

Exercice N 1

Masses molaires atomiques en ($g \cdot mol^{-1}$) : Na =23 ; I = 126,9 ; Rb = 85,5 ; Ag = 108

rayon ionique (en pm) : Na⁺ = 97 ; K⁺ = 133 ; I⁻ = 216

Nombre d'Avogadro $N = 6.02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$.

atomistique et liaison chimique

- 1) L'iode a pour numéro atomique Z=53 . Ecrire sa configuration électronique.
- 2) A quelle famille appartient cet élément?
- 3) Donner la structure de Lewis de la molécule I₂.
- 4) a- En se limitant aux électrons de valence, construire le diagramme des orbitales moléculaires du diode I₂ .
a- Calculer l'indice de liaison de cette molécule.
c- Déterminer son caractère magnétique.

Cristallographie

- 1) L'iode existe naturellement à l'état solide. préciser quel est le type de cristal formé par l'iode.
- 2) Représenter en perspective les mailles CsCl, NaCl et ZnS (Blende)

a- Retrouver dans chaque cas , la limite inférieure et la limite supérieure du rapport $\frac{r_{anion}}{r_{cation}} = \frac{r^-}{r^+}$

b- Donner dans chaque cas , la coordinence possible pour chaque ion.

- 3) L'iodure de sodium NaI, peut-il cristalliser dans le système de type CsCl, NaCl et ZnS.

Justifier votre réponse.

- 4) Calculer la masse volumique et la compacité de NaI.

Exercice N 2

II- Cristallographie

Le lithium cristallise dans un réseau cubique de masse volumique $\rho = 0,54 \text{ g/cm}^3$.

- 1) Identifier le mode de réseau, sachant que le paramètre "a" de la maille vaut 350pm.
- 2) Donner une description de la maille et de son contenu.
- 3) Donner l'expression puis calculer la valeur du rayon atomique du lithium.
- 4) La diffraction des rayons X, de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, sur ce cristal donne une réflexion du premier ordre avec un angle de diffraction égal à $18,3^\circ$. Déterminer, pour cette réflexion, les indices de miller de la famille des plans réticulaires diffractant.
- 5) Le lithium peut se combiner avec le bromure pour donner le bromure de de lithium, cristal ionique de type NaCl de paramètre $a = 577 \text{ pm}$.
 - a) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.
 - b) En se limitant à une seule maille, représenter la trace des différents ions sur le premier plan réticulaire (0 0 2) après l'origine. Distinguer les deux types d'ions par des formes et des couleurs différentes.
 - c) Donner l'expression puis la masse volumique du bromure de lithium.

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 Å.

Exercice N 4

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

Masse molaire du nickel : 58,69 g/mol

Masse molaire du Chrome: 51,99 g/mol

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

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

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 $a = 3,52 \text{ Å}$. 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.
- 2) Déduire le mode du réseau.
- 3) Déterminer l'angle de diffraction du premier ordre par la série de plans réticulaires est $\lambda = 1,54 \text{ Å}$.
- 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 $R_{O^{2-}} = 1,32 \text{ \AA}$

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

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

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;

Exercice N 6

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

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

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

Données :

Masses molaires atomiques en ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : Hg : 200,6. F: 19 ;

Rayon ionique (en Å) : $\text{F}^- = 1,33$

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

Un fluorure de mercure Hg_uF_v cristallise dans le système cubique avec le paramètre de maille $a = 5,54 \text{ Å}$. La maille élémentaire contient :

* Les ions Hg^{2+} forment un empilement cubique à faces centrées

* les ions F^- occupent tous les sites tétraédriques.

1) Dessiner une projection de la maille et son contenu sur le plan (a,b) en précisant les cotes de chaque ion.

2) En justifiant votre réponse, déterminer les coordinences de Hg^{2+} et F^- .

3) Calculer le nombre de groupements formulaire par maille.

4) En déduire la valeur de u, v et q.

5) Quel est le représentant de la famille de composés à laquelle appartient Hg_uF_v

6) Donner l'expression puis calculer :

a- Le rayon ionique $r(\text{Hg}^{2+})$.

b- La masse volumique de Hg_uF_v

c- La compacité de Hg_uF_v

Exercice N 8

Données

Masse atomique $M_{\text{Zr}} = 91,23 \text{ g.mol}^{-1}$. Masse volumique $\rho_{\text{Zr}} = 6,55 \text{ g.cm}^{-3}$.

Réseau du Zirconium : cubique ; paramètre de la maille du zirconium $a = 4,53 \text{ \AA}$.

Masse atomique de l'oxygène $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $N : 6,02 \cdot 10^{23}$.

Partie A

1) Déterminer le type de réseau du Zirconium.

2) Exprimer en fonction du paramètre de la maille « a » du zirconium les rayons maximums des sphères qu'on peut loger dans les interstices de la maille compacte du Zirconium.

Le Zirconium réagit avec le dihydrogène pour donner un composé hydrogéné interstitiel de formule ZrH_y .

3) Quelle serait la valeur de y si tous les sites sont occupés par des atomes d'hydrogène ?

Partie B

Le Zirconium réagit avec le dioxygène à des températures élevées et sous faible pression pour donner l'oxyde de Zirconium (IV) ZrO_2 . Cet oxyde de paramètre $a = 5,515 \text{ \AA}$ cristallise dans une structure de type fluorine (CaF_2), où les ions Zr^{4+} occupent un réseau cubique à faces centrées et les ions O^{2-} occupent la totalité des sites tétraédriques.

- 1) Dessiner la structure de l'oxyde de zirconium.
- 2) Quel est le type de réseau des anions et des cations ?
- 3) Calculer les plus courtes distances $d_{\text{Zr-Zr}}$, $d_{\text{O-O}}$ et $d_{\text{Zr-O}}$.

Exercice N 9

Masses molaires atomiques en ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : P : 30.97 . Al : 26.98 ;

Rayon ionique (en pm) : $\text{Al}^{3+} = 56$.

PARTIE I

1. L'élément phosphore est situé dans la troisième période et la 15^{ème} colonne de la classification périodique. Déterminer son numéro atomique Z et en déduire sa configuration électronique dans son état fondamental.
2. Combien le phosphore possède-t-il d'électrons de valence ?
3. Donner la structure électronique de l'ion P^{3-} et son numéro atomique.

PARTIE II

Le solide **AlP** supposé ionique, de densité $d = 2.42$, cristallise dans une structure cubique de paramètre $a = 5.42 \text{ \AA}$.

