

**Cristallochimie (Exercices)**

**Exercice 1**

a- L'enstatite (pyroxène) ( $\text{MgSiO}_3$ ) possède trois polymorphes différents. Le clinoenstatite est Monoclinique dont la maille possède les dimensions suivantes :  $a = 9.605\text{\AA}$ ,  $b = 8.813\text{\AA}$ ,  $c = 5.166$ ,  $\beta = 108.46^\circ$  et  $Z = 8$ . Le protoenstatite est orthorhombique avec  $a = 9.251\text{\AA}$ ,  $b = 8.773\text{\AA}$ ,  $c = 5.337$ , et  $Z = 8$ . L'orthoenstatite est orthorhombique avec  $a = 18.216\text{\AA}$ ,  $b = 8.813\text{\AA}$ ,  $c = 5.179$ , et  $Z = 16$ .

Calculer la densité de chaque polymorphe.

b- Le pyrope (grenat)  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  est cubique, avec une densité de  $3.58 \text{ g/cm}^3$  et  $Z = 8$ . Trouver la longueur de sa maille élémentaire.

d- La pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) possède une densité de  $5.02 \text{ g/cm}^3$  et la longueur de sa maille élémentaire (cubique) est de  $5.42\text{\AA}$ . Calculer  $Z$ , le nombre de formule par maille.

**Exercice 2**

On considère les oxydes, sulfures, nitrure et halogénures cubiques suivants (entre parenthèses la valeur en  $\text{\AA}$  du paramètre  $a_0$  de la maille cubique) :

TlBr (3.93) CdS (5.82) MgO (4.21) KBr (6.60) MnS (5.22)

Les rayons utiles (en  $\text{\AA}$ ) manifestés par les éléments dans ces structures sont les suivants :

$\text{Ti}^+ 1.50$   $\text{Mg}^{2+} 0.72$   $\text{Mn}^{2+} 0.80$   $\text{K}^+ 1.38$   $\text{Cd}^{2+} 0.70$   $\text{S}^{2-} 1.84$   $\text{O}^{2-} 1.40$   $\text{Br}^- 1.96$

Quelles sont les structures adoptées par ces composés ?

**Exercice 3**

L'une des variétés de l'iodure d'argent cristallise dans le système cubique avec un paramètre de maille  $a_0 = 6.473 \text{\AA}$ . Les atomes occupent les positions suivantes :

Ag :  $\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \end{matrix}$

I :  $\begin{matrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} \end{matrix}$

- Projeter la structure sur le plan (001) (échelle  $1 \text{\AA} = 1\text{cm}$ ) en utilisant un symbolisme différent pour  $\text{I}^-$  et  $\text{Ag}^+$ .
- Quel est le mode du réseau ? justifiez
- Quelle est la formulation chimique simple du composé ? Quel est le motif périodique ?
- Quelle est la masse volumique théorique du composé ? ( $\text{Ag} = 107.87 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\text{I} = 126.904 \text{ g.mol}^{-1}$ ).
- Quelle est la coordinence de l'argent. La liaison Ag-I est elle purement ionique (justifiez en calculant la distance Ag-I la plus courte) ? ( $r_{\text{Ag}^+} = 1.0 \text{\AA}$  et  $r_{\text{I}^-} = 2.00 \text{\AA}$ )

#### Exercice 4

Le carbone présente deux variétés structurales, le diamant, cubique et le graphite, hexagonal.

1- Les coordonnées réduites des atomes de carbone dans la structure du diamant sont :  $000$ ,  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ ,  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ .

1.a. Effectuer une projection de cette structure dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .

1.b. Donner le nombre d'atomes par maille  $Z$ . Justifiez votre réponse.

1.c. Le paramètre de maille  $a_d$ , vaut  $3,57 \text{ \AA}$ . Calculer le rayon du carbone dans le diamant,  $r_{Cd}$ , puis la compacité et la masse volumique.

2- Le graphite est la variété hexagonale du carbone. Dans la structure du graphite, un atome est positionné à l'origine et un autre est positionné en  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$ . Le paramètre de maille,  $a_g$ , vaut  $2,46 \text{ \AA}$ . Calculer le rayon du carbone dans le graphite,  $r_{Cg}$ .

3- Dans la structure du carbure de silicium (structure cubique),  $\text{SiC}$ , les coordonnées réduites des ions  $\text{C}^{4-}$  sont :  $000$ ,  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ ,  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . Celles des ions  $\text{Si}^{4+}$  sont :  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ . Le paramètre de maille,  $a$ , vaut  $4,34 \text{ \AA}$ .

3.a. Effectuer une projection de cette structure dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .

3.b. Calculer le rayon de l'atome de silicium sachant que le carbone conserve la valeur qui est la sienne dans le diamant.

