

Université Mohammed V – Agdal
FACULTE DES SCIENCES
RABAT
EXAMENS
 Centre (Fac Centre / An. 1 / An. 2)

 Salle / Amphi. :
 Date :

NOM :
 Prénom :
 Né(e) le :/...../..... à

 année du cycle de :
 Epreuve de :

N° d'examen

NOTE

IMPORTANT : Sous peine d'annulation de sa copie, l'étudiant(e) ne doit omettre aucun des renseignements demandés ci-dessus et doit signer lisiblement à la fin de sa composition

Filière SMC3
Module: Chimie minérale I - E1: Cristalochimie I
Corrigé Evaluation 2

Durée 1h30

- * Aucun document n'est permis
- * Les GSM et les calculatrices programmables sont strictement interdits
- * La copie d'examen doit être bien soignée, écriture lisible, figures propres et claires

I- Liaisons dans les cristaux solides (6 points)

1- Quelles sont les différents types de liaisons que l'on peut trouver dans les cristaux solides ? Parmi ces liaisons quelles sont celles qui existent dans tous les types de composés solides, liquides ou gaz ?

- les liaisons métalliques, les liaisons ioniques, les liaisons covalentes, les liaisons hydrogène et les liaisons de Van Der Waals.
- Les liaisons de Van Der Waals existent dans tous les types de composés solides, liquides ou gaz.

2- Quelles sont les caractéristiques et propriétés des cristaux moléculaires? Quelle est la nature des liaisons dans ces cristaux ? Décrire brièvement la structure de la neige carbonique (sans dessiner la maille)? Quelles sont les propriétés de la neige carbonique

Les cristaux moléculaires sont des solides cristallisés dans lesquels les nœuds sont occupés par des atomes (gaz rares) ou des molécules simples (H₂, N₂, O₂, I₂, CO₂...). Les molécules ont la même structure qu'à l'état gazeux.

Les liaisons à l'intérieur de ces molécules sont covalentes. La stabilité du réseau est assurée par des liaisons de Van der Waals ou par des liaisons hydrogène: l'énergie de cohésion du réseau est faible. La température de fusion et l'enthalpie de fusion des cristaux moléculaires sont donc peu élevées.

Les cristaux moléculaires sont des isolants.

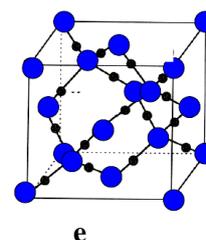
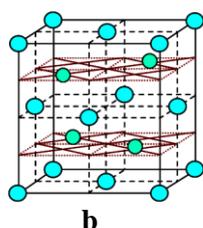
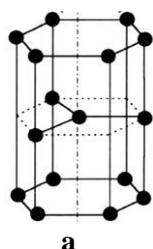
La neige carbonique (CO₂ solide) fait partie des cristaux moléculaires. Il cristallise avec un réseau CFC, les molécules sont orientées suivant les diagonales du cube.

Le gaz CO₂ refroidi et comprimé donne la neige carbonique.

Sous pression ordinaire la neige carbonique se sublime, elle permet de maintenir une température de -80°C sans mouiller l'emballage dans lequel elle est placée: utilisée en médecine.

CO₂ éteint les corps en combustion à une température modérée (bougie, bois,...). La neige carbonique est utilisée dans les extincteurs qui permettent de projeter une grande quantité de CO₂ sur les foyers d'incendies.

3- Identifier les structures suivantes ? Dans chaque cas indiquer la nature des liaisons et la coordinence des atomes?



