

1/ Cristal de sodium:

Le rayon atomique du sodium est de 186 pm. Le sodium cristallise dans le système cubique centré (Na : 23 g.mol⁻¹).

Calculer le paramètre de la maille, la densité du sodium et sa compacité.

2/ Cristaux d'iodure de césium et d'iodure de sodium:

Les iodures de sodium et de césium possèdent des structures cubiques dans lesquelles les coordinences des ions Na⁺ et Cs⁻ sont respectivement de 6 et 8.

1/ Préciser et décrire le(s) type(s) structural(aux) au(x)quel(s) appartiennent ces iodures.

2/ Calculer la valeur approximative du rayon de l'ion I⁻ dans l'iodure de sodium. En déduire si le réseau des anions est compact ou non.

3/ Déterminer la valeur approximative du paramètre a_{CsI} de l'iodure de césium.

4/ Calculer la masse volumique et la compacité de ces deux iodures.

Données: masses molaires (g.mol⁻¹): Na : 23 I : 126,9 Cs : 132,9
rayons ioniques (pm): Na⁺ : 97 Cs⁺ : 169
paramètre (pm): a_{NaI} : 648
N_A = 6,02 x 10²³

3/ Alliage cuivre – argent:

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées, et sa masse volumique a pour valeur 8920 kg.m⁻³.

1) Représenter la maille et indiquer les atomes tangents.

2) Calculer le rayon atomique du cuivre.

3) On considère l'alliage cuivre-argent, dont la structure est également cubique à faces centrées, des atomes d'argent remplaçant les atomes de cuivre aux huit sommets dans le motif initial.

a) A quel type d'alliage a-t-on affaire ?

b) Calculer la nouvelle valeur a' de l'arête de la maille, sachant que le rayon atomique de l'atome d'argent est de 144 pm.

c) Déterminer la masse volumique de cet alliage ainsi que son titre massique en argent.

Données: masses molaires : Cu : 63,5 g.mol⁻¹ et Ag : 108 g.mol⁻¹

4/ Structures du fer:

On donne les paramètres cristallins des mailles de deux structures cristallines du fer :

fer α (cubique centré) : $a_1 = 286$ pm

fer γ (cfc) : $a_2 = 356$ pm

a/ Calculer le rayon atomique du fer dans chacune de ces structures.

b/ Calculer la densité du fer dans chacune de ces structures.

$$M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$$

5/ Cristal d'iodure d'argent:

L'iodure d'argent cristallise comme le carbone diamant, les atomes d'iode occupant le réseau cubique à faces centrées, et ceux d'argent la moitié des petits cubes inclus dans le réseau cubique. Sa masse volumique est de 5710 kg.m^{-3} .

a/ Déterminer la distance d entre 2 atomes d'argent et d'iode dans le cristal constitué.

b/ Comparer avec les rayons covalents des tables.

Données $M_{\text{Ag}} = 107,87 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_{\text{I}} = 126,90 \text{ g.mol}^{-1}$

$r_{\text{Ag}} = 0,144 \text{ nm}$ $r_{\text{I}} = 0,136 \text{ nm}$

6/ Cristal d'oxyde de magnésium:

L'oxyde de magnésium MgO a une structure type NaCl.

a/ Dessiner la structure

b/ Montrer que cette structure est en accord avec la composition stœchiométrique de MgO.

c/ Quel est l'indice de coordination de l'ion placé au centre du cube ? Celui d'un ion placé au centre d'une face ? celui d'un ion placé à un des sommets du cube ?

d/ L'arête de la maille mesure $4,1 \times 10^{-10} \text{ m}$. Calculer la masse volumique et la compacité.

e/ Parmi les composés suivants : KF, RbF, NaI, FeO, MgCl_2 quels sont ceux qui a priori cristallisent avec une même structure ?

Données $M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

rayons ioniques en nm :

O^{2-}	Mg^{2+}	K^+	Fe^{2+}	F^-	Rb^+	Cl^-	Na^+	I^-
0,140	0,065	0,138	0,063	0,136	0,149	0,181	0,102	0,220

7/ Cristal de chlorure de sodium:

a/ Dans le cristal de chlorure de sodium, les ions Cl^- déterminent un réseau cubique à faces centrées, les ions Na^+ occupent le centre des cavités octaédriques déterminées par les ions Cl^- . Faire un schéma de la maille cristalline.

b/ Définir et donner la valeur de l'indice de coordination de chaque type d'ion.

c/ La masse volumique du chlorure de sodium cristallisé est de 2163 kg.m^{-3} : en déduire la longueur de l'arrête de maille.

d/ Vérifier que ce résultat est compatible avec les valeurs des rayons ioniques qui sont de 181 pm pour l'ion chlorure et 97 pm pour l'ion sodium.

e/ Calculer la compacité (ou coefficient de remplissage) de ce cristal.

