

Exercice N 3

On donne :

Masse molaire atomique en g/mol : Cr = 52 ; O = 16

L'oxyde de chrome CrO cristallise dans une structure cubique de paramètre $a = 4,48 \text{ \AA}$; sa masse volumique est égale à $5,02 \text{ g/cm}^3$.

On étudie par la méthode de Debye Scherrer une poudre cristalline de ce composé. la longueur d'onde du rayonnement utilisé est égale $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$. On donne quelques angles de Diffraction d'ordre 1, correspondant à deux raies symétriques sur le film :

$$\theta_1 = 7,90^\circ ; \theta_2 = 9,15^\circ ; \theta_3 = 12,94^\circ .$$

1/ Calculer la valeur de l'équidistance d_{hkl} correspondante à chaque raie.

2/ Donner les indices de Miller (h k l) pour chaque raie.

3/ Quel type de structure cristalline peut-on envisager pour cet oxyde.

4/ représenter une maille élémentaire pour chaque type de maille proposé.

5/ On déduire dans chaque cas le rayon de l'ion chrome sachant que celui de l'ion oxygène est égale à $1,4 \text{ \AA}$.

Exercice N 4

Numéros atomiques : $Z(\text{Ni}) = 28$, $Z(\text{Rb}) = 37$

Masse molaire du nickel : $58,69 \text{ g/mol}$

Masse molaire du Chrome: $51,99 \text{ g/mol}$

Rayon du chrome $R(\text{Cr}) = 1,27 \text{ \AA}$

Rayons ioniques : $R(\text{K}^+) = 1,33 \text{ \AA}$, $R(\text{Ni}^{2+}) = 0,69 \text{ \AA}$, $R(\text{Ni}^{3+}) = 0,59 \text{ \AA}$, $R(\text{F}^-) = 1,36 \text{ \AA}$

Partie I

- 1) Donner la configuration électronique de l'atome de nickel dans son état fondamental.
- 2) Préciser la position de cet élément dans le tableau périodique ?
- 3) Le potassium K est un métal alcalin et le krypton(Kr) est un gaz rare. Les deux appartiennent à la même période que le nickel. Déterminer leurs numéros atomiques.
- 4) Classer par ordre croissant , en le justifiant , les rayons métalliques du nickel et des alcalins potassium et rubidium.

Partie II : structure métallique du nickel.

Le nickel cristallise dans une structure cubique de paramètre $a = 3,52 \text{ \AA}$. Son volume molaire vaut $V_{\text{mol}} = 6,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1) Calculer la masse volumique du nickel dans cette structure. $\rho = \frac{M}{V_{\text{mol}}}$
- 2) Dédire le mode du réseau.
- 3) Déterminer l'angle de diffraction du premier ordre par la série de plans réticulaires est $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. (111)
- 4) Le nichrome est un alliage de chrome et de nickel contenant 81,87% en masse de nickel.
 - a) Quel est le type de cet alliage.
 - b) Déterminer sa formule.

Partie III : structure d'un fluorure mixte de potassium et de nickel

Dans la structure d'un fluorure mixte de potassium et de nickel, les ions nickel occupent les sommets du cube, les ions fluorure les milieux des arêtes et l'ion alcalin K^+ le centre du cube.

- 1) a) Préciser les coordonnées réduites des anions.
b) Représenter en perspective la maille et son contenu.
- 2) Déterminer la formule chimique de ce fluorure et le nombre de groupements formulaires par maille.

- 3) Déduire le degré d'oxydation du nickel dans cette structure.
- 4) Déterminer la coordinence des cations.
- 5) Dans la structure ionique idéale, tous les cations sont tangents aux anions qui les entourent. La structure étudiée est-elle une structure idéale? Justifier.
- 6) La distance la plus courte entre anions, déterminée expérimentalement, est $d = 2,83 \text{ \AA}$.

a) Déduire le paramètre de la maille a_{exp} .

b) Donner l'expression puis calculer la compacité de ce fluorure.

Exercice N 5

L'oxyde de manganèse MnO cristallise selon le type NaCl avec un paramètre de maille $a_i = 4,446 \text{ \AA}$.