1. A quelle structure type appartient ce composé, sachant que l'axe de symétrie de plus haut grand ordre est un axe d'ordre 3 (A_3).
2. Dessiner la projection cotée de la maille et son contenu sur le plan de la famille (0 0 1) passant par l'origine.
3. Indiquer la coordinence des ions Al^{3+} par rapport aux ions P^{3-} .
4. Donner l'expression puis calculer :

a- La valeur du rayon ionique de P^{3-} en admettant qu'il est au contact avec l'ion Al^{3+} .

b- La compacité du réseau *AIP*.

Exercice N 10

Données numériques :

Rayons ioniques (en pm) : Ion lithium = 68 ; ion fluorure = 136.

Masses molaires atomiques en ($g \cdot mol^{-1}$) : $UF_6 = 352,02$; $F=19$; $H=1$

- 1) Rappeler les positions et le nombre de sites octaédriques (O) et tétraédriques (T) dans une maille cubiques à faces centrées.
- 2) Etablir les expressions permettant le calcul des rayons de ces sites en fonction du rayon « r » de l'atome.

Structure du fluorure de lithium :

Le fluorure de lithium est un cristal ionique de type chlorure de sodium, il est utilisé comme matériau pour fabriquer des prismes pour les spectrophotomètres.

- 3) Quels sont les sites occupés par le lithium ?
- 4) Préciser la coordinence de l'ion lithium dans cette structure.
- 5) Donner les coordonnées réduites des ions lithium dans cette structure.
- 6) En se limitant à une seule maille, représenter la trace des ions sur un plan contenant deux axes A_3 sécants.
- 7) Donner l'expression puis calculer :
 - 7-a) le paramètre « a » de la maille, en supposant que les anions et les cations sont tangents.
 - 7-b) la compacité de ce cristal.

Exercice N 11

- 1) Le zinc appartient à la 4^{ème} période et à la 12^{ème} colonne.

- 1-a) Donner son numéro atomique.
- 1-b) Donner sa configuration électronique dans son état fondamental.
- 1-c) Donner la configuration électronique de l'ion Zn^{2+} .

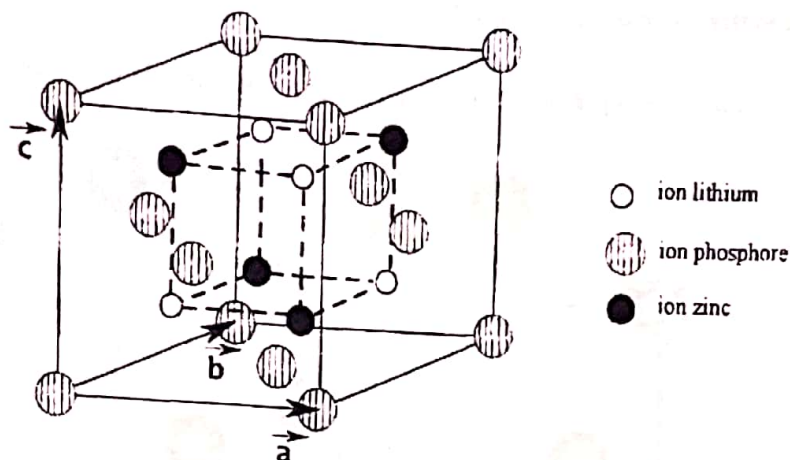
- 2) Dans son état fondamental, le lithium présente la structure électronique suivante :

Li : $1s^2 2s^1$.

- 2-a) Préciser en justifiant, la position de l'élément lithium dans la classification périodique.
- 2-b) À quelle famille chimique appartient-il ?
- 2-c) Quel ion donne-t-il facilement ?

Problème II : cristallographie

Le composé LiZnP peut être décrit en première approximation comme un cristal ionique, il cristallise dans le système cubique de paramètre $a=5,78 \text{ \AA}$.



- 1) A l'aide de la représentation en perspective de la maille et de son contenu ci-dessus, donner une description de la maille.
- 2) Représenter la projection cotée de la maille et de son contenu sur le plan appartenant à la famille (001) et passant par l'origine et préciser la côte de chacun des ions.
- 3) Donner les coordonnées réduites des ions P^q .
- 4) Déterminer les coordinences des cations par rapport aux ions phosphore.
- 5) Calculer le nombre de groupements formulaires par maille.
- 6) Préciser, en justifiant, la charge q - de l'ion phosphore.
- 7) Donner l'expression puis calculer :
 - 7-a) le rayon ionique de P^q dans l'hypothèse d'une tangence entre les ions Zn^{2+} et P^q .
 - 7-b) La masse volumique de LiZnP .
 - 7-c) La compacité du réseau de LiZnP .
- 8) On se propose d'examiner si cette structure présente les mêmes axes de symétrie qu'une maille cubique simple.
 - 8-a) Rappeler les différents types d'axes de symétrie d'une maille cubique simple et leur nombre.
 - 8-b) Vérifier si ces axes se retrouvent aussi dans la structure de LiZnP ?

Données :

Masse molaire atomique (g.mol^{-1}) : P : 30,97 ; Zn : 65,38 ; Li : 6,94.

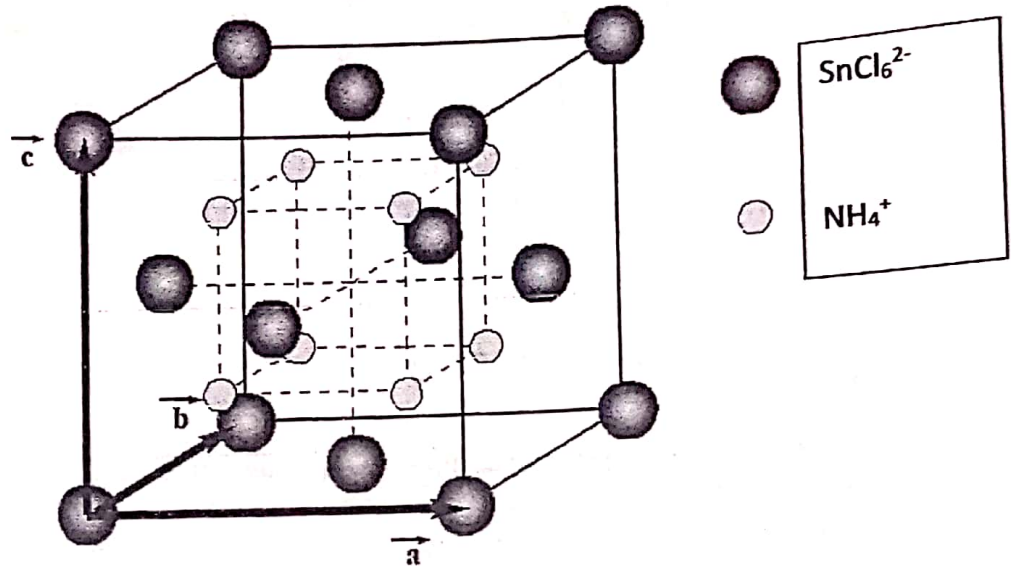
Rayons ioniques (en pm) : zinc = 74 ; lithium = 68.

