**Exercice 1** Cristal d'argent et alliages

L'argent pur cristallise dans un réseau compact cubique faces centrées. On donne le rayon atomique de l'argent $r_{Ag} = 144 \text{ pm}$ et la masse molaire $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g/mol}$.

1. Dessiner la maille élémentaire.
2. Quelle est sa coordinence ?
3. Représenter le plan réticulaire mettant en évidence les atomes tangents
4. En déduire la longueur de l'arête a de la maille.
5. Calculer la compacité de la maille c.f.c de l'argent. Commenter.
6. Quelle est la masse volumique de l'argent ?

On envisage un alliage $\text{Cu}_x\text{-Ag}_y$.

7. Déterminer la taille des sites octaédriques et des sites tétraédriques du réseau d'argent. Montrer que les alliages $\text{Cu}_x\text{-Ag}_y$ ne peuvent être des alliages d'insertion. (On donne le rayon atomique de l'argent $r_{Cu} = 128 \text{ pm}$ et la masse molaire $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$.)
8. Pour une composition particulière que l'on déterminera, le solide peut présenter la structure ordonnée suivante :

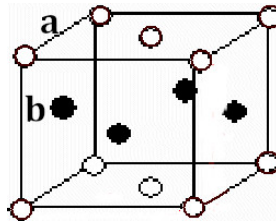


FIGURE 1 – Représentation de la maille de l'alliage $\text{Cu}_x\text{-Ag}_y$

Les atomes d'argent (en blanc) occupent les sommets et le centre des bases. Les atomes de cuivre (en noir) occupent le centre des faces latérales du parallélépipède à base carrée.

9. Déterminer les paramètres de la maille de l'alliage, sachant que les atomes sont tangents suivant les faces.
10. Quelle est la masse volumique de cet alliage ?

Exercice 2 Variétés allotropiques du fer

On donne les paramètres cristallins des mailles cubiques des deux structures cristallines du fer ($M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g/mol}$) :

- $a = 286 \text{ pm}$ pour le fer α (structure c.c.)
- $a = 356 \text{ pm}$ pour le fer γ (structure c.f.c.)

1. Calculer le rayon atomique du fer dans chacune de ces structures.
2. Comparer la compacité de ces différentes structures.
3. Calculer la densité du fer dans chacune de ces structures

**Exercice 3** La magnésie

La magnésie, ou oxyde de magnésium, de formule MgO , est un cristal ionique "du type NaCl ", c'est à dire que les ions O^{2-} forment un réseau c.f.c et les ions Mg^{2+} occupent les sites tétraédriques du réseau des O^{2-} . On donne $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Dessiner la structure et montrer que cette structure est en accord avec la composition stoechiométrique de MgO .
2. Quelle est la coordinence de cette structure
3. L'arête de la maille mesure $a = 4,1 \times 10^{-10} \text{ m}$. Calculer la masse volumique et la compacité.
4. Parmi les composés suivants : KF , RbF , NaI , FeO , quels sont ceux qui, a priori, cristallisent avec la même structure? Dans le tableau suivant, les rayons sont donnés en nm :

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

Exercice 4 Anti-fluorine

L'oxyde de sodium Na_2O cristallise dans une structure du type "anti-fluorine" : les ions O^{2-} forment un réseau c.f.c. et les ions Na^+ occupent les sites tétraédriques de ce réseau. On donne le rayon de l'anion (140 pm, la masse volumique expérimentale ($2270 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) et la masse molaire ($62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

1. Quel est le nombre de Na_2O par maille?
2. Quelle est la coordinence de Na^+ et de O^{2-} ?
3. Calculer le rayon ionique du cation.

Exercice 5 Structure du titanate de baryum

Le titanate de baryum est un solide ionique très utilisé dans l'industrie électronique, en raison de sa forte constante diélectrique, qui en fait le matériau de base de la fabrication des condensateurs. Sa structure cristalline, pour des températures supérieures à 120°C est la structure perovskite, dont une maille cubique peut être décrite de la façon suivante :

- les ions baryum Ba^{2+} occupent les sommets du cube,
- un ion titane Ti^{4+} occupe le centre du cube,
- les ions oxyde O^{2-} occupent les centres des faces du cube.

1. Représenter la maille cubique décrite ci-dessus.
2. En utilisant la description de la structure : donner la formule du titanate de baryum et vérifier la neutralité électrique de la maille cubique décrite.
3. Dans la structure décrite : indiquer, pour les ions titane, le nombre d'ions oxyde qui sont ses plus proches voisins ; même question pour les ions baryum.
4. Dans une structure perovskite idéale, tous les cations sont en contact avec les anions qui les entourent.
 - (a) Quelles relations devraient vérifier les rayons des différents ions si la structure du titanate de baryum était idéale?
 - (b) Les valeurs des rayons ioniques sont fournies. La structure du titanate de baryum est-elle une structure parfaite?
 - (c) Quels sont en réalité les cations tangents aux anions?

Rayons ioniques : Ti^{4+} : 68 pm ; Ba^{2+} : 135 pm ; O^{2-} : 140 pm.