Données $M_{\text{Na}} = 22,99 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{\text{Cl}} = 35,45 \text{ g.mol}^{-1}$

8/ Cristal de magnésium:

Le magnésium cristallise dans une structure hexagonale compacte qu'on admettra idéale.

a/ Dessiner la maille.

b/ Montrer que la hauteur h de la maille est liée à la distance interatomique (côté de l'hexagone) par la relation : $h = d \cdot \sqrt{8/3}$

c/ Calculer la compacité ou coefficient de remplissage de la structure.

d/ La densité du magnésium par rapport à l'eau est $d = 1,74$. Calculer le rayon métallique du magnésium ($M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$).

9/ Alliage or-nickel:

L'or métallique cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (cfc). les atomes d'or sont assimilés à des sphères rigides de rayon $R = 144,2 \text{ pm}$. Par ailleurs, l'or peut former de nombreux alliages, par insertion ou substitution.

a/ Représenter sur un schéma clair la maille élémentaire de l'or. Etablir la relation entre le rayon R et le paramètre a de la maille cfc. Calculer a .

b/ Les plus grands sites d'insertion dans la maille cfc sont les sites octaédriques. Sur le schéma de la maille élémentaire, représenter les centres de sites octaédriques. Établir la condition pour qu'un atome étranger, de rayon R_0 , puisse occuper un site octaédrique.

c/ L'or blanc des joailliers est un alliage d'or et de nickel. Le nickel a un rayon métallique $R' = 124,6 \text{ pm}$.

- Montrer que le nickel ne peut pas former d'alliage d'insertion avec l'or.
- Un alliage Au - Ni a une maille cfc dans laquelle un atome d'or par maille est substitué par un atome de nickel. La masse volumique de cet alliage est $17,63 \text{ g.cm}^{-3}$. Déterminer le nouveau paramètre a' de cette maille.

Données $M_{\text{Au}} = 197 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$

10/ Cristal d'oxyde de zinc:

L'oxyde de zinc ZnO peut cristalliser suivant une structure de type blende. Les ions Zn^{2+} forment un réseau cubique à faces centrées dont un site tétraédrique sur deux est occupé par un ion O^{2-} .

a/ Donner une représentation de cette structure. Vérifier qu'elle correspond bien à la formule ZnO.

b/ Le rayon ionique de Zn^{2+} est $0,070 \text{ nm}$, celui de O^{2-} $0,140 \text{ nm}$. Déterminer la longueur de l'arrête de la maille, ainsi que la masse volumique théorique du cristal.

Données $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

11/ Cristal de dioxygène:

A partir de $42,6 \text{ K}$ et jusqu'à sa fusion ($54,2 \text{ K}$) le dioxygène cristallise avec une structure cubique de paramètre $a = 683 \text{ pm}$. Sa masse volumique est évaluée à $1,32 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

Calculer le nombre de motifs O_2 que contient cette maille élémentaire.

12/ Cristal d'aluminium:

La masse volumique de l'aluminium, métal qui cristallise dans le système cubique à faces centrées, est:

$$\rho = 2700 \text{ kg.m}^{-3}$$

a/ Évaluer le paramètre de maille de l'aluminium

b/ En déduire la valeur de son rayon atomique.

13/ Cristal de cobalt:

Le cobalt de rayon atomique 125 pm cristallise dans le système hexagonal compact.

- a/ Déterminer les paramètres de maille a et h.
- b/ Vérifier si la masse volumique expérimentale de $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$ s'accorde avec les paramètres calculés.
- c/ Déterminer la compacité et la coordinence du cobalt dans cette structure.

14/ Cristal de fluorure de lithium:

Le fluorure de lithium cristallise comme le chlorure de sodium. Les rayons ioniques sont:

Li^+ : 0,060 nm F^- : 0,136 nm

- a/ Calculer les paramètres de maille
- b/ Vérifier que les anions ne sont pas en contact en calculant la distance entre deux les plus proches.
- c/ Calculer la compacité

15/ Structure d'un fluorure:

Un fluorure de type M_xF_y de densité 4,89 cristallise avec une structure de type fluorure de paramètre 620 pm.

- a/ Déterminer le nombre de motifs M_xF_y par maille puis la masse molaire de ce composé. Identifier alors le cation.
- b/ Déterminer le rayon ionique du cation sachant que celui de F^- est de 136 pm.

16/ Cristal de germanium:

Le germanium cristallise dans le système de type diamant de paramètre $a = 566 \text{ pm}$.

- a/ Décrire la structure du germanium. En déduire la coordinence d'un atome.
- b/ Calculer le rayon atomique de cet élément.
- c/ Évaluer la compacité de la maille.
- d/ Calculer sa masse volumique.

17 Structures du diamant et du graphite:

Calculer la masse volumique et la compacité du diamant et du graphite.

Le rayon atomique du carbone est de 70,75 pm dans le cas du graphite et de 77,3 pm dans le cas du diamant.

18/ Cristal d'oxyde de fer:

Dans le cristal de fer (II) supposé parfait, les ions O^{2-} déterminent un réseau cubique à faces centrées, les ions Fe^{2+} occupent le centre des cavités octaédriques déterminées par les ions O^{2-} .