Le nombre d'Avogadro : $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Exercice N 12

Le composé $(\text{NH}_4)_6[\text{SnCl}_6]_4$ peut être décrit en première approximation comme un cristal ionique cubique de paramètre de maille $a = 10.06 \text{ \AA}$.

La figure ci-dessous est une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



1/ Donner une description de cette maille

2/ A quel type de réseau cristallin appartient le chlorostane d'ammonium

3/ Déterminer la formule chimique chlorostane d'ammonium et le nombre de groupement formulaire par maille

4/ Donner l'expression puis calculer la masse volumique du chlorostane d'ammonium

5/ Dans le tableau périodique des éléments chimiques l'étain Sn se trouve à la cinquième ligne et dans la même colonne du carbone 6C.

a) Ecrire la configuration électronique de la couche de valence de Sn

b) donner la structure électronique de cet élément.

c) Dédire le numéro atomique de Sn.

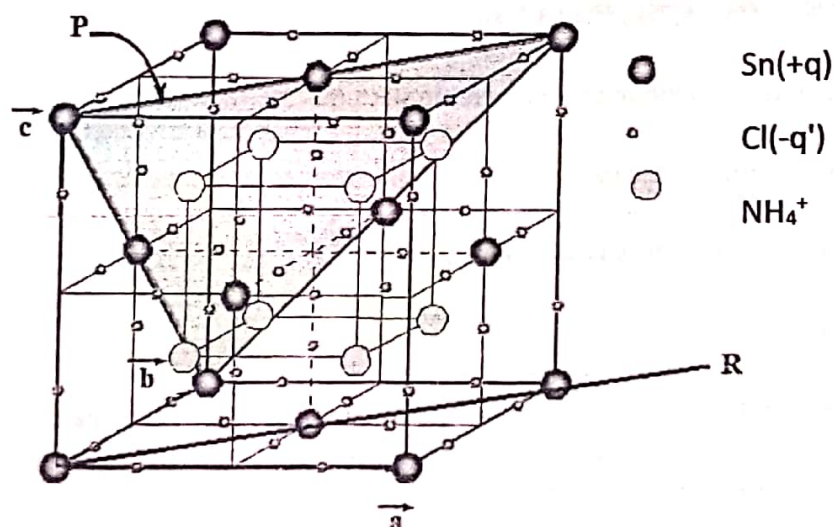
6) Pour chacun des entités suivantes NH_4^+ $[\text{SnCl}_6]^{2-}$

	NH_4^+	SnCl_6^{2-}
a) Représentation de Lewis		
b) type VSEPR		
c) figure de répulsion		

7/ Déterminer les degrés d'oxydation de l'étain (+q) et du chlore (-q') dans l'entité SnCl_6^{2-} .

8/ Plan et rangée réticulaire

Sur la figure ci-dessous nous avons dessiné un plan réticulaire P et une rangée R



a) Déterminer les indices de Miller h , k et l correspondant au plan réticulaire P .

b) Déterminer le nom de la rangée R .

9) Coordinences.

a) Donner une représentation du huitième de la maille ci-dessus et de son contenu.

b) Déterminer les coordinences de NH_4^+ et $\text{Sn}(+q)$ par rapport à $\text{Cl}(-q')$ dans cette structure.

