

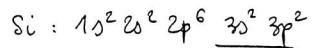
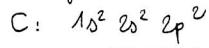
SM4.13 "le silicium cristallise dans le même système cristallin que le diamant"
 → les atomes de Si occupent une structure c.f.c. de paramètre a et la moitié des sites tétraédriques (4 sites [T] sur les 8 disponibles d'une maille c.f.c.)
 → la distance entre 2 atomes de Si est égale au quart d'une diagonale du cube: → $2r(\text{Si}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} \rightarrow r(\text{Si}) = \frac{a\sqrt{3}}{8}$.

$$\rightarrow il y a donc Z = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 = 8 \text{ atomes de Si/maille}$$

$$\text{donc } \rho(g) = \frac{Z \frac{M}{N_A}}{a^3} = \frac{8M(\text{Si})}{N_A} \frac{3\sqrt{3}}{r^3 \cdot 8 \cdot 8^2} \rightarrow r(\text{Si}) = \left(\frac{M(\text{Si})}{8^2 N_A \rho^3} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{3} = 1,18 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\rightarrow r(\text{Si}) = 0,118 \text{ nm} > r(\text{C}) = 0,077 \text{ nm}$$

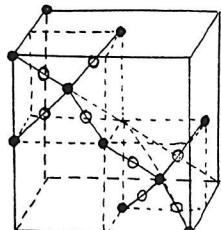
la différence s'explique par le fait que Si a une structure électronique plus importante que le carbone



SM4.14 Cristobalite SiO_2 : . les atomes de silicium ont la structure type diamant Si sur les noeuds d'un c.f.c + 1 site [T] / occupé . 1 atome d'oxygène entre 2 atomes de silicium

$$\rightarrow d(\text{Si-O}) = \frac{1}{8} \text{ diagonale de la maille cubique face centrée d'arête } a.$$

i) Contenu d'une maille:



$$Z(\text{Si}) = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 8 \text{ atomes de Si/maille}$$

$$Z(\text{O}) = 4 \cdot 4 = 16$$

↑ ↑
Nbre de O autour d'un site [T] occupé par un Si
sites [T] occupés par 1 Si

$$Z(\text{Si}) = 8/\text{maille} \quad Z(\text{O}) = 16/\text{maille} \quad Z(\text{SiO}_2) = 8/\text{maille}$$

on a la densité de la cristobalite: $d(\text{SiO}_2) = \frac{\rho(\text{SiO}_2)}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1}{\rho(\text{H}_2\text{O})} \frac{Z(\text{SiO}_2) M(\text{SiO}_2)}{N_A a^3}$

d'où $a = \left(\frac{Z(\text{SiO}_2) M(\text{SiO}_2)}{d \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) N_A} \right)^{\frac{1}{3}} = 0,701 \text{ nm}$

2) Coordonnance Oxygène / Silicium : $C(O/\text{Si}) = 2$
 Coordonnance Silicium / Oxygène : $C(\text{Si}/O) = 4$

3) Structure électronique du silicium: Si: $1s^2 \underline{2s^2} 2p^6 \frac{3s^2 3p^2}{\text{[T]} \text{[T]}} \rightarrow \begin{array}{c} \cdot \text{Si} \cdot \\ \cdot \cdot \\ \text{hybridé} \\ \text{sp}_3 \end{array}$
 de l'oxygène: O: $1s^2 \underline{2s^2} 2p^4 \frac{3s^2 3p^2}{\text{[T]} \text{[T]}} \rightarrow \begin{array}{c} \cdot \text{O} \cdot \\ \cdot \cdot \\ \text{hybridé} \\ \text{sp}_3 \end{array}$

l'oxygène a donc la possibilité d'établir 2 liaisons covalentes le silicium " " " " 4 " " Ceci est en accord avec leurs coordinances

Q: la cristobalite SiO_2 est un cristal covalent (macromolécule).
 ↳ édifice très stable.

