

Chapitre 5

CRISTALLOGRAPHIE

On donne le nombre d'Avogadro, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Cristaux métalliques :

Exercice 1 : Etude du Cuivre (**)

Le cuivre est un métal qui cristallise dans la structure cubique à faces centrées, dont la maille a pour arête a_0 .

- 1) Quelle est la masse volumique du cuivre sachant que sa masse molaire est de $63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et que $a_0 = 390 \text{ pm}$?
- 2) Quelle est la valeur du rayon atomique du cuivre ?
- 3) Un composé de formule Cu_4A résulte de l'insertion d'atomes A dans des sites octaédriques du réseau cubique à faces centrées du cuivre.
 - a) Quel est le rayon maximum de A pour que l'insertion se fasse sans déformation du réseau ?
 - b) Quel est le pourcentage de sites octaédriques occupés ?

Exercice 2 : Etude du Tungstène (*)

Le tungstène W cristallise dans le système cubique centré. La longueur de l'arête de la maille est de $316,0 \text{ pm}$. La masse volumique déterminée expérimentalement vaut $19,35 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Calculer les masses atomique et molaire du tungstène.

Cristaux ioniques :

Exercice 3 : Etude du Chlorure de Sodium (*)

Le chlorure de sodium a un réseau cristallin cubique à faces centrées avec les cations dans les sites O.

- 1) Dessiner, en représentation compacte, les ions présents dans une face quelconque du cube.
 - 2) Le rayon ionique du sodium est de 95 pm , la masse volumique du chlorure de sodium est de $2,185 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. En déduire le rayon ionique du chlore.
- On donne $M(\text{Na}) = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 4 : Etude du Chlorure d'Ammonium (**)

L'étude aux rayons X du chlorure d'ammonium NH_4Cl (masse molaire $55,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) montre que:

- à température ambiante, le réseau cristallin est cubique, d'arête $a_1 = 388 \text{ pm}$. La masse volumique est $\rho_1 = 1,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- à température élevée, le réseau cristallin est cubique, d'arête $a_2 = 653 \text{ pm}$. La masse volumique est $\rho_2 = 1,3 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

- 1) Déterminer pour chaque réseau le nombre de motifs par maille, c'est-à-dire le nombre de (NH_4Cl) par maille.
 - 2) En déduire le type de chacune de ces structures (type NaCl ou CsCl) en la décrivant brièvement.
- On donne $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Exercice 5 : Etude d'un minéral de cuivre : la chalcopirite (Banque PT 17) (***)

Il existe de nombreux minerais de cuivre. On rencontre des composés simples oxydés et souvent sulfurés comme Cu_2S , CuS , Cu_2O , CuO . Ils sont souvent plus complexes, tels la chalcopirite ou la malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Dans tous ces composés, le soufre, quand il est présent, est sous forme d'anion sulfure S^{2-} .

Elément	S	Fe	Cu
M en g.mol ⁻¹	32,06	55,84	63,55

Ions	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺	S ²⁻
Rayon ionique en pm	78	64	96	70	180

La chalcopirite est un minéral mixte de cuivre et de fer de formule chimique : CuFe_xS_y avec x et y des entiers.

La chalcopirite peut être décrite par un réseau cubique à faces centrées d'ions sulfure S²⁻, les cations se plaçant dans les sites interstitiels.

Le paramètre de maille *a* est environ égal à 528 pm.

- 1) Une analyse a permis d'établir la composition massique de ce minéral : il contient environ un tiers de cuivre, un peu plus d'un tiers de soufre et un peu moins d'un tiers de fer. Identifier les entiers x et y. Donner ensuite la formule chimique de la chalcopirite.
- 2) Représenter la maille cubique à faces centrées formée par les ions sulfure.
- 3) Déterminer quels cations (Fe²⁺ ou Fe³⁺, Cu⁺ ou Cu²⁺) on peut trouver dans ce minéral.
- 4) Une étude cristallographique a permis d'établir que les cations de Fer et de Cuivre n'ont pas la même charge. Qu'en conclure ?
- 5) Où se trouvent les sites tétraédriques dans la maille cfc ? Quel est le nombre de sites tétraédriques par maille ? Déterminer la taille moyenne d'un cation occupant un tel site dans une maille de chalcopirite.
- 6) Où se trouvent les sites octaédriques dans la maille cfc ? Quel est le nombre de sites octaédriques par maille ? Déterminer la taille moyenne d'un cation occupant un tel site dans une maille de chalcopirite.
- 7) On admet que les deux types de cations se mettent dans les mêmes types de sites interstitiels: que peut-on en déduire ?
- 8) Calculer la compacité de la chalcopirite.
- 9) Déterminer la masse volumique de la chalcopirite