Serie N°4

Ex 1

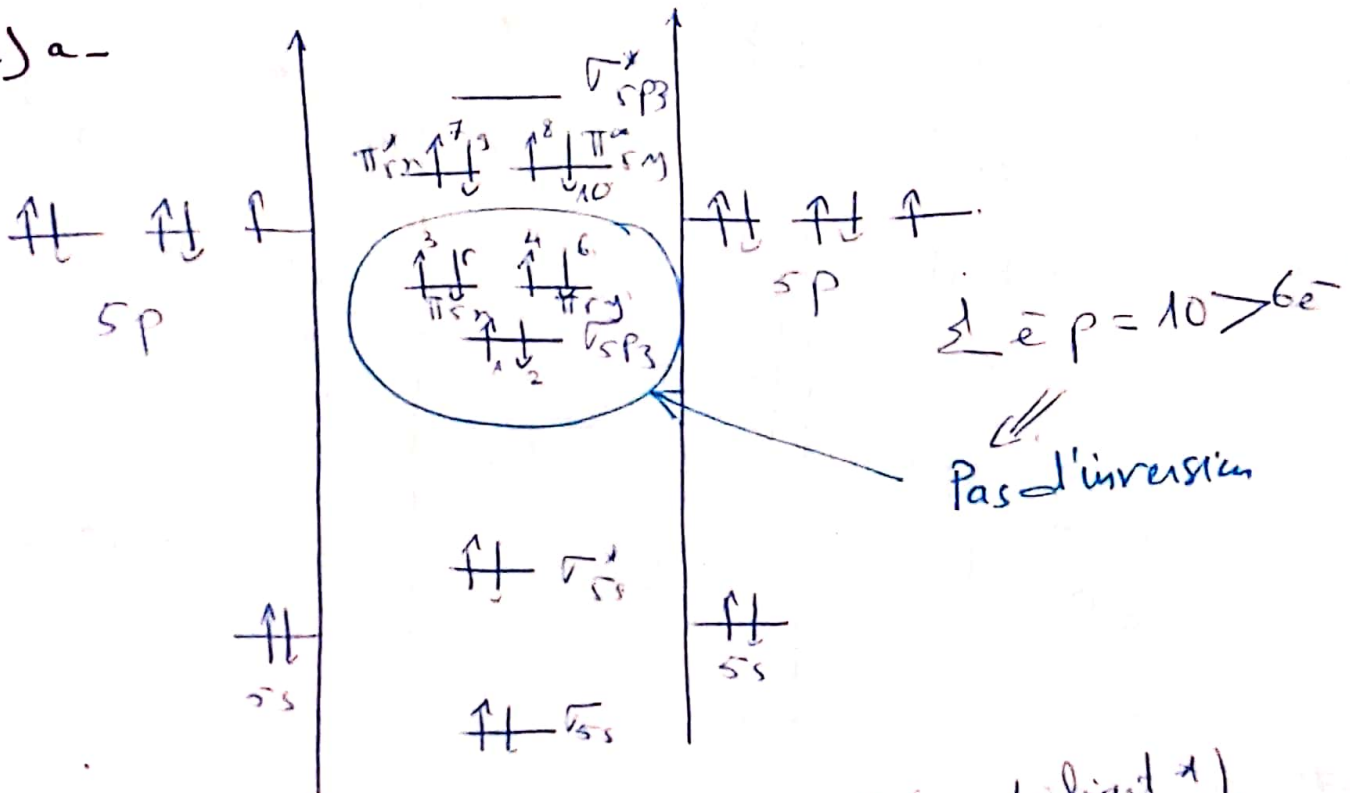
Atomistique

$$1) {}_{53}\text{I}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2 3d^{10} 4p^6 \underline{\underline{5s^2}} 4d^{10} \underline{\underline{5p^5}}$$

$$2) N_v = 7e \text{ de Valence} \rightarrow 17^{\text{ene}} \text{ (colonne)} = \text{Halogène}$$

$$3) |\underline{\text{I}} - \underline{\text{I}}| \text{ molécule. Type d'interaction: London Vonder Waals}$$

4) a-



$$a) I-L = \frac{n_e(\text{Liant}) - n_e(\text{anti-liant})}{2}$$

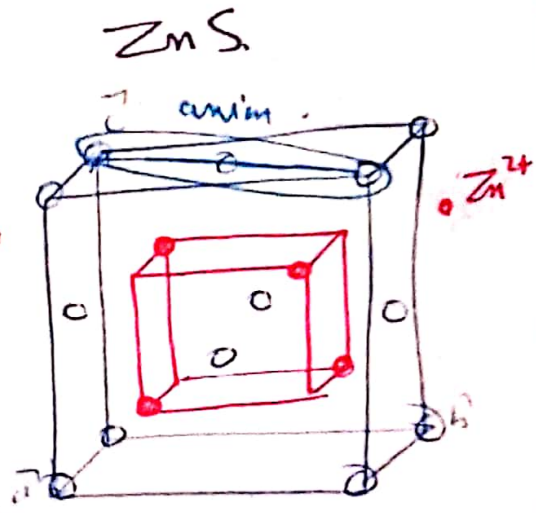
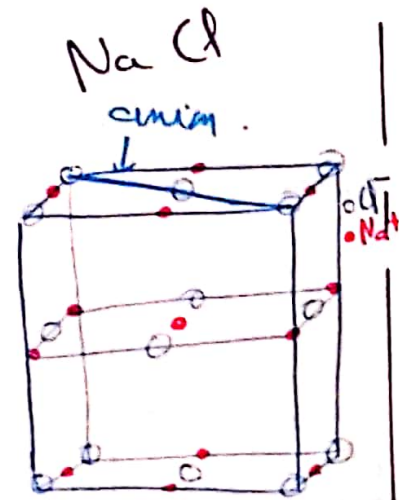
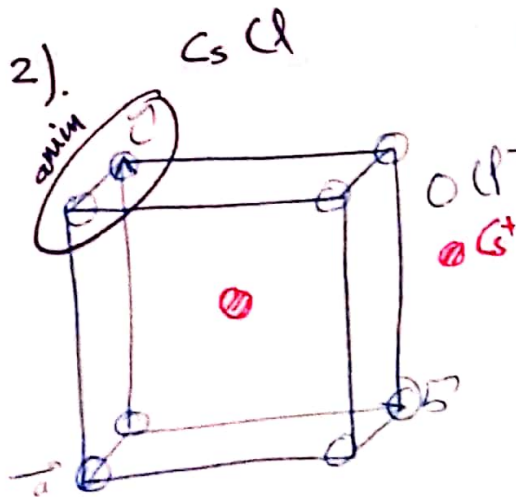
$$= \frac{8 - 6}{2} = 1 \rightarrow \text{simple liaison}$$

$$b) \text{ Pas d'e célibataire} \Rightarrow \text{diamagnétique}$$

$$P-L$$

II Cristallographie.

1) on a une molécule $I_2 \Rightarrow$ Cristal moléculaire.
Rq type d'interaction: Van Der Waals / London) car apolaire $\vec{p}^S = \vec{0}$.



a) $a\sqrt{3} = 2(R_+ + R_-)$

$$\begin{cases} a = \frac{2(R_+ + R_-)}{\sqrt{3}} \\ \text{anion.} \\ a \geq 2R_- \end{cases}$$

$$\Downarrow$$

$$0.73 \leq \frac{R_+}{R_-} < 1$$

$$\Downarrow$$

$$1 < \frac{R_-}{R_+} \leq 1.36$$

b) $N_c(G^+) = 8$
 $N_c(Cl^-) = 8$

$a = 2(R_+ + R_-)$

$$\begin{cases} a\sqrt{2} \geq 4R_- \end{cases}$$

$\Downarrow$

$$0.41 \leq \frac{R_+}{R_-} < 0.73$$

$$1.36 < \frac{R_-}{R_+} \leq 2.41$$

$$N_c(Na^+) = 6$$

$$N_c(Cl^-) = 6$$

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = R_+ + R_-$$

$$a = \frac{4(R_+ + R_-)}{\sqrt{3}}$$

$$a\sqrt{2} \geq 4R_-$$

$\Downarrow$

$$0.22 \leq \frac{R_+}{R_-} < 0.41$$

$$2.41 < \frac{R_-}{R_+} \leq 4.44$$

$$N_c(Zn^{2+}) = 4$$

$$N_c(S^{2-}) = 4$$

{ P-2 }

3) NaI : type MX.

