

<p>Université Mohammed V FACULTE DES SCIENCES RABAT</p> <p style="text-align: center;">EXAMENS</p> <p>Centre (Fac Centre / An. 1 / An. 2)</p> <p>Salle / Amphi. :</p> <p>Date :</p>	<p>NOM :</p> <p>Prénom :</p> <p>Né(e) le :/..../..... à</p> <hr/> <p>..... année du cycle de :</p> <p>Epreuve de :</p>	<p>N° d'examen</p> <p>.....</p> <hr/> <p>NOTE</p>
<p>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</p>		
<p>Filière SMC4 - M22 Cristallographie et cristalochimie I</p> <p>Corrigé du contrôle finale 2016-17 Durée 1h30</p>		
<p>* 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 avec axes et légendes.</p>		

I- questions de cours / 3,5 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 ?

2- Citer 4 variétés allotropiques du carbone. Préciser la nature de toutes les liaisons qui assurent la cohésion du cristal, l'état d'hybridation et la coordinence des atomes de carbone.

1- 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- 4 variétés allotropiques du carbone :

Variétés	Nature des liaisons	Etat d'hybridation / Coordinence
carbone graphite structure covalente bidimensionnelle	- liaisons covalentes à l'intérieur des plans, - liaisons Van Der Waals entre les plans.	C hybridé sp^2 Coordinence: 3
carbone diamant structure covalente tridimensionnelle	liaisons covalentes tridimensionnelles	C hybridé sp^3 Coordinence: 4
Fullerène C ₆₀ de structure moléculaire. La molécule C ₆₀ est composée d'anneaux hexagonaux liés contenant des anneaux pentagonaux. La molécule a une structure similaire à un ballon de foot et occupe les nœuds d'un réseau CFC.	- liaisons covalentes à l'intérieur des molécules C ₆₀ , - liaisons Van der Waals entre les molécules. C ₆₀ .	C hybridé sp^2 Coordinence: 3
Nanotube de carbone: feuillet graphitique replié sur lui-même.	- liaisons covalentes à l'intérieur des tubes, - liaisons Van Der Waals entre les tubes.	C hybridé sp^2 Coordinence: 3

II Etude du nickel métallique / 6 Points

Le nickel métallique présente 2 variétés allotropiques, la variété Ni_α hexagonale compacte instable et Ni_β cubique à faces centrées la plus stable. Les mailles en perspectives décrivant les 2 variétés sont données ci-dessous.

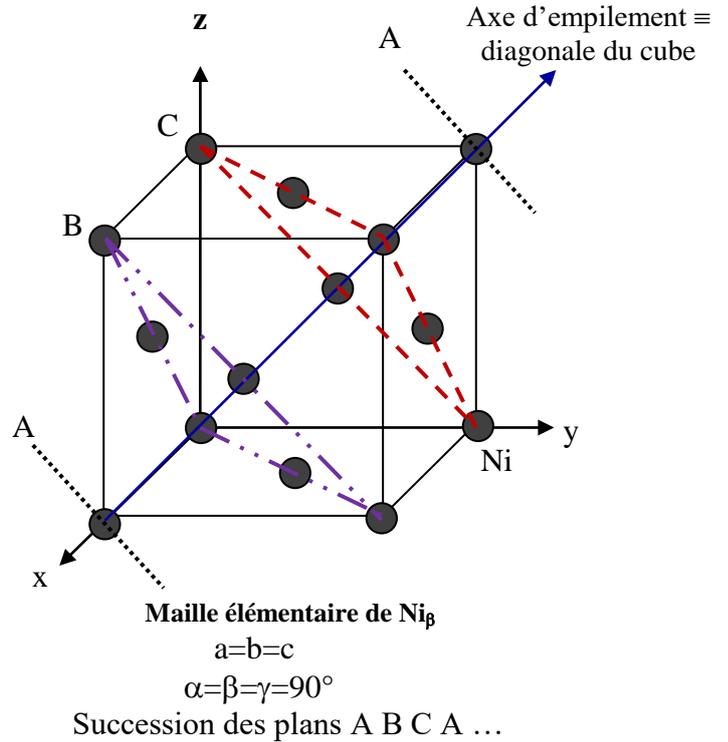
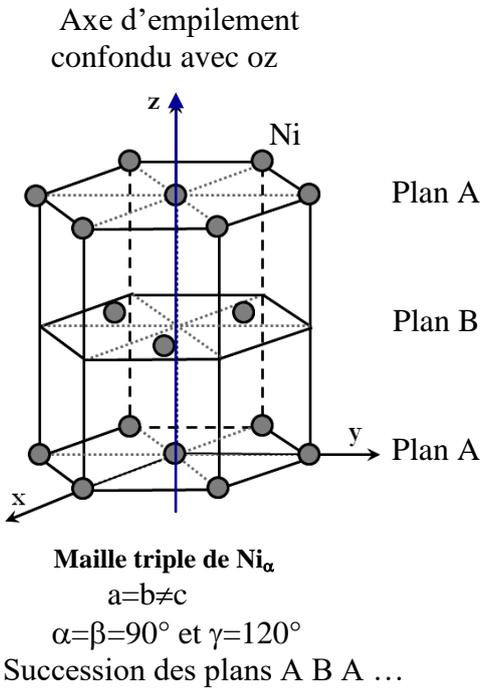
Pour chaque variété:

