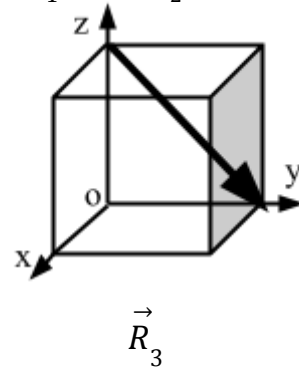
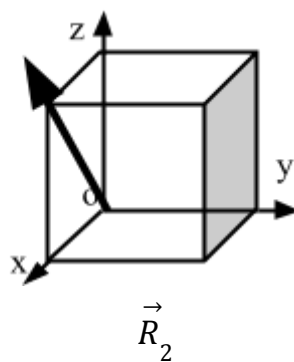
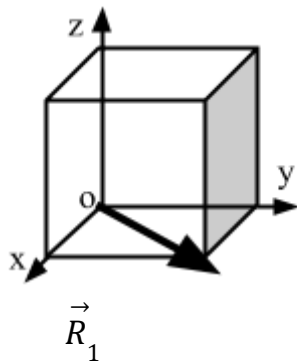


I) On considère un réseau cubique **primitif** défini par les vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$

1) a) Tracer dans les mailles ci-dessous les rangées réticulaires $\vec{R}_1[110]$; $\vec{R}_2[101]$ et $\vec{R}_3[01\bar{1}]$



b) Montrer que ces trois rangées sont coplanaires.

Ces Trois rangées sont coplanaires (Elles appartiennent au même plan) quand le Volume V formé par ces rangées est égal à zéro $V = (\vec{R}_1 \wedge \vec{R}_2) \cdot \vec{R}_3 = 0$

$$\text{d'où } \text{Det}(\vec{R}_1; \vec{R}_2; \vec{R}_3) = |1 \ 1 \ 0 \ 1 \ 0 \ 1 \ 0 \ 1 \ \bar{1}| = 0$$

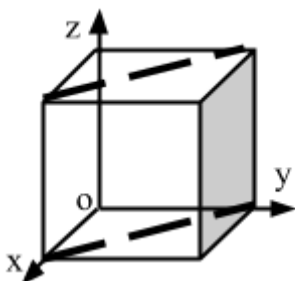
c) Déterminer la distance qui sépare deux nœuds consécutifs de la rangée $\vec{R}_2$.

$$d = \sqrt{(\vec{R}_2)^2} = \sqrt{(\vec{a} + \vec{c})^2} = \sqrt{2a^2} = a\sqrt{2}$$

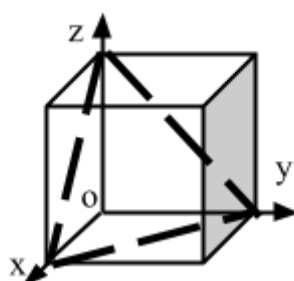
d) Déterminer l'angle θ entre $\vec{R}_1$ et $\vec{R}_2$.

$$\cos\theta = \frac{\vec{R}_1 \cdot \vec{R}_2}{\sqrt{(\vec{R}_1)^2} \sqrt{(\vec{R}_2)^2}} = \frac{(\vec{a}+\vec{b}) \cdot (\vec{a}+\vec{c})}{a\sqrt{2}a\sqrt{2}} = \frac{a^2}{a\sqrt{2}a\sqrt{2}} = \frac{1}{2} \quad \theta = 60^\circ$$

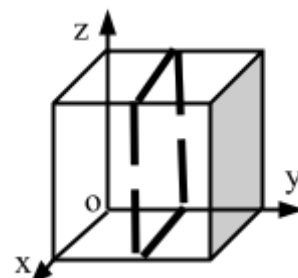
2) a) Représenter dans les mailles ci-dessous les plans P1 ; P2 et P3 d'indices de Miller suivants : (110) ; (111) et (020)



P1



P2



P3

b) Parmi ces trois plans indiquer ceux qui sont réticulaires. Justifier

P1 et P2 sont réticulaires car ils passent par au moins trois nœuds du réseau.