	Identification	Nature des liaisons	Coordinneces
a	carbone graphite structure bidimensionnelle	liaisons covalentes à l'intérieur des plans graphitiques et liaisons Van Der Waals entre ces plans	3 C hybridé sp^2
b	carbone diamant structure tridimensionnelle	liaisons covalentes	4 C hybridé sp^3
c	fullerène C60 similaire au graphite, composé d'anneaux hexagonaux liés contenant des anneaux pentagonaux. C60: premier fullerène découvert en 1985 composé de: 12 pentagones + 20 hexagones. Sa structure est identique à un ballon de football	liaisons covalentes et liaisons Van Der Waals	3 C hybridé sp^2
d	Nanotube de carbone feuillet graphitique replié sur lui même	liaisons covalentes	3 C hybridé sp^2
e	H ₂ O glace III, cristal moléculaire.	-liaisons covalentes à l'intérieur des molécules et liaisons Hydrogènes entre les molécules. -Chaque atome O forme 2 liaisons covalentes $\sigma(O-H)$ et 2 liaisons hydrogène (O--H).	- O hybridé sp^3 - O est au centre d'un tétraèdre, délimité par 4 H [O] = 4 [H] = 2

a, b, c, d sont 4 variétés allotropiques du carbone.

II- Structure de BaF₂ (14 points)

1- Compléter le tableau ci-dessous en précisant les limites de stabilité des 3 structures et les coordinences des ions.

Type structural	Limites de stabilité	Coordinences des ions
CsCl	$0.732 \leq r_+/r_- < 1$	8-8
NaCl	$0.414 \leq r_+/r_- \leq 0.732$	6-6
ZnS Blende	$0.225 \leq r_+/r_- \leq 0.414$	4-4

2- BaF₂ cristallise avec une maille cubique. Sachant que $r_{cation}/r_{anion}=0,99$ quel est le type structural de BaF₂ ? Expliquer.

le rapport $r_{cation}/r_{anion}=0,99$ appartient au domaine de stabilité du type structural CsCl. Si la structure BaF₂ était de type CsCl, la maille élémentaire contiendrait un anion F⁻ (sommets de la maille) et un cation Ca²⁺ (centre de la maille): la neutralité électrique ne serait alors pas respectée.

Comme il y a autant de sites cubiques que d'anions F⁻ constituant un réseau cubique simple et que la neutralité électrique implique la présence de deux fois plus d'atomes de fluore que d'atomes de calcium, le taux d'occupation de ces sites de coordinence 8 par les cations Ba²⁺ doit être de 50% seulement: les cations Ba²⁺ occuperaient la moitié des sites [8] formés par les anions F⁻.

3- Les coordonnées réduites des ions dans une maille origine sur le cation étant:

Ba²⁺ (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

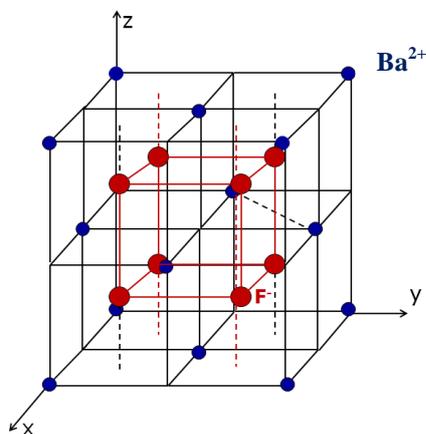
F⁻ (3/4 3/4 3/4) (1/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 1/4)
(1/4 3/4 3/4) (3/4 1/4 3/4) (3/4 3/4 1/4) (1/4 1/4 1/4)

Donner les nouvelles coordonnées réduites des ions si on fait une translation de l'origine des axes de (1/4 1/4 1/4).

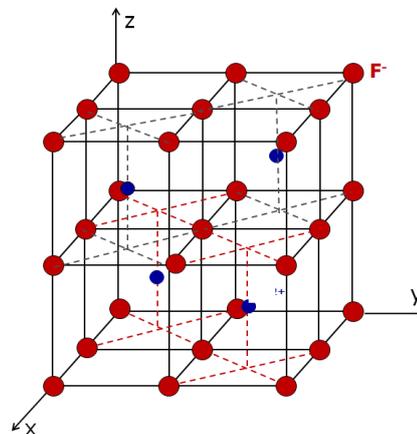
Ba²⁺: (1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 3/4)

F⁻: (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)
(1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2) (1/2 1/2 1/2)

4- Représenter en perspective les 2 mailles origine sur le cation et origine sur l'anion (Représenter les axes ox, oy et oz).