1. Préciser son système cristallin.

2. Préciser son type de réseau.

3. Calculer le rayon de l'ion manganèse R_{Mn} sachant que celui de l'oxygène vaut $R_{\text{O}^{2-}} = 1,32 \text{ \AA}$.

4. En déduire que ce résultat est compatible avec une structure type NaCl .

5. Que peut-on dire de la compacité du réseau anionique.

$\equiv \frac{\text{8 anions tangents sur } a_i}{a_i^2 \text{ forme égale}}$

6. Quelle est la coordinence des cations.

7. Calculer la compacité de ce réseau.

8. En chauffant l'oxyde de manganèse à l'air, il devient non stœchiométrique par défaut de manganèse et garde le même paramètre de maille que celui du composé stœchiométrique. Sachant que sa masse volumique est égale à $5,02 \text{ g/cm}^3$, en déduire :

a) L'écart à la stœchiométrie ;

b) le rapport atomique O/Mn

Données

Masses molaires atomiques en $(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$: manganèse (Mn) : 54,93 ; O : 16;

Mot de l'exercice
 $\downarrow$
 Mn_{1-x}O

Exercice N 6

Masses molaires atomiques en ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : O : 16 . Na : 23 ;

Rayon ionique (en $\text{\AA}$) : $\text{O}^{2-} = 1,4$; $\text{Na}^+ = 0,98$

Nombre d'Avogadro $N = 6.02 \cdot 10^{23}$.

L'oxyde de sodium Na_uO_v cristallise dans le système cubique avec une structure de type anti-fluorine

- 1) Décrire la structure.
- 2) Préciser les coordonnées des ions Na^+ .
- 2) Déterminer la formule stoechiométrique de cet oxyde.
- 3) Déterminer les coordinence des ions Na^+ et O^{2-} , respectivement par rapport à O^{2-} et Na^+ .
- 4) Représenter la trace des ions dans le premier plan (1 1 0) ne passant pas par l'origine.
- 5) Donner l'expression puis calculer :
 - a- Le paramètre de la maille en supposant que le contact anion-cation est réalisé.
 - b- La masse volumique de ce composé en g/cm^3 .

Exercice N 7

Ex 3

GO

$Z_a = Z_0 \Rightarrow$ type MX.

1)

$\theta(^{\circ})$	7,9	9,15	12,94
d_{hkl}	2,59	2,23	1,36.

$$d_{hkl} = \frac{a}{2 \sin \theta} \quad (n=1)$$

2)

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \Rightarrow h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{a}{d}\right)^2$$

$h^2 + k^2 + l^2$	3	4	8
(hkl)	(111)	(200)	(220)

3) type structure

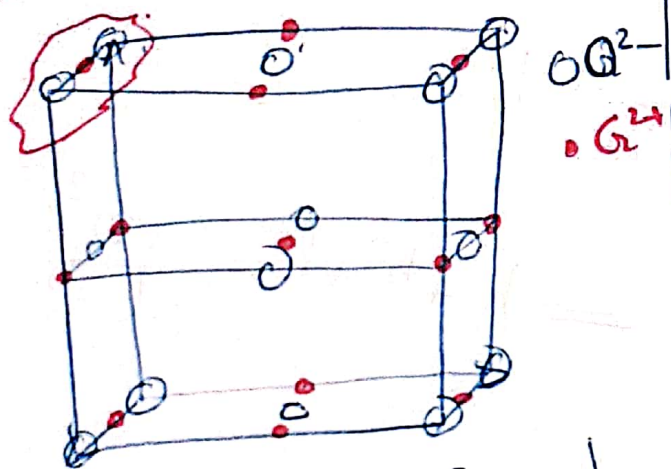
!

