

Solides cristallins

Question de cours

Dessiner la maille CFC et calculer sa compacité.

Exercice 1 : Oxyde de nickel

L'objectif de cet exercice est de déterminer la structure cristalline de l'oxyde de nickel NiO. La structure cristalline d'un solide ionique est celle qui maximise la coordinence anion-cation, tout en respectant la contrainte sur les rayons ioniques.

Données :

- ▷ numéros atomiques : $Z(\text{Ni}) = 28$ et $Z(\text{O}) = 8$;
- ▷ masses molaires : $M(\text{Ni}) = 59,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▷ rayons ioniques : $R(\text{Ni}^{2+}) = R_+ = 69 \text{ pm}$ et $R(\text{O}^{2-}) = R_- = 140 \text{ pm}$;
- ▷ densité de NiO : 6,91.

1 - En raisonnant sur les configurations électroniques, justifier la charge des ions formant la structure. Commenter la stœchiométrie du cristal.

2 - Justifier qualitativement pourquoi la structure adoptée est celle de coordinence maximale. Il existe cependant une contrainte sur les rayons ioniques : rappeler son origine physique.

Une première structure possible est celle de type NaCl : les anions forment un réseau CFC dont tous les sites octaédriques sont occupés par les cations.

3 - Dessiner la maille type NaCl et vérifier que les populations d'anions et cations sont compatibles avec la stœchiométrie de NiO.

4 - Déterminer la coordinence de chaque ion dans la structure.

5 - Montrer que cette structure cristalline n'est possible que si les rayons ioniques sont tels que

$$\frac{R_+}{R_-} > \sqrt{2} - 1.$$

Pour un cristal contenant autant d'anions que de cations, une autre structure possible est celle de type CsCl, où la maille élémentaire est cubique avec occupation de tous les sommets par un anion et du centre du cube par un cation.

6 - Représenter la maille type CsCl.

7 - Déterminer la coordinence de chaque ion dans la structure. De ce point de vue, laquelle des deux structures étudiées est la plus stable ?

8 - Montrer que cette structure n'est possible que si les rayons ioniques sont tels que

$$\frac{R_+}{R_-} > \sqrt{3} - 1.$$

9 - En déduire dans laquelle des deux structures l'oxyde de nickel NiO peut cristalliser.

10 - Calculer le paramètre de maille de NiO à partir de sa masse volumique. Comparer à la valeur obtenue avec les rayons ioniques. Commenter.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

1 O : $1s^2 2s^2 2p^4$ donc former O^{2-} lui donne une structure de gaz noble.

Ni : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ donc former Ni^{2+} vide la 4s ce qui est plutôt favorable.

2 Contact anion-cation stabilisant. Contrainte sur les rayons vient du fait qu'il faut avoir contact entre ions de charges opposées mais pas entre ions de même charge.

3 cf. cours (ou Wikipédia). Il y a dans la maille $N_- = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ anions et $N_+ = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ cations.

Compatible avec la stœchiométrie.

4 Coordinece 6-6 (raisonner sur le cation au centre de la maille et sur un anion au centre d'une face est le plus simple).

5 Contact anion-cation le long d'une arête : $a = 2R_- + 2R_+$, non contact entre anions le long de la diagonale d'une face $a\sqrt{2} > 4R_-$, puis on déroule le calcul.

6 cf. Wikipédia :)

7 Coordinece 8-8. C'est donc CsCl qui serait plus stable.

8 Contact anion-cation le long de la grande diagonale du cube : $a\sqrt{3} = 2R_- + 2R_+$. Non contact entre anions le long d'une arête : $a > 2R_-$.

9 Numériquement, $R(\text{Ni}^{2+})/R(\text{O}^{2-}) = 0,493$, $\sqrt{2} - 1 \simeq 0,414$ et $\sqrt{3} - 1 \simeq 0,732$. NiO a donc une structure de type NaCl.

10 Masse volumique : $a = \sqrt[3]{\frac{4(M_{\text{Ni}} + M_{\text{O}})}{\mathcal{N}_A \rho}} = 416 \text{ pm}$, à comparer avec $a = 418 \text{ pm}$ obtenue par la condition de tangence le long de l'arête : ça marche nickel (avoue que mon jeu de mot pourri te fait sourire).

Solides cristallins

Question de cours

Représenter la maille CFC. Donner la position des sites tétraédriques, les dénombrer, et déterminer leur habitabilité.

