

Filière SMC4 - M22
 CRISTALLOGRAPHIE ET CRISTALLOCHIMIE I
 Corrigé : Evaluation 2017-18

Durée 1h30

I- Etude d'un cristal métallique / 10 Points

L'or (Au) est un métal noble qui cristallise avec un empilement compact cubique à faces centrées. $a=4,08\text{\AA}$ et $M=196,97\text{g/mole}$.

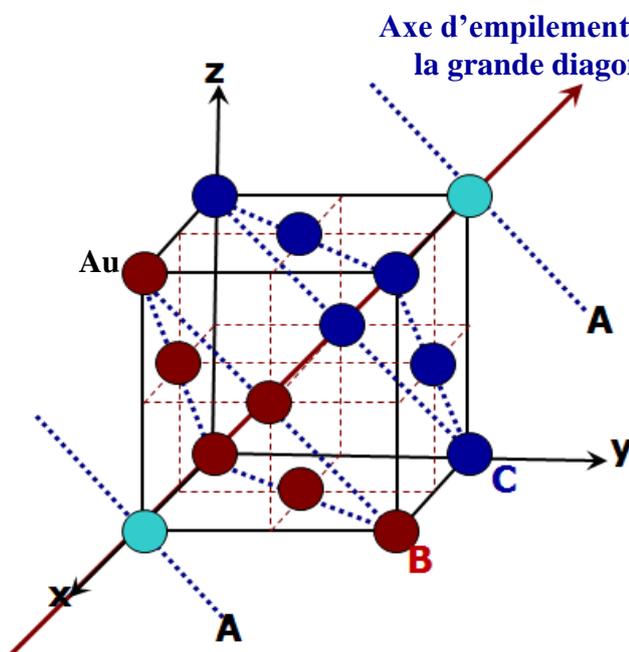
1) Représenter la maille élémentaire en perspective et sa projection sur le plan (xoy). Tracer les axes ox, oy oz et donner les relations entre les paramètres a, b et c et entre les angles α, β, γ de la maille élémentaire.

2) Sur la maille représenter l'axe d'empilement et délimiter les plans d'empilement (avec des couleurs différentes).

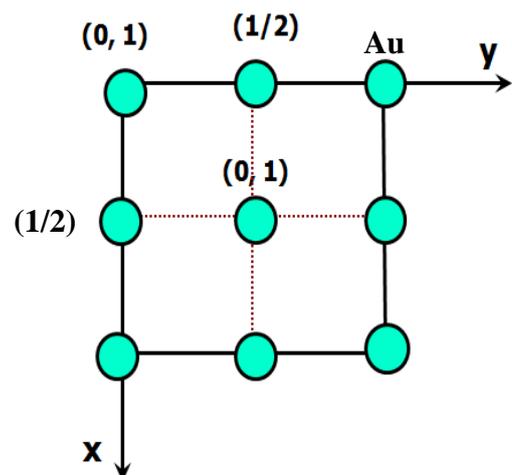
La maille élémentaire étant cubique: $a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Succession des plans A, B, C, A... Les plans d'empilement sont parallèles entre eux et perpendiculaires à l'axe d'empilement.

L'axe d'empilement est confondu avec la diagonale du cube.



Maille élémentaire en perspective



Projection sur le plan xy

3) Donner les coordonnées réduites des atomes de l'or.

(000): atomes aux sommets de la maille.

(1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2): atomes aux centres des faces de la maille.

4) Quelle est la coordinence des atomes Au.

Coordinence =12: chaque atome Au est en contact avec 6 voisins dans le même plan d'empilement, 3 dans le plan inférieur et 3 dans le plan supérieur.

5) Calculer la multiplicité de la maille.

La maille contient: - 8 atomes aux sommets comptant chacun pour 1/8
- 6 atomes aux centres des faces comptant chacun pour 1/2

D'où la multiplicité de la maille $z = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$

5) Calculer la masse volumique ρ de Au.

$$\rho = \frac{z M}{N V_{\text{maille}}} = \frac{z M}{a^3} = \frac{4 \times 196,97}{6,02 \cdot 10^{23} \times 4,08^3 \times 10^{-24}} = 19,3 \text{g/cm}^3$$

Avec la définition des paramètres intervenant dans la relation.

7) Calculer le rayon atomique r de l'or.

Selon la diagonale d'une face de la maille on a:

$$4r = a\sqrt{2} \text{ d'où } r = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{4,08 \times \sqrt{2}}{4} = 1,44 \text{ \AA}$$

8) L'or blanc des joailliers est un alliage d'or et de nickel. Donner les conditions d'insertion et montrer que cet alliage ne peut pas se former par insertion du nickel dans le réseau CFC de l'or. $R_{\text{Ni}} = 1,25 \text{ \AA}$. Conclusion.

