

Université Mohammed  
**FACULTE DES SCIENCES**  
**RABAT**  
  
**EXAMENS**  
 Centre (Fac Centre / An. 1 / An. 2)  
 .....  
 Salle / Amphi. : .....  
 Date : .....

NOM : ...Pr. EL Jouhari.....  
 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 SMC4 - M22**  
 Cristallographie et cristalochimie I

**Corrigé Evaluation 2014-15**

**Durée 1h30**

- \* Aucun document n'est permis
- \* Les GSM et les calculatrices programmables sont strictement interdits
- \* La copie d'examen doit être bien soignée, écr

**I- Liaisons dans les cristaux solides / 1,5 points**

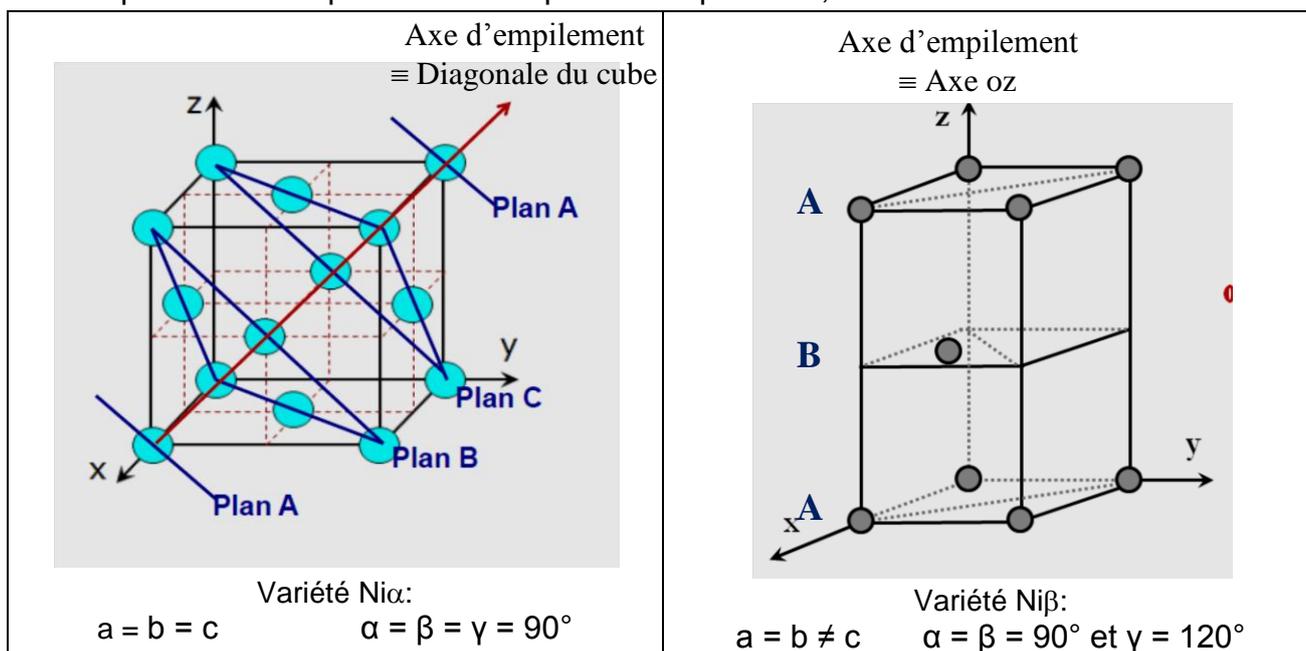
1- Quelles sont les différents types de liaisons que l'on peut trouver dans les cristaux solides ? Parmi ces liaisons quelles sont celles qui existent dans tous les types de composés solides, liquides ou gaz ?

- les différents types de liaisons sont: 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.

**II- Etude du Nickel métallique / 8,5 points**

Le nickel présente 2 variétés allotropiques:  $Ni\alpha$  cubique à faces centrées et  $Ni\beta$  hexagonale compact. Pour les 2 variétés:

- 1- représenter la maille élémentaire en perspective et préciser les relations entre les paramètres et les angles,
- 2- indiquer l'axe d'empilement et les plans d'empilement,



3- donner les coordonnées réduites de Ni,

Variété Ni $\alpha$ : (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)	Variété Ni $\beta$ : (000) (2/3 1/3 1/2)
--	---

4- donner la coordinnence de Ni,

Variété Ni $\alpha$ : 12	Variété Ni $\beta$ : 12
--------------------------	-------------------------

5- calculer la multiplicité z de la maille.

