

Université Moulay Ismail

Année universitaire 2020/2021

Faculté des sciences
Meknès

TD de cristallographie
structurale SMP4.

Série 2

Les structures ioniques

Exercice 1

Les iodures de sodium et de césium possèdent des structures cubiques dans les quelles les coordinences des ions Na^+ et Cs^+ sont respectivement 6 et 8.

1) Préciser à quel type de structure appartient chacun de ces iodures.

2) Représenter en perspective et en projection dans le plan (xOy) la maille élémentaire de chaque iodure. En déduire les coordonnées réduites des deux ions.

3) Calculer la valeur approximative du rayon de l'ion I^- dans l'iodure de sodium. En déduire si le réseau des anions est compact ou non.

4) Déterminer la valeur approximative du paramètre a_{CsI} de l'iodure de césium.

5) Calculer la masse volumique et compacité de ces deux iodures.

Données : $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g/mole}$; $M_{\text{Cs}} = 132,9 \text{ g/mole}$; $M_{\text{I}} = 126,9 \text{ g/mole}$

$r_{\text{Na}^+} = 0,97 \text{ \AA}$; $r_{\text{Cs}^+} = 1,69 \text{ \AA}$; $a_{\text{NaI}} = 6,48 \text{ \AA}$; $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Exercice 2

Le composé CdS cristallise dans un système cubique.

Les coordonnées réduites de ses ions sont :

S^{2-} : $(0,0,0)$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

Cd^{2+} : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$.

1) Représenter la maille en perspective et en projection dans le plan (xOy).

2) Que devient cette maille, si on prend le cation à l'origine ? dites comment passer de la première à la deuxième représentation.

3) A quel type de structure se rattache CdS ?

4) Calculer le paramètre a de la maille.

5) Calculer la distance $d_{\text{Cd-S}}$ la plus courte.

6) Le sulfure de plomb (PbS) appartient-il au même type structural ? Justifier.

Données : $R_{S^{2-}}=1,84\text{\AA}$; $R_{Cd^{2+}}=0,686\text{\AA}$; $R_{Pb^{2+}}=1,2\text{\AA}$.

Exercice 3

L'iodure cuivreux CuI cristallise dans un système cubique de type blende qui peut s'analyser suivant deux modèles, ionique et covalent, de la liaison chimique. Le site tétraédrique le plus proche de l'origine est occupé par un cation Cu^+ .

1) Donner les coordonnées réduites des ions. En déduire la nature du réseau formé par les cations Cu^+ .

2) Représenter la maille en perspective et la projection dans le plan (xOy).

3) a- Déterminer la distance la plus courte anion-cation.

b- Donner la double inégalité que doit vérifier le rapport $R(Cu^+)/R(I^-)$. Le composé CuI ionique vérifie-t-il cette condition ? Justifier.

c- Evaluer les paramètres théoriques de la maille a_{cov} et a_{ion} . Comparer les deux valeurs à la valeur réelle $a=6,15\text{\AA}$.

d- Commenter la validité du modèle ionique pour ce composé.

4) Le carbure de Silicium SiC est iso structural à CuI. Le paramètre de la maille $a=4,36\text{\AA}$.

a- Calculer le rayon $R(Si)$ sachant que $R(C)=0,77\text{\AA}$.

b- Déterminer la masse volumique, puis évaluer la compacité du réseau du SiC.

Données : $R(I^-)=2,20\text{\AA}$; $R(Cu^+)=0,96\text{\AA}$; $R(I)=1,33\text{\AA}$; $R(Cu)=1,17\text{\AA}$.

$M(Si)=28,1\text{g/mole}$; $M(C)=12\text{g/mole}$; $N=6,02.10^{23}$.

