

Correction TD9

Exercice 1

$$1) N(Y) = 1 \quad N(\text{Ba}) = 2 \quad N(\text{Cu}) = 8 \times \frac{1}{8} + 8 \times \frac{1}{4} = 3 \quad N(\text{O}) = 24 \times \frac{1}{4} = 6$$

8 sommets
4 arêtes
4 arêtes



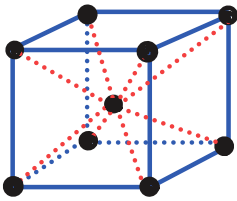
$$2) \text{Neutralité : } +3 + 2 \times (+2) + x \times (+2) + 6 \times (-2) = 0 \quad x = \frac{5}{2} \quad \text{pour } 100\% \text{ de Cu}^{2+}$$

Y
Ba²⁺
Cu²⁺
O²⁻

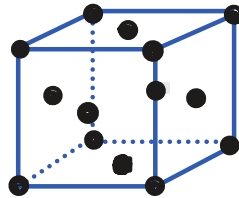
$$+3 + 2 \times (+2) + x \times (+3) + 6 \times (-2) = 0 \quad x = \frac{5}{3} \quad \text{pour } 100\% \text{ de Cu}^{2+}$$

Exercice 2

1) Cubique centrée



Cubique face centrée



$$2) N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

8 sommets
centre

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

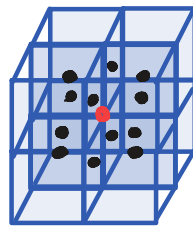
8 sommets
6 faces

Atomes voisins : distants d' $\frac{1}{2}$ diagonale
du cube

$$\text{Coordination} = 8$$

(Facile à voir en examinant le motif au centre)

Atomes voisins : distants d' $\frac{1}{2}$ diagonale d'une face



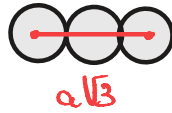
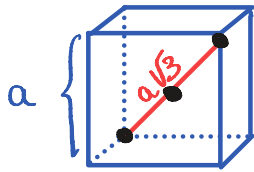
8 mailles : on ne distingue qu'un motif et ses plus proches voisins

↓
1 sommet
↓
centre des faces

auxquelles le sommet étudié appartient (12)

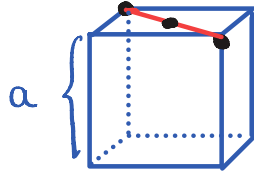
$$\text{Coordination} = 12$$

3) Cubique centré : Tangence le long de la diagonale du cube



$$4R = a\sqrt{3}$$

Cubique faces centrées : Tangence le long de la diagonale d'une face



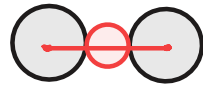
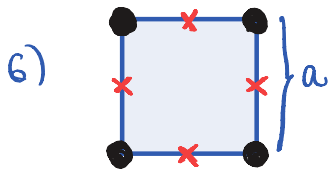
$$4R = a\sqrt{2}$$

4) $\rho = \frac{\text{masse maille}}{\text{volume maille}} = \frac{N \times m(\text{Fe})}{a^3}$ ← masse d'1 atome de fer $\frac{M(\text{Fe})}{N_A}$

$$\rho = \frac{N M(\text{Fe})}{N_A a^3} \rightarrow a = \left(\frac{N \times M(\text{Fe})}{\rho N_A} \right)^{1/3}$$

$$a = \left(\frac{4 \times 55,8 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \times 7,6 \times 10^3} \right) = \underline{3,7 \times 10^{-10} \text{ m}}$$

5) Sites octaédriques de la structure FCC : centre du cube et centres des arêtes



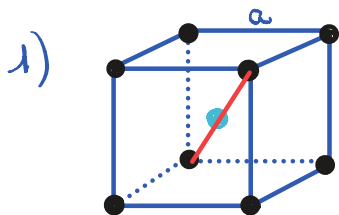
$$2R(\text{Fe}) + 2r_o = a$$

$$r_o = \frac{a - 2R(\text{Fe})}{2}$$

AN : $r_o = \underline{55 \text{ pm}}$

7) $r < r_o \rightarrow$ risque de déformation

Exercice 4

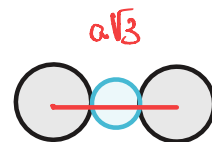


● NH_4^+
● Cl^-

$$2) N(\text{NH}_4^+) = 1$$

$$N(\text{Cl}^-) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

3) Contact anion / cation le long de la diagonale du cube :

