

Série N°05.2020 UEM22 / M223 Chimie Inorganique

Exercice. 1.

1) Le palladium (Pd) est de structure cubique à faces centrées (CFC).

a) Dessiner la maille CFC.

b) Indiquer le nombre d'atomes par maille et la coordination des atomes de Pd.

c) Quelle est la condition de stabilité de cette structure? le paramètre de maille a étant de 0.389 nm. Donner le rayon atomique du Pd dans le modèle des sphères dures.

2) Donner les positions des sites interstitiels de type tétraédrique et octaédrique .

Combien y en a-t-il de chaque type par maille ?

3) On définit l'habitabilité r_{ha} d'un site interstitiel comme le rayon maximal des atomes occupant la cavité.

Calculer l'habitabilité des sites tétraédriques et octaédriques, en fonction de r_{Pd} rayon de l'atome de palladium .

4) Dans quel site l'hydrogène, de rayon atomique 0.037 nm, peut-il s'insérer le plus facilement ?

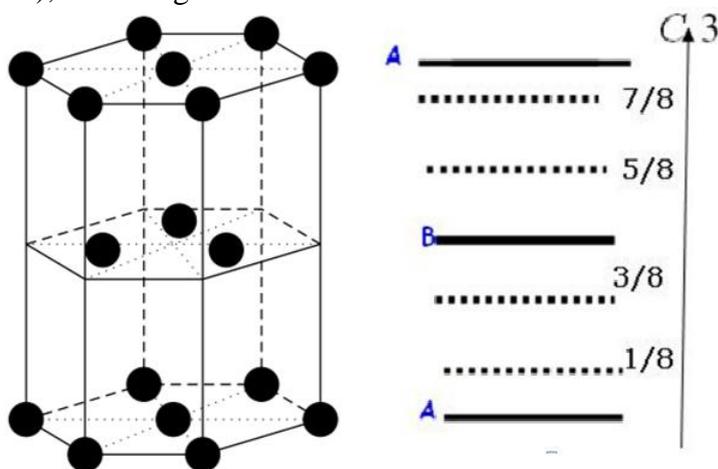
Donner la stœchiométrie du composé Pd_xHy ;

a- lorsque tous les sites octaédriques sont occupés.

b- lorsque tous les sites interstitiels (octaédriques et tétraédriques) sont occupés.

Exercice. 2 .

Le cobalt, de rayon atomique égal à 125 pm, cristallise dans le système hexagonal compact (HC), voir la figure 1.



1. Déterminer les deux paramètres de la maille : a la arête du losange et c la hauteur de la maille.

2. Vérifier si la masse volumique $\rho = 8,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ s'accorde avec les paramètres calculés.

3. Donner les positions des sites interstitiels de type tétraédrique et octaédrique Combien y en a-t-il de chaque sorte par maille ? représenter au moins deux sites de chaque type sur une maille triple.

Données : La masse molaire du cobalt est : $M = 58,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 03.

- Dans le cristal de chlorure de sodium, les ions Cl^- déterminent un réseau cubique à faces centrées, les ions Na^+ occupent le centre des cavités octaédriques déterminées par les ions Cl^-
 - Faire un schéma de la maille cristalline.
- Définir et donner la coordinence de chaque type d'ion.
- La masse volumique de chlorure de sodium cristallisé est $2163 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, en déduire la longueur de l'arête de la maille.
- Vérifier que ce résultat est compatible avec les valeurs des rayons ioniques qui sont de 181 pm pour Cl^- et 97 pm pour Na^+
- Calculer la compacité de ce cristal.

Données : Na : 23 ; Cl : 35,5 en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice.04.

Le carbone existe sous deux variétés allotropiques à température ambiante et sous la pression atmosphérique :

- une forme métastable, le diamant : le réseau est cubique à faces centrées, de paramètre $= 356 \text{ pm}$, et le motif contient deux atomes, de coordonnées $(0,0,0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$.
- une forme stable, le graphite : le réseau est hexagonal. Il peut être considéré comme un assemblage de feuillets distants de $= 335 \text{ pm}$, la distance entre deux atomes de carbone dans un feuillet étant de $= 142 \text{ pm}$.

Le silicium cristallise selon la structure diamant, avec un paramètre $a = 357 \text{ pm}$

1) Dessiner la maille du carbone diamant, d'après la description précédente.

