

Feuille d'exercices n°28 : Cristallographie

Exercice 1 : Le cuivre (Centrale-Supélec PSI 2005) :

Données :

Le cuivre ($Z = 29$) et le zinc ($Z = 30$) appartiennent à la même période (la quatrième).

Masse volumique du cuivre métallique : $\rho_{Cu} = 8920 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Masses molaires atomiques : $M_H = 1,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_O = 16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M_S = 32,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{Cu} = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

II.A - Cristallographie du cuivre métallique

Le cristal de cuivre a une structure cubique à faces centrées CF (cfc).

II.A.1) Donner le schéma d'une maille cubique conventionnelle du cristal.

II.A.2) Déterminer le paramètre de maille a et le rayon métallique r_{Cu} du cuivre. Application numérique.

II.A.3) Déterminer la compacité C du réseau cristallin. Application numérique. Commentaire.

II.A.4) Quelle est la coordinence du cuivre dans cette structure ?

II.A.5) Indiquer par un schéma clair la position des sites interstitiels tétraédriques et octaédriques, et préciser leur nombre par maille. Déterminer également les rayons maximaux respectifs r_t et r_o des atomes pouvant se loger dans ces sites, sans déformation de la maille. Application numérique.

II.A.6) Le laiton α est un alliage $Cu - Zn$ dans lequel la proportion d'atomes de zinc est comprise entre 0 et 30%. S'agit-il à votre avis d'un alliage d'insertion ou d'un alliage de substitution ? Justifier avec précision la réponse.

Exercice 2 : Le carbone : diamant et graphite (CCP PSI 2005) :

Le carbone possède deux variétés allotropiques principales, le diamant et le graphite, et de nombreuses variétés plus ou moins bien définies. La structure, la stabilité et les propriétés de chacune de ces variétés sont très différentes. Ce problème propose de mettre en lumière quelques-unes de ces différences.

Q1 : L'allotropie est une propriété relativement répandue chez les corps purs élémentaires. Donnez sa définition.

Q2 : Quel est le nombre de protons d'un atome de carbone ? Donner sa structure électronique dans l'état fondamental.

I. Le diamant

Le diamant cristallise dans un système cubique à faces centrées ; on notera a_D son paramètre de maille. Dans cette structure particulière, quatre des huit cubes d'arête $a_D/2$ comportent un atome au centre, comme le montre la projection cotée de la Figure 1 ci-dessous.

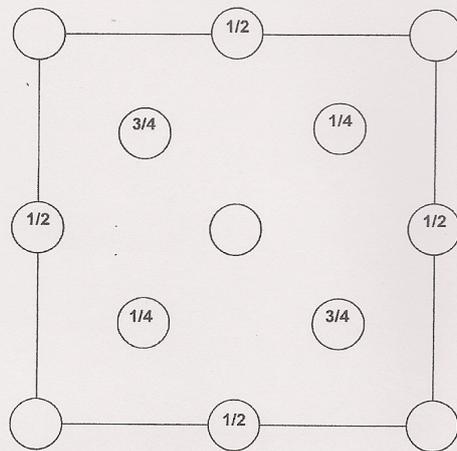


Figure 1

Projection cotée de la structure cristalline du diamant sur une des faces de la maille cubique.
La cote perpendiculaire au plan de la figure, indiquée dans chaque atome de carbone, est exprimée en fraction du paramètre de maille.
Absence de valeur signifie cotes 0 et + 1 (les huit sommets de la maille).

Q3 : Déterminer :

- Le nombre d'atomes de carbone par maille,
- Le nombre de plus proches voisins de chaque atome (coordination),
- La forme géométrique dessinée par ces plus proches voisins.

Q4 : Connaissant la longueur de la liaison carbone-carbone ($d_{c-c} = 154$ pm), calculer la valeur du paramètre de maille a_D .

Q5 : Calculer la compacité de cette structure. Existe-t-il des structures plus compactes ? Préciser.

Q6 : Citez deux propriétés physiques du diamant directement générées par sa structure électronique parfaitement covalente.

II- Le graphite

Le graphite est la variété allotropique du carbone stable à température et pression ordinaires. Dans cette structure particulière, les atomes de carbone sont rangés sur des plans parallèles distants de 335 pm. Dans ces plans, la distance carbone-carbone est de 120 pm et chaque atome de carbone est lié à 3 voisins.

Q7 : Quel type de liaison évoque la grande distance inter-plans ?