Corrigé de la série 2

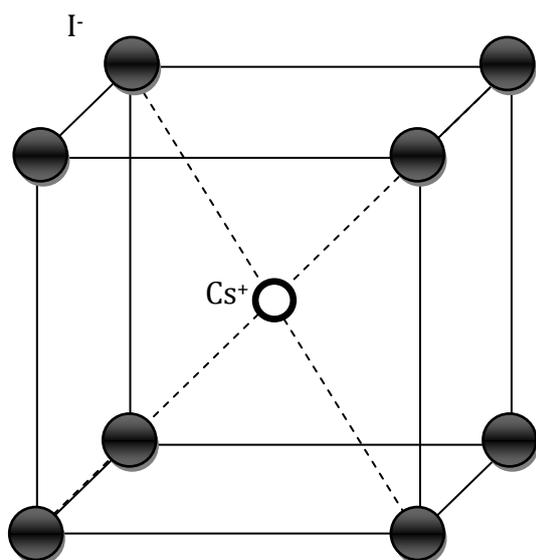
Exercice 1

1) Les coordinences des ions Na^+ et Cs^+ sont respectivement 6 et 8 donc :

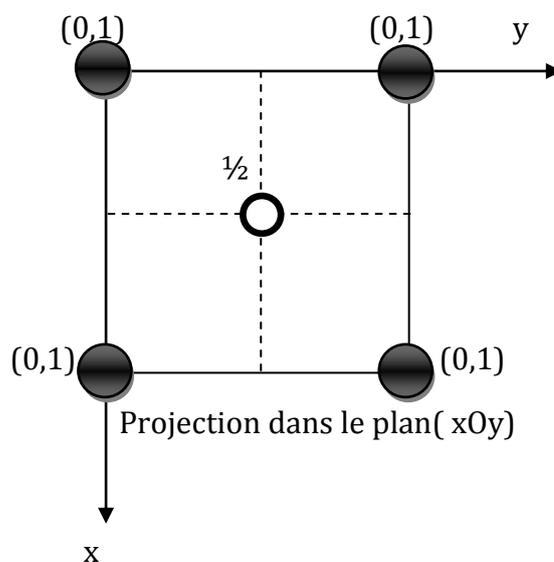
- CsI cristallise dans la structure type CsCl puisque la coordinence du cation est 8.
- NaI « « « « NaCl « « « « 6.

2) Mailles élémentaires

-CsI



Maille en perspective

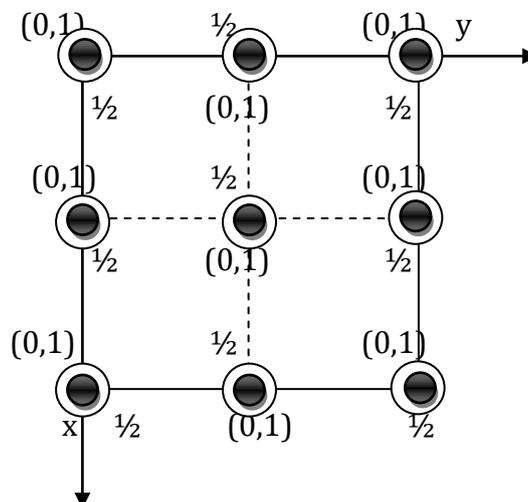
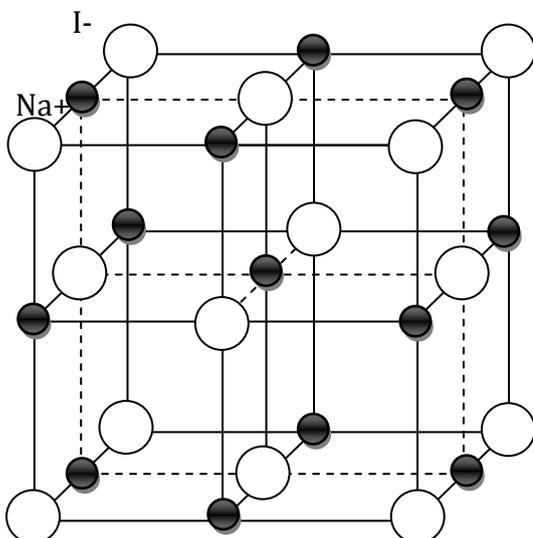


Coordonnées réduites des ions :

Anion I^- : $(0,0,0)$

Cation Cs^+ : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

NaI



3) Calcul du rayon R_I dans NaI :

Dans une structure type NaCl la tangence anion-cation sur les arêtes donc :

$$R_I + R_{Na^+} = \frac{a}{2} \implies R_I = \frac{6,48}{2} - 0,97 = 2,27 \text{ \AA}.$$