SM4.15 "la carboglace $(\text{CO}_2)_{(s)}$ a une structure c.f.c."

en réalité: PSEUDO c.f.c. seuls les atomes de C occupent les noeuds d'un réseau c.f.c. de paramètre a .

$$\text{Pour une pseudo maille cfc } Z(C) = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes de C/maille cfc}$$

$$\rightarrow Z(\text{CO}_2) = 4 \text{ "motifs" CO}_2/\text{maille cfc}$$

$$\text{or } \rho(\text{CO}_2) = \frac{Z(\text{CO}_2) M(\text{CO}_2)}{a^3} \frac{M(\text{CO}_2)}{N_A} \rightarrow a = \left(\frac{Z(\text{CO}_2) M(\text{CO}_2)}{d \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) N_A} \right)^{\frac{1}{3}} = 0,572 \text{ nm}$$

$$d(C-C) = \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad (\frac{1}{2} \text{ diagonale d'une face centrée}) \rightarrow d(C-C) = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 0,405 \text{ nm}$$

$$\text{On a } d(C-C) > d(C=O) = l = 0,120 \text{ nm}$$

Ceci est normal: un atome de carbone est relié à 2 atomes d'oxygène par une liaison (double) covalente

alors que 2 atomes de carbones voisins ne sont pas reliés par une liaison covalente; si il y a une liaison entre eux (entre 2 molécules de CO_2 en fait) il s'agit d'une liaison de Van der Waals qui est plus faible (donc plus longue) qu'une liaison covalente

SMU.9 "l'oxyde de fer FeO a la structure de NaCl"

2 réseaux cfc de m_i paramètre a : $\begin{cases} \text{• 1 réseau cfc d'ions Fe}^{2+} \text{ d'origine } (0,0,0) \\ \text{• " " d'ions O}^{2-} \text{ d'origine } (\frac{1}{2}, 0, 0) \end{cases}$

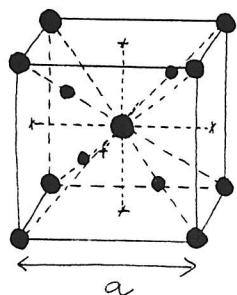
autre manière de décrire le cristal : les ions Fe²⁺ occupent les noeuds d'un système cfc dont tous les sites octaédriques [0] sont occupés par les ions O²⁻ car $\frac{R_{\oplus}}{R_{\ominus}} = 0,536$

- $a = 2(R_{\oplus} + R_{\ominus})$ pour une telle structure

$$\sqrt{2}-1 < \frac{R_{\oplus}}{R_{\ominus}} \leq \sqrt{3}-1$$

ici : $a = 0,430 \text{ nm}$ et $2(R_{\oplus} + R_{\ominus}) = 2(r(\text{Fe}^{2+}) + r(\text{O}^{2-})) = 2(0,075 + 0,140) = 0,430 \text{ nm}$
 → la valeur expérimentale de a est en parfait accord avec le modèle d'une structure ionique.

SMU.10 Cuprite (Cu₂O)



• : O²⁻ réseau cubique centré (I)
 • : Cu⁺ occupent 4 des $8 \cdot \frac{1}{2}$ diagonales du cube d'une maille c.c.

1) Contenu de la maille :

$$\begin{aligned} Z(O^{2-}) &= 1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2 \text{ ions O}^{2-}/\text{maille c.c.} \\ Z(Cu^+) &= 4 \text{ ions Cu}^+/\text{maille c.c.} \end{aligned}$$

$$Z(Cu_2O) = 2 \text{ "motif" Cu}_2O/\text{maille c.c.}$$

$$2) C(Cu^+/O^{2-}) = 2 \quad C(O^{2-}/Cu^+) = 4$$

$$3) d(Cu_2O) = 6,0 = \frac{\rho(Cu_2O)}{\rho(H_2O)} = \frac{1}{\rho(H_2O)} \cdot \frac{M Z(Cu_2O)}{N_A a^3} \rightarrow a = \left(\frac{M(Cu_2O) Z(Cu_2O)}{\rho(H_2O) d} \right)^{\frac{1}{3}} = 0,430 \text{ nm}$$