Num type de Bravais $\rightarrow P, I, F.$

$$\rho = \frac{Z M_{AO}}{N_A a^3} \rightarrow Z = \frac{\rho N_A a^3}{M_{AO}}$$

$\Rightarrow Z = 4$ type NaCl.
ou. type ZnS

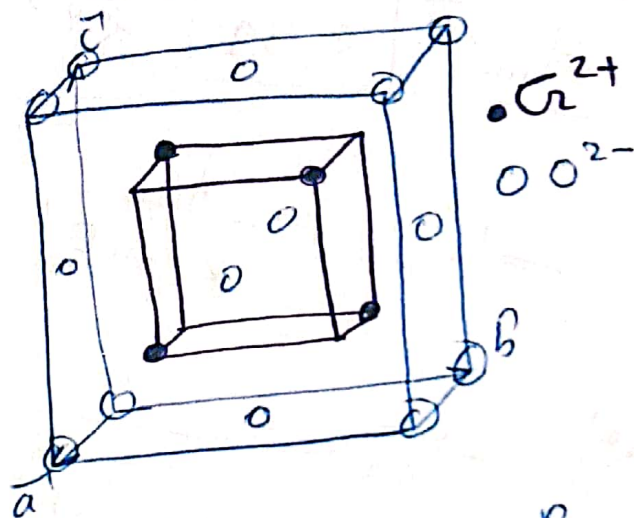
5) type NaCl



$$a = 2(R_{Ca^{2+}} + R_{O^{2-}}).$$

$$R_{Ca^{2+}} = 0,83 \text{ \AA}$$

type ZnS.



$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = R_{Ca^{2+}} + R_{O^{2-}}$$

$$R_{Ca^{2+}} = 0,14 \text{ \AA}$$

R_q

Les 2 rayons sont $\neq$ car le rayon dépend du nbre de coordination

P-8

pour type NaCl $N_c (A^{2+}) = 6$.
 et ZnS $N_c (A^{2+}) = 4$.

Ex 4

1) a) ${}_{28}\text{Ni} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2} \underline{3d^8}$.

b) $n = 4 \rightarrow 4^{\text{ème}}$ période.

$10^{\text{ème}}$ colonne.

2) K : alcalin $\rightarrow 4s^1$:

$n^{\text{ème}}$ période ($n = 4$)

K : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^1} \rightarrow Z = 19$.

Kr : gaz rare $\rightarrow \underline{4s^2} \underline{4p^6}$.

Kr : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \rightarrow Z = 36$

3) Ni $\left\{ \begin{array}{l} 4^{\text{ème}} \text{ ligne} \\ 1^{\text{ère}} \text{ colonne} \end{array} \right.$

K $\left\{ \begin{array}{l} 4^{\text{ème}} \text{ ligne} \\ 1^{\text{ère}} \text{ colonne} \end{array} \right.$

Rb $\dots \underline{5s^1}$
 $\left\{ \begin{array}{l} 5^{\text{ème}} \text{ ligne} \\ 1^{\text{ère}} \text{ colonne} \end{array} \right.$

Rb

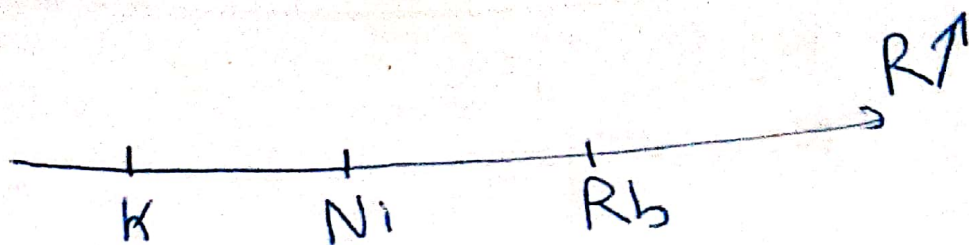
$n = 4$	${}_{19}\text{K}$	${}_{28}\text{Ni}$
$n = 5$	${}_{37}\text{Rb}$	

- le long d'une colonne Rb

- de Bas $\rightarrow$ haut

R - le long d'une période

Rb de gauche $\rightarrow$ droite.



$$\text{II 1) a) } \rho = \frac{M}{V_{\text{mol}}} = \frac{58,7}{6,57}$$

$$\rho = 8,93 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{b) } \rho = \frac{Z M}{N a^3} \rightarrow Z = \frac{\rho N a^3}{M}$$

A.N $Z = 4$: mod. C.F.C.