$$\frac{R(I^-)}{R(Na^+)} = \frac{216}{97} = 2,226 \Rightarrow \text{type NaCl.}$$

$$4) \rho_{NaI} = \frac{Z \times M_{NaI}}{N V_{cell}}$$

$$a_{NaI} = 2(R_{Na^+} + R_{I^-}) \rightarrow \text{type NaCl.}$$

$$= 626 \text{ pm} = 6,26 \text{ \AA}$$

$$\Rightarrow \rho_{NaI} = \frac{4 \times (23 + 126,9)}{6,02 \times 10^{23} \times 6,26^3 \times 10^{-24}} \rightarrow \text{cm}^3.$$

$$\rho_{NaI} = 4,06 \text{ g/cm}^3 = 4,06 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$* C_{NaI} = \frac{Z V_{NaI}}{V_{cell}}$$

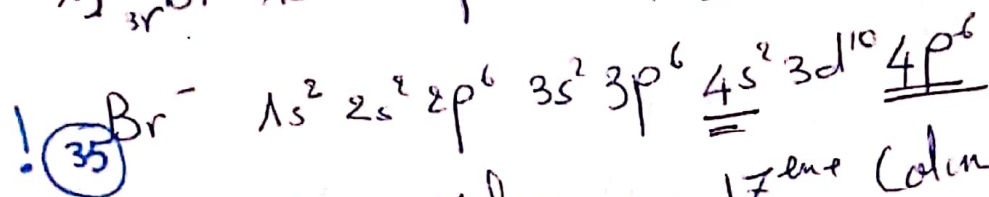
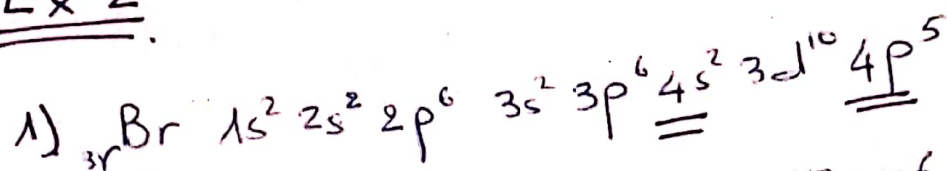
$$= \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (97^3 + 216^3)}{626^3}$$

$$= 0,75$$

Rg NaI. motif

P-3

Ex 2



2) $N_v = 7e^-$ Valence $\rightarrow 17^{eme}$ Colonne $\rightarrow$ Halogène

3) ion alcalin $\rightarrow M^+$

isoelectronique = même nbre

d' e^- que $\text{Br}^- (36e^-)$

$\Rightarrow m e^- (\text{Br}^-) = m e^- (M^+) = 36e^-$

d'où M possède 37 e^- ${}_{37}\text{Rb}$

$\rightarrow$ ion ~~Br~~ Rb^+

ion alcalino-terreux M^{2+}
ion chalcogène X^{2-}
ion halogène X^-

4) Cristall.	Br_2 ^{moléculaire}	Rb	Rb Br (Rb^+, Br^-)
θ_{fus}	-7,2	39,3	694,00
cohésion est assurée	interaction Van Der Waals: int. électrostatique entre dipôles.	1 ^{er} métallique: int. électrostatique entre cation métallique et nuage électronique	1 ^{er} ionique: int. électro. entre cation et anion.
type de cristall.	moléculaire	métallique	ionique

P-4

b) $\theta_{\text{fus}}(\text{RbBr}) \rightarrow \theta^{\circ}(\text{Br}_2)$ car les liaisons ioniques sont plus fortes que les interactions de Van Der Waals

Cristallographie:

$$1) \rho_{\text{Li}} = \frac{Z M_{\text{Li}}}{N V_{\text{maille}}} \Rightarrow Z = \frac{\rho N a^3}{M_{\text{Li}}}$$

A.N $Z = \frac{0,54 \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 3,53 \cdot 10^{-24}}{6,97}$

$= 2, \Rightarrow$ Cubique Centre

2) Les atomes occupent les sommets et le Centre du Cube.

3) Les atomes sont liés selon la grande diagonale $\Rightarrow a\sqrt{3} = 4R_{\text{Li}} \Rightarrow R_{\text{Li}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

$R_{\text{Li}} = 151,5 \text{ pm}$

Bromure de Lithium: LiBr type 1

$$4) d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{2 \sin \theta}$$

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{2a \sin \theta}{\lambda} \right)^2$$

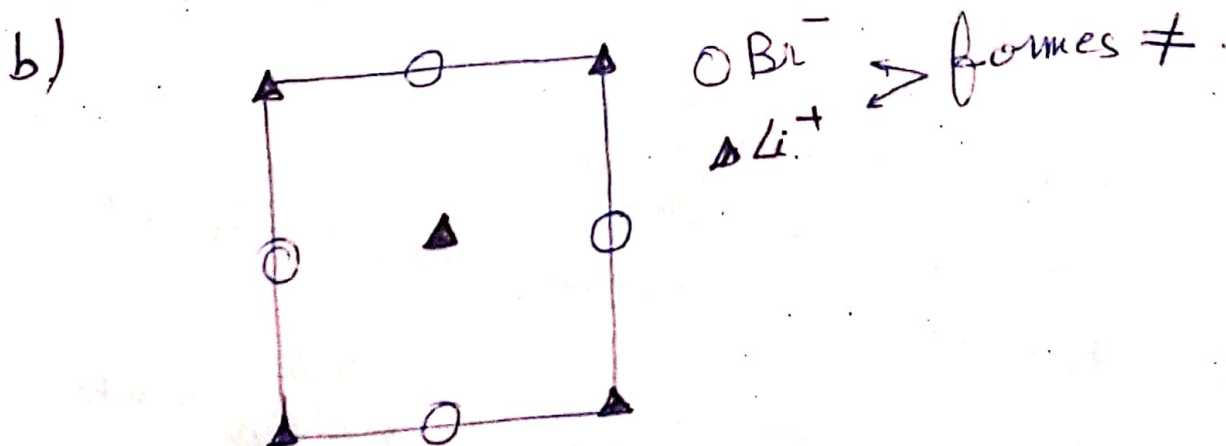
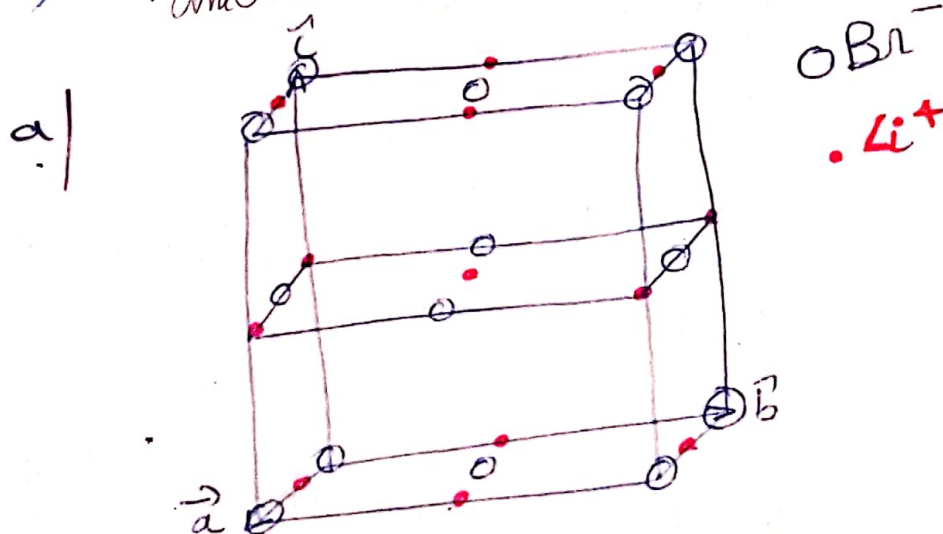
P-5-

