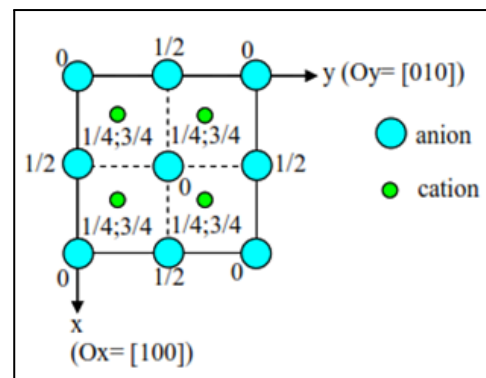


Exercice n° 1:

Dans cet exercice, on se propose d'étudier la structure cristalline d'un composé MX dans le cadre du modèle du cristal ionique parfait. La projection sur le plan (xOy) de la maille élémentaire du composé MX de structure cubique avec anion à l'origine est représentée sur la figure ci-contre.



1. Décrire brièvement le modèle du cristal ionique parfait et rappeler les conditions de stabilité de ce modèle.
2. Donner une description de la maille élémentaire et son contenu.
3. Quel est le type structural du composé MX ?
4. Quelle est l'indexation du plan de projection ?
5.
 - a. Quel est le mode de réseau (donner le nom et le symbole) de cette structure ?
 - b. En déduire la valeur de la multiplicité (m) de la maille.
6. Quelles sont les translations de réseau permises pour cette structure ?
7. Donner les coordinences des différents ions.
8.
 - a. Donner les coordonnées réduites des différents ions.
 - b. Que deviennent les coordonnées si on prend le cation à l'origine ?
 - c. Quelle est la nature des sites vacants. Donner leurs coordonnées réduites.
9. Déterminer l'intervalle du rapport $\alpha = \frac{r^+}{R^-}$ (r^+ = rayon du cation et R^- = rayon de l'anion) pour les structures ioniques de même type que la structure étudiée. Est-ce qu'il existe un autre type structural ayant le même intervalle de rapport $\alpha = \frac{r^+}{R^-}$? si oui quelle est la raison ?
10. Déterminer la valeur du paramètre **a** de la maille.
11. Déterminer la valeur de la distance inter-réticulaire de la famille réticulaire dont il appartient le plan de projection.
12. Etablir l'expression de la compacité de ce type structural en fonction du rapport α puis calculer sa valeur.

Données: $\rho(\text{MX}) = 2,27 \text{ g m}^{-3}$; $M(\text{MX}) = 62 \text{ g mol}^{-1}$; $\alpha(\text{MX}) = 0,69$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Exercice n° 2:

L'iode de thallium TII est un composé ionique de symétrie cubique. La distance cation-anion théorique la plus courte en supposant le contact entre anion et cation est réalisée dans cette structure est $d_{\text{th}} = 3,93 \text{ Å}$.

1. Quel est le type structural du composé étudié ?
2.
 - a. Quelle est la nature des sites cristallographiques occupés par les anions et les cations ?
 - b. En déduire les indices de coordinences des anions et des cations.
3. Déterminer le nombre d'ions de chaque espèce par maille élémentaire.
4.
 - a. Représenter une vue en perspective de la maille élémentaire et son contenu avec anion à l'origine.
 - b. Indiquer sur cette figure l'intersection du plan $(\bar{1}11)$ avec la maille.
 - c. Dessiner le polygone représentant cette intersection en précisant l'emplacement exact des ions qu'il contient.
5. Donner les coordonnées réduites des différents ions en considérant l'anion à l'origine.

6. Est ce que le modèle du cristal purement ionique est validé pour ce composé ? Justifier votre réponse.
7. Est-ce que la famille de plans réticulaires $(\bar{1}11)$ dans cette structure diffracte les rayons X ? Justifier votre réponse.
8. Calculer la densité du composé étudié.
9.
 - a. Définir de l'enthalpie réticulaire de TII.
 - b. Construire les chemins réactionnels (ou le cycle de Born-Haber) permettant le calcul de l'enthalpie réticulaire du cristal TII, en donnant la signification de chaque gradeur.
 - c. Dédire son expression littérale.