Vérifions si les anions I^- forment un réseau C.F.C compact :

Dans une structure C.F.C compacte les anions sont tangents suivant la diagonale d'une face ce qui nous donne :

$$4R_I = a\sqrt{2} \rightarrow R_I = \frac{6,48\sqrt{2}}{4} = 2,29 \text{ \AA}. \text{ Donc les ions } I^- \text{ forment un réseau C.F.C compact.}$$

4) Calcul du paramètre a de la maille CsI :

Dans une structure type CsCl, les ions de signe opposés sont tangents sur la diagonale de la maille :

$$R_I + R_{Cs^+} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \implies a = \frac{2(2,29+1,69)}{\sqrt{3}} = 4,6 \text{ \AA}.$$

5) Calcul de la masse volumique et de la compacité :

$$\rho_{NaI} = \frac{ZM_{NaI}}{N a_{NaI}^3} = \frac{4 \times 149,9}{6,02 \cdot 10^{23} (6,48 \cdot 10^{-8})^3} = 3,66 \text{ g/cm}^3$$

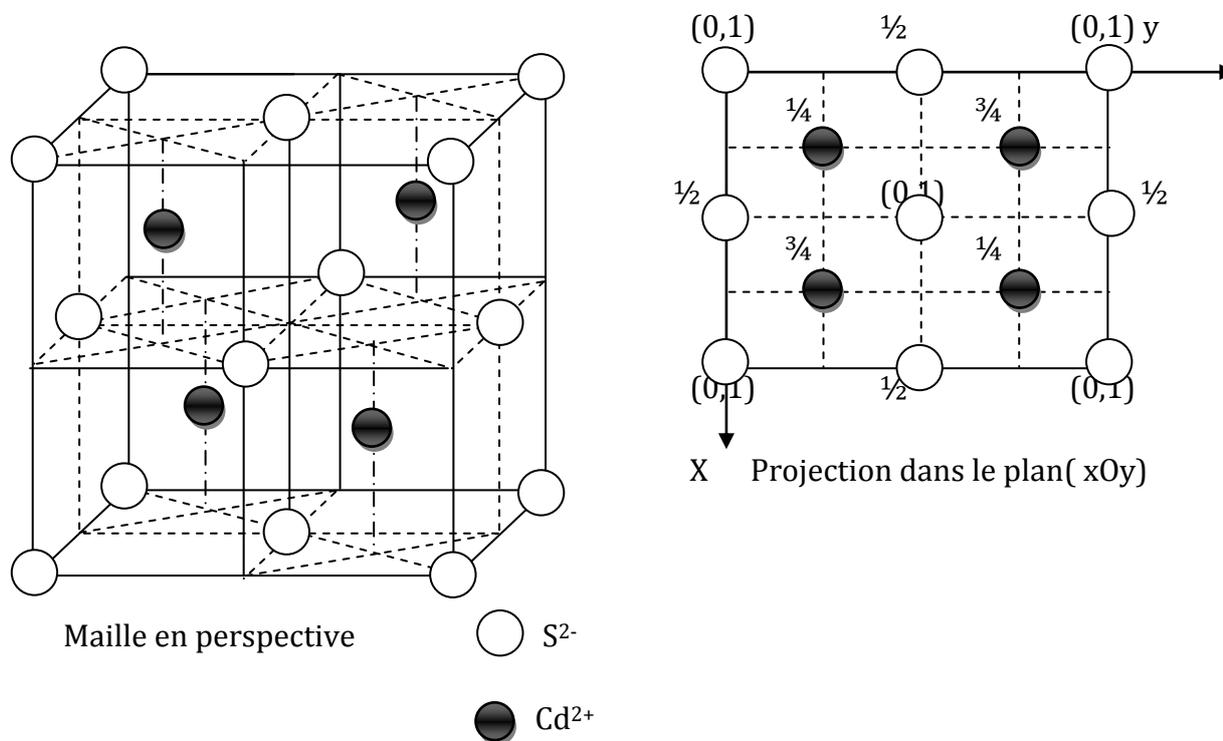
$$\begin{aligned} \tau_{NaI} &= \frac{Z(V_{Na^+} + V_{I^-})}{a_{NaI}^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (R_{Na^+}^3 + R_{I^-}^3)}{a_{NaI}^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi ((2,27)^3 + (0,97)^3)}{(6,48)^3} = 0,7765 \\ &= 77,65\%. \end{aligned}$$