Variété Ni $\alpha$ : $z = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 1 + 3 = 4$	Variété Ni $\beta$ : $z = 1 + 4 \times 1/6 + 4 \times 1/12 = 2$
--	--

6- calculer la masse volumique  $\rho$  de Ni.

Données	
Masse molaire de Ni: $M = 58.7 \text{g/mole}$	
Ni $\alpha$	Ni $\beta$
$a = 3,52 \text{ \AA}$	$a = 2.65 \text{ \AA}$ $c = 4.33 \text{ \AA}$

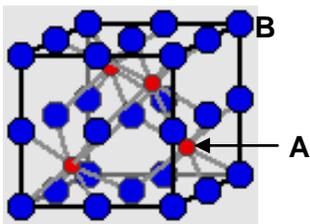
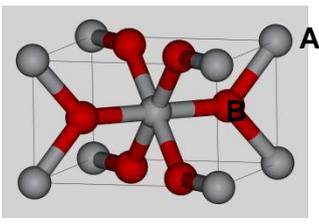
Variété Ni $\alpha$ : $\rho = \frac{z M}{N V_{\text{maille}}} = \frac{z M}{N a^3}$ $\rho = \frac{4 \times 58.7}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 3,52^3 \cdot 10^{-24}} = 8,943 \text{ g/cm}^3$	Variété Ni $\beta$ : $\rho = \frac{z M}{N V_{\text{maille}}} = \frac{z M}{N a^2 c \sin 120^\circ}$ $\rho = \frac{2 \times 58.7}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot a^2 c \sin 120^\circ}$ $\rho = \frac{2 \times 58.7}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 2.65^2 \cdot 4.33 \cdot 10^{-24} \cdot \sin 120^\circ} = 7.406 \text{ g/cm}^3$
---	---

7- quelle est la variété susceptible d'être stabilisée si on augmente la pression ?

$\rho(\alpha) > \rho(\beta) \Rightarrow \text{Ni}\alpha$  est la variété susceptible d'être stabilisée si on augmente la pression.

### III- Structures AB<sub>2</sub> / 1 points

Identifier les 2 structures AB<sub>2</sub> et donner la coordinnence de A et B.

	
<b>a: Maille cubique origine sur l'anion</b>	<b>b: Maille quadratique origine sur le cation</b>
Structure type <b>CaF<sub>2</sub></b> fluorine. [A] = 8 et [B] = 4.	Structure type <b>TiO<sub>2</sub></b> rutile. [A] = 6 et [B] = 3.

#### IV- Structure de AgCl / 9 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	Indices de coordination
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- AgCl cristallise avec une structure cubique. Sachant que  $r_{\text{Ag}^+} = 1,26\text{\AA}$  et  $R_{\text{Cl}^-} = 1,81\text{\AA}$ , quel type de structure peut on prévoir pour AgCl.

AgCl serait de structure type NaCl car :

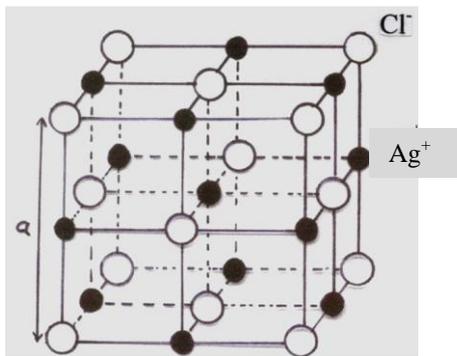
$r_{\text{Ag}^+} / R_{\text{Cl}^-} = 1,26 / 1,81 = 0,70$  appartient au domaine de stabilité de la structure NaCl,

3- Les coordonnées réduites des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cl}^-$  étant :

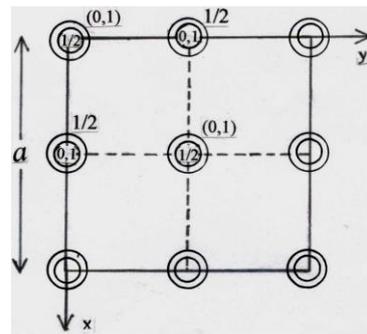
$\text{Cl}^-$ : (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

$\text{Ag}^+$ : (1/2 1/2 1/2) (1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2)

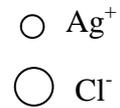
Représenter la maille élémentaire en perspective origine sur l'anion et sa projection sur le plan xoy.



Maille en perspective  
origine sur l'anion



Projection sur le plan xoy



4- Décrire brièvement la structure de AgCl en précisant le mode du réseau anionique, la nature des sites occupés par les cations et le mode du réseau cationique.