- a/ Faire le schéma de la maille élémentaire de l'oxyde.
- b/ Vérifier que cette structure est compatible avec la formule FeO .
- c/ Indiquer les valeurs des différentes coordinences qui peuvent être définies.

En réalité l'oxyde de fer est un composé non stœchiométrique: le cristal présente un défaut de fer et peut être représenté par la formule $Fe_{(1-x)}O$.

- a/ Proposer une explication compatible avec le défaut de fer et la neutralité électrique dans le cristal réel.
- b/ L'analyse gravimétrique a montré que dans l'oxyde de fer (II) le pourcentage massique en fer est de 76,27 %. En déduire la valeur de x.

19/ Alliage or – argent:

L'argent de rayon atomique 144 pm cristallise avec une maille cfc.

- a/ Calculer la masse volumique de l'argent pur.
- b/ Déterminer la coordinence et la compacité du réseau cfc.
- c/ L'insertion lorsqu'elle se produit fait intervenir les différents sites cristallographiques. Préciser la nature et le nombre de sites de chaque espèce contenus dans une maille.
- d/ Évaluer le rayon maximum r d'un atome étranger sphérique se logeant sans déformation du réseau au sein de chaque type de sites.
- e/ L'or de rayon atomique 147 pm forme une solution solide avec l'argent. En déduire la nature de cette solution solide.

20/ Cristal de thallium:

Le thallium cristallise à des températures inférieures à 230 °C dans le réseau hexagonal compact. Les atomes sont supposés sphériques et leur rayon est de 0,1725 nm.

- a/ Déterminer les paramètres de la maille hexagonale.
- b/ Deux plans compacts sont distants de 0,276 nm. Comparer ce résultat à celui déduit du rayon atomique.

21/ Choix d'une structure:

Le chlorure d'ammonium cristallise dans la structure CsCl et le bromure de sodium dans la structure NaCl.

- a/ Déterminer les rayons ioniques des ions suivants: Na^+ , Cl^- et NH_4^+ .
- b/ Dans quel système doit cristalliser théoriquement le chlorure d'argent ?

données:

rayon ionique Ag^+ : 0,126 nm

masse volumique: NaCl 2170 kg.m^{-3}
 NH_4Cl 1533 kg.m^{-3}

Distance entre 2 ions voisins identiques: NaBr 0,414 nm

22/ Cristal d'iodure de potassium:

1/ Montrer que les rayons ioniques des ions K^+ et I^- sont compatibles avec le type de structure NaCl (ne pas effectuer de démonstration).

2/ Faire un schéma de la maille de l'iodure de potassium.

3/ Donner les valeurs des différentes coordinences après avoir défini par une phrase celle de votre choix.

4/ Calculer la longueur de l'arête de la maille puis en déduire la masse volumique de l'iodure de potassium.

5/ Calculer la compacité du réseau.

rayon ionique K^+ 133 pm rayon ionique I^- 220 pm

$M_K = 39 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_I = 127 \text{ g.mol}^{-1}$

23/ Alliage cuivre - étain:

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées compact avec pour paramètre de maille $a = 360 \text{ pm}$.

1/ Retrouver la valeur du rayon atomique du cuivre en utilisant un schéma montrant clairement les points de tangence.

2/ Vous admettez qu'un atome d'étain de rayon atomique 151 pm ne peut occuper un site tétraédrique. Démontrer qu'il ne peut pas également occuper un site octaédrique.

3/ Le bronze est un alliage de cuivre et d'étain. Quel est le type de cet alliage ?

24/ Cristal de gadolinium:

Le gadolinium cristallise avec une maille hexagonale compacte.

1/ Déterminer la relation entre les paramètres a (côté de l'hexagone) et h (hauteur de la maille) après avoir donné l'expression littérale de a et h en fonction de R le rayon atomique du gadolinium.

2/ En déduire le rayon atomique du gadolinium sachant que la masse volumique est de 7890 kg.m^{-3} .

$$M_{\text{Gd}} = 157,3 \text{ g.mol}^{-1}$$

25/ Stœchiométrie d'un composé:

Dans le composé métallique Li_xAl_y les atomes d'aluminium occupent les nœuds d'un réseau cubique faces centrées et la moitié des sites tétraédriques. Les atomes de lithium se trouvent dans les sites octaédriques et dans la moitié des sites tétraédriques.

Déterminer x et y en expliquant votre raisonnement.

26/ Cristal de rhodium:

Le rhodium cristallise en cubique faces centrées avec une paramètre de maille a égal à 380 pm. On donne la masse molaire atomique $M = 102,9 \text{ g.mol}^{-1}$.

a/ Dessiner la maille et indiquer la coordinence du rhodium.

b/ Calculer la masse volumique du rhodium.

c/ Calculer le rayon maximum r que peut avoir un atome qui occupe les sites octaédriques du réseau sans le déformer.

d/ Quel est le gain relatif de compacité quand tous les sites octaédriques sont occupés ?