A.W $h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{2 \times 3,5 \times \sin 18,3}{1,54} \right)^2$

$= 2$

$\Rightarrow (1 \ 1 \ 0)$

5) Bromure $\leftarrow$ Lithium : LiBr type NaCl.
 anion - cation $\rightarrow$



c) $\rho_{\text{LiBr}} = \frac{Z M_{\text{LiBr}}}{N V_{\text{maille}}}$

A.N $\rho_{LiBr} = \frac{4 \times (6,97 + 79)}{6,02 \cdot 10^{23} \times 5,77^3 \cdot 10^{-24}}$

$\rho_{LiBr} = 2,72 \text{ g/cm}^3$

Ex3

GO $Z_A = Z_O = \text{type MX.}$

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 of structure

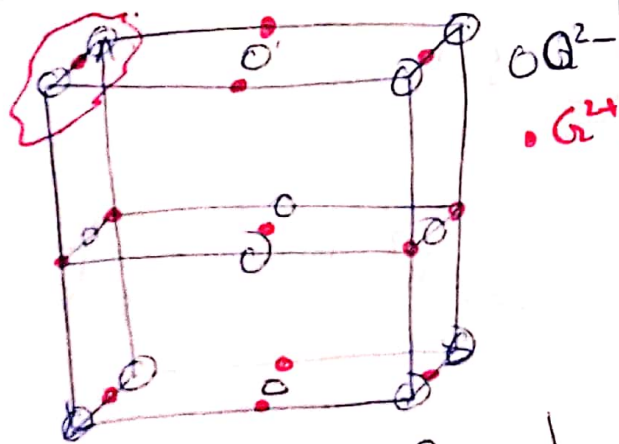
P-7

Nm 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

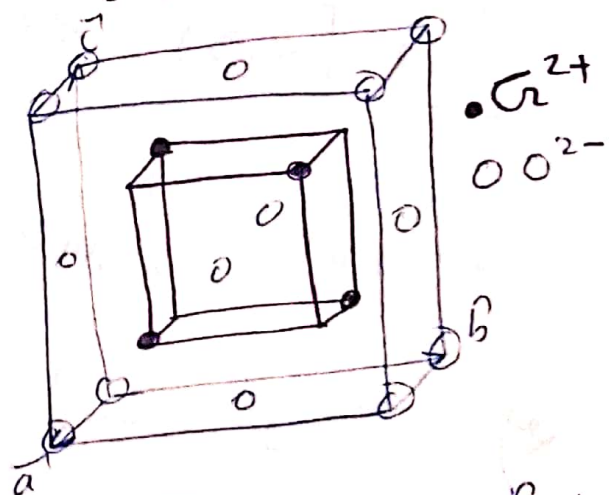
5) type NaCl



$$a = 2(R_{Zn^{2+}} + R_{Cl^{2-}})$$

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

type ZnS.

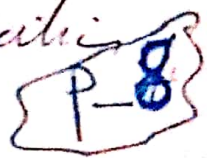


$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = R_{Zn^{2+}} + R_{Cl^{2-}}$$

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

R_q

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



pour type NaCl $N_c (h^{2+}) = 6$
 Zn S $N_c (h^{2+}) = 4$

Ex 4

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

b) $n=4 \rightarrow 4^{\text{ème}} \text{ période}$ } métal de transition
 $10^{\text{ème}} \text{ colonne}$ } R_g : Position dans le bloc D ?
 $\Rightarrow 10^{\text{ème}} \text{ colonne}$

2) K : alcalin $\rightarrow 4s^1$
 $n^{\text{ème}} \text{ période } (n=4)$
 $\text{K} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^1} \rightarrow Z=19$

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

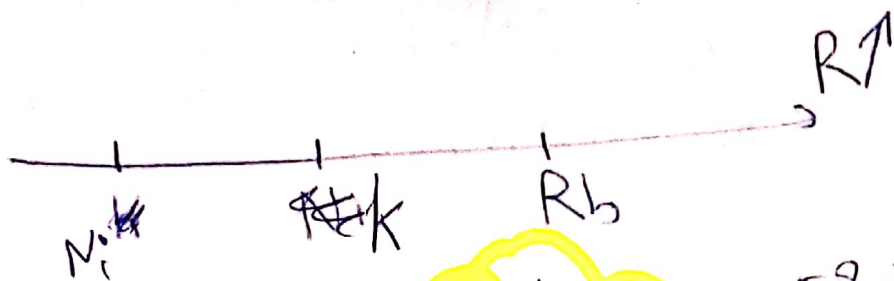
Kr : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \rightarrow Z=36$

3) Ni { $4^{\text{ème}} \text{ ligne}$
 $1^{\text{ère}} \text{ col.}$ } K { $4^{\text{ème}} \text{ ligne}$
 $1^{\text{ère}} \text{ col.}$ } Rb $\underline{5s^1}$
 $\left\{ \begin{array}{l} 5^{\text{ème}} \text{ ligne} \\ 1^{\text{ère}} \text{ col.} \end{array} \right.$

Rb $\rightarrow$

$n=4$	^{19}K	^{28}Ni
$n=5$	^{37}Rb	

- le long d'une colonne Rb
 de Bas $\rightarrow$ haut
 R - le long d'une période
 de gauche $\rightarrow$ droite.