Exercice 1 : Structure cristalline des olivines

[CCP MP 2014]

Les olivines ferro-magnésiennes sont, sous diverses formes, le composant majeur du manteau terrestre. Cet assemblage chimique ne conserve pas la même structure cristallographique selon la profondeur à laquelle il se situe : des transitions allotropiques ont lieu en fonction des conditions de température et de pression. Ainsi, vers 660 km de profondeur, sous une température de 1830 K, l'olivine γ ou ringwoodite se transforme en silicate de magnésium MgSiO_3 de structure perovskite et en magnésio-wüstite assimilable à l'oxyde de magnésium MgO .

Données : rayons ioniques $R(\text{Mg}^{2+}) = 70 \text{ pm}$; $R(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$ et $R(\text{Si}^{4+}) = 41 \text{ pm}$.

Dans la magnésio-wüstite MgO , les anions O^{2-} forment un réseau cubique faces centrées dont les ions Mg^{2+} occupent tous les sites octaédriques.

1 - Représenter la maille de la magnésio-wüstite MgO .

2 - Identifier la plus petite distance entre deux ions de charges opposées. En déduire le paramètre de maille a_1 .

3 - Exprimer en fonction des rayons ioniques la compacité de la structure et calculer sa valeur numérique.

La structure perovskite est la structure adoptée par le minéral du même nom, CaTiO_3 . Cette structure usuelle a donné son nom à un type structural adopté par de nombreux matériaux synthétiques de type ABX_3 . La structure cristallographique d'une perovskite parfaite peut être décrite de la façon suivante : le cation A occupe tous les sommets du cube, le cation B occupe le centre, et les anions X occupent les centres des faces du cube.

4 - Représenter la structure cristallographique décrite ci-dessus.

5 - La description de la maille est-elle en accord avec la formule proposée pour la perovskite résultant de la décomposition de la ringwoodite ?

Le facteur de tolérance de Goldschmidt t rend compte de l'influence des rayons ioniques sur la structure cristalline adoptée par les composés du type ABX_3 . Ce facteur exprime la condition de tangence simultanée d'une part entre l'ion B au centre de la maille et l'ion X au centre d'une face, d'autre part entre l'ion A au sommet de la maille et ce même ion X. C'est un indicateur de stabilité pour les structures de type perovskite. Il est défini par

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}.$$

6 - Établir les deux relations traduisant la condition de tangence en faisant intervenir le paramètre de maille a_2 dans le cas d'une perovskite parfaite.

7 - En déduire la valeur de t dans ce cas.

8 - La structure de la perovskite MgSiO_3 est-elle parfaite ? Commenter la valeur de t obtenue en indiquant quels ions peuvent éventuellement être en contact.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

1 Voir figure 1.

2 Tangence le long d'une arête : $a_1 = 2R(\text{O}^{2-}) + 2R(\text{Mg}^{2+}) = 420 \text{ pm}$

3 La maille compte $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions O^{2-} et $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ ions Mg^{2+} , la compacité vaut donc

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (R(\text{Mg}^{2+})^3 + R(\text{O}^{2-})^3)}{a_1^3} = 0,70$$

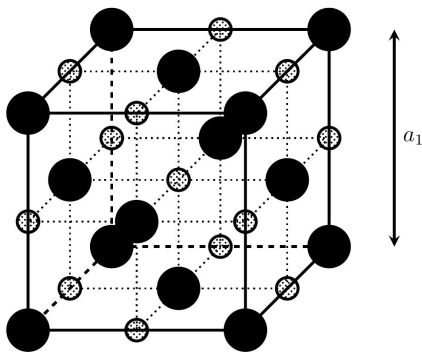


Figure 1 – Maille de MgO. O^{2-} en noir, Mg^{2+} en gris.

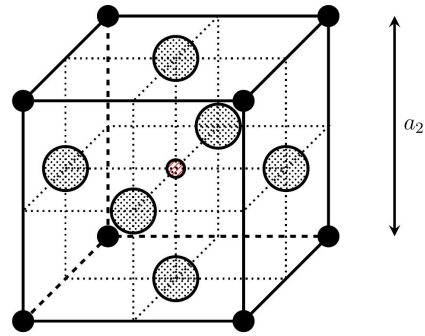


Figure 2 – Maille de $MgSiO_3$. A en noir, B en rouge et X en gris.