SMU.11 "l'oxyde de titane TiO cristallisé dans le système NaCl"

→ les ions Ti²⁺ occupent les noeuds d'un système cfc dont tous les sites octaédriques [0] sont occupés par les ions O²⁻

on devrait avoir : $\sqrt{2}-1 < \frac{r(Ti^{2+})}{r(O^{2-})} \leq \sqrt{3}-1 \rightarrow$ occupation des [0]
 $\left\{ a = 2(r(Ti^+) + r(O^{2-})) \right\} \rightarrow$ condition de contact anion/cation pour une telle structure.

Pour une telle structure : $\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ ions Ti}^{2+}/\text{maille cfc} \\ 4 \text{ ions O}^{2-} \end{array} \right. \rightarrow Z(TiO) = 4 \text{ motifs TiO}/\text{maille}$

$$\rho = \frac{M(TiO) Z(TiO)}{N_A a^3} \rightarrow a_{\text{calc}} = \left(\frac{M(TiO) Z(TiO)}{N_A \rho_{\text{exp}}} \right)^{\frac{1}{3}} = 0,440 \text{ nm} > a_{\text{réel}} = 0,418 \text{ nm}$$

$$P_{\text{calc}} = \frac{M(TiO) Z(TiO)}{N_A a_{\text{exp}}^3} = 5,8 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3} = 5,8 \text{ g.cm}^{-3} > P_{\text{réel}} = 5,0 \text{ g.cm}^{-3}$$

les valeurs expérimentales ne sont pas compatibles entre elles en tenant uniquement compte de l'hypothèse "TiO cristallisant dans le système NaCl"

→ une solution : il y a également occupation des sites tétraédriques (partiellement ou pas) à la place de l'occupation de certains sites octaédriques du système cfc de cation Ti²⁺

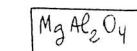
SMU.12 Spinelle Mg_xAl_yO₄

Spinelle Mg_xAl_yO₄ composé ionique Mg²⁺, Al³⁺ et O²⁻

structure cfc.

1) neutralité électrique $2x + 3y + 4(1-x) = 0$

(hyp: on cherche les entiers les plus faibles qui conviennent) soit $x = 1$ et $y = 2 \rightarrow$



2) O²⁻ occupent les noeuds d'une structure cfc $\rightarrow Z(O^{2-}) = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ O}^{2-}/\text{maille}$

→ il faut donc $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ fois moins d'ions Al}^{3+}/\text{maille} \Rightarrow Z(Al^{3+}) = 2 \text{ Al}^{3+}/\text{maille} \\ 4 \text{ fois moins d'ions Mg}^{+}/\text{maille} \Rightarrow Z(Mg^{+}) = 1 \text{ Mg}^{+}/\text{maille} \end{array} \right.$