Q8 : Quelle propriété mécanique et quelle propriété électrique présente le graphite, liée à ce type de liaison ?

Exercice 3 : Le fer (banque PT 2002) :

I.1. Donner la configuration électronique, à l'état fondamental, de l'élément fer ainsi que des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . On rappelle que, pour le fer, $Z = 26$.

I.2. Le fer existe à l'état solide sous plusieurs variétés allotropiques dont le fer γ qui cristallise dans une structure cubique à faces centrées (paramètre a).

Dans toute cette question I.2, on exposera en détail les différentes étapes de la démarche utilisée.

- Représenter la maille du réseau cubique à faces centrées. Localiser et dénombrer les différents sites interstitiels.
- Déterminer le rayon atomique R du fer γ , sachant que sa densité vaut $d = 7,87$.
- La fonte est un alliage fer-carbone, contenant de 2 à 5 % en masse de carbone. Est-il possible d'insérer, sans distorsion, un atome de carbone de rayon atomique $r = 0,091$ nm dans la maille du fer γ ?

Exercice 4 : Le sodium :

Le sodium, de masse molaire $M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ cristallise selon une structure « cubique centrée » (c.c.). La maille est cubique, de paramètre de maille a , et comporte un atome à chaque sommet et un atome au centre du cube.

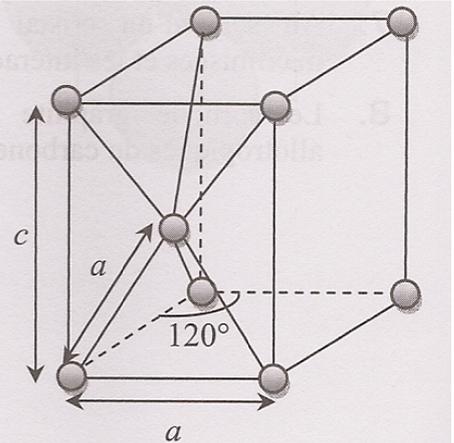
- 1) Dessiner schématiquement cette structure. Déterminer la population d'une maille, ainsi que la coordinence de la structure. Quelle est la relation entre le paramètre de maille a et le rayon métallique R .
- 2) Calculer la compacité C de cette structure.
- 3) On détermine la densité du sodium cristallisé : $d_{\text{Na}} = 0,968$. En déduire la valeur du paramètre de maille et du rayon métallique du sodium.

Exercice 5 : Le magnésium (structure hexagonale compacte) :

Le magnésium cristallise dans une structure hexagonale compacte (HC). La maille est un prisme droit à base losange, caractérisé par les paramètres de maille a (longueur d'un côté du losange) et c (hauteur du prisme). Les positions des atomes sont indiquées sur le schéma ci-contre.

Le rayon atomique du magnésium est de 160 pm, sa masse molaire atomique est $M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. a) Déterminer la population de la maille.
b) Déterminer la valeur du paramètre de maille a .
c) Montrer qu'il existe une relation entre a et c à l'aide du schéma de la maille. En déduire la valeur de c .
d) Calculer le volume de la maille HC et en déduire la masse volumique du magnésium.
2. Que peut-on prévoir concernant l'habitabilité des sites interstitiels de la structure HC, par comparaison avec la structure CFC ?
Mettre en évidence un site interstitiel tétraédrique contenu dans la maille.



Exercice 6 : L'iodure de césium :

L'iodure de césium CsI cristallise dans une structure cristalline où les ions iodure Γ^- occupent les sommets d'une maille cubique et un ion Cs^+ le centre de la maille.

1. Dessiner la maille. Donner la coordinence de la structure, qui sera notée sous la forme (a,b), avec a la coordinence de l'anion par rapport aux cations et b la coordinence du cation par rapport aux anions.
2. La densité vaut $d_{\text{CsI}} = 4,570$. En déduire la valeur du paramètre de maille a , connaissant les masses molaires atomiques $M_{\text{I}} = 127 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cs}} = 133 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Cette valeur est-elle compatible avec les rayons ioniques $r_{\text{Cs}^+} = 169 \text{ pm}$ et $r_{\text{I}^-} = 220 \text{ pm}$?
3. Calculer la compacité du cristal.

Exercice 7 : Le chlorure de cuivre (I) :

La structure du chlorure de cuivre(I) peut être décrite par un réseau CFC d'anions, les cations occupant un site tétraédrique sur deux (en alternance).

