

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
Evaluation 2

2013-14

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- Questions de cours (8 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 ? Donner des exemples de cristaux solides pour chaque type de liaison.

i- Les types de liaisons sont:

- les liaisons métalliques,
- les liaisons ioniques,
- les liaisons covalentes,
- les liaisons hydrogène,
- les liaisons de Van Der Waals.

ii- Les liaisons de Van Der Waals existent dans tous les types de composés solides, liquides ou gaz.

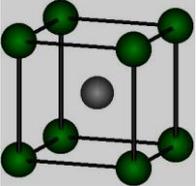
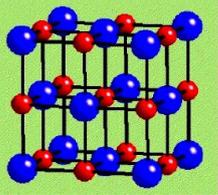
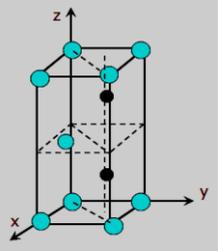
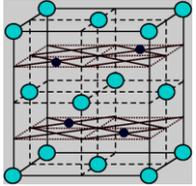
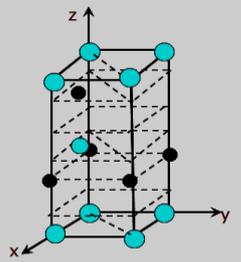
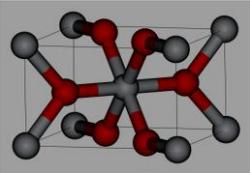
iii- Exemples:

- cristaux métalliques: Fe, Cu, Al...
- cristaux ioniques: NaCl, CsCl, CaF₂...
- cristaux covalents: C (diamant), C (graphite), Si, Ge, PdCl₂, CuCl₂, CuBr₂...
- cristaux moléculaires à liaison hydrogène: H₂O glace, NH₃...
- cristaux à liaison de Van Der Waals: les gaz rares (Ne, Ar, Kr, Xe, He), H₂, O₂, CO₂...

Pr. N. EL JOUHARI

UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE
Filière: SMC3, MODULE: Chimie Minérale I, ELEMENT: Cristalochimie I. Corrigé Evaluation2 2013-14

2- Les mailles ci-dessous représentent différentes structures ioniques. Pour chaque maille identifier le type structural, donner la coordinence des ions, déterminer le nombre de motifs par maille.

Cristaux ioniques	Type de structure	Indices de coordination	Nombres de: cations, d'anions et de motifs par maille
 <p>a: Maille cubique origine sur anion</p>	CsCl	8-8	$n_{\text{Cs}^+} = 1$ $n_{\text{Cl}^-} = 8 \times 1/8 = 1$ \Downarrow $m_{\text{CsCl}} = 1$
 <p>b: Maille cubique origine sur anion</p>	NaCl	6-6	$n_{\text{Na}^+} = 1 + 12 \times 1/4 = 4$ $n_{\text{Cl}^-} = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ \Downarrow $M_{\text{NaCl}} = 4$
 <p>c: Maille hexagonale origine sur anion</p>	NiAs Nickeline	6-6	$n_{\text{Ni}^{2+}} = 2$ $n_{\text{As}^{2-}} = 4 \times 1/12 + 4 \times 2/12 + 1 = 2$ \Downarrow $m_{\text{NiAs}} = 2$
 <p>d: Maille cubique origine sur anion</p>	ZnS Blende	4-4	$n_{\text{Zn}^{2+}} = 4$ $n_{\text{S}^{2-}} = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ \Downarrow $m_{\text{ZnS}} = 4$
 <p>e: Maille hexagonale origine sur anion</p>	ZnS Wurtzite	4-4	$n_{\text{Zn}^{2+}} = 2 \times 1/6 + 2 \times 2/6 + 1 = 2$ $n_{\text{S}^{2-}} = 4 \times 1/12 + 4 \times 2/12 + 1 = 2$ \Downarrow $m_{\text{ZnS}} = 2$
 <p>f: Maille quadratique origine sur cation</p>	TiO ₂ Rutile	6-3	$\text{Nombre de Ti}^{4+} = 1 + 8 \times 1/8 = 2$ $\text{Nombre de O}^{2-} = 2 + 4 \times 1/2 = 4$ \Downarrow $m_{\text{TiO}_2} = 2 \text{ motifs/maille}$

II- Structure de TiO₂ rutile (6 points)

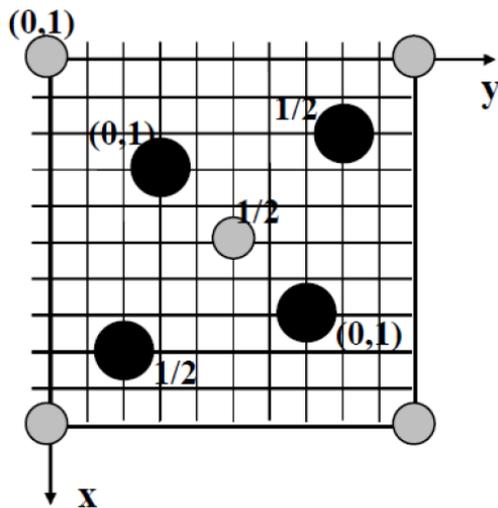
TiO₂ rutile cristallise avec une maille quadratique ($a=b \neq c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). Les paramètres de la maille élémentaire sont: $a=4.59\text{Å}$ et $c=2.96\text{Å}$. Les coordonnées réduites de Ti⁴⁺ et O²⁻ étant:

Ti⁴⁺: (0 0 0) (1/2 1/2 1/2)

O²⁻: (0.3 0.3 0) (0.2 0.8 1/2)

(0.7 0.7 0) (0.8 0.2 1/2)

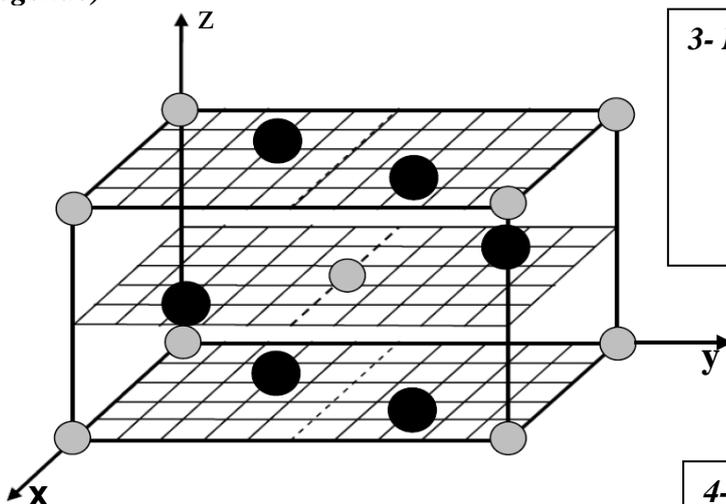
1- Donner la projection de la maille sur le plan xoy (tracer les axes et indiquer la légende)



○ : Ti⁴⁺

● : O²⁻

2- Représenter la maille élémentaire en perspective (tracer les axes, le plan $z=1/2$ et indiquer la légende)



3- Déterminer le nombre de motifs par maille:

$$\text{Nombre de Ti}^{4+} = 1 + 8 \times 1/8 = 2$$

$$\text{Nombre de O}^{2-} = 2 + 4 \times 1/2 = 4$$

↓

$$z=2 \text{ motifs/maille}$$

4- Déterminer la coordinence des ions:

$$[\text{Ti}^{4+}] = 4 + 2 = 6,$$

$$[\text{O}^{2-}] = 2 + 1 = 3$$

III- Energie réticulaire de TiO₂ rutile (6 points)

1- Donner la relation de l'énergie réticulaire selon le modèle électrostatique de Born Landé, définir les différents paramètres intervenant.

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

z, z' : Icharge du cation et de l'anion

M : constante de Madelung,

N : nombre d'Avogadro,

n : facteur de Landé,

d_{Ti-O} : distance titane-oxygène?

e : charge de l'électron.

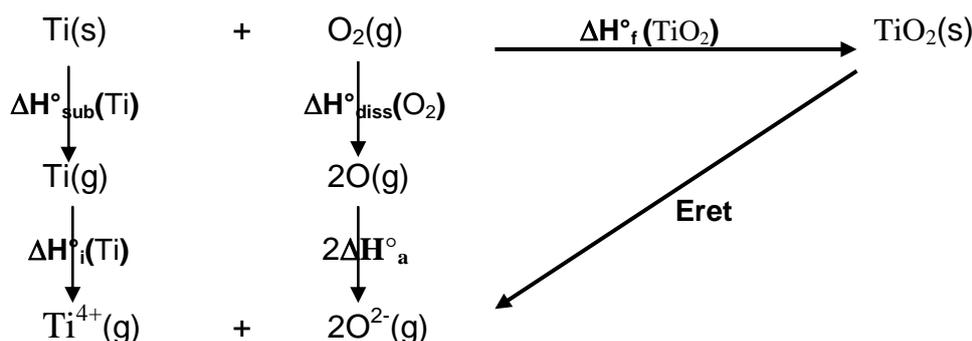
2- Calculer l'énergie réticulaire de TiO₂ dans ce modèle.

$$E_{ret} = \frac{4 \times 2 \times 332.326 \times 2.408}{1.98} \left(1 - \frac{1}{8}\right) = 2829.1 \text{ Kcal/mole}$$

3- Calculer l'énergie réticulaire de TiO₂ selon la méthode de Born Haber. Comparer et discuter les valeurs trouvées.

Données numériques	Données thermodynamiques
$\frac{e^2 N}{4\pi\epsilon_0} = 332.326 \text{ Å Kcal/mole}$ Constante de Madelung: $M=2.408$ Facteur de Landé: $n = 8$ $d_{Ti-O} = 1.98 \text{ Å}$	$\Delta H_f^\circ(\text{TiO}_2) = -226.1 \text{ kcal/mole}$ $\Delta H_{sub}^\circ(\text{Ti}) = 106.3 \text{ kcal/mole}$ $\text{Ti(g)} \rightarrow \text{Ti}^{4+}(\text{g}) + 4e \quad \Delta H_i^\circ(\text{Ti}) = 2104.2 \text{ kcal/mole}$ $\Delta H_{diss}^\circ(\text{O}_2) = 118.8 \text{ kcal/mole}$ $\text{O(g)} + 2e \rightarrow \text{O}^{2-}(\text{g}) \quad \Delta H_a^\circ = 170 \text{ kcal/mole}$

Cycle de Born Haber:



Loi de Hess: $E_{ret} = -\Delta H_f^\circ(\text{TiO}_2) + \Delta H_{sub}^\circ(\text{Ti}) + \Delta H_i^\circ(\text{Ti}) + \Delta H_{diss}^\circ(\text{O}_2) + 2\Delta H_a^\circ$

$$E_{ret} = +225.8 + 106.