$$\rho_{CsI} = \frac{Z \cdot M_{CsI}}{N \cdot a_{CsI}^3} = \frac{1 \times 259,8}{6,02 \cdot 10^{23} (4,610^{-8})^3} = 4,43 \text{ g/cm}^3$$

$$\begin{aligned} \tau_{CsI} &= \frac{Z(V_{Cs^+} + V_{I^-})}{a_{CsI}^3} = \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi (R_{Cs^+}^3 + R_{I^-}^3)}{a_{CsI}^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi ((2,27)^3 + (1,69)^3)}{(4,6)^3} = 0,7111 \\ &= 71,11\%. \end{aligned}$$

Exercice 2

1) Maille en perspective et projection dans le plan xOy :



2) Si on prend le cation à l'origine, on obtient la même structure que la précédente. Pour passer d'une structure à l'autre il faut faire une translation de $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. Les coordonnées réduites deviennent alors :

$$\text{Cd}^{2+} : (0,0,0) ; (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) ; (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$$

$$\text{S}^{2-} : (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) ; (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) ; (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}).$$

3) CdS est de type ZnS(blende), puisque la coordinnence est 4-4.

Vérification :

$$\frac{R_{\text{Cd}^{2+}}}{R_{\text{S}^{2-}}} = \frac{0,686}{1,84} = 0,372 \text{ et } 0,225 < 0,372 < 0,414.$$

4) Calcul du paramètre a de la maille :

Les anions et les cations sont tangents suivant la diagonale d'un petit cube d'arête a/2

$$\text{donc } : R_{\text{Cd}^{2+}} + R_{\text{S}^{2-}} = a \frac{\sqrt{3}}{4} \rightarrow a = \frac{4(0,686+1,84)}{\sqrt{3}} = 5,83\text{\AA}.$$

5) Calcul de la distance anion-cation la plus courte :

$$d_{Cd-S} = R_{Cd^{2+}} + R_{S^{2-}} = a \frac{\sqrt{3}}{4} = 2,524 \text{ \AA}.$$

6) Le type de structure pour PbS :

$$\frac{R_{Pb^{2+}}}{R_{S^{2-}}} = \frac{1,2}{1,84} = 0,652$$

Alors : $0,414 < 0,652 < 0,732$ donc PbS est de type NaCl, la coordinence des ions est 6-6.

Exercice 3

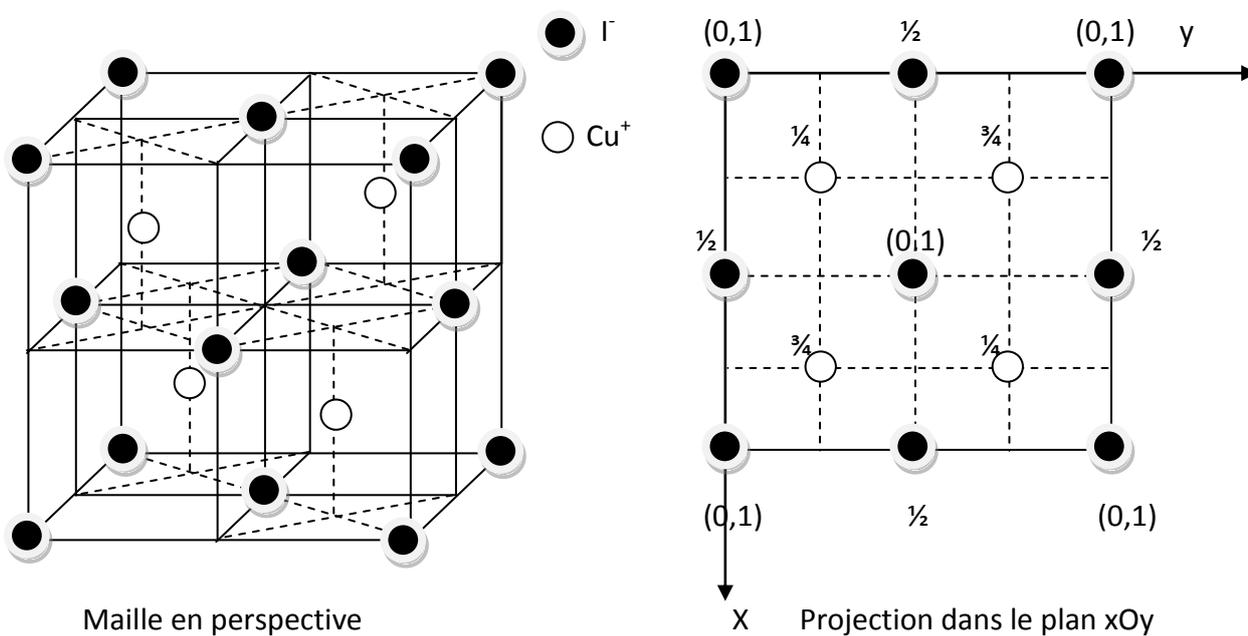
CuI type blende :

