

Filière SMC3
M10: Chimie minérale I - E1: Cristalochimie I
Control final automne 2010
Corrigé (Pr. EL Jouhari)

I- Stabilité des structures ioniques de type MX

1- Donner les limites de stabilité des structures CsCl, NaCl et ZnS Blende. Préciser les coordinences des ions.

Type structural	Limites de stabilité	Coordinance
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- Ces conditions sont elles toujours respectées ? Expliquer.

Ces limites de stabilité ne sont pas toujours respectées, les valeurs expérimentales montrent des anomalies.

Ces anomalies peuvent s'expliquer par la variation du rayon ionique avec l'indice de coordination: le rayon ionique augmente avec la coordination de l'ion.

D'autre part, dans le calcul de ces limites les cristaux ont été supposés purement ioniques ce qui est loin d'être le cas pour certains cristaux à caractère covalent très marqué, en particulier pour la structure blende.

3- Prévoir le type structural et la coordination des ions pour les composés suivants:

Composés	CaS	KBr	CsBr	RbF
r+/r-	0.61	0.68	0.87	0.92
Type structural	NaCl	NaCl	CsCl	CsCl
Coordination	6-6	6-6	8-8	8-8

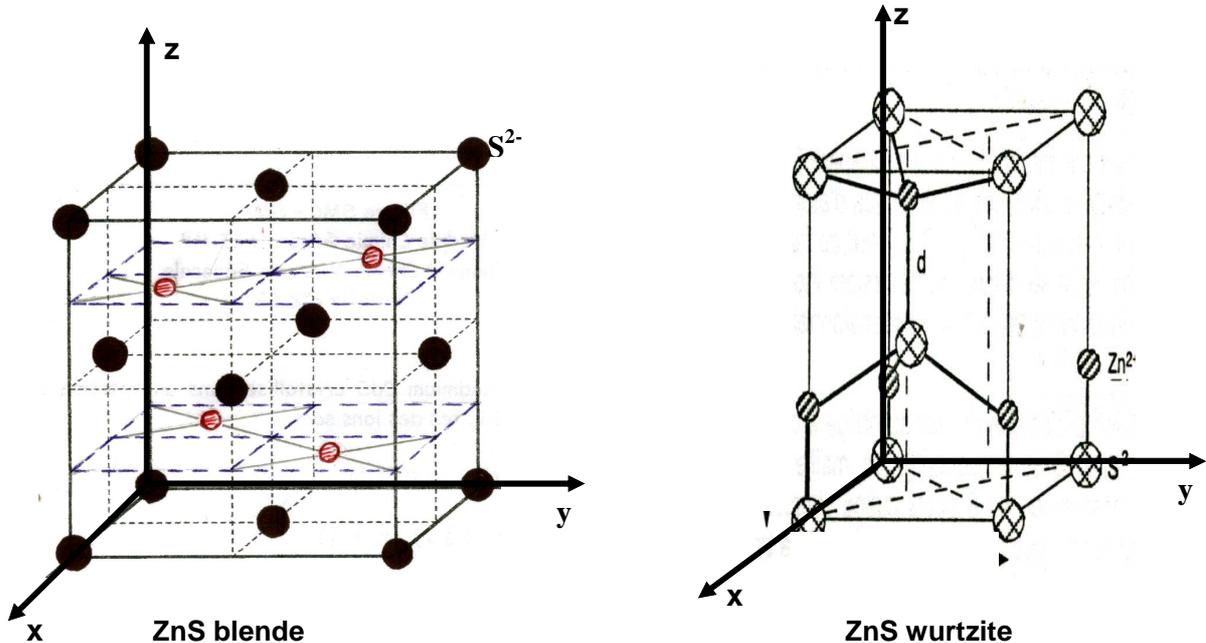
II- Structure de ZnS

La blende et la wurtzite sont 2 variétés allotropiques de ZnS. ZnS blende est de symétrie cubique et ZnS wurtzite est de symétrie hexagonale.

Données	ZnS blende	ZnS wurtzite
Paramètres des mailles	$a = 5.40 \text{ \AA}$	$a = 3.836 \text{ \AA} \quad c = 6.277 \text{ \AA}$
Coordonnées réduites	S^{2-} : (0 0 0)(1/2 1/2 0)(1/2 0 1/2)(0 1/2 1/2) Zn^{2+} : (1/4 1/4 1/4)(3/4 3/4 1/4) (1/4 3/4 3/4)(3/4 1/4 3/4)	S^{2-} : (000) (2/3 1/3 1/2) Zn^{2+} : (0 0 3/8) (2/3 1/3 7/8).
Masses molaires	Zn: 65.37g/mole S: 32.06 g/mole	

Pour chaque variété de ZnS:

1- Représenter soigneusement la maille élémentaire en perspective. Tracer les axes ox, oy, oz.



2- Donner la nature et le pourcentage des sites occupés par le zinc. Quelle est la coordinence des ions Zn^{2+} et S^{2-} ?