Cristaux covalents :

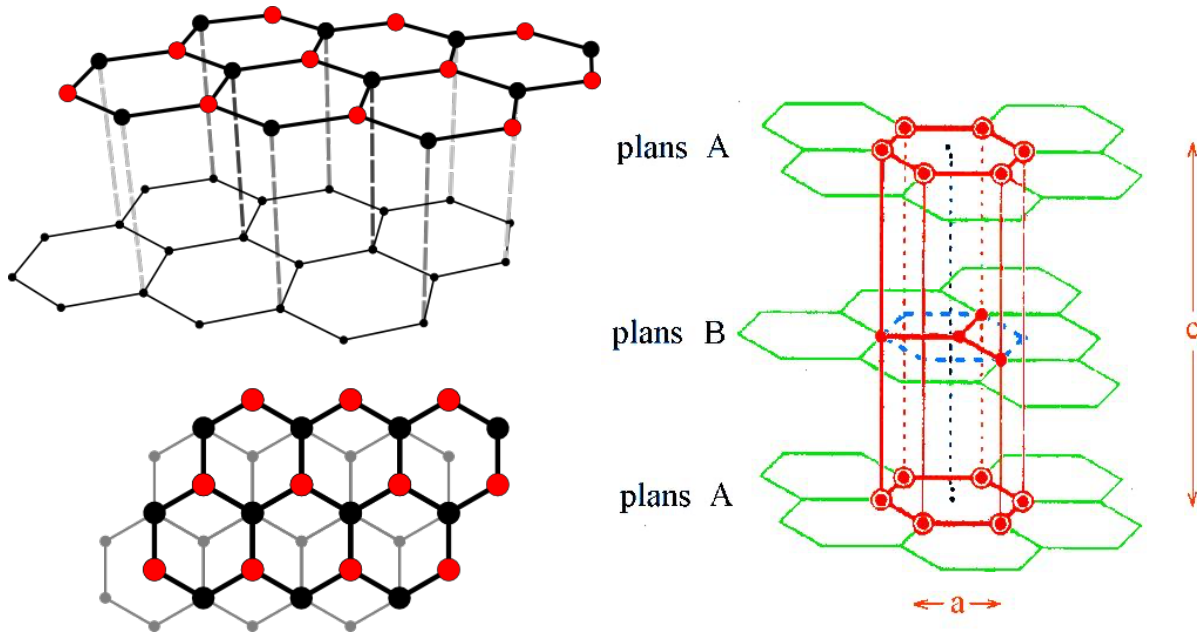
Exercice 6 : Etude du Silicium

Les cristaux de silicium ont une structure analogue à celle du diamant. La maille est cubique: Les atomes de silicium sont situés aux sommets du cube, aux centres des faces et dans la moitié des sites tétraédriques. La masse volumique du silicium vaut 2,33.10³ kg.m⁻³ et sa masse molaire est de 28 g.mol⁻¹.

- 1) Quel est le nombre d'atomes de silicium par maille ?
- 2) Calculer la longueur *a* de l'arête de la maille cubique.

Exercice 7 : Etude du Graphite

Le graphite présente une structure en feuillets superposés de type ABAB. Au sein d'un même feuillet, les Carbones ont une géométrie trigonale plane avec des angles de 120° et des longueurs de liaison de 141 pm. La maille hexagonale *non compacte* associée à cette structure est représentée ci-après.



- 1) Déterminer le nombre d'atomes en propre par maille de prisme hexagonal.
- 2) La densité du graphite étant comprise entre 2,09 et 2,23, en déduire une fourchette pour la distance entre deux feuillets.

Cristaux moléculaires :

Exercice 8 : Eude de la glace

La glace est un solide polymorphe et, dans certaines conditions, elle peut se mettre sous la forme d'une structure analogue à celle du diamant (cfc avec occupation de la moitié des sites T).

- 1) Déterminer la distance qui sépare dans le cristal deux atomes d'oxygène appartenant à 2 molécules d'eau reliées par une liaison hydrogène.

Données :

- masse volumique de la glace $\rho = 920 \text{ kg.m}^{-3}$
- masses molaires $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$
- $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- 2) La longueur de la liaison covalente OH est 0,097 nm. Quelle est la longueur de la liaison hydrogène ?