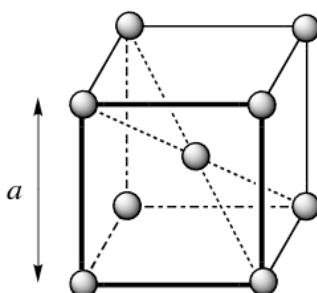


Cristallographie

Exercice n°1 (★)

Le niobium Nb, élément de numéro atomique $Z = 41$, cristallise à température ambiante dans une structure cubique centrée, de paramètre de maille $a = 330 \text{ pm}$ dont la maille est :



1. Déterminer la population de la maille N .
2. Calculer la masse volumique ρ du niobium et exprimer le résultat numérique en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
3. Déterminer le rayon atomique R du niobium (le contact entre les sphères dures a lieu sur les diagonales principales du cube).
4. Définir et calculer la compacité C de la structure cubique centrée en fonction de a et N .

Données : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $M(\text{Nb}) = 92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice n°2 (★)

Le procédé d'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation d'un minerai, le sulfure de plomb PbS , aussi appelé galène, qui possède une structure de type chlorure de sodium.

Dans le cas du chlorure de sodium, les ions chlorure ont une structure cubique faces centrées, les atomes de sodium occupant tous les sites octaédriques.

1. Représenter la maille de structure du réseau cristallin de la galène.
2. Définir le terme coordination et donner les coordinences des ions dans cette structure.
3. Montrer que la connaissance de la masse volumique ρ de ce solide permet la détermination du paramètre de maille a .
4. Peut-on prévoir une structure de type chlorure de sodium d'après les valeurs des rayons ioniques : $r(\text{Pb}^{2+}) = 118 \text{ pm}$; $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$?

Exercice n°3 (★★)

Le trioxyde de molybdène (MoO_3) présente à l'état solide une structure assimilable à une structure cubique dans laquelle les atomes de molybdène occupent les sommets et ceux d'oxygène sont positionnés au milieu de chaque arête.

1. Représenter en perspective la maille de MoO_3 ; préciser le nombre d'atomes de chaque espèce appartenant en propre à la maille.
2. Exprimer puis calculer le paramètre a de la maille sachant que la masse volumique de MoO_3 s'élève à 4690 kg.m^{-3} .
3. Décrire le polyèdre décrit par les atomes d'oxygène autour du molybdène. Est-il régulier ?
4. Déterminer le rayon de l'atome $R(\text{Mo})$ de molybdène en supposant la contact Mo/O réalisé sur chaque arête, sachant que pour l'oxygène, pour ce type de coordination a pour rayon $R(\text{O}) = 130 \text{ pm}$. Sachant que dans les tables, $R(\text{Mo})$ est l'ordre de 73 pm , discuter la nature de la liaison chimique dans MoO_3 .

La compacité de cette structure est de l'ordre de 56%.

5. Déterminer puis calculer le rayon maximum $R(M)$ d'un cation métallique de type M pouvant s'insérer, soit en F le centre d'une face, soit en C le centre du cube sans provoquer de déformation de la maille.
6. Quel est le nombre maximal d'ions lithium Li , pour lequel $R(\text{Li}) = 60 \text{ pm}$, pouvant s'insérer dans MoO_3 afin de donner une structure dite bronze de molybdène, de formule LiMoO_3 ?

Donnée : $M(\text{MoO}_3) = 143,9 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice n°4 (★★)

L'alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique a pour formule brut $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$. Le titane y est présent sous forme β : son système cristallographique est le cubique faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques et ceux de nickel les sites tétraédriques. La paramètre de maille ainsi formée vaut $a = 589 \text{ pm}$.

1. Représenter la maille cubique en perspective.
2. Déterminer la formule de l'alliage.
3. Calculer le rayon des sites tétraédriques et octaédriques. L'inversion d'occupation des sites est-elle possible ?
4. Calculer la compacité et la masse volumique de l'alliage.
5. Comparer les résultats trouvés précédemment aux caractéristiques moyennes d'un acier courant : $\rho(\text{acier}) = 7800 \text{ kg.m}^{-3}$; $C(\text{acier}) = 70\%$. À qualités mécaniques équivalentes, expliquer en quoi l'alliage de titane présente de l'intérêt.

Données : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Atome	Rayon atomique (en pm)	Masse molaire (en g.mol^{-1})
Ti	147	47,9
Al	143	26,98
Ni	124	58,7

Exercice n°5 (★★)

L'arséniure de gallium cristallise selon un structure de type blende.

Dans le cas de la blende ou sulfure de zinc (ZnS), les ions sulfure constituent une structure cubique faces centrées, les ions zinc occupant la moitié des sites tétraédriques non adjacents (soit un sur deux).

1. Faire un dessin en perspective de la maille élémentaire du réseau cubique faces centrées en représentant les atomes d'arsenic. Combien d'atomes d'arsenic y a-t-il par maille ?
2. Où sont situés les sites tétraédriques ? Combien la maille élémentaire en compte-t-elle ? Quelle est la proportion des sites tétraédriques occupés par les atomes de gallium ?
3. Déterminer numériquement la masse volumique ρ de l'arséniure de gallium solide sachant que l'arête de la maille cubique élémentaire est $a = 566 \text{ pm}$.
4. Déterminer le rayon des sites tétraédriques r_T , en fonction de $r(\text{As})$, rayon covalent de l'arsenic et du paramètre de maille a . Calculer numériquement r_T . Le comparer au rayon covalent du gallium et conclure.