4 Voir figure 2.

5 La maille compte $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ion A (ici Mg), 1 ion B (ici Si) et $6 \times \frac{1}{2} = 3$ ions X (ici O) : la population est bien compatible avec la formule chimique.

6 Tangence entre B et X : $R_B + R_X = a_2/2$; tangence entre A et X : $R_A + R_X = a_2\sqrt{2}/2$.

7 En remplaçant,

$$t = \frac{a_2\sqrt{2}/2}{\sqrt{2} \times a_2/2} = 1$$

8 $t = 0,82$ donc non parfaite.

Supposons qu'il y ait contact entre A (Mg^{2+}) et X (O^{2-}). On a alors $a_2 = \sqrt{2} [R(Mg^{2+}) + R(O^{2-})] = 297$ pm, et comme l'autre contact n'est pas vérifié on devrait alors avoir

$$\underbrace{R(Si^{4+}) + R(O^{2-})}_{181 \text{ pm}} < \underbrace{\frac{a_2}{2}}_{148 \text{ pm}}$$

ce qui est faux, l'hypothèse de contact entre A et X est donc fautive également.

Supposons qu'il y ait contact entre B (Si^{4+}) et X (O^{2-}). On a alors $a_2 = 2R(Si^{4+}) + 2R(O^{2-}) = 362$ pm, et comme l'autre contact n'est pas vérifié on devrait alors avoir

$$\underbrace{R(Mg^{2+}) + R(O^{2-})}_{210 \text{ pm}} < \underbrace{\frac{a_2}{\sqrt{2}}}_{256 \text{ pm}}$$

ce qui est possible.

Solides cristallins

Question de cours

Incluse dans l'exercice.

Exercice 1 : Cristallographie du calcium

[écrit CCP PC 2015]

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium CaCO_3 . Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents.

1 - Préciser la composition du noyau de l'atome de calcium ${}^{40}_{20}\text{Ca}$.

2 - Écrire la configuration électronique du calcium ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ dans son état fondamental. Donner son nombre d'électrons de valence. En déduire sa position (période et colonne) dans la classification périodique.

Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur, des fluorures d'uranium notamment, de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures.

3 - Justifier que le calcium soit utilisé en tant que réducteur.

Le calcium métallique de variété α cristallise selon une structure de type cubique à faces centrées, notée Ca_α , de paramètre maille $a = 560$ pm.

4 - Représenter la maille CFC en indiquant la position des atomes.

5 - Calculer le nombre d'atomes par maille conventionnelle de la structure Ca_α et indiquer leur coordinence.

6 - Donner la relation entre le paramètre de maille a et le rayon métallique $R(\text{Ca})$. En déduire sa valeur numérique.

7 - Préciser la position des centres des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans la structure Ca_α . Combien en trouve-t-on par maille conventionnelle ?

Dans la métallurgie du plomb, les alliages calcium-magnésium sont utilisés afin d'éliminer les impuretés de bismuth.

8 - Le magnésium a pour rayon métallique $R(\text{Mg}) \simeq 150$ pm. L'alliage calcium-magnésium est-il un alliage de substitution ou d'insertion ? Une argumentation s'appuyant sur le calcul numérique des grandeurs pertinentes est attendue.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

1 20 protons et $40 - 20 = 20$ neutrons.

2 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. 2 électrons de valence. 4^e ligne et 2^e colonne.

3 À gauche donc peu électronégatif.

4 cf. cours.

5 $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, $i = 12$ (raisonnement sur un atome situé sur un sommet : les ppv se trouvent au centre des faces).

6 Le long de la diagonale d'une face $a\sqrt{2} = 4R(\text{Ca})$ donc $R(\text{Ca}) = 198$ pm.

7 Sites O au centre de la maille (1) et au centre de chaque arête, partagé entre quatre mailles ($12 \times \frac{1}{4}$) donc 4 sites O par maille. Sites T au centre de chaque cube octant, il y en a donc 8 par maille.

8 Habitabilité du site O plus grande que celle des sites T, donc c'est celle qu'il faut calculer. Cf. cours : $2R(\text{Ca}) + 2R_{\text{O}} = a$ d'où $R_{\text{O}} = (\sqrt{2} - 1)R = 83$ pm. Alliage d'insertion impossible, c'est donc un alliage de substitution.