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

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

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

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

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

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

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

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

4) alloy. 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) $\text{Ni}_{1-n} \text{Cr}_n$.

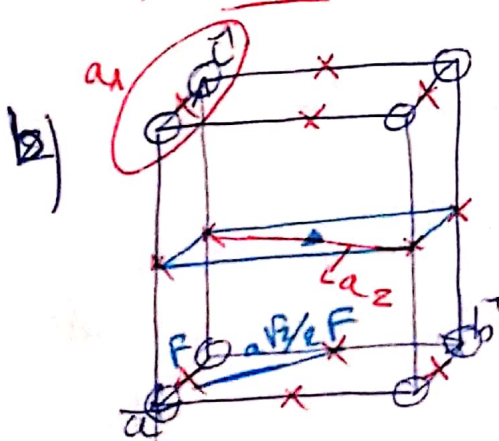
$$X_{\text{Ni}} = \frac{W_{\text{Ni}} M_{\text{Cr}}}{W_{\text{Ni}} M_{\text{Cr}} + W_{\text{Cr}} M_{\text{Ni}}} \quad ; \quad \text{A.N. } X_{\text{Ni}} = 0,8$$

d'après la formule $X_{\text{Ni}} = \frac{n_{\text{Ni}}}{n_{\text{t}}} = 1 - n = 0,8$
 $\Rightarrow n = 0,2$



paramètres de maille
 ds le cas d'un substit.
 s'écrit sous la forme
 linéaire en fonction de x
 $(1-x)a_{\text{Ni}} + xa_{\text{Cr}}$
 et Ni possède m structure c.f.c
 $a_{\text{Cr}} = 2\sqrt{2} R_{\text{Ni}}$

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



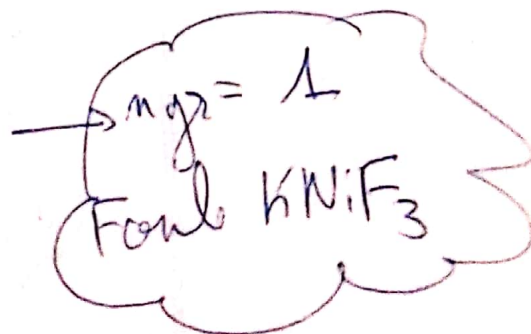
o im Nickel.

x F^-
 • K^+

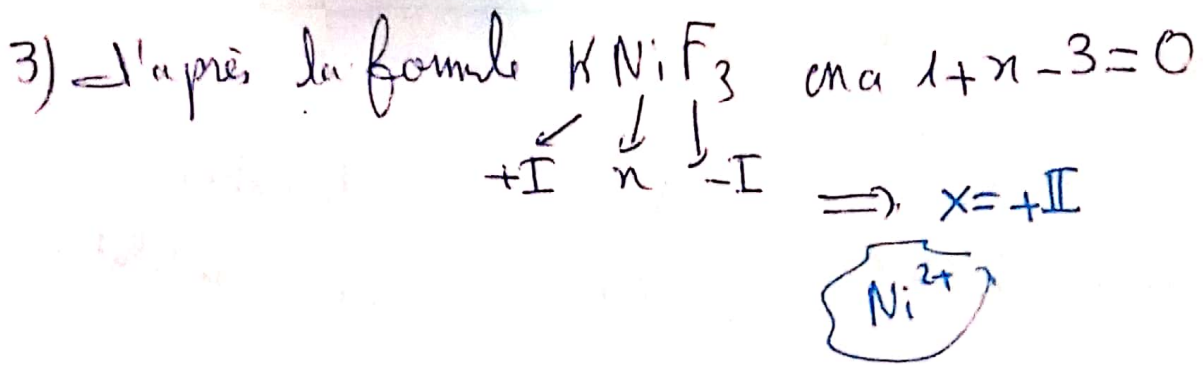
2) $Z_{\text{K}^+} = 1$

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

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

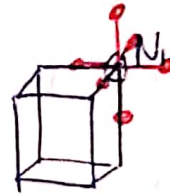


(P-11-

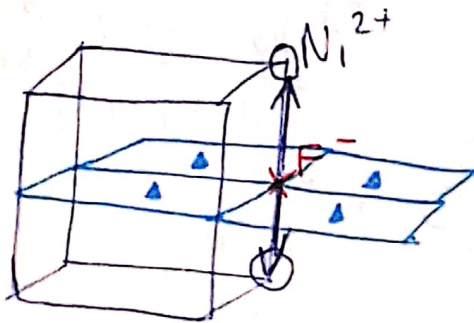


4) K^+ est entouré par **12** F^-

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
de 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

6) a) $d_{F-F} = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 2,88 \text{ \AA}$ d) qu'elle est la nature de la liaison entre K^+ et F^-
 $\Rightarrow a_{exp} = 4 \text{ \AA}$ $d_{K-F} = \frac{a\sqrt{2}}{2} = \frac{4\sqrt{2}}{2} = 2\sqrt{2} = 2,82$ $R_{K^+} + R_{F^-} = 2,97$

b) $C = \frac{Z V_{KNiF_3}}{V_{maille}} = \frac{1 \times 4}{3} \pi (1,33^3 + 0,69^3 + 3 \times 1,36^3)$
 $\Rightarrow d_{K-F} > R_{K^+} + R_{F^-} \Rightarrow$ ionique pure
 $\rightarrow 4^3$ $d_{Ni-F} = 2 \text{ \AA}$
 a_{exp} $R_{Ni^{2+}} + R_{F^-} = 2,05 \approx d_{Ni-F}$

$C = 0,67$

$\Rightarrow$ liaison Ni-F idéale

Exercice n°5

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

1) système cubique

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

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

$\rightarrow Z=4 \Rightarrow$ type de réseau

$\{F\}$

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

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

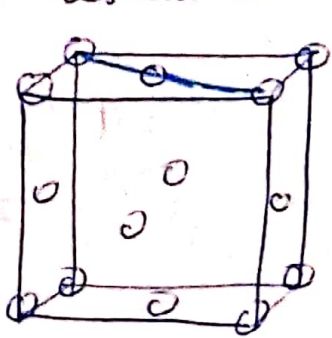
AN $R_{Mn^{2+}} = 0,903 \text{ \AA}$

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

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

$\{P-13\}$

5) Réseau des anions.