- Combien d'atomes de carbone ou de silicium y a-t-il dans cette maille élémentaire ?
- Quelle est la coordinence (nombre de plus proches voisins) d'un atome dans le cristal ?
- Calculer le rayon d'un atome de carbone et celui d'un atome de silicium. Comparer. De quel rayon atomique s'agit-il ici ? Justifier.

Les énergies des liaisons simples C-C (dans le diamant) et Si-Si sont respectivement $345,6$ et $222 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer les énergies de sublimation du carbone diamant et du silicium.

- Commenter.
- Calculer la compacité dans la structure diamant. Commenter.

2) Dessiner une maille hexagonale du graphite et calculer le nombre d'atomes de carbone qu'elle contient.

- Quelle est la coordinence (nombre de plus proches voisins) d'un atome dans le cristal ?
- Calculer le rayon d'un atome de carbone et comparer avec la valeur trouvée pour le diamant.

Interpréter la différence observée.

- Montrer qu'on peut définir un deuxième type de rayon atomique pour l'atome de carbone dans le graphite.

- Calculer ce rayon.

3) Calculer les masses volumiques du diamant, du silicium et du graphite, sachant que les masses

molaires du carbone et du silicium sont respectivement de $12,0$ et $28,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Corrigé

exo.01

V.1) a) Dessin de la maille CFC (2 point)

b) 4 atomes par maille, coordination : chaque atome est entouré de 12 voisins (2 points)

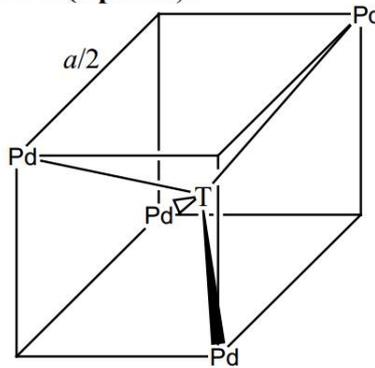
c) Distance minimale entre atomes (selon la diagonale d'une face) $a/\sqrt{2}$ soit 0,275 nm et rayon atomique du Pd $r_{Pd} = a/2\sqrt{2}$ soit 0,1375 nm (2 points)

V.2) Sites octaédriques, centre du cube et milieux des arêtes soit 4 sites par maille sites tétraédriques, centre des cubes d'arête $a/2$, soit 8 sites par maille. (4 points)

V.3) Habitabilité des sites

Sites octaédriques $r_{ha} + r_{Pd} = a/2$, $r_{Pd} = a/2\sqrt{2}$, d'où $r_{ha} = r_{Pd}(\sqrt{2} - 1) = 0,414 \times r_{Pd}$; application numérique $r_{ha} = 0,057$ nm (3 points)

Sites tétraédriques. $r_{ha} + r_{Pd} = \frac{1}{2}(\text{grande diagonale du cube d'arête } a/2) = \frac{1}{2} \times (a\sqrt{3}) \times (1/2) = (a\sqrt{3}) \times (1/4)$, $r_{Pd} = a/2\sqrt{2}$, d'où $r_{ha} + r_{Pd} = r_{Pd} \times (\sqrt{6})/2$, d'où $r_{ha} = ((\sqrt{6})/2 - 1) \times r_{Pd} = 0,225 \times r_{Pd}$
Application numérique $r_{ha} = 0,031$ nm (3 points)



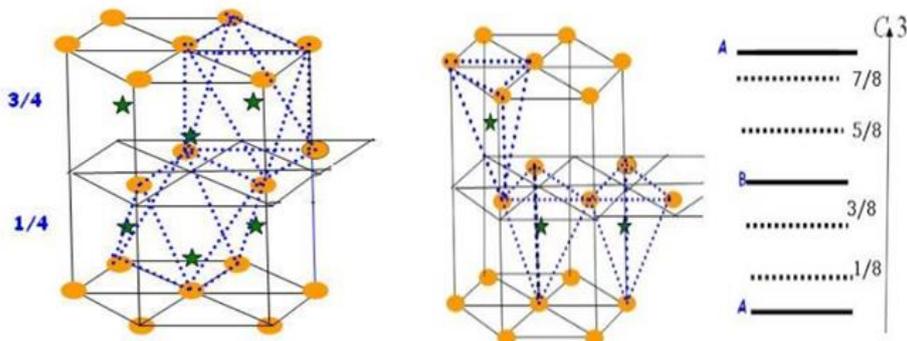
V.4) Hydrures

- ✓ $r_{ha}(\text{octa}) > r_H > r_{ha}(\text{tétra})$ l'hydrogène s'insère facilement dans le site octaédrique (1 point).
- ✓ 4 Pd/maille + 4 H sites octaédriques/maille) = stoechiométrie PdH (1 point)
- ✓ 4 Pd/maille + 4 H dans les sites octaédriques + 8 H sites tétraédriques PdH₃ (1 point).