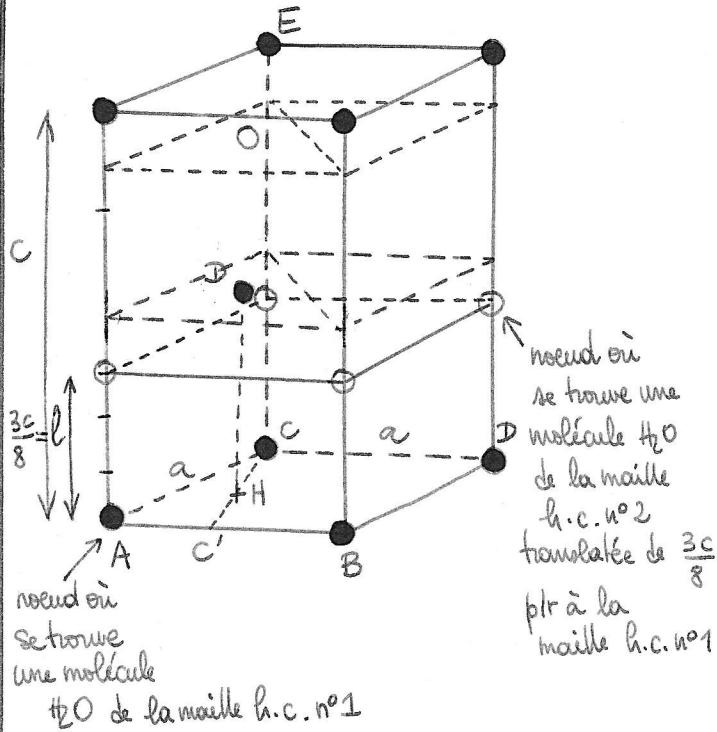
On donne une maille cfc il y a : $\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ sites octaédriques} \\ 8 \text{ sites tétraédriques} \end{array} \right.$

→ les ions Al³⁺ occupent 2 sites [0] sur 4
 $\frac{1}{2} = 50\% \text{ d'occupation}$

→ les ions O²⁻ occupent 1 site [T] sur 8
 $\frac{1}{8} = 12,5\% \text{ d'occupation}$

1) D'après le schéma d'une maille de glace :

$$Z(\text{H}_2\text{O}) = \underbrace{8 \cdot \frac{1}{8} + 1}_{\text{noeuds de la maille h.c. n}^{\circ} 1} + \underbrace{4 \cdot \frac{1}{4} + 1}_{\text{noeuds de la maille h.c. n}^{\circ} 2} = 4 \text{ molécules d'eau / maille}$$



$$Z(\text{H}_2\text{O}) = 4$$

$$2) d(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 0,92 = \frac{\rho(\text{H}_2\text{O}_{(g)})}{\rho(\text{H}_2\text{O}_{(l)})}$$

la distance la plus faible l entre 2 atomes d'oxygène est la distance la plus faible entre 2 noeuds d'une maille de glace.

$$l = \frac{3c}{8}$$

Il faut exprimer c en fonction de a puis a en f° de d.

Tétrahèdre ABCD régulier

H projeté orthogonal de D sur ABC triangle équilatéral. $DH = \frac{c}{2} = h$.

Triangle AHD : $\frac{AD^2}{AB^2} = \frac{AH^2 + HD^2}{AH^2}$ soit $a^2 = AH^2 + h^2$

or $\cos \frac{\pi}{6} = \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{AC'}{AH} = \frac{a}{2AH} \rightarrow AH = \frac{a}{\sqrt{3}}$

soit $c = \sqrt{\frac{8}{3}} a$. ou encore $a = \sqrt{\frac{3}{8}} c$

Le volume de la maille de glace est : $V = (\vec{CA} \times \vec{CD}) \cdot \vec{CE} = a \cdot a \cdot c \cdot \sin \frac{2\pi}{3}$

$$V = c^3 \frac{3}{8} \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{3\sqrt{3}}{16} c^3$$

d'où $d(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = \frac{\rho(\text{H}_2\text{O}_{(g)})}{\rho(\text{H}_2\text{O}_{(l)})} = \frac{ZM}{M_A V} \frac{1}{\rho(\text{H}_2\text{O}_{(l)})}$

$$\hookrightarrow c = \left(\frac{Z M \cdot 16}{M_A 3\sqrt{3} \rho(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) \cdot d(\text{H}_2\text{O}_{(g)})} \right)^{\frac{1}{3}} = 0,737 \text{ nm}$$

$$\hookrightarrow l = \frac{3c}{8} = 0,276 \text{ nm}$$

Il s'agit de la distance $l(O-H \cdots O)$ caractéristique de la glace

liaison devalence intramoléculaire

liaison H intermoléculaire