Pour les 2 variétés :

- les sites occupés par Zn sont tétraédriques. 50% des sites [4] sont occupés par Zn: en quinconce dans le cas de la blende et 1 plan sur 2 selon l'axe oz pour la wurtzite.
- Coordinence de $Zn^{2+} = 4$
- Coordinence de $S^{2-} = 4$

3- Calculer le nombre de motifs par maille (détailler le calcul).

Pour ZnS blende: $z = n(Zn^{2+}) = 4$
 ou $z = n(S^{2-}) = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ motifs ZnS/maille.

Pour ZnS wurtzite : $m = n(Zn^{2+}) = 2 \times 1/3 + 2 \times 1/6 + 1 = 1 + 1 = 2$
 ou $m = n(S^{2-}) = 4 \times 1/6 + 4 \times 1/12 + 1 = 2$ motifs ZnS/maille

4- Calculer la masse volumique. En déduire la variété de ZnS stable sous haute pression.

$$\rho_{\text{blende}} = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{z \times M_{\text{ZnS}}}{N a^3} = \frac{4 \times (65.37 + 32.06)}{6.02 \times 10^{23} \times 5.40^3 \times 10^{-24}} = 4.11 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{wurtzite}} = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{m \times M_{\text{ZnS}}}{N a^2 c \sin 120^\circ} = \frac{2 \times (65.37 + 32.06)}{6.02 \times 10^{23} \times 3.836^2 \times 6.277 \times 10^{-24} \times \sqrt{3}/2} = 4.05 \text{ g/cm}^3$$

$\rho_{\text{blende}} > \rho_{\text{wurtzite}} \Rightarrow$ la blende est stable sous haute pression.

III- Energie réticulaire de CaF₂

1- Donner la relation de l'énergie réticulaire selon le modèle électrostatique de Born Landé. Calculer l'énergie réticulaire de CaF₂ selon ce modèle.

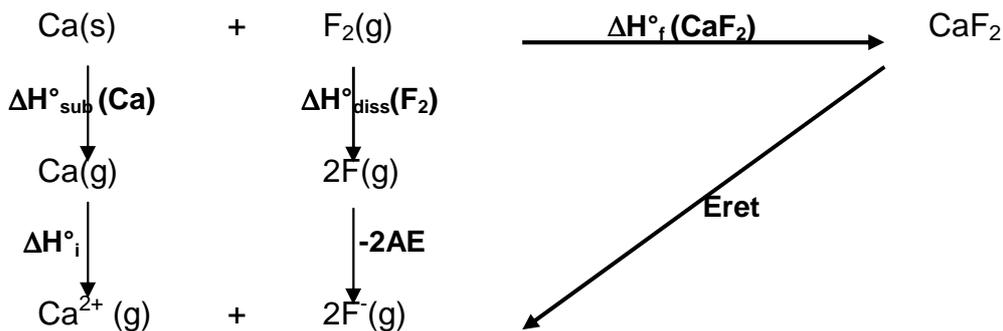
$$E_{ret} = \frac{z^+ z^- e^2 M N}{4\pi\epsilon_0 d_i} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = \frac{2 \times 1 \times (1.6 \times 10^{-19})^2 \times 2.519 \times 6.02 \times 10^{23}}{4 \pi \times 8.854 \times 10^{-12} \times 2.35 \times 10^{-10}} \left(1 - \frac{1}{8}\right)$$

$$E_{ret} = 2598.28 \text{ KJ/mole}$$

2- Calculer l'énergie réticulaire de CaF₂ selon la méthode de Born Haber. Comparer les valeurs trouvées. Conclure.

Données numériques	Données thermodynamiques
Charge élémentaire: $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$	$\Delta H_f^\circ(\text{CaF}_2) = -1228 \text{ kJ/mole}$
Permittivité du vide: $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$	$\Delta H_{sub}^\circ(\text{Ca}) = 177.8 \text{ kJ/mole}$
nombre d'Avogadro = 6.02×10^{23}	$\Delta H_{diss}^\circ(\text{F}_2) = 157 \text{ kJ/mole}$
Constante de Madelung = 2.519	$\text{Ca(g)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{g}) + 2e \quad \Delta H_i^\circ = 1735 \text{ kJ/mole}$
Distance inter ionique Ca-F = 2.35 \AA	$\text{F}^-(\text{g}) \rightarrow \text{F(g)} + 1e \quad \text{AE} = 328 \text{ kJ/mole}$
Facteur de Landé: $n = 8$	

6- Cycle de Born Haber:



Loi de Hess: $E_{ret} = -\Delta H_f^\circ(\text{CaF}_2) + \Delta H_{sub}^\circ(\text{Ca}) + \Delta H_i^\circ + \Delta H_{diss}^\circ(\text{F}_2) - 2\text{AE}$
 $E_{ret} = +1228 + 177.8 + 1735 + 157 - (2 \times 328) = 2641.8 \text{ KJ/mole}$

* La différence entre les deux valeurs provient du caractère iono-covalent de la liaison Zn-S. Le modèle de Born Landé est un modèle électrostatique qui suppose la liaison purement ionique et les ions parfaitement sphériques ce qui n'est pas le cas en réalité.