Les ions  $\text{Cl}^-$  constituent un réseau CFC: ils occupent les sommets et les centres des faces des mailles cubiques. Les cations  $\text{Ag}^+$  occupent les sites octaédriques cad le centre du cube et les milieux des arêtes du cube. Cette structure correspond à deux sous réseaux CFC: l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de  $a/2$  selon une arête du cube.

5- Quelle est la coordinence des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ?

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 6.$$

6- Calculer le nombre de cations et le nombre d'anions par maille. En déduire le nombre de motifs par maille.

$$n(\text{Ag}^+) = 1 + 12 \times 1/4 = 1 + 3 = 4$$

$$n(\text{Cl}^-) = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 1 + 3 = 4$$

$$z = 4 \text{ motifs (AgCl)/maille.}$$

7- Donner la relation générale de l'énergie réticulaire d'un cristal ionique selon le modèle de Born-Landé, définir les différents paramètres dont elle dépend. Calculer l'énergie réticulaire Eret de AgCl dans ce modèle.

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

z, z': valeurs absolues des charges portées par l'anion et le cation,  
 e: charge d'un électron,  
 $\epsilon_0$ : permittivité du vide,  
 N: nombre d'Avogadro,  
 M: constante de Madelung,  
 n: facteur de Landé,  
 di: distance interionique cation-anion,

$$d_i = r_{Ag^+} + R_{Cl^-} = 1,26 + 1,81 = 3,07 \text{ \AA}$$

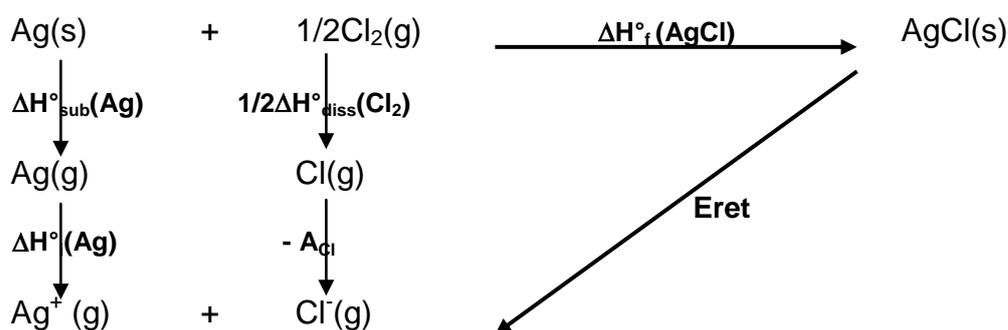
$$E_{ret} = \frac{1 \times 1 \times 332.326 \times 1.75}{3,07} \left( 1 - \frac{1}{9,5} \right) = 169,50 \text{ Kcal/mole}$$

$$E_{ret} = 708,49 \text{ kJmole}$$

8- Calculer l'énergie réticulaire  $E_{ret}$  de AgCl selon la méthode de Born Haber. Comparer et discuter les valeurs trouvées?

Données numériques	Données thermodynamiques
$\frac{e^2 N}{4\pi\epsilon_0} = 332.326 \text{ \AA kcal/mole}$	$\Delta H^\circ_f(\text{AgCl}) = -159 \text{ kJ/mole}$
Constante de Madelung: $M = 1.75$	$\Delta H^\circ_{sub}(\text{Ag}) = 255 \text{ kJ/mole}$
Facteur de Landé: $n = 9,5$	$\Delta H^\circ_i(\text{Ag}) = 727 \text{ kJ/mole}$
	$\Delta H^\circ_{diss}(\text{Cl}_2) = 242 \text{ kJ/mole}$
	$\text{Cl}^-(g) \rightarrow \text{Cl}(g) + 1e \quad A_{Cl} = 364 \text{ kJ/mole}$

Cycle de Born Haber:



**Loi de Hess:**  $E_{ret} = -\Delta H^\circ_f(\text{AgCl}) + \Delta H^\circ_{sub}(\text{Ag}) + \Delta H^\circ_i(\text{Ag}) + 1/2\Delta H^\circ_{diss}(\text{Cl}_2) - A_{Cl}$   
 $E_{ret} = + 159 + 255 + 727 + \frac{242}{2} - 364 = 898 \text{ KJ/mole}$

• La différence entre les deux valeurs est importante, cela s'explique par le caractère covalent non négligeable de la liaison Ag-Cl et la non sphéricité des ions. Le modèle de Born Landé est un modèle électrostatique qui suppose la liaison cation-anion purement ionique et les ions parfaitement sphériques ce qui n'est pas le cas pour AgCl.