3.c. Déterminer la compacité et la masse volumique du carbure de silicium.

#### Données :

Masses molaires : carbone :  $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ , silicium :  $M_{Si} = 28 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Nombre d'Avogadro :  $N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

## Exercice 5

**I- Le cobalt cristallise** sous les deux variétés cubique faces centrées et hexagonale compact.

I1- Sur la figure 1, est représentée une vue en perspective de la variété **cubique faces centrées**. Le paramètre de maille,  $a$ , est égal à 3,548 Å.

- Donner les coordonnées réduites des atomes de cobalt dans cette structure et représenter la projection orthogonale de cette structure dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .
- Représenter sur un schéma [plan  $(\vec{b}, \vec{c})$ , avec la projection des atomes sur ce plan] la famille de plans  $(0\bar{2}3)$  et calculer la distance entre deux plans successifs pour cette famille de plan.
- Représenter sur la figure 1, les zones  $[110]$  et  $[011]$ . Calculer l'angle entre ces deux zones.
- Calculer le rayon d'un atome de cobalt

I.2- Sur la figure 2, est représentée une vue en perspective de la variété **hexagonale compact**. Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  sont respectivement égaux à 2,5071 Å et 4,0686 Å.

- Rappeler la définition d'une maille hexagonale
- Donner les coordonnées réduites des atomes de cobalt dans cette structure et représenter la projection orthogonale de cette structure dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .
- Déterminer le rapport  $c/a$  idéal d'un empilement hexagonal. Comparer à la valeur obtenue pour la variété hexagonale compact du cobalt.

**II- L'oxyde de cobalt CoO** cristallise selon le type NaCl. (Coordination 6 pour Co et coordination 6 pour O). Le paramètre de maille  $a$  est égal à 4,263 Å.

- Donner les coordonnées réduites des ions dans cette structure (O à l'origine) et représenter la projection orthogonale de cette structure dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .
- Calculer la distance la plus courte entre anions et cations. Sachant que le rayon ionique de l'ion oxyde est égal à 1,40 Å, déterminer le rayon ionique de l'ion  $\text{Co}^{2+}$ .

**III- Le sulfure de cobalt CoS** cristallise selon une maille hexagonale ; les paramètres de maille  $a$  et  $c$  sont respectivement égaux à 3,377 Å et 5,150 Å. Les positions atomiques sont les suivantes :

$\text{Co}^{2+}$  : 0,0,0 ; 0,0,1/2.

$\text{S}^{2-}$  : 1/3,2/3,1/4 ; 2/3,1/3,3/4

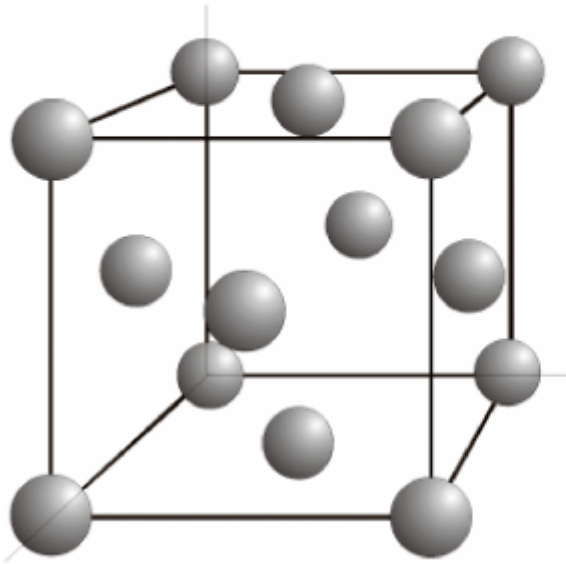
- Représenter la projection orthogonale de cette structure dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .
- Déterminer le nombre de formule unité par maille  $Z$
- Déterminer la masse volumique du sulfure de cobalt.

**Données :**

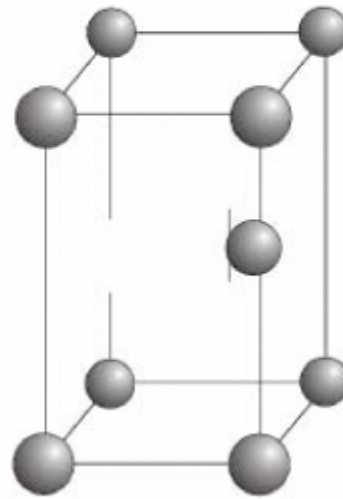
-Masse molaire : Cobalt :  $M_{Co} = 58,93 \text{ g.mol}^{-1}$

Soufre :  $M_S = 32,06 \text{ g.mol}^{-1}$

-Nombre d'Avogadro :  $N = 6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$



**Figure 1**



**Figure 2**