exo 02

Réponses : $a = 2R = 250$ pm, $c = \sqrt{\frac{8}{3}}a = 408$ pm, $V = 6a^2 \frac{\sqrt{3}}{4}c$, $\mu = \frac{6M}{N_{AV}} = 8860$ kg · m⁻³ d'où $d = 8,86$.

représentations des sites octaédriques

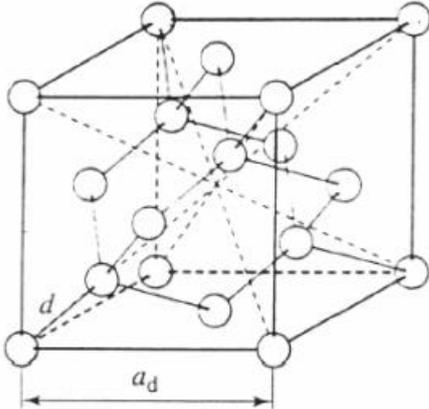


exo.03:

coordinnence = + proches voisins, = 6/6 ; $a = 564,3 \text{ pm}$; $R^+ + R^- = 556 \text{ pm}$; $C = 0,64$

exo 04.

1) Bien s'entraîner pour savoir refaire cette structure avec clarté !



Remarque : l'énoncé mentionne un motif à deux atomes dans un réseau cubique à faces centrées. Ceci

se comprend en considérant que l'on doit placer un motif à chaque nœud du réseau CFC.

Les nœuds du réseau CFC sont les sommets du cube et les centres de faces : à chacune de ces positions, on doit placer un atome (coordonnée (0,0,0), et ajouter un autre atome décalé de ($1/4, 1/4, 1/4$)

ceci reconstitue ainsi l'intégralité de la maille du diamant.

Population : les atomes au sommet du cube sont partagés entre huit mailles ; au centre des faces entre

deux mailles ; aux centres des tétraèdres, ils appartiennent uniquement à la maille. Il y a donc :

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

Coordinnence : chaque atome du diamant est au centre d'un tétraèdre : la coordinnence est donc :

$$c = 4$$

On reconnaît la valence caractéristique du carbone ; les quatre liaisons sont **covalentes**.

Rayons atomiques : Dans le carbone diamant, **la tangence entre les atomes se fait le long de la grande diagonale du cube**. On peut alors écrire : $2r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$, d'où :

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{8} = 77,1 \text{ pm}$$

La liaison étant de nature covalente, il s'agit du **rayon de covalence** du carbone dans le diamant.

Pour le silicium, le **rayon de covalence** est, de même :

$$r' = \frac{a'\sqrt{3}}{8} = 118 \text{ pm}$$

$r' > r$: Ceci est compatible avec l'augmentation générale du rayon atomique lorsqu'on descend dans une colonne du tableau périodique. À configuration électronique de valence identique, le nombre quantique principal n de la couche de valence augmente et c'est l'effet le plus important pour

expliquer l'augmentation du rayon (et la baisse de l'énergie d'ionisation).

Sublimation

Les atomes sont liés par des liaisons covalentes. Pour extraire un atome de carbone du diamant et le faire passer en phase gazeuse, il faut rompre les liaisons de covalence qui le lient à ses voisins les plus immédiats. Or la coordinence est de $c = 4$. Il faut donc casser 4 liaisons pour extraire un atome.