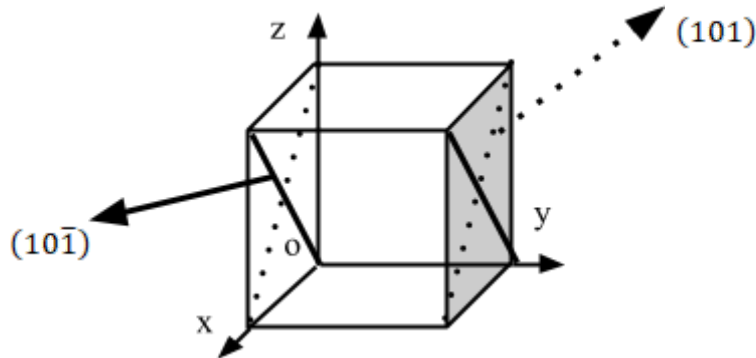
c) Quels sont dans le réseau réciproques les indices u^* , v^* et w^* des rangées réticulaires normales aux plans P1 et P2 ?

- Pour P1 les indices sont $u^* = 1$, $v^* = 1$ et $w^* = 0$.

- pour P2 les indices sont $u^* = 1$, $v^* = 1$ et $w^* = 1$.

3) a) Donner les éléments de symétrie de la maille définie par les vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.
 $3C_4, 4C_3, 6C_2, 9m$ et i .

b) Représenter les plans de symétrie diagonaux parallèles à l'axe $\vec{b}$ et donner leurs indices de Miller.



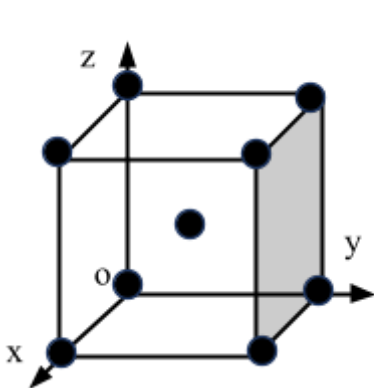
II) Le Sodium cristallise dans une structure cubique avec le paramètre de maille $a = 4,282 \text{ \AA}$.

Sa masse volumique $\rho = 0,971 \text{ g/cm}^3$ ($M_{\text{Na}} = 23 \text{ g/mole}$).

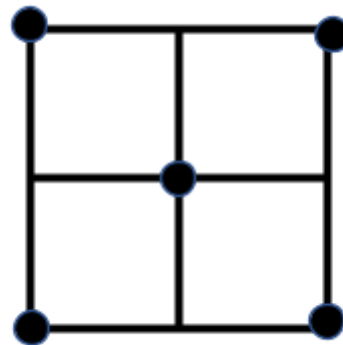
1) Déterminer le mode de réseau adopté par le sodium.

La masse volumique d'un solide est $\rho = \frac{zM}{NV}$ d'où $z = \frac{\rho NV}{M}$, $z=2$, il s'agit d'un cubique centré.

2) Représenter la maille du sodium en perspective et en projection sur le plan (002).



PERSPECTIVE



PROJECTION SUR (002)

3) Donner les coordonnées réduites et l'indice de coordination des atomes du sodium.

$(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et IC = 8.

4) Calculer la plus courte distance entre les atomes du Na. En déduire leur rayon.

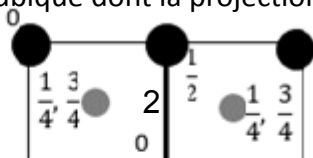
$d = (a\sqrt{3})/2$, $d = 3,708 \text{ \AA}$; $d = 2R_{\text{Na}}$ $R_{\text{Na}} = d/2 = 1,85 \text{ \AA}$.