1- Donner la relation entre les paramètres a, b et c et les angles α , β , γ ,

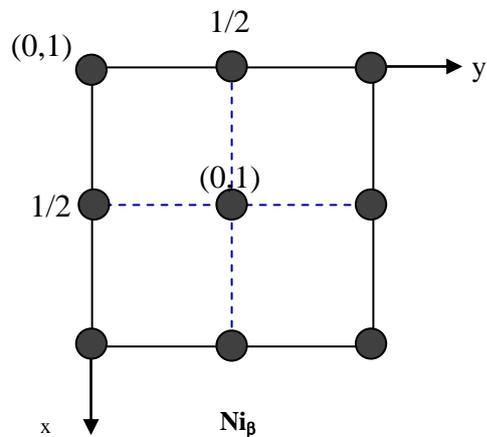
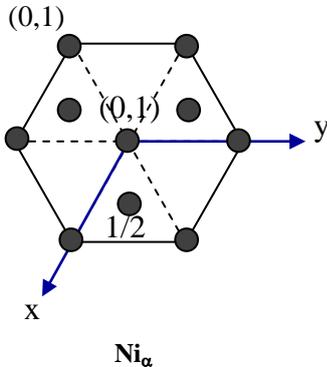
2- Représenter sur la maille la direction d'empilement et indiquer la succession des plans compacts.

- 3- Représenter la projection sur le plan xoy,
- 4- Déterminer la coordinnence du nickel,
- 5- Calculer la multiplicité de la maille,
- 6- Donner les coordonnées réduites de Ni.

1- et 2-



3- Projections sur le plan xoy :



4- Coordinnence de Ni_α = 12
 Chaque atome est entouré de :
 6 atomes dans un même plan (0),
 3 dans le plan (1/2) et 3 dans le plan (-1/2).

Coordinnence de Ni_β = 12
 Chaque atome est entouré de :
 6 atomes dans un même plan d'empilement,
 3 dans le plan supérieur et 3 dans le plan inférieur.

5- Multiplicité de la maille:

Pour Ni_α:

$$m = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$$

Pour Ni_β:

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

6- Coordonnées réduites de Ni:

Pour Ni_α:
 (000) (2/3 1/3 1/2)

Pour Ni_β:
 (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

III Etude de MgS ionique / 10,5 points

Le sulfure de magnésium MgS cristallise avec une structure de symétrie cubique.

1- Compte tenu des conditions de stabilité des structures ioniques prévoir le type structural de MgS ?

2- Les coordonnées réduites des ions étant:

S^{2-} : (000) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2) (0 1/2 1/2)

Mg^{2+} : (1/2 1/2 1/2) (1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2)

Représenter en perspective la maille élémentaire origine sur l'anion. (**Tracer les axes, indiquer la légende**).

3- Qu'elle est la nature des 2 réseaux: anionique et cationique ?

4- Déterminer le nombre d'anions S^{2-} et le nombre de cations Mg^{2+} par maille. En déduire le nombre de groupements formulaires par maille.

5- Quelle est la coordinence des deux ions et la nature des sites qu'ils occupent?

6- Calculer la distance d_{Mg-S} .

7- Donner la relation générale de l'énergie réticulaire d'un cristal ionique selon le modèle électrostatique de Born-Landé (Définir les différents paramètres qui apparaissent dans la relation).

8- Calculer l'énergie réticulaire de MgS dans ce modèle.

9- Sachant que le magnésium et le soufre sont des solides monoatomiques dans les conditions standards, établir un cycle de Born-Haber .

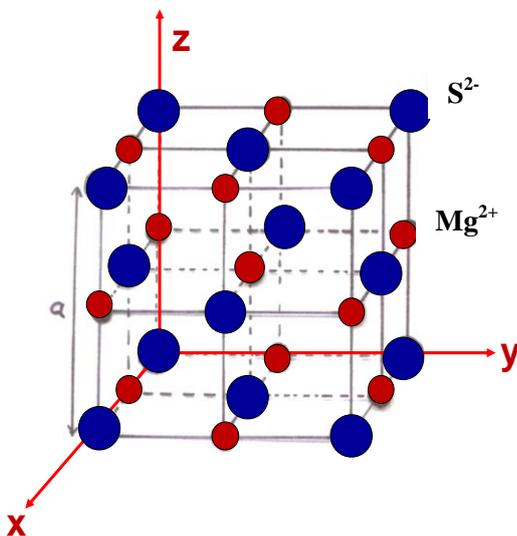
10- En déduire l'énergie réticulaire de MgS.

