

*Vous traiterez dans l'ordre l'ex 1 / un exercice parmi 2 et 3 / ex 4 / un exercice parmi 5, 6 et 7 / ex 8 / ex 9 / ex 10 et reviendrez ensuite aux exercices non traités.*

## 1 Caractéristiques du cubique primitif ou cubique simple

1. Calculer pour le cubique primitif le nombre d'atomes par maille  $m$ , la coordinence d'un atome, la relation entre le paramètre de maille  $a$  et le rayon métallique  $r$  et la compacité. Commenter.
2. De quel type est le site interstitiel situé au centre de la maille? Calculer son rayon.
3. Énoncer trois propriétés d'un cristal métallique en expliquant en quoi elles sont liées aux propriétés de la liaison métallique.

## 2 Structure cubique à faces centrées

L'argent cristallise suivant un empilement cubique faces centrées et le paramètre de maille est  $a = 408,6$  pm. Dessiner la maille et déterminer le rayon métallique de l'argent, ainsi que sa masse volumique.

On donne :  $M(\text{Ag}) = 107,9$  g/mol.

## 3 Structure cubique centré

Le sodium ( $\text{Na}$ ) cristallise dans le système cubique centré et son rayon métallique est  $r = 190$  pm. Dessiner la maille, calculer son paramètre  $a$  et en déduire la masse volumique du sodium. On donne :  $M(\text{Na}) = 23$  g/mol.

## 4 Alliage d'insertion

Le cuivre cristallise dans un réseau cubique à faces centrées et sa masse volumique vaut  $\rho = 8,96$  g · cm<sup>-3</sup>.

On donne :  $M(\text{Cu}) = 63,5$  g/mol.

1. Déterminer le paramètre de maille  $a$  du réseau. En déduire le rayon atomique du cuivre  $r$ .
2. Un composé de formule  $\text{Cu}_4A$  résulte de l'insertion d'atomes  $A$  dans les sites les plus logeables du réseau de cuivre. Quel est le rayon maximum de l'atome  $A$  pour que l'insertion se fasse sans déformation du réseau? Quel est le pourcentage des sites occupés?

## 5 Cristal ionique type CsCl

A température ambiante, le bromure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Br}$  possède une masse volumique de 2429 kg.m<sup>-3</sup>. Sa structure cristallographique est similaire à celle du cristal CsCl : les anions forment un réseau cubique simple au centre duquel on trouve un cation.

1. Représenter la maille de  $\text{NH}_4\text{Br}$
2. Connaissant le rayon de l'ion bromure,  $r(\text{Br}^-) = 195$  pm, en déduire la valeur du rayon de l'ion ammonium. On donne  $M(\text{NH}_4\text{Br}) = 97,9$  g/mol.

## 6 Cristal ionique type NaCl

L'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$  est un cristal ionique de type  $\text{NaCl}$ . Les anions forment un réseau cubique faces centrés dont les sites O sont occupés par les cations.

La masse volumique de  $\text{MgO}$  est  $\rho = 3585$   $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . On donne :  $M(\text{Mg}) = 24,3$  g/mol et  $M(\text{O}) = 16$  g/mol.

1. Représenter la maille élémentaire de  $\text{MgO}$ .
2. Calculer le paramètre  $a$  de la maille.
3. Le rayon ionique de l'ion oxyde est 140 pm. Calculer le rayon ionique de l'ion  $\text{Mg}^{2+}$ .
4. La structure est-elle stable ?

## 7 Cristal ionique type Blende

Le sulfure de Cadmium  $\text{CdS}$  cristallise suivant le type Blende. Les anions occupent les noeuds d'un réseau cubique faces centrés dont la moitié des sites T sont occupés par les cations.

On donne  $a = 583,3$  pm,  $r(\text{S}^{2-}) = 184$  pm.

1. Représenter la maille élémentaire de ce cristal.
2. Quelle est la compacité du système ?

## 8 Détermination d'une structure

L'oxyde de Manganèse  $\text{MnO}$  cristallise dans un système cubique. On donne le paramètre de maille  $a = 447$  pm et la masse volumique  $\rho = 5270$   $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . On donne :  $M(\text{Mn}) = 54,9$  g/mol et  $M(\text{O}) = 16,0$  g/mol.

Déterminer le nombre de motifs par maille. En déduire le type de structure adopté ( $\text{NaCl}$  ou  $\text{CsCl}$ ).

## 9 Silicium

1. Donner la configuration électronique du silicium Si :  $Z = 14$ . En déduire la valence du silicium.  
Le silicium, de densité 2,33, cristallise avec un maille de type diamant de paramètre  $a = 543$  pm.
2. Déterminer par le calcul le nombre de motifs que contient la maille. Décrire ensuite cette maille en terme de remplissage de sites.

3. De quelle nature est la liaison entre deux atomes de silicium du réseau ? Quelles propriétés cela confère-t-il à leurs cristaux ?
4. Établir la relation entre le rayon  $R$  d'un atome de silicium et le paramètre  $a$  de la maille.
5. Déterminer la compacité du silicium et comparer avec celles du diamant et du germanium (qui cristallisent dans la même structure).
6. Sachant que les rayons atomiques du carbone et du germanium valent respectivement 77 et 123 pm, retrouver les densités des deux cristaux correspondant.  $M_C = 12,0$  g/mol et  $M_{Ge} = 72,6$  g/mol.

## 10 La glace

La glace peut, dans certaines conditions, avoir la même structure que le diamant. Sa masse volumique est  $\rho = 920$  kg.m<sup>-3</sup>.

1. Déterminer la valeur du paramètre de maille  $a$ .
2. En déduire la distance qui sépare deux atomes d'oxygène appartenant à deux molécules d'eau, reliées par une liaison hydrogène.
3. La longueur de la liaison covalente est de 0,097 nm. Quelle est la longueur de la liaison hydrogène ?
4. Quelle autre interaction peut assurer la cohésion d'un cristal moléculaire ? En déduire (en justifiant), les propriétés de tels cristaux.

## Réponses

**Ex 1** :  $m = 1$  ;  $a = 2r$  ;  $I_c = 6$  ;  $C = 0,52$

**Ex 2** :  $r = 144,5$  pm et  $\rho = 10510$  kg.m<sup>-3</sup>

**Ex 3** :  $a = 438,8$  pm ;  $\rho = 904$  kg.m<sup>-3</sup>

**Ex 4** :  $a = 361$  pm ;  $r_{Amax} = 53$  pm, taille d'un site O. Pour respecter la stoechiométrie, on ne met qu'un A par maille donc 25% des sites O occupés.

**Ex 5** :  $r_+ = 157$  pm

**Ex 6** :  $a = 421$  pm ;  $r_+ = 70,6$  pm.  
Structure stable.

**Ex 7** :  $C = 0,553$

**Ex 8** :  $n = 4$

**Ex 9** : Diamant :  $d = 3,55$ , Germanium :  $d = 5,62$ .

**Ex 10** :  $a = 638$  pm,  $d = 276$  pm,  $d_H = 179$  pm.