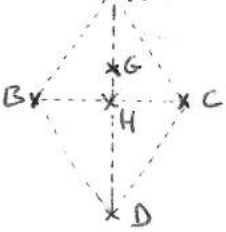
Volume occupé : $4 \times \left(\frac{4}{3}\pi R_C^3\right)$.

Volume de la maille : Surface de la $\underbrace{\text{base losange}}$ $\times$ hauteur

↳ 2 distance inter-feuillets d

Aire losange $= \frac{1}{2} BC \times AD$.





(1) ABC est 1 triangle équilatéral . .

(2) G est son centre de gravité : $AG = l_{cc}$ (lgr liaison CC)

$AG = \frac{2}{3}$ hauteur $HA = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} AD$.

$\Rightarrow \quad l_{cc} = \frac{2}{3} \times \left(\frac{1}{2} AD\right) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{1}{2} AD = \frac{3}{2} l_{cc}}$. $(= AH)$

(3) Triangle AHB rectangle $\longrightarrow AB^2 = AH^2 + HB^2$.

or $AB = BC$ (équilateral) } $BC^2 = AH^2 + \left(\frac{1}{2}BC\right)^2$

$HB = \frac{1}{2} BC$

$\frac{3}{4} BC^2 = AH^2 = \left(\frac{3}{2} l_{cc}\right)^2 = \frac{9}{4} l_{cc}^2$

$\Rightarrow \boxed{BC = \sqrt{3}\, l_{cc}}$

$$\text{Aire} = BC \times \left(\frac{1}{2} AD\right) = \left(\sqrt{3}\, l_{cc}\right) \times \left(\frac{3}{2} l_{cc}\right) = \frac{3\sqrt{3}}{2} l_{cc}^2$$

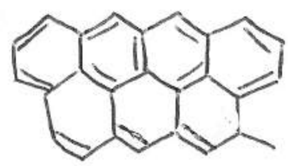
Volume maille $= \frac{3\sqrt{3}}{2} l_{cc}^2 \times 2d$

$\Rightarrow$ Compacité : $C = \dfrac{4\times\left(\frac{4}{3}\pi R_c^3\right)}{3\sqrt{3}\, l_{cc}^2\, d} = \dfrac{4\times\left(\frac{1}{6}\pi l_{cc}^3\right)}{3\sqrt{3}\, l_{cc}^2\, d}$

$\boxed{C = \dfrac{2\pi}{9\sqrt{3}}\dfrac{l_{cc}}{d}} = 0{,}17 \Rightarrow$ 17% de l'espace est occupé ds le graphite

(3) Au sein d'un feuillet, chaque atome établit 3 liaisons simples avec 3 atomes de carbone voisins.

$\rightarrow$ il reste 1 $\bar{e}$ par atome de carbone $\Rightarrow$ établissement de doubles liaisons conjuguées



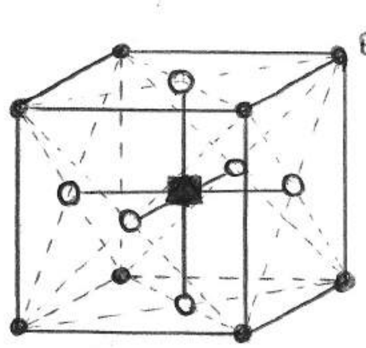
$\Rightarrow$ délocalisation d'électrons

$\Rightarrow$ conduction électrique selon un plan

(mais pas de conduction perpendiculairement à ce plan, car il y a 1 espace vide entre 2 plans).

EXERCICE 6 Titanate de baryum

(1)
(2)



Ba^{2+} : ● $\rightarrow 8\times\frac{1}{8} = 1\ Ba^{2+}$

O^{2-} : ○ $\rightarrow 6\times\frac{1}{2} = 3\ O^{2-}$

Ti^{4+} : ■ $\rightarrow 1\times 1 = 1\ Ti^{4+}$

$\boxed{BaTiO_3}$

électroneutralité.

(3) (4) Même question : (a) $\boxed{Ti^{4+}}$ est au centre d'1 octaèdre délimité par 6 sphères O^{2-} : Coordinence = 6 pr Ti^{4+}.

(b) $\boxed{Ba^{2+}}$ est entouré de 12 sphères O^{2-} $\Rightarrow$ Coordinence = 12

(5) (a) Si contact Ti^{4+} avec O^{2-} : $R_{(Ti^{4+})} + R_{(O^{2-})} = a/2 \Rightarrow a = 416\,pm$.

(b) Si contact Ba^{2+} avec O^{2-} : $R_{(Ba^{2+})} + R_{(O^{2-})} = \frac{a\sqrt{2}}{2} \Rightarrow a = 385\,pm$.

(c) Tangence réelle se fait entre Ti^{4+} et O^{2-}

(L'autre valeur est impossible car le paramètre de maille serait trop petit pour faire rentrer Ti^{4+} au centre du cube).

(6) $a = 416$ pm. (tangence Ti^{4+}/O^{2-})

Compacité : $C = \dfrac{\left(\frac{4}{3}\pi R^3_{(Ba^{2+})}\right) + \left(\frac{4}{3}\pi R^3_{(Ti^{4+})}\right) + 3\times\left(\frac{4}{3}\pi R^3_{(O^{2-})}\right)}{a^3}$

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi}{a^3}\left(R^3_{(Ba^{2+})} + R^3_{(Ti^{4+})} + 3R^3_{(O^{2-})}\right)$$

$C = 0{,}64$: 64% du volume disponible dans une maille est réellement occupé.

Masse volumique : $\rho = \dfrac{M_{Ba} + M_{Ti} + 3M_O}{\mathcal{N}_A \cdot a^3}$

$$\rho = 5{,}4 \cdot 10^3 \ kg \cdot m^{-3}$$