$$\text{2) } R(\text{Ni}) = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 1,24 \text{ \AA}$$

$$\text{3) } \sin \theta = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{1}{2 \sin \theta}$$

$$\Rightarrow \sin \theta = \frac{1 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a}$$

$$\Rightarrow \theta_{111} = 22,26^\circ$$

microscopie. Ni-Cr.

a) $R(\text{Cr}) = 1,27 \text{ \AA}$

$R(\text{Ni}) = 1,24 \text{ \AA}$

Les deux rayons sont proches
 $\Rightarrow$ solution solide par substitution.

b) $\text{Ni}_{1-n} \text{Cr}_n$

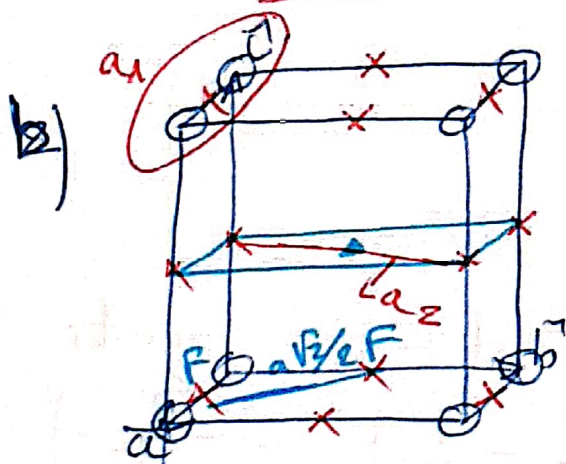
$$X_{\text{Ni}} = \frac{W_{\text{Ni}} M_{\text{Cr}}}{W_{\text{Ni}} M_{\text{Cr}} + W_{\text{Cr}} M_{\text{Ni}}} ; \text{A.N. } X_{\text{Ni}} = 0,8$$

d'après la formule $X_{\text{Ni}} = \frac{n_{\text{Ni}}}{n_{\text{t}}} = 1 - n = 0,8$

$\Rightarrow n = 0,2$

$\Rightarrow \boxed{\text{Ni}_{0,8} \text{Cr}_{0,2}}$

III - 1) anions! $\text{F}^- (\frac{1}{2}, 0, 0) (0, \frac{1}{2}, 0) (0, 0, \frac{1}{2})$



o im Nickel.

x F^-

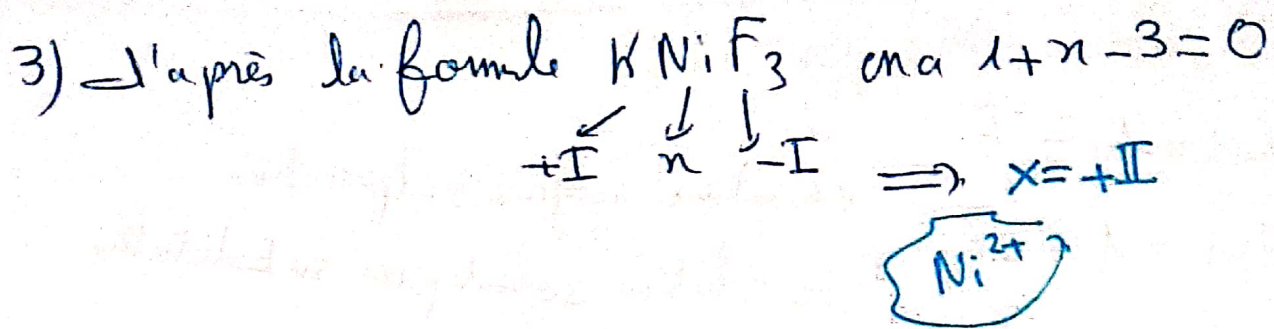
▲ K^+

2) $Z_{\text{K}^+} = 1$

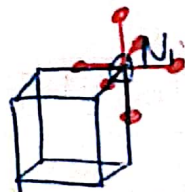
$Z_{\text{Ni}} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$

