

TD 3

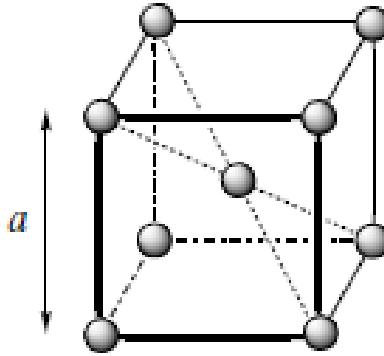
Cristallographie

Exercice 1 : Application directe du cours (QCM)

1. Un cristal est décrit par l'association :
 - a. D'un réseau et d'une maille
 - b. D'un réseau et d'un atome
 - c. D'une maille et d'un motif
2. Dans un solide, la coordinence est le nombre d'atomes :
 - a. Auxquels est lié un atome quelconque
 - b. Les plus proches d'un atome quelconque
3. La compacité d'une structure cristalline correspond à la fraction de volume :
 - a. Occupée par la matière
 - b. Inoccupée par la matière
4. La population ou multiplicité d'une maille est le nombre :
 - a. D'atomes dans la maille
 - b. De motifs dans la maille
 - c. De sites dans la maille
5. Une structure c.f.c. comporte :
 - a. 1 site octaédrique par maille
 - b. 4 sites octaédriques par maille
 - c. 8 sites octaédriques par maille
6. Une structure c.f.c. comporte :
 - a. 1 site tétraédrique par maille
 - b. 4 sites tétraédriques par maille
 - c. 8 sites tétraédriques par maille
7. La compacité de la structure c.f.c. est un nombre :
 - a. Compris entre -1 et +1
 - b. Compris entre 0 et +1
 - c. Compris entre -1 et 0
8. L'habitabilité d'un site octaédrique dans une structure compacte est :
 - a. Supérieure à celle d'un site tétraédrique
 - b. Inférieure à celle d'un site tétraédrique
9. Dans le modèle du cristal ionique, les anions sont :
 - a. Plus petits que les cations
 - b. Plus gros que les cations
 - c. De même taille que les cations
10. Dans un cristal ionique :
 - a. Les anions sont en contact
 - b. Les cations sont en contact
 - c. Les anions sont en contact avec les cations

Exercice 2 : Structure cristallographique du niobium

Le niobium Nb, élément de numéro atomique $Z=41$, de masse molaire $M=92,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 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 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.
4. Définir et calculer la compacité C de la structure cubique centrée en fonction de a et n .

Exercice 3 : Structure de l'argent

L'argent cristallise dans un système CFC de paramètre $a = 408,6 \text{ pm}$.

1. Représenter la structure.
2. Rappeler les différentes caractéristiques d'un cristal métallique (nature des entités, liaison, etc.).
3. Déterminer la multiplicité de la maille, ainsi que la coordinence de l'argent.
4. Quelle est la valeur du rayon atomique de l'argent en supposant le cristal compact ?

Exercice 4 : Structure du sodium

Le rayon atomique du sodium est de $0,190 \text{ nm}$ et sa masse molaire de $23 \text{ grammes par mole}$, il cristallise dans une structure CC, cubique centrée. En déduire sa densité.

Exercice 5 : Structure du bronze

Le cuivre cristallise dans un système cubique à faces centrées (CFC). Le paramètre de maille du cuivre métallique est $a = 360 \text{ pm}$.

1. Calculer le rayon métallique du cuivre et la masse volumique du cuivre métallique.
2. Indiquer le nombre et la position des sites cristallographiques de cette maille ainsi que leurs rayons respectifs.

L'étain Sn peut être incorporé au cuivre métallique pour former un alliage – le bronze – comportant 97% de cuivre et 3% d'étain (en pourcentages atomiques).

3. Déterminer si le bronze est un alliage d'insertion ou de substitution.
4. En admettant que la structure métallique du cuivre n'est pas déformée, calculer la masse volumique du bronze.

Données

- Masse molaire atomique du cuivre : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Masse molaire atomique de l'étain : $M_{\text{Sn}} = 118,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Rayon métallique de l'étain : $r_{\text{Sn}} = 151 \text{ pm}$

Exercice 6 : Alliage zirconium-hydrogène

Le zirconium Zr et l'hydrogène H peuvent former un alliage dans lequel la sous-structure adoptée par les atomes de zirconium est une maille CFC. Le rayon métallique du zirconium vaut 160 pm.

1. Rappeler où se situent les sites interstitiels de la maille CFC.

Les rayons atomiques de l'hydrogène H, du carbone C et de l'azote N sont respectivement de 37, 77 et 75 pm.

2. Ces atomes peuvent-ils se loger dans les sites de la maille CFC du zirconium ?

En réalité, la structure du cristal métallique de zirconium se déforme légèrement pour que les atomes d'hydrogène puissent occuper tous les sites de plus petite taille (ils n'occupent pas les sites de plus grande taille).

3. Quelle est la formule brute de l'alliage formé ?

Exercice 7 : Etude du sulfure de plomb

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.

1. Représenter la maille de structure du réseau cristallin de la galène.
2. Déterminer 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 de la maille.
4. Peut-on prévoir une structure de type chlorure de sodium d'après les valeurs des rayons ioniques : $r(\text{Pb}^{2+})=118 \text{ pm}$ et $r(\text{S}^{2-})=184 \text{ pm}$?

Exercice 8 : Structure du chlorure d'ammonium

En dessous de 184 °C, le chlorure d'ammonium NH_4Cl solide cristallise avec une structure de type CsCl, de paramètre de maille $a = 387 \text{ pm}$.

1. Représenter la maille correspondante.
2. Déterminer la multiplicité et la coordinence des ions dans cette structure.
3. Calculer la masse volumique de ce composé sachant que sa masse molaire est de $53,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
4. Evaluer le rayon ionique de l'ion NH_4^+ supposé sphérique sachant qu'en coordinence 8 le rayon de l'ion Cl^- est $R = 187 \text{ pm}$.
- 5.
6. En déduire la compacité du chlorure d'ammonium.

Exercice 9 : Etude de la blende

Dans le cristal de blende ZnS , les ions Zn^{2+} et S^{2-} jouent des rôles symétriques. On peut ainsi décrire la maille de ce cristal comme constituée d'un réseau cubique à faces centrées d'ions S^{2-} avec occupation de la moitié des sites tétraédriques par les ions Zn^{2+} .

1. Dessiner la maille conventionnelle et donner la coordinence des ions Zn^{2+} et S^{2-} .
2. Donner la formule littérale de la masse volumique ρ de la blende en fonction du paramètre a de la maille, de la constante d'Avogadro N_A et des masses molaires du zinc $M(\text{Zn})$ et du soufre $M(\text{S})$. Faire l'application numérique.
3. Calculer la distance entre les ions Zn^{2+} et S^{2-} dans la structure blende en fonction du paramètre a de la maille. La comparer aux rayons ioniques donnés et interpréter ce résultat.

Données :

Paramètre de maille $a = 540 \text{ pm}$; rayons ioniques $r(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$ et $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$
 $M(\text{Zn}) = 65,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{S}) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$