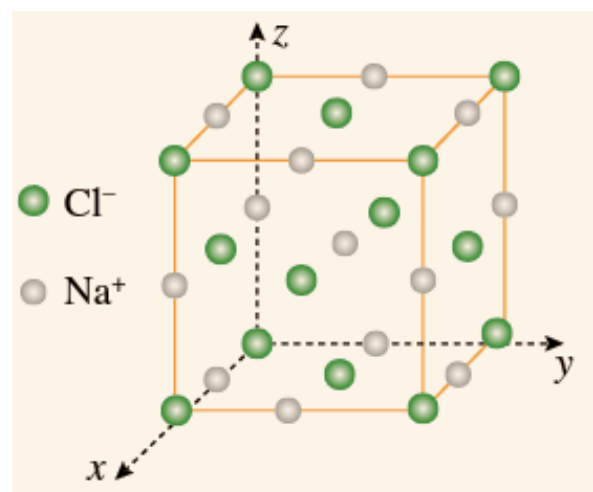
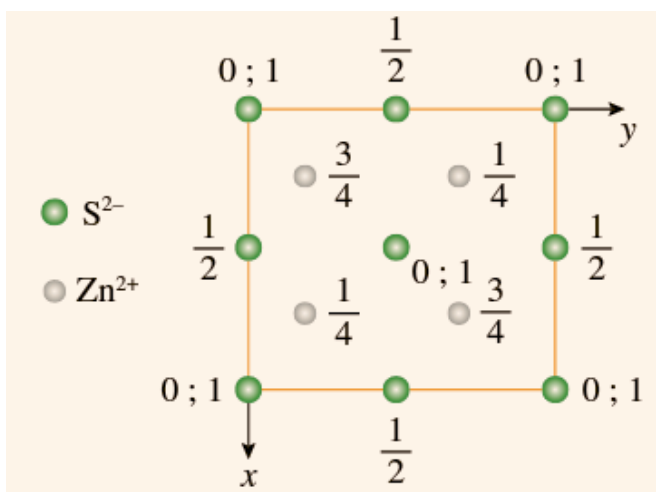
Données : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

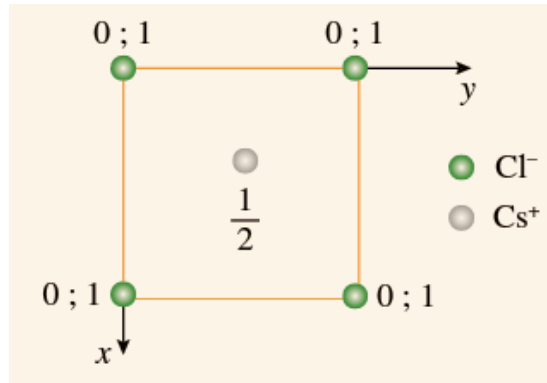
Atome	Rayon atomique (en pm)	Masse molaire (en g.mol ⁻¹)
Ga	126	69,7
As	119	74,9

Exercice n°6 (★★★)

On donne ci-dessous trois grandes catégories de cristaux ioniques soit en projection soit en élévation : le chlorure de césium CsCl, le chlorure de sodium NaCl et le sulfure de zinc ZnS (ou blende).

De nombreux cristaux ioniques possèdent ces structures. Par exemple, le chlorure d'ammonium NH₄Cl cristallise selon une structure de type CsCl et l'iodure d'argent AgI cristallise selon une structure de type blende.





1. Pour chaque structure en projection (respectivement en élévation), représenter la structure en élévation (respectivement en projection) correspondante.
2. Pour chaque structure, donner le nombre de cations et d'anions par maille et préciser la coordinence des ions.
3. Étude des cristaux NH_4Cl et NH_4F
 - a. En adoptant pour le rayon des ions ammonium NH_4^+ la valeur de 148 pm , montrer que le contact a lieu entre les anions et les cations et que le contact n'a pas lieu entre les anions. On donne le paramètre de maille $a_1 = 380 \text{ pm}$ de NH_4Cl .
 - b. Quel est, du chlorure ou du fluorure d'ammonium, le cristal qui présente le caractère ionique le plus marqué ? Justifier.
3. Étude du cristal AgI
 - a. Dans un premier temps, nous considérerons que la liaison AgI est purement ionique c'est-à-dire que la structure cristalline est décrite par un assemblage d'ions. Sachant qu'il y a contact entre les cations et les anions, donner l'expression du paramètre de maille a_2 en fonction des rayons ioniques. En déduire l'expression littérale de la masse volumique ρ_2 du cristal ionique d'iodure d'argent.
 - b. Calculer la valeur numérique de la masse volumique ρ_3 qu'aurait le cristal d'iodure d'argent s'il s'agissait d'un cristal purement covalent constitué par des atomes d'argent et d'iode.
 - c. En réalité, la masse volumique ρ_{exp} de l'iodure d'argent est 5170 kg.m^{-3} . Comment expliquer l'écart obtenu avec les valeurs calculées précédemment ? Que peut-on conclure quant à la nature de la liaison entre l'argent et l'iode dans l'iodure d'argent ?

Atome	Rayon ionique (en pm)	Rayon atomique (en pm)	Masse molaire (en g.mol^{-1})	Electronégativité
F	136	41	19	4,0
Cl	181	78	35,5	3,2
I	216	133	126,9	2,7
Ag	126	134	107,9	1,9