Données : $M_{\text{TII}} = 335,40 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g cm}^{-3}$; Paramètre de maille expérimentale de TII : $a_{\text{exp}} = 5,53 \text{ \AA}$; $r^+ = r(\text{Ti}^+) = 1,73 \text{ \AA}$

Exercice n°3: (Examen n° 1, IPEIN 2018-2019)

Le trioxyde de tungstène solide WO_3 est, en première approximation, un oxyde ionique. Il présente une structure cubique telle que les ions tungstène W^{6+} occupent les sommets de la maille et les ions oxyde O^{2-} le milieu des arêtes.

1. Dessiner une vue en perspective de la maille élémentaire et son contenu.
2.
 - a. Quelle est la coordinence de l'ion tungstène et le nom du polyèdre de coordination de cet ion ?
 - b. Quelle est la coordinence de l'ion oxyde ?
3. Déterminer le nombre de groupements formulaires par maille
4. On admet une tangence anion-cation.
 - a. Déterminer, en angström, le paramètre a de la maille.
 - b. Calculer la compacité du cristal WO_3 . Conclure.
 - c. Calculer, en g cm^{-3} , la masse volumique de ce solide.
5. Le centre du cube et le centre des faces de la maille dessinée à la **QUESTION 1.** sont vides.
 - a. Calculer, en angström, le rayon maximal des cations M^+ qui pourraient s'insérer dans ces deux sites sans déformation de la structure.
 - b. On observe expérimentalement que les cations M^+ avec $\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ peuvent s'insérer dans le cristal et qu'ils s'insèrent tous dans le même type de site. En déduire le type de site occupé.

Données :

Rayons ioniques (pm) : $\text{H}^+ = 10^{-5}$; $\text{Li}^+ = 78$; $\text{Na}^+ = 98$; $\text{K}^+ = 133$; $\text{O}^{2-} = 132$; $\text{W}^{6+} = 62$.

Masse molaire de WO_3 : $M = 231,84 \text{ g mol}^{-1}$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Exercice n°4: (Examen n° 1, IPEIN 2018-2019, modifié)

Le germanium (Ge) est l'élément chimique de numéro atomique $Z = 32$. Il cristallise avec une structure cubique de type diamant.

1.
 - a. Ecrire la configuration électronique du germanium dans son état fondamental.
 - b. Quelle est sa position (ligne et colonne) dans le tableau périodique? Justifier
2. A quelle famille de cristaux appartient le germanium cristallisé?
3. Donner d'autres matériaux appartenant à cette même famille
4. Citer quelques propriétés physicochimiques des matériaux appartenant à cette famille.
5. Donner une description du contenu de la maille élémentaire du germanium.
6. Quelle est la multiplicité (m) de la maille ?
7. Déterminer les cordonnées réduites de(des) l'atome(atomes) qui constitue(constituent) le motif.
8. Déterminer le nombre de groupements formulaires (Z) par maille élémentaire.
9. Quelle est la coordinence de l'atome de germanium et le nom de son polyèdre de coordination?
10. Calculer la compacité de la structure. Commenter, par comparaison à la structure cubique faces centrées compacte des métaux.

On bombarde un cristal de germanium par un faisceau de rayons X de longueur d'onde $\lambda = 154 \text{ pm}$. On observe un faisceau diffracté au premier ordre sous un angle θ de $39,2^\circ$ pour la famille de plans réticulaires (311) .

11. Déterminer, en angström, le paramètre a de la maille du germanium.
12. En déduire le rayon du germanium.
13. Calculer la masse molaire du germanium.

Données: $\rho(\text{Ge}) = 5,32 \text{ g cm}^{-3}$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$