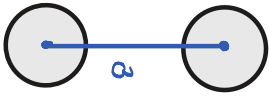


$$2R(\text{Cl}^-) + 2R(\text{NH}_4^+) = a\sqrt{3}$$

$$R(\text{Cl}^-) = \frac{a\sqrt{3}}{2} - R(\text{NH}_4^+)$$

AN: $R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$

4) Distance entre 2 Cl^- voisins = a

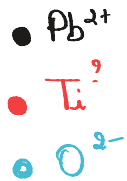
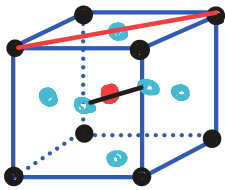


$$a = 380 \text{ pm} > 2 R(\text{Cl}^-) = 362 \text{ pm}$$

il n'y a pas contact

Exercice 4

1)



2) $N(\text{Pb}^{2+}) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$

$N(\text{Ti}) = 1$

$N(\text{O}) = 6 \times \frac{1}{2} = 3$



Neutralité: $+2 + x + 3 \times (-2) = 0$

$x = 4$

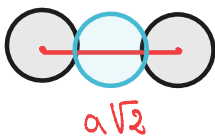


3) Coordination Ti/O : 6

4) Coordination Pb/O : 12

(Le plomb est à 12 faces et il y a 1 oxygène au centre de chaque face)

5) Tangence plomb / oxygène :

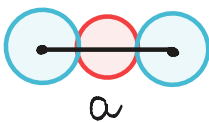


diagonale d'une face

$$2R(\text{Pb}) + 2R(\text{O}) = a\sqrt{2}$$

$a = 368 \text{ pm}$

Tangence titane / oxygène



$$2R(\text{O}) + 2R(\text{Ti}) = a$$

$a = 416 \text{ pm}$

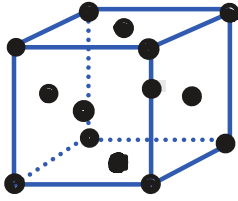
Valeurs \neq



Structure non idéale

Exercice 5

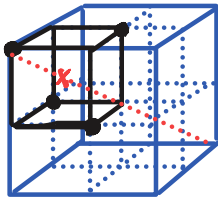
1)



$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

sommet faces

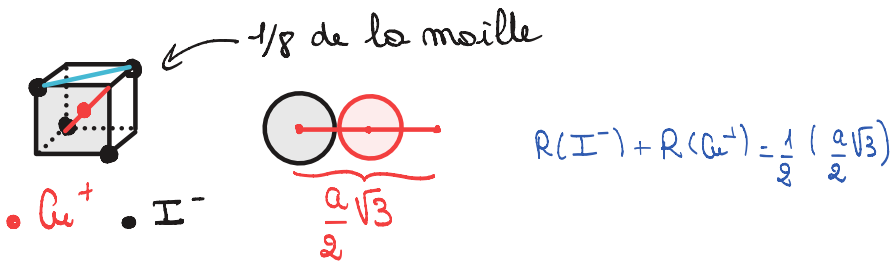
Sites tétraédriques d'une structure CFC : milieu des demi-diagonales du cube, 8



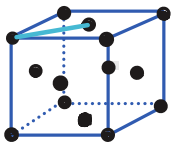
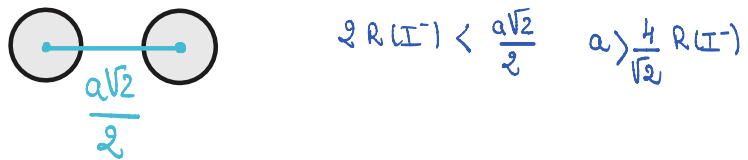
• I^- (seule 1 partie des motifs est représentée pour plus de lisibilité)
 x site tétraédrique

2) $N(I^-) = 4$
 $N(Cu^+) = \frac{8}{2} = 4$ } même charge pour obtenir 1 cristal neutre → I^- et Cu^+

3) Contact anion-cation le long de la diagonale du "petit" cube (d'arête $a/2$)



Pas de contact I^-/I^-



$R(I^-) + R(Cu^+) > \frac{\sqrt{3}}{4} \times \frac{4}{\sqrt{2}} R(I^-) \quad R(Cu^+) > \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) R(I^-)$

0,44 → $\frac{R(Cu^+)}{R(I^-)} > \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$ ← 0,22 → valide la possibilité d'un cristal ionique

$$4) a = \frac{4}{\sqrt{3}} (R(\text{Cu}^+) + R(\text{I}^-)) = 730 \text{ pm} < 615 \text{ pm mesurée} \quad (\text{écart de } 20\%)$$

le modèle ionique n'est pas satisfaisant

$$5) \text{ Modèle covalent : } a = \frac{4}{\sqrt{3}} (R(\text{Cu}) + R(\text{I})) = 577 \text{ pm} \quad (\text{écart de } 6\%)$$

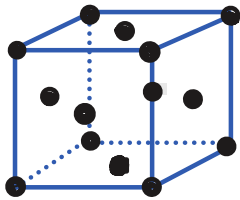
le modèle covalent semble plus adapté. les liaisons Cu-I sont essentiellement covalentes.

$$6) \Delta\chi = 0,76 \quad \text{liaison covalente polarisée.}$$

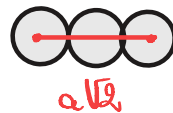
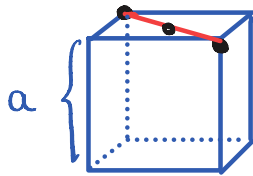
Il faut $\Delta\chi > 1,7$ pour supposer une liaison ionique (cf Chap 1.)

