

Exercice XIV-1 : Structures cristallines de l'étain et du fer

Énoncé

L'étain existe sous deux variétés: étain gris (stable à 273 K) et étain blanc .

- 1- L'étain gris a la structure du carbone diamant, avec une arête $a = 648,9$ pm.
 Décrire la maille et déduire le rayon métallique.
 Calculer la compacité et la masse volumique de l'étain gris.
- 2- L'étain blanc a comme paramètres de maille $a = b = 583$ pm et $c = 318$ pm.
 Justifier qu'il ne peut s'agir d'une structure hexagonale compacte.
 On s'intéresse à deux variétés allotropiques du fer qui existent sous la pression atmosphérique :
 - pour $T < 906$ °C, le fer α (Fe_α) ;
 - pour 906 °C $< T < 1390$ °C, le fer γ (Fe_γ) ;
 - Fe_α cristallise dans un système cubique centré (CC), pour lequel l'arête de la maille élémentaire mesure $a_\alpha = 0,287 \cdot 10^{-9}$ m.
 - Fe_γ cristallise dans un système cubique à faces centrées (CFC) dont la maille a pour arête $a_\gamma = 0,347 \cdot 10^{-9}$ m.
- 3- Représenter les mailles élémentaires de type CC et CFC.
 Pour la maille CFC, préciser le nombre et la position des sites octaédriques et tétraédriques.
- 4- Calculer la masse volumique des variétés allotropiques Fe_α et Fe_γ .
 Le monoxyde de fer, de formule FeO, est un solide ionique qui cristallise dans une structure de type NaCl.
- 5- Décrire et représenter la maille cristalline.
 Dans quel type de site se situent les cations ? Quelle est leur coordinence ?

Données numériques générales :

Masses molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

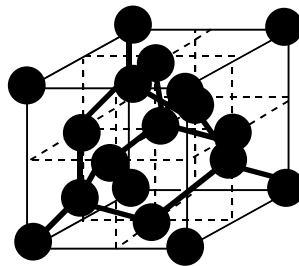
Fe : 55,85 , Mg : 24,31 , C : 12,00 , Si : 28,09 , Mn : 54,94 , P : 30,97

Étain : numéro atomique $Z = 50$ et masse molaire $M = 117,8$ g mol⁻¹ .

Correction :

- 1a)** La structure du carbone diamant est une structure de type C.F.C. avec la moitié des sites T occupés. La coordinence est de 4 ; la tangence se fait selon le $\frac{1}{4}$ de la diagonale du cube.
- La maille possède en propre $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ (8 au sommet du cube, 6 au centre des faces et 4 dans la moitié des sites tétraédriques) atomes de Sn en propre par maille.

$$\text{Le rayon de Sn vaut : } 2 R_{\text{Sn}} = a \frac{\sqrt{3}}{4} \text{ donc } R_{\text{Sn}} = 140,5 \text{ pm}$$



b) La compacité de la maille vaut :

$$C = \frac{8 \times \frac{4}{3} \times \pi \times R^3}{a^3} = 0,34 ;$$

Il s'agit d'un réseau non compact !

La masse volumique vaut : $\rho = \frac{8 \times M_{\text{Sn}}}{N_A \times a^3} = \frac{8 \times 117,8 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23} \times (648,9 \times 10^{-12})^3} = 5727,5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

- 3-** Une structure de type h.c. est telle que :

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633 ;$$

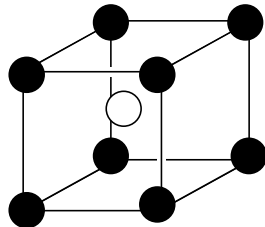
on trouve ici : $\frac{c}{a} = \frac{318}{583} = 0,545$. Le réseau n'est donc pas compact !

- 4- Sites octaédriques :**

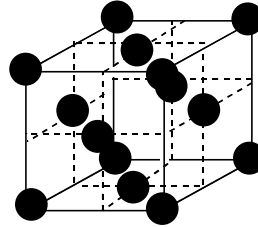
- le centre du cube (comptant pour 1) et les milieux des 12 arêtes (comptant chacun pour $\frac{1}{4}$) soit 4 sites octaédriques par maille

Sites tétraédriques :

- le centre de chacun des 8 petits cubes contenus dans la maille soit 8 sites tétraédriques par maille



maille C.C.



maille C.F.C.

- 4- Pour Fe_{α} : Nombre de motifs :

$$\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + 1 = 2 \text{ atomes en propre / maille ;}$$

Masse volumique :

$$\rho_{CC} = \frac{2 * M_{Fe}}{N_A * a_{\alpha}^3} = 7840 \text{ kg.m}^{-3}$$

- Pour Fe_{γ} : Nombre de motifs :

$$\left(8 * \frac{1}{8}\right) + \left(6 * \frac{1}{2}\right) = 4 \text{ atomes par maille ;}$$

Masse volumique :

$$\rho_{CFC} = \frac{4 * M_{Fe}}{N_A * a_{\gamma}^3} = 8880 \text{ kg.m}^{-3}$$

- 5- Il s'agit d'une structure **CFC d'ion O^{2-}** , les ions **Fe^{2+} occupant les sites octaédriques**. On peut inverser le rôle joué par les ions Fe^{2+} et O^{2-} . On peut voir deux structures CFC décalées d'une demi-arête. **Coordinnence 6 pour chaque ion**