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

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

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

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

des anions n'est pas compact.

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

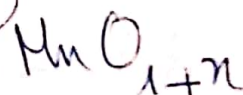
$$7) C = \frac{\sum V_{MnO}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi (0,903^3 + 1,32^3)}{4,446^3}$$

$$C = 0,57$$

8) défaut de Mn !



excès d'oxygène



a) défaut $\rightarrow x = ?$

$$\rho = \frac{Z M_{Mn_{1-n}O}}{N_A a^3}$$

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

SP-14-

$$(1-n)M_m + 16 = 66,397.$$

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

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

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

E x 6. $Na_m O_v$. anti-fluorine.

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

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

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

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

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

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

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

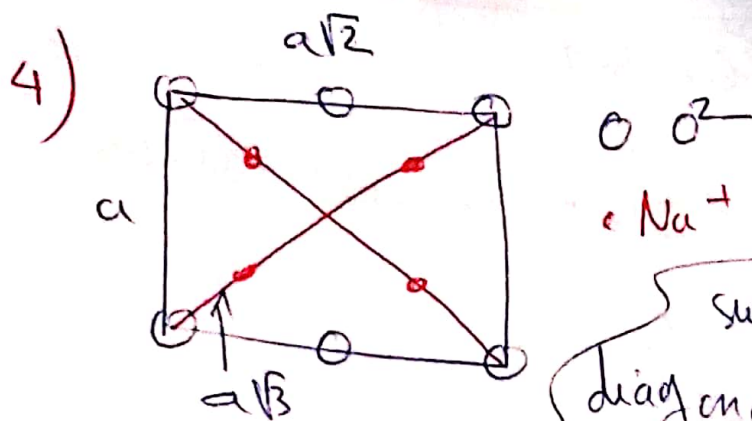
$$\frac{N_c(Na)}{1} = \frac{N_c(O^{2-})}{2}$$

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

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

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

P-15-



sur chaque grand et
diagonale en 2 sites
tetra.

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

$$a = \frac{4(R_{Na^{+}} + R_{O^{2-}})}{\sqrt{3}} = \frac{4(0,98 + 1,41)}{\sqrt{3}}$$

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

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

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

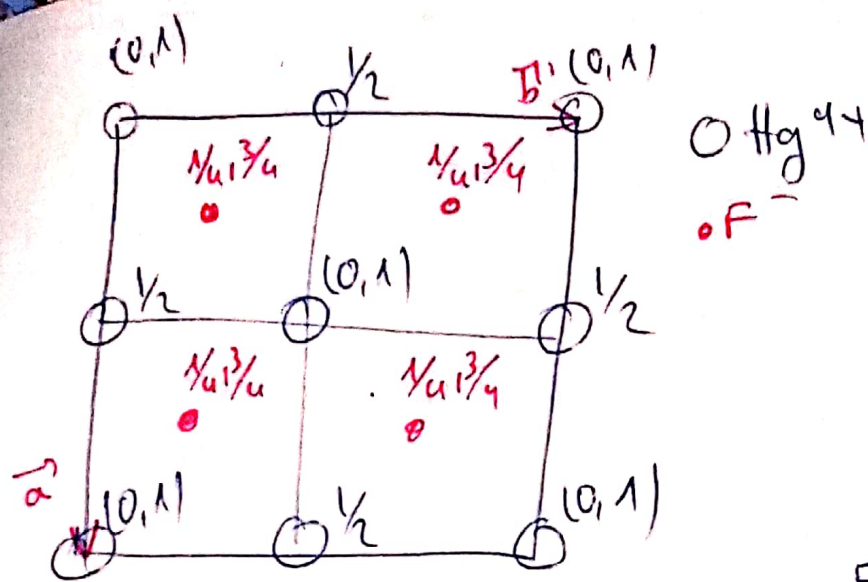
$\rho_{Na_2O} = 2,39 \text{ g/cm}^3$

Ex 4 un fluide $a = 5,54 \text{ \AA}$

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

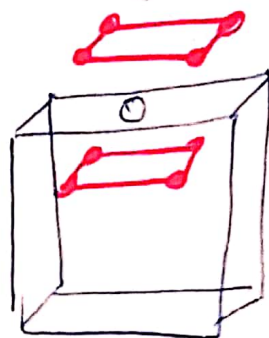
$F^{-} \rightarrow$ 16 sites tetra.

P-16



2) F occupe un site telia $\Rightarrow N_c(F) = 4$.
 $N_c(Hg^{2+}) = 8$.

3) $Z_{Hg} = 4$
 $Z_F = 8 \rightarrow n_{Hg} = 4$.



4) Formule $Hg_1 F_2 \Rightarrow u = 1$
 $v = 2$

$q - 2 = 0 \Rightarrow q = +II$.

5) Famill des fluorures CaF_2 .

6) a) $\frac{a\sqrt{3}}{4} = R_{Hg^{2+}} + R_{F^{-}} \Rightarrow R_{Hg^{2+}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R_{F^{-}}$

A.IV $R_{Hg^{2+}} = \frac{5,154\sqrt{3}}{4} - 1,33$

$R_{Hg^{2+}} = 1,038 \text{ \AA}$

b) $\rho_{HgF_2} = \frac{Z M_{HgF_2}}{N_A a^3} = \frac{4(200,6 + 2 \times 19)}{6,02 \cdot 10^{23} \times (5,154 \cdot 10^{-8})^3}$
P.17

Exercice 12

1) Les anions SnCl_6^{2-} occupent un réseau C.F.C.
Les cations NH_4^+ occupent tous les sites tétraédriques

2) type de réseau C.F.C.

Rq type de structure. anti-Fluorine.

3) $Z_{\text{NH}_4^+} = 8 \longrightarrow n_{\text{gr}} = 4$
 $Z_{\text{SnCl}_6^{2-}} = 4$ Formule $(\text{NH}_4)_2(\text{SnCl}_6)_1$

4) $\rho = \frac{Z M_{(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6}}{V_{\text{maille}}}$

$$= \frac{4 (2 \times 18 + 6 \times 35,5)}{6,02 \times 10^{23} \times 10,6^3 \times 10^{-24}}$$

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

5) a) Sn $\hat{m}$ colonne de C et $n = 5$.

C: $1s^2 2s^2 2p^2$ d'où C.V de Sn: $5s^2 5p^2$

b) Sn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$

c) $Z = 50$

{P_18}