1) Coordonnées réduites :

$$\Gamma : (0,0,0) ; (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) ; (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0).$$

$$Cu^+ : (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) ; (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}).$$

2) Maille et projection :



3) a) distance :

$$d_{Cu^+ - I^-} : \frac{a\sqrt{3}}{4} = R_{Cu^+} + R_{I^-} = 0,96 + 2,20 = 3,16 \text{ \AA}.$$

b) inégalité :

$$R(\text{Cu}^+) + R(\text{I}^-) = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (1).$$

$$4R(\text{I}^-) \leq a\sqrt{2} \quad (2).$$

(1) et (2) donnent : $\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \leq \frac{R(\text{Cu}^+)}{R(\text{I}^-)} < 0,414$; $0,225 \leq \frac{R(\text{Cu}^+)}{R(\text{I}^-)} < 0,414$; 0,414 est la limite de la coordinence 6-6.

Vérification : $\frac{R(\text{Cu}^+)}{R(\text{I}^-)} = \frac{0,96}{2,20} = 0,436$; donc le composé CuI ne vérifie pas la condition géométrique pour qu'il soit ionique.

c) Les paramètres théoriques :

$$a_{\text{cov}} \frac{\sqrt{3}}{4} = R(\text{Cu}) + R(\text{I}) \rightarrow a_{\text{cov}} = \frac{4}{\sqrt{3}} (R(\text{Cu}) + R(\text{I})) = 5,77\text{\AA}.$$

$$a_{\text{ion}} \frac{\sqrt{3}}{4} = R(\text{Cu}^+) + R(\text{I}^-) \rightarrow a_{\text{ion}} = \frac{4}{\sqrt{3}} (R(\text{Cu}^+) + R(\text{I}^-)) = 7,30\text{\AA}.$$

$$a_{\text{cov}} < a_{\text{réelle}} < a_{\text{ion}}$$

$$d) d_{\text{réelle}} = \frac{a_{\text{réelle}}\sqrt{3}}{4} = \frac{6,15\sqrt{3}}{4} = 2,66\text{\AA}.$$

On constate que : $d_{\text{ion}} > d_{\text{réelle}}$; donc CuI a un caractère plus covalent que ionique.

Explication :

$$a_{\text{cov}}=5.77\text{\AA} \rightarrow d_{\text{cov}}=2.50\text{\AA} \text{ et } a_{\text{ion}}=7.30\text{\AA} \rightarrow d_{\text{ion}}=3.16\text{\AA}.$$

4) SiC type Cul :

a) calcul du R(Si) :

$$R(\text{Si}) + R(\text{C}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} \rightarrow R(\text{Si}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R(\text{C}) = \frac{4,36\sqrt{3}}{4} - 0,77 = 1,12\text{\AA}.$$

b) masse volumique :

$$\rho = \frac{Z \cdot M_{\text{SiC}}}{N \cdot a^3} = \frac{4(28,1 + 12)}{6,02 \cdot 10^{23} (4,36)^3} = 3,21 \text{ g/cm}^3.$$