Conditions d'insertion: * $R_{\text{T}} / r \leq 0,225$ pour les sites [4],
* $R_{\text{O}} / r \leq 0,414$ pour les sites [6].

$\frac{R_{\text{Ni}}}{r_{\text{Au}}} = \frac{1,25}{1,44} = 0,87 \Rightarrow$ Le nickel a une taille trop grande pour s'insérer dans les sites [4] ou [6] disponibles dans l'or.

Conclusion : l'or blanc est donc un alliage qui se forme par substitution des atomes Au par les atomes Ni.

9) Quelles sont les différents types de liaisons que l'on peut trouver dans les cristaux solides ? Quelle est la nature de la liaison principale qui assure la cohésion du cristal dans l'or ? Décrire cette liaison. Quelles sont les autres types de liaisons présents dans l'or?

a- Les différents types de liaisons que l'on peut trouver dans les cristaux sont: les liaisons métalliques, les liaisons ioniques, les liaisons covalentes, les liaisons hydrogène et les liaisons de Van Der Waals.

b- La liaison principale qui assure la cohésion du cristal dans l'or est de type métallique. Les électrons de valence des atomes sont délocalisés dans tout le cristal. Le métal peut être considéré comme un réseau régulier d'ions positifs assimilés à des sphères tangentes, baignant dans le nuage de leurs électrons de valence. L'ensemble reste constamment neutre. Ce modèle de liaison n'est pas dirigé. La liaison métallique est moins rigide que la liaison covalente.

c- Les autres types de liaisons présents dans l'or sont les liaisons de Van Der Waals.

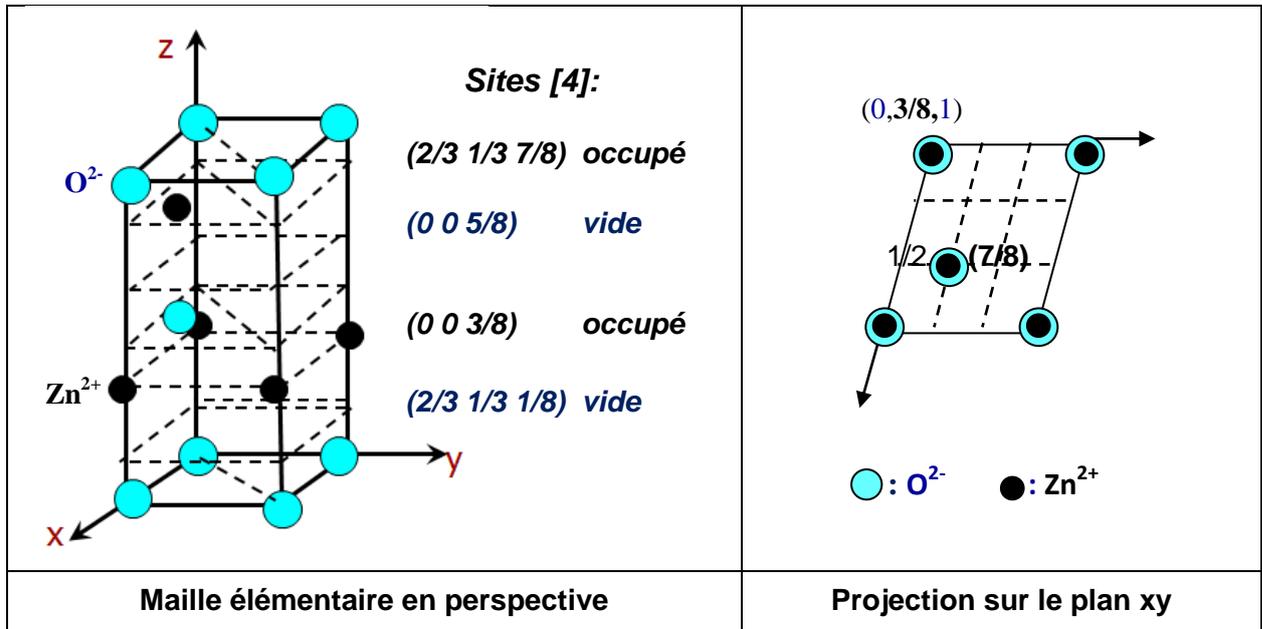
II- Etude d'un cristal ionique// 10 Points

ZnO cristallise avec une maille hexagonale. Les coordonnées réduites des ions sont:

O^{2-} : (000) (2/3 1/3 1/2) et Zn^{2+} : (0 0 3/8) (2/3 1/3 7/8).

1- Représenter la maille élémentaire en perspective et sa projection sur le plan xy. Tracer les axes ox, oy oz et donner les relations entre les paramètres a, b et c et entre les angles α , β , γ de la maille élémentaire.

