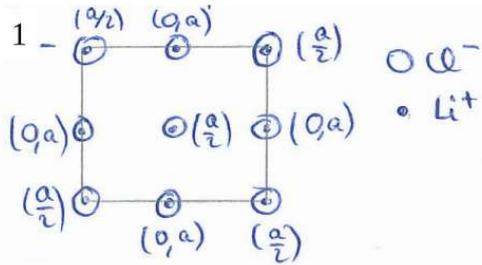


Exercice 6 : LiCl



Seules les cotes pour Li^+ sont indiquées. Pour Cl^- , voir cours, partie: etc.

2 - contact anion/cation : $a_{\text{LiCl}} = 2(\text{r}(\text{Li}^+) + \text{r}(\text{Cl}^-))$ A.N. $a_{\text{LiCl}} = 482 \text{ pm}$

3 - $\rho_{\text{LiCl}} = \frac{4 \text{M}(\text{LiCl})}{N_A a_{\text{LiCl}}^3} \Rightarrow a_{\text{LiCl}} = \left(\frac{4(\text{M}(\text{Li}) + \text{M}(\text{Cl}))}{N_A \rho_{\text{LiCl}}} \right)^{1/3}$ A.N. $a_{\text{LiCl}} = 515 \text{ pm}$

4 - Il faut prendre en compte la non tangence anion/anion:
 $2\text{r}^- < \frac{a_{\text{LiCl}} \sqrt{2}}{2} \Rightarrow a_{\text{LiCl}} > \frac{4\text{r}^-}{\sqrt{2}}$ A.N. $a_{\text{LiCl}} > 512 \text{ pm}$

Exercice 7 : AgI

1 - a - La maille est cubique, les anions occupent les sommets et les centres des faces de la maille, les cations occupent la moitié des sites tétraédriques, de façon alternée.

b - $z(\text{I}^-) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$; $z(\text{Ag}^+) = 4 \times 1$.

c - coordination cation/anion: nb d'anions autour d'un cation - Ici : 4 car les anions forment un site tétra.

- coordination anion/cation: nb de cations autour d'un anion - Ici : 4 (pour l'électroneutralité).

d - Contact sur la grande diagonale : $\frac{a\sqrt{3}}{4} = \text{r}_+ + \text{r}_-$

$\Rightarrow a = \frac{4(\text{r}_+ + \text{r}_-)}{\sqrt{3}}$

e - $\rho_{\text{AgI}} = \frac{z(\text{AgI}) \text{M}(\text{AgI})}{N_A a^3} = \frac{4(\text{M}(\text{Ag}) + \text{M}(\text{I}))}{N_A \left(\frac{4(\text{r}_+ + \text{r}_-)}{\sqrt{3}} \right)^3}$

avec $\text{r}_+ = \text{r}(\text{Ag}^+)$ et $\text{r}_- = \text{r}(\text{I}^-)$

A.N. $\rho_{\text{AgI}} = 3,16 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

d - Si AgI est un cristal covalent, il faut alors utiliser les rayons covalents :

$\rho'_{\text{AgI}} = \frac{4(\text{M}(\text{Ag}) + \text{M}(\text{I}))}{N_A \left(\frac{4(\text{r}_{\text{Ag}} + \text{r}_{\text{I}})}{\sqrt{3}} \right)^3}$

A.N. $\rho'_{\text{AgI}} = 6,65 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

3- $\rho_{AgI} < \rho_{AgI \text{ exp}} < \rho_{AgI}'$ la liaison entre Ag et I n'est donc ni ionique purement, ni covalente purement, mais intermédiaire entre les 2. On dit que c'est une liaison covalente polarisée.

Exercice 8 : Diamant et graphite

1. L'allotropie est l'existence de plusieurs structures cristallines stables pour un même solide.

2- a - $Z(C) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$

b - chaque atome de carbone fait 4 liaisons (visible pour les C situés dans des sites tétra) donc coordination : 4.

c - tétraèdre (cf 2b.)

