

Solides cristallins

Exercice 1 : Le Vanadium

Le vanadium est un métal qui cristallise dans une structure cubique.

- Pour la structure cubique centrée et la structure cubique face centrée :
 - dessiner la maille, déterminer la relation entre le paramètre de maille a (le côté du cube) et le rayon atomique,
 - en déduire l'expression de la masse volumique ρ en fonction du rayon atomique R .
- Déterminer la structure cristalline du vanadium à l'aide des paramètres fournis.
- Calculer la compacité et la coordinence du vanadium dans cette structure.

Données : Masse molaire $M(\text{V}) = 50,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, densité $d = 5,96$, rayon atomique $R = 133 \text{ pm}$.

Exercice 2 : Alliage nichrome

Le nickel et le chrome sont deux métaux de rayons atomiques voisins. On considère l'alliage « nichrome » contenant 80% de Ni et 20% de Cr. Il s'agit d'une solution solide monophasée dans une structure cubique à faces centrées.

- Les atomes de chrome occupent aléatoirement 20% des positions atomiques de façon aléatoire (il s'agit d'un solide de substitution). Combien y a-t-il en moyenne d'atomes de chrome et de nickel par maille ?
- Déduire de la masse volumique de l'alliage le paramètre de maille de l'alliage.
- En déduire la distance moyenne entre deux atomes voisins de l'alliage, dans un modèle où il serait formé d'atomes identiques.
- Comparer au cas du nickel pur, qui cristallise lui aussi en structure cubique à faces centrées. Que peut-on en déduire concernant la compacité de l'alliage par rapport à celle du nickel pur ?

Données : Masses volumiques $\rho(\text{Ni}) = 8,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\rho(\text{NiCr}) = 8,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, masses molaires $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{Cr}) = 52,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 3 : Alliages d'insertion et de substitution

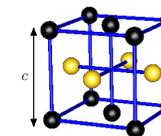
L'argent cristallise dans une structure métallique cubique à faces centrées. Son rayon métallique est $R_m = 144 \text{ pm}$ et on rappelle sa masse molaire $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Déterminer l'arête a de la maille primitive et en déduire la masse volumique ρ .
- Déterminer le rayon maximal des sphères qu'on peut insérer respectivement dans les sites octaédriques et tétraédriques de ce cristal.
- Un alliage métallique résulte de l'incorporation à un métal d'un ou plusieurs éléments. On distingue :

Les alliages d'insertion : Les atomes étrangers s'insèrent dans des sites cristallins,

Les alliages de substitution : les atomes se substituent à des atomes de la structure cristalline.

- Le rayon métallique du cuivre est $R_m(\text{Cu}) = 128 \text{ pm}$. Montrer que les alliages cuivre argent ne peuvent pas être des alliages d'insertion.
- Il existe l'alliage cuivre argent dont la maille primitive, cubique, est représentée ci-contre :



- Déterminer la composition de l'alliage.
- Déterminer les paramètres a et c de la maille sachant que les cations sont tangents dans chaque face (les Ag sont de couleur foncée et les Cu de couleur claire).

Exercice 4 : Étude de la glace

À 273 K et sous 1 bar, la glace adopte une structure cristalline appelée glace I, de densité 0,92 (voir la figure 1).

- Déterminer la relation entre c et a .
- Combien de molécules d'eau compte une maille ?
- Déterminer la distance ℓ entre deux atomes d'oxygène à partir de la valeur de la densité.
- Chaque atome d'oxygène est entouré de quatre atomes d'hydrogène ; deux des liaisons étant covalentes, avec une distance $\ell_{\text{OH}} = 96 \text{ pm}$.
 - Rappeler la nature géométrique de la molécule H_2O .
 - Déterminer la distance d entre un O et un H liés de façon non covalente.
 - Quelle est la nature de l'interaction entre ces atomes ?

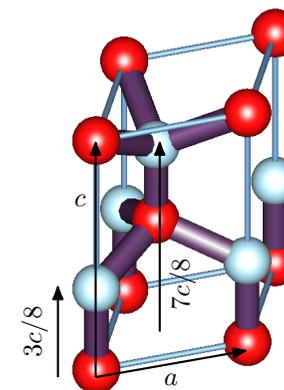


FIG. 1 : Glace I. Il s'agit d'une structure de type hexagonal compact, de paramètres de maille notés a et c , avec occupation d'un site tétraédrique sur deux. Sur le schéma ci-contre, on a uniquement représenté les atomes d'oxygène (les boules foncées sont ceux de la maille, les claires celles occupant des sites tétraédriques). Les traits fins représentent les contours de la maille, les traits épais les configurations tétraédriques représentant les liaisons entre atomes d'oxygène.

Exercice 5 : Structures cristallines du chlorure d'ammonium NH_4Cl

L'étude par diffraction de rayons X de cristaux de NH_4Cl , solide ionique, fournit les renseignements suivants. Le réseau est cubique et :

- à 20°C le paramètre de maille a vaut $a = 388 \text{ pm}$ et la masse volumique $\rho = 1,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

- à 247°C , $a = 653\text{ pm}$ et $\rho = 1,3\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

On cherche à déterminer, à l'aide des masses molaires $M(\text{N}) = 14\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{H}) = 1,0\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Cl}) = 35,45\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ la structure du cristal.

1. Rappeler les structures des cristaux ioniques NaCl, CsCl et ZnS et déterminer pour chacun son nombre de motifs par maille Z .
2. Déterminer le nombre de motifs NH_4Cl par maille aux températures données.
3. En déduire la (les) structure(s) cristalline(s) possibles et la valeur de la distance $d(\text{NH}_4^+ - \text{Cl}^-)$ correspondante. Commenter. Que représente cette distance.