Exercice 6

1)



Tangente le long de la diagonale d'une face



$$4R = a\sqrt{2}$$

2)

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

sommet faces

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{16}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}}{4} \right)^3 = \frac{2\sqrt{2}\pi}{12} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = \underline{74\%}$$

3)

$$\rho = \frac{4 \times M(\text{Cu})}{N_A a^3}$$

$$\text{AN: } \rho = 9,0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$4) M = x M(\text{Fe}) + y M(\text{S}) + M(\text{Cu})$$

5) pour 1 mole : $\frac{M(\text{Cu})}{M} = \frac{1}{3} \quad M = 3 M(\text{Cu})$

$$\frac{x M(\text{Fe})}{M} < \frac{1}{3} \quad \frac{y M(\text{S})}{M} > \frac{1}{3}$$

$$x M(\text{Fe}) < M(\text{Cu})$$



$$x < 1,14$$

$$y M(\text{S}) > M(\text{Cu})$$



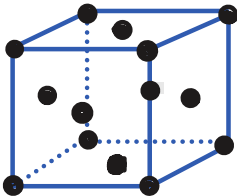
$$y > 1,95$$

x et y entiers et fractions proche de $\frac{1}{3} \rightarrow x=1 \quad y=2$

6) Charge des S^{2-} : -4 Neutralité \Rightarrow charge du fer + charge du cuivre = 4

Charges $> 0 \neq \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$ et Cu^+

7) S^{2-}

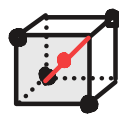


8) Structure compacte si $4 R(\text{S}) = a\sqrt{2}$ (tangence entre anions)

$$\begin{matrix} \uparrow & \uparrow \\ 720 \text{ pm} & \{ & 746 \text{ pm} \end{matrix} \rightarrow \underline{\text{non compacte}}$$

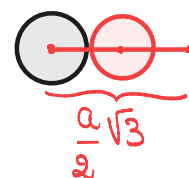
9) Sites tétraédriques : avec milieu des $\frac{1}{2}$ diagonales

$$R(\text{S}) + r_{\text{T}} = \frac{1}{2} \left(\frac{a}{2} \sqrt{3} \right)$$



• site • S^{2-}

$\frac{1}{8}$ de la maille



$$r_{\text{T}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R(\text{S})$$

AN : $r_{\text{T}} = 48 \text{ pm} <$ rayons des cations !

Modèle incorrect

10) 1 maille cubique contient 4 S^{2-} (CFC), 2 Cu^+ et 2 Fe^{3+}

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R(S)^3 + 2 \times \frac{4}{3} \pi R(Cu)^3 + 2 \times \frac{4}{3} \pi R(Fe)^3}{a^3} = \underline{70\%}$$

$$11) \rho = \frac{4 \times M(S) + 2M(Cu) + 2M(Fe)}{c_{FA} \times a^3} = \underline{4,1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3}$$

Exercice 7

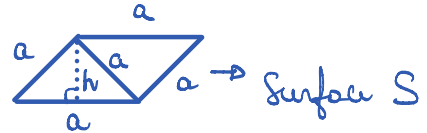
Si un objet coule dans l'eau alors $\rho > 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Exprimons ρ .

$$\rho = \frac{N(H_2O) \times M(H_2O) \leftarrow \text{ou } M(D_2O)}{c_{FA} \times V_{\text{maille}}}$$

$N(H) = 8$ } 4 H_2O dans la maille élémentaire.
 $N(O) = 4$ }

Volume de la maille : $V = c \times S$



↑
supposé la même
quel que soit l'isotope

$$S = a \times h \quad \text{avec} \quad h^2 = a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2 \rightarrow S = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$V = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} c = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} \times a \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{3}} = \underline{\underline{\sqrt{2} a^3}}$$

$$\rho_{H_2O} = 916 \text{ kg/m}^3 < 1000 \text{ kg/m}^3 \rightarrow \text{flotte}$$

$$\rho_{D_2O} = 1018 \text{ kg/m}^3 > 1000 \text{ kg/m}^3 \rightarrow \text{coule}$$