3- A l'intérieur d'un site, la liaison C-C est sur la grande diagonale donc $2r_c = d_{CC} = \frac{a_D \sqrt{3}}{4}$

A.N. $a_D = 356 \text{ pm}$

4- $\epsilon = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi (r_c)^3}{a_D^3} = \frac{8 \pi \frac{4}{3} \left(\frac{d_{CC} - d_{CC}}{2}\right)^3}{3 a_D^3} = \frac{4 \pi d_{CC}^3}{3 a_D^3}$

A.N. $\epsilon = 0,34$ valeur faible -

Il existe de nombreuses structures plus compactes (cfc, hc : $\epsilon = 0,74$; cc : $\epsilon = 0,68$).

5- Structure covalente \Rightarrow $\left\{ \begin{array}{l} e^- \text{ localisés} \Rightarrow \text{isolant} \\ \text{liaison forte} \Rightarrow \text{grande dureté} \\ \text{et directionnelle} \end{array} \right.$

6- oui : il reste 4 sites tétraédriques (positions similaires à ceux occupés) et 4 sites octaédriques (centre de la maille et milieu des arêtes).

7- liaison faible : Van der Waals de type London.

8- Faible liaison interplan \Rightarrow le graphite est friable

• Pas de déplacement d' e^- dans ces liaisons \Rightarrow le graphite est isolant perpendiculairement aux feuillets.

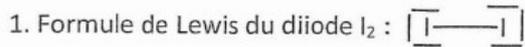
9. Il faut la maille pour répondre à cette question \Rightarrow c.f. cours.

$$V_{\text{maille}} = \frac{a^2 \sqrt{3}}{2} c \quad \text{avec} \quad l_1 = \frac{2}{3} \times \frac{a \sqrt{3}}{2} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \text{et} \quad l_2 = \frac{c}{2}$$

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} + 1 + 4 \times \frac{1}{4} = 4 \Rightarrow \rho = \frac{4 \pi c}{NA (l_1^2 l_2) \sqrt{3}}$$

$$\Rightarrow l_2 = \frac{4 \pi c}{\rho NA l_1^2 \sqrt{3}} \quad \text{A.N. } l_2 = 331 \text{ pm}$$

Exercice 9 : Diiode



2. Le diiode est une molécule apolaire donc, les interactions intermoléculaires justifiant la cohésion du diiode solide sont des **interactions de London**.

3. La transformation $I_2(s) \rightarrow I_2(g)$ est une **sublimation**. Elle se produit à faible température car les liaisons de London sont des liaisons faibles.

4. D'après la projection fournie : A, D, E et H sont à l'intérieur de la maille alors que B, C, F et G sont sur une face.

La maille élémentaire décrite contient 6 atomes d'iode : $Z = 4 + 4 \times \frac{1}{2} = 6$.

5.

$$d_{CA} = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + ((0,8844 - 0,6156) \times b)^2 + (0 \times c)^2}$$

$$d_{CD} = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + (0 \times b)^2 + ((0,8507 - 0,3507) \times c)^2}$$

$$d_{CE} = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + ((0,6156 - 0,3844) \times b)^2 + ((0,3507 - 0,1493) \times c)^2}$$

$$d_{CF} = \sqrt{(0 \times a)^2 + ((0,6156 - 0,3844) \times b)^2 + ((0,3507 - 0,6493) \times c)^2}$$

AN : $d_{CA} = 448,81 \text{ pm}$; $d_{CD} = 435,31 \text{ pm}$; $d_{CE} = 438,98 \text{ pm}$ et $d_{CF} = 267,81 \text{ pm}$

La distance d_{CF} est nettement inférieure aux trois autres distances. Chaque atome d'iode est lié de façon covalente à un autre atome d'iode ($d_{CF} = 267,81 \text{ pm}$) : cela confirme la structure moléculaire du cristal. La liaison C-F est une liaison covalente alors que les liaisons C-A, C-D et C-E sont des liaisons de London. Un atome d'iode a un seul plus proche voisin (au sens covalent) auquel on ajoute trois plus proches voisins au sens de Van Der Waals.