5) Etablir l'expression de la compacité du sodium. Calculer sa valeur et conclure

$$\tau = \frac{\frac{2.4\pi R^3}{3}}{a^3} \quad \tau = \frac{\frac{2.4\pi (1.85)^3}{3}}{(4.282)^3} = 0,675 \text{ c'est-à-dire } 67,5\%$$

□ structure du Na est non compacte.

III) L'action du soufre sur le sodium conduit à la formation d'un composé de formule Na_xS_y . Ce sulfure cristallise dans une structure cubique dont la projection sur le plan xoy est représentée sur la figure ci-dessous :



1) Décrire la structure de ce composé.

Les anions forment le CFC et les cations occupent la totalité des sites tétraédriques.

2) A quel type de structure vue en cours appartient celle de Na_xS_y ?

Structure anti fluorine.

3) Déterminer le nombre de motifs par maille et en déduire la formule chimique de ce composé.

Pour l'anion : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$; pour le cation : $8 \times 1 = 8$; $4\text{S} + 8\text{Na} \rightarrow 4\text{Na}_2\text{S}$.

4) Donner les coordonnées réduites des anions en prenant l'origine sur le cation.

Coordonnées réduites des anions en prenant l'origine sur un atome du cation :

$(1/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 1/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$

5) Calculer le paramètre de la maille de Na_xS_y sachant que la plus courte distance Cation-Anion est égale à 2,92 Å. En déduire sa densité ($M_{\text{Na}_x\text{S}_y} = 78 \text{ g/mole}$)

$$d(\text{anion-cation}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 2,92\text{\AA}, a = 6,74\text{\AA}.$$

$$\text{La densité } d = \frac{4M}{Na^3} = \frac{4 \cdot 78}{6,02 \cdot 10^{23} (6,74 \cdot 10^{-24})^3} = 1,69$$

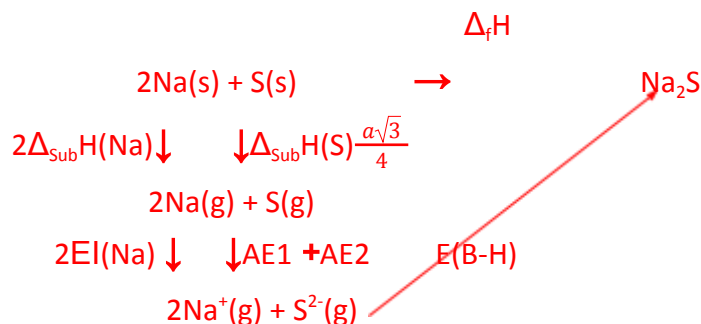
6) En utilisant les données du tableau ci-dessous, calculer l'énergie réticulaire de ce composé :

a) Selon le modèle Born-Landé **E(B-L)** : On donne

$$E(B-L) = - \frac{NMZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$E(B-L) = -2127,6 \text{ kJ/mole}.$$

b) Selon la méthode de Born – Haber **E(B-H)** en établissant le cycle thermochimique.



$$E(B-H) = -2\Delta_{\text{Sub}}H(\text{Na}) - \Delta_{\text{Sub}}H(\text{S}) - 2EI(\text{Na}) - AE1 - AE2 + \Delta_f H$$

$$E(B-H) = -2304 \text{ kJ/mole}.$$

c) Comparer les valeurs trouvées et conclure.

$E(B-L) > E(B-H)$ la liaison Na-S a un caractère covalent marqué.

Données Born-Landé	Données Born-Haber (en kJ/mole)	
Facteur de Landé : $n = 9$	Formation de Na_xS_y	-370
$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Sublimation du sodium	107

$N = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$	Sublimation du Soufre	279
Constante de Madelung : $M=2,519$	$\text{Na(g)} \square \text{Na}^+(\text{g}) + e^-$	496
Distance inter-ionique : $r_0 = 2,92 \text{ \AA}$ $\epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12} (\text{SI})$	$\text{S(g)} + 1 e^- \square \text{S}^-(\text{g})$ $\text{S(g)} + 1 e^- \square \text{S}^{2-}(\text{g})$	-200 649