$Z_{\text{F}^-} = 3$

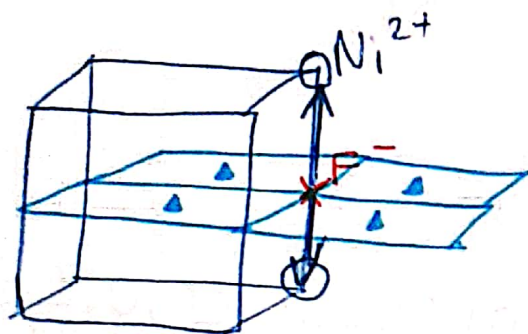
$\rightarrow m_{\text{gr}} = 1$
 Formule KNiF_3



4) K^+ est entouré par 12 F^-
 Ni^{2+} " " par 6 F^-



Rq F^- est entouré par 2 Ni^{2+} et 4 K^+



Centre du cube
est entouré par 8 sommets
et 12 milieux
d'arêtes.

un sommet est
entouré par 6 milieux
d'arêtes et 8 centres
du cube.

5) Ni^{2+} et F^- sont tangents

$$a_1 = 2(R_{\text{Ni}^{2+}} + R_{\text{F}^-})$$

$$a_1 = 4,1 \text{ \AA}$$

K^+ et F^- sont tangents

$$a_2 \sqrt{2} = 2(R_{\text{K}^+} + R_{\text{F}^-})$$

$$a_2 = \sqrt{2}(R_{\text{K}^+} + R_{\text{F}^-})$$

$$a_2 = 3,8 \text{ \AA}$$

$a_1 \neq a_2 \Rightarrow$ La structure n'est pas
cubique.

P.12

$$c) a) d_{F-F} = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 2,88 \text{ \AA}$$

$$\Rightarrow a_{exp} = 4 \text{ \AA}$$

$$b) C = \frac{Z V_{KNiF_3}}{V_{maille}} = \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi (1,33^3 + 0,69^3 + 3 \times 1,36^3)}{4^3}$$

$\nearrow 4^3$
 a_{exp}

$$C = 0,67$$

Exercice n°5

MnO : type NaCl $a = 4,48 \text{ \AA}$

1) Système cubique

2) $Z_{O^{2-}} = 4 \leftarrow \text{c.f.c}$

$Z_{Mn^{2+}} = 4$

$\rightarrow Z=4 \Rightarrow \text{type de réseau}$

$\{F\}$

3) (site octa) $\Rightarrow a = 2(R_{Mn^{2+}} + R_{O^{2-}})$

$$\Rightarrow R_{Mn^{2+}} = \frac{a}{2} - R_{O^{2-}}$$

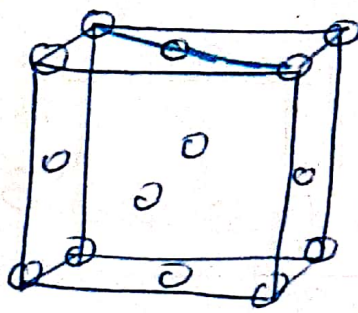
AN $R_{Mn^{2+}} = 0,903 \text{ \AA}$

4) $\frac{R_{Mn^{2+}}}{R_{O^{2-}}} = \frac{0,903}{1,32} = 0,68$

$0,41 \leq 0,68 < 0,73 \rightarrow \text{type NaCl}$

$\{P-13\}$

5) Réseau des anions.



si le réseau des anions est compact (c.a.d. les anions sont tgts) on a.

$$a\sqrt{2} = 4R_{O^{2-}}$$

$$a\sqrt{2} = 4,446\sqrt{2} = 6,26 \text{ \AA}$$

$$4R_{O^{2-}} = 4 \times 1,32 = 5,28 \text{ \AA} \neq \Rightarrow \text{Le réseau}$$

des anions n'est pas compact.

6) ~~Mn~~ Mn^{2+} occupe un site octaédrique $\rightarrow N_c(Mn^{2+}) = 6$.