- La maille élémentaire étant hexagonale: $a=b \neq c$ et $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$



2- Quel est le mode de réseau formé par les anions et les cations ?

Les anions et les cations forment 2 réseaux HC décalés l'un par rapport à l'autre par translation de type (0 0 5/8).

3- Quelle est la coordinence des ions Zn^{2+} et O^{2-} ? Quelle est la géométrie et le pourcentage des sites occupés par le zinc.

Coordinence de $Zn^{2+} = 4$ et Coordinence de $O^{2-} = 4$, coordination 4-4.

Zn occupe la moitié des sites tétraédriques comme indiqué sur la maille.

4- A quel type structural s'apparente ZnO ?

ZnO a le même type structural que ZnS wurtzite.

5- Déterminer le nombre d'anions O^{2-} et le nombre de cations Zn^{2+} par maille. En déduire le nombre de groupements formulaires par maille.

$$\text{Nombre d'anions } (O^{2-}) = 4 \times \frac{1}{12} + 4 \times \frac{2}{12} + 1 = 2$$

$$\text{Nombre de cations } (Zn^{2+}) = 2 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{2}{6} + 1 = 2$$

Nombre de groupement formulaires ZnO par maille = 2

6- Montrer que la distance cation-anion $d_i = 1,95 \text{ \AA}$.

D'après la maille élémentaire $d_i = \frac{3}{8} c = \frac{3}{8} \times 5,20 = 1,95 \text{ \AA}$

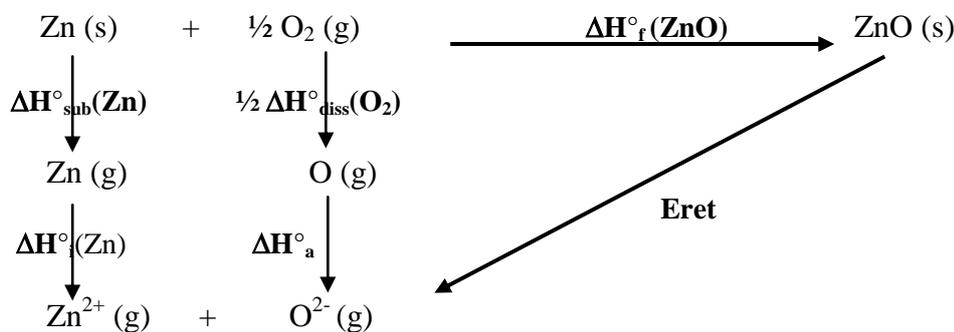
7- Donner la relation de l'énergie réticulaire selon le modèle électrostatique de Born Landé. Calculer l'énergie réticulaire de ZnO selon ce modèle.

$$E_{ret} = \frac{z z' e^2 M N}{4 \pi \epsilon_0 d_i} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Avec la définition des paramètres intervenant dans la relation.

$$E_{ret} = \frac{2 \times 2 \times 332,3 \times 1,641}{1,95} \left(1 - \frac{1}{8} \right) = 978,7 \text{ Kcal/mole}$$

8- Calculer l'énergie réticulaire de ZnO selon la méthode de Born Haber. Comparer les valeurs trouvées par les 2 méthodes.



Loi de Hess: $E_{ret} = -\Delta H^\circ_f(\text{ZnO}) + \Delta H^\circ_{sub}(\text{Zn}) + \Delta H^\circ_i(\text{Zn}) + \frac{1}{2} \Delta H^\circ_{diss}(\text{O}_2) + \Delta H^\circ_a$
 $E_{ret} = 351 + 130 + 2640 + \frac{497}{2} + 711 = 4080,5 \text{ KJ/mole}$

Eret = 976.2 Kcal/mole

Données numériques	Données thermodynamiques
$a=3,25 \text{ \AA}$ $c=5,20 \text{ \AA}$ Facteur de Landé: $n = 8$ $e^2 N / 4 \pi \epsilon_0 = 332,3 \text{ \AA Kcal/mole}$ Constante de Madelung: $M = 1,641$ 1 Calorie = 4,18 Joule	$\Delta H^\circ_f(\text{ZnO}) = -351 \text{ KJ/mole}$ $\Delta H^\circ_{sub}(\text{Zn}) = 130 \text{ kJ/mole}$ $\Delta H^\circ_i(\text{Zn}) = 2640 \text{ kJ/mole}$ $\text{Zn(g)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{g}) + 2e$ $\Delta H^\circ_{diss}(\text{O}_2) = 497 \text{ KJ/mole}$ $\Delta H^\circ_a = 711 \text{ KJ/mole}$ $\text{O(g)} + 2e \rightarrow \text{O}^{2-}(\text{g})$