11- Comparer et discuter les valeurs trouvées par les deux méthodes.

Données numériques	Données thermodynamiques
$r^+ / R^- = 0,45$ $a = 5.19 \text{ \AA}$ Facteur de Landé: $n = 8$ $\frac{e^2 N}{4\pi\epsilon_0} = 332.3 \text{ \AA Kcal/mole}$ Constante de Madelung: $M = 1.75$	$\Delta H_f^\circ(\text{MgS}) = -346 \text{ KJ/mole}$ $\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{Mg}) = 147.97 \text{ kJ/mole}$ $\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{S}) = 278.8 \text{ KJ/mole}$ $\text{Mg(g)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{g}) + 2e$ $\Delta H_i^\circ = 2188.23 \text{ kJ/mole}$ $\text{S(g)} + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}(\text{g})$ $\Delta H_a^\circ = 610.8 \text{ KJ/mole}$

1- Le rapport $r^+ / R^- = 0,45$ appartient au domaine de stabilité ($0.414 \leq r^+/r^- \leq 0.732$) relatif à la structure type NaCl. La structure de MgS serait donc de type NaCl.

2-



Maille élémentaire de MgS
Origine sur l'anion

3- Les ions Mg^{2+} et S^{2-} forment chacun un réseau CFC décalé l'un par rapport à l'autre de $a/2$ selon ox, oy ou oz.

4- nombre de $S^{2-} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

nombre de $Mg^{2+} = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$

nombre de motifs MgS par maille = 4

5- Coordinence des ions:

- Chaque Mg^{2+} est entouré de 6 anions S^{2-} à la même distance $a/2$, coordinence 6, site octaédrique,
- Chaque S^{2-} est entouré de 6 cations Mg^{2+} à la même distance $a/2$, coordinence 6, site octaédrique.

6- Distance $d_{Mg-S} = a/2 = 5.19/2 = 2.595 \text{ \AA}$

7- Relation de l'énergie réticulaire dans le modèle électrostatique de Born-Landé.

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

Avec:

z, z' : valeurs absolues des charges portées par l'anion et le cation,

e : charge d'un électron,

ϵ_0 : permittivité du vide,

N : nombre d'Avogadro,

M : constante de Madelung,

n : facteur de Landé,

d_i : distance interionique cation-anion dans le cristal.

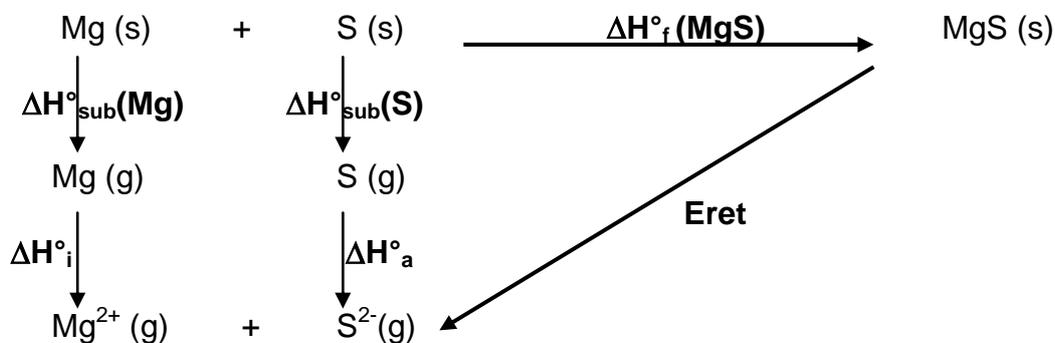
8- Calcul de l'énergie réticulaire dans ce modèle.

$d_i = d_{Mg-S} = 2.595 \text{ \AA}$

$z = z' = 2$

$E_{ret} = \frac{2 \times 2 \times 332.3 \times 1.75}{2.595} \left(1 - \frac{1}{8} \right) = \mathbf{784.3 \text{ Kcal/mole}}$

9- Cycle de Born-Haber.



10- Loi de Hess: $E_{ret} = -\Delta H^\circ_f(MgS) + \Delta H^\circ_{sub}(Mg) + \Delta H^\circ_{sub}(S) + \Delta H^\circ_i + \Delta H^\circ_a$

$E_{ret} = 346 + 147,97 + 278.8 + 2188.23 + 610.8 = 3571.8 \text{ KJ/mole}$

$E_{ret} = 854.5 \text{ Kcal/mole}$