Maille origine sur le cation



Maille origine sur l'anion

5- Quelle est l'indice de coordination pour les 2 ions ?

$[Ba^{2+}] = 8$ et $[F^-] = 4$

Coordination 8-4

6- Déterminer le nombre de motifs par maille.

Nombre de motifs BaF_2 /maille = nombre de $Ba^{2+} = \frac{1}{2}$ nombre de F^-

- Dans la maille origine sur cation:

nbre de $Ba^{2+} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

nbre de $F^- = 8$

d'où $z = 4$

- Dans la maille origine sur anion:

nbre de $Ba^{2+} = 4 \times 1 = 4$

nbre de $F^- = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 8$

d'où $z = 4$

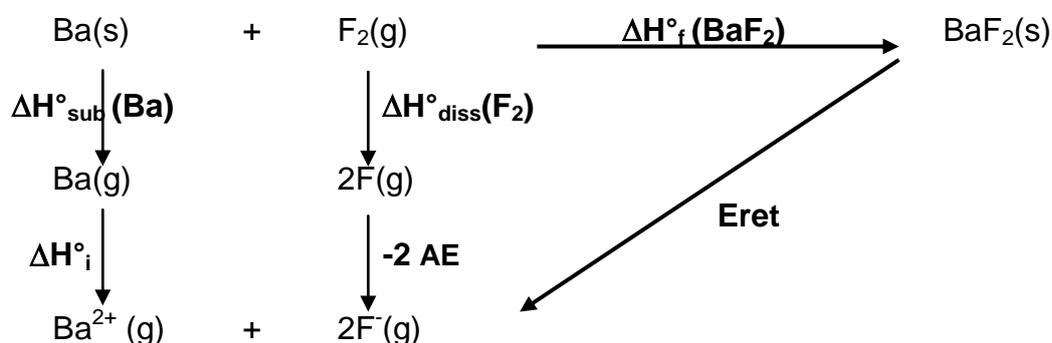
7- Donner la relation de l'énergie réticulaire selon le modèle électrostatique de Born Landé. Calculer l'énergie réticulaire de BaF_2 dans ce modèle.

$$E_{ret} = \frac{z z' e^2 M N}{4\pi\epsilon_0 d_i} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = \frac{2 \times 1 \times 332.326 \times 2.519}{2.68} \left(1 - \frac{1}{10}\right) = 562.2 \text{ Kcal/mole}$$

8- Calculer l'énergie réticulaire de BaF_2 selon la méthode de Born Haber. Comparer et discuter les valeurs trouvées.

Données numériques	Données thermodynamiques
$\frac{e^2 N}{4\pi\epsilon_0} = 332.326 \text{ Kcal/mole}$ Constante de Madelung: $M=2.519$ Facteur de Landé: $n = 10$ Distance inter ionique Ba-F: $d=2.68\text{\AA}$	$\Delta H^\circ_f(BaF_2) = -287.2 \text{ Kcal/mole}$ $\Delta H^\circ_{sub}(Ba) = 47 \text{ Kcal/mole}$ $\Delta H^\circ_{diss}(F_2) = 37.6 \text{ Kcal/mole}$ $Ba(g) \rightarrow Ba^{2+}(g) + 2e \quad \Delta H^\circ_i = 349.6 \text{ Kcal/mole}$ $F(g) \rightarrow F(g) + 1e \quad AE = 79 \text{ Kcal/mole}$

Cycle de Born Haber:



Loi de Hess: $E_{ret} = -\Delta H^\circ_f(BaF_2) + \Delta H^\circ_{sub}(Ba) + \Delta H^\circ_i + \Delta H^\circ_{diss}(F_2) - 2AE$

$E_{ret} = 287.2 + 47 + 349.6 + 37.6 - 2 \times 79$

$E_{ret} = 563.4 \text{ Kcal/mole}$