Pour extraire une moles d'atomes, il faut donc casser $\frac{4}{2} = 2$ moles de liaisons (**on divise par deux afin de ne pas compter deux fois la liaison entre deux atomes contigus**). Donc :

$$\begin{array}{l} E_{sub} = 2E_{\ell} = 691,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (carbone)} \\ E'_{sub} = 2E'_{\ell} = 444 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (silicium)} \end{array}$$

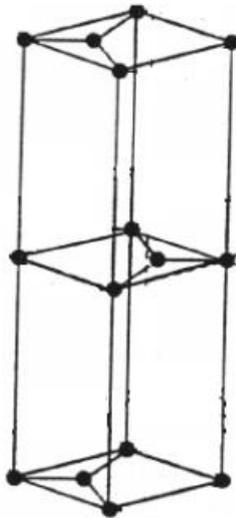
Ces valeurs sont extrêmement élevées par rapport aux valeurs rencontrées pour les cristaux moléculaires, ce qui confirme la nature covalente des liaisons. On en déduit qu'il est extrêmement difficile de faire fondre ces corps ; il faut les porter à une température très élevée : $T_{fus}(\text{C}) = 3527^{\circ}\text{C}$ et $T_{fus}(\text{Si}) = 1414^{\circ}\text{C}$.

Compacité :

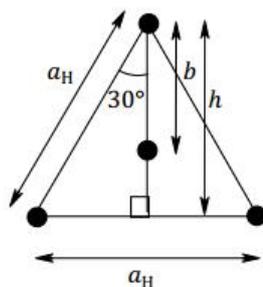
$$\gamma = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{32 \pi r^3}{3 \left(\frac{8r}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{16} = 0,34 = \boxed{34\%}$$

Cette valeur est très faible, si on la compare à un empilement compact, où γ atteint 74%. Ceci est dû au caractère directionnel des liaisons covalentes, qui impose aux atomes de se positionner dans des directions bien particulières imposées par la VSEPR, au lieu de s'empiler de manière compacte.

2) La maille élémentaire hexagonale du graphite est un prisme droit à base losange (voir document sur les cristaux macrocovalents) :



Attention aux notations b et c utilisées par l'énoncé qui ne sont pas les paramètres de maille ! Si on représente la moitié du losange de base, donc un triangle équilatéral :



On en déduit :

- la hauteur du triangle équilatéral : $h = a_H \cos 30^\circ = \frac{a_H \sqrt{3}}{2}$;

- la distance entre deux atomes : $b = \frac{2}{3} h = \frac{a_H}{\sqrt{3}}$;

Les paramètres de la maille élémentaire sont donc :

$$a_H = b\sqrt{3} = 246 \text{ pm}$$

$$c_H = 2c = 670 \text{ pm}$$

Cette maille élémentaire contient :

$$8 \times \frac{1}{2} + 2 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ atomes par maille}$$

Les plus proches voisins de chaque carbone appartiennent au même feuillet. Ils sont au nombre de :

$$c = 3$$

Pour le graphite, on a simplement :

$$r = \frac{b}{2} = 71 \text{ pm}$$

Le **rayon covalent** d'un atome est une grandeur essentiellement dépendante de l'environnement, de par sa **définition** : c'est la demi-distance entre deux atomes identiques. L'atome de carbone est plus petit dans la structure graphite que dans la structure diamant, car les liaisons carbone - carbone dans le graphite revêtent un caractère partiel de liaison double. Ceci est dû à la délocalisation du quatrième électron de valence de chaque carbone sur les trois liaisons simples, créant un nuage d'électrons pi délocalisés entre les feuillets. Ce nuage d'électrons, polarisable, est à l'origine des forces de van der Waals entre les feuillets ainsi que de la conductivité du graphite dans le plan parallèle aux feuillets (conductivité anisotrope).

La plus courte distance entre deux atomes de carbone de feuillets différents est justement la distance entre les feuillets soit

$$r_{vdW} = \frac{c}{2} = 167,5 \text{ pm}$$

Il s'agit **du rayon de Van der Waals** du carbone dans le graphite.

3) Masse volumique pour les structures diamant :

$$\rho = \frac{8 \times M}{N_A \times a^3}$$

...où M est la masse molaire du carbone ou du silicium.

Masse volumique pour la structure graphite : la surface de l'hexagone régulier de base étant de $S = a_H \times h = \frac{3\sqrt{3}}{2} b^2$ et la hauteur de la maille (prisme droit) étant de $2c$, on trouve :

$$\rho = \frac{4 \times M}{N_a \times 3\sqrt{3}b^2c}$$

Applications numériques :

carbone diamant : $\rho = 3,53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

silicium : $\rho = 2,33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

carbone graphite : $\rho = 2,27 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$