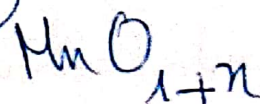
$$7) C = \frac{\sum V_{MnO}}{V_{malle}} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi (0,903^3 + 1,32^3)}{41446^3}$$

$$C = 0,57$$

8) défaut de Mn !



excès d'oxygène



a) écart $\rightarrow x = ??$

$$f = \frac{\sum M_{Mn_{1-n}O}}{W a^3}$$

$$\rightarrow M_{Mn_{1-n}O} = \frac{\rho W a^3}{Z} = \frac{5,02 \times 6,02 \times 10^{23} \times 4,446^3 \times 10^{-24}}{4}$$

$$(1-x)M_{Mm} + 16 = 66,397.$$

$$1-x = \frac{66,397 - 16}{54,93} = 0,917 \Rightarrow x = 0,083$$

$$\Rightarrow M_{Mm} 0,917 O$$

b) rapport $\frac{O}{Mm} = \frac{1}{0,917} = 1,09$.

Ex 6. Na_2O_v . anti-fluorine.

1) Les anions O^{2-} occupent un réseau C.F.C
Les cations Na^+ occupent les sites tétra.

2) Na^+ $(\frac{1}{u}, \frac{1}{u}, \frac{1}{u})$ $(\frac{1}{u}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$
 $(\frac{1}{u}, \frac{1}{u}, \frac{3}{u})$ $(\frac{1}{u}, \frac{3}{u}, \frac{3}{u})$

$(\frac{3}{u}, \frac{1}{u}, \frac{1}{u})$ $(\frac{3}{u}, \frac{3}{u}, \frac{1}{u})$

$(\frac{3}{u}, \frac{1}{4}, \frac{3}{u})$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{u}, \frac{3}{u})$

3) $Z_{Na^+} = 8 \rightarrow n_{gr} = 4$

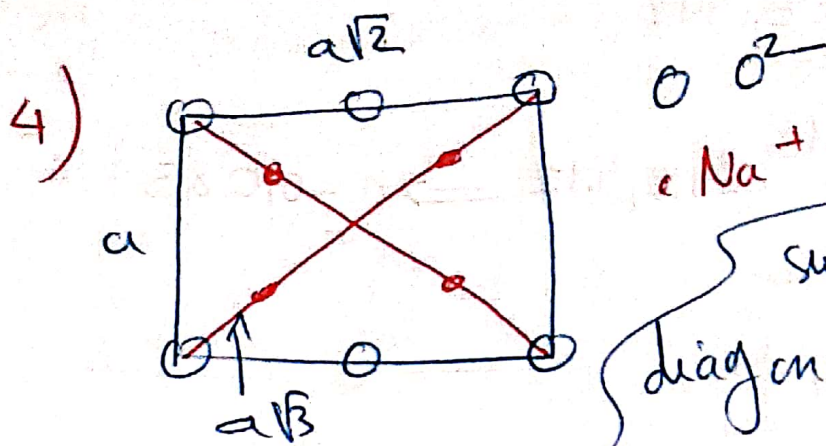
$Z_{O^{2-}} = 4$ Formule Na_2O

$$\frac{N_c(Na)}{1} = \frac{N_c(O^{2-})}{2}$$

$$\Rightarrow N_c(O^{2-}) = 8$$

4) Na^+ occupe un site tétra $\rightarrow N_c(Na^+) = 4$

$N_c(O^{2-}) = 8$



sur chaque grand côté
diagonale en 2 sites
tetra.

5) a) $\frac{a\sqrt{3}}{4} = R_{Na^{+}} + R_{O^{2-}}$

$$a = \frac{4(R_{Na^{+}} + R_{O^{2-}})}{\sqrt{3}} = \frac{4(0,98 + 1,4)}{\sqrt{3}}$$

$a = 5,56 \text{ \AA}$

b) $\rho_{Na_2O} = \frac{Z M_{Na_2O}}{N a^3}$

$$= \frac{4(2 \times 23 + 16)}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 5,56^3 \cdot 10^{-24}}$$

$\rho_{Na_2O} = 2,39 \text{ g/cm}^3$

Ex 11 un fluoro $a = 5,54 \text{ \AA}$

$Hg^{2+} \rightarrow C.F.C$

$F^{-} \rightarrow$ les sites tetra.

P-16