1. Dessiner la maille correspondante.
2. Déterminer la population de la maille et la coordinence de l'anion et du cation dans cette structure. Le taux d'occupation est le pourcentage de sites occupés par rapport aux sites disponibles. Quel est le taux d'occupation des cations Cu^+ ?
3. On donne les rayons ioniques du cation $r_+ = 96,0 \text{ pm}$ et de l'anion $r_- = 181 \text{ pm}$. Déterminer le paramètre de maille a , la compacité de la structure et la masse volumique du chlorure de cuivre(I).

Données : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 8 : L'oxyde de nickel :

L'oxyde de nickel NiO cristallise selon un réseau CFC d'ions O^{2-} , avec occupation de tous les sites octaédriques par les ions Ni^{2+} .

1. Dessiner la maille. Quelle est la nature du polyèdre de coordination de chacun des ions ? Quel type de liaison est mis en jeu ?
2. La masse volumique de NiO vaut $6,910 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; en déduire la valeur du paramètre de maille. Comparer à la valeur calculée à partir des rayons ioniques des ions Ni^{2+} ($r_+ = 69 \text{ pm}$) et O^{2-} ($r_- = 140 \text{ pm}$). On donne également $M_{\text{Ni}} = 59,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
3. Quelle condition doit satisfaire le rapport des rayons du cation et de l'anion $\frac{r_+}{r_-}$ pour qu'un cristal ionique de stœchiométrie 1 : 1 (1 anion pour 1 cation) puisse adopter une telle structure ? Cette condition est-elle vérifiée pour NiO ?

D'après Centrale-Supélec

Exercice 9 : Un minéral de cuivre : la chalcopryrite (centrale 2012) :

La chalcopryrite est un minéral mixte de cuivre et de fer qui constitue une des principales sources de la production industrielle de cuivre. La formule brute décrivant sa stœchiométrie est CuFe_xS_y (proportions molaires 1, x et y respectivement en Cu, Fe, S).

I.A.1) Une analyse massique *grossière* du minéral montre qu'il est composé pour un peu plus d'un tiers de soufre et pour un peu moins d'un tiers de fer (proportions en masse, $\simeq 1/3$, $< 1/3$, $> 1/3$ respectivement en Cu, Fe, S). En déduire les valeurs approchées de x et y . Adoptant pour valeurs exactes de x et y les plus petits entiers voisins de ceux-ci, préciser les proportions en masse exacte de soufre, fer et cuivre dans la chalcopryrite.

I.A.2) La structure cristalline de la chalcopryrite peut être décrite à partir d'un réseau cubique à faces centrées d'ions sulfure S^{2-} . Représenter la maille correspondante et faire figurer sur cette maille les *sites tétraédriques* disponibles pour l'insertion des cations du fer et du cuivre. Quel est le nombre de sites tétraédriques disponibles pour chaque ion sulfure ?

I.A.3) Dans la chalcopryrite, les ions du fer et du cuivre occupent respectivement chacun une certaine fraction des sites tétraédriques de la structure cubique à faces centrées formée par les ions sulfure. Quelle est cette proportion ? Quelle est la coordinence des cations fer et cuivre dans cette structure ?

I.A.4) Avant l'étude détaillée de la structure du cristal de chalcopryrite (par diffraction de faisceaux de neutrons), deux structures concurrentes ont été proposées :

- dans la structure (A), les ions du fer sont tous au nombre d'oxydation +III ;
- dans la structure (B), les ions du fer sont tous au nombre d'oxydation +II.

Quel est, dans chacun des deux cas, le nombre d'oxydation des ions du cuivre ?

On a en fait identifié la structure (A). Déterminer les structures électroniques de l'état fondamental des atomes de soufre et de cuivre. Pouvait-on prévoir simplement les nombres d'oxydation pris par ces éléments dans la chalcopryrite (A) ?

Soufre	Numéro atomique	$Z_{\text{S}} = 16$
	Masse molaire atomique	$\mathcal{M}_{\text{S}} = 32,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Fer	Numéro atomique	$Z_{\text{Fe}} = 26$
	Masse molaire atomique	$\mathcal{M}_{\text{Fe}} = 55,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
	Masse volumique (20°C)	$\rho_{\text{Fe}} = 7,87 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Cuivre	Numéro atomique	$Z_{\text{Cu}} = 29$
	Masse molaire atomique	$\mathcal{M}_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
	Masse volumique (20°C)	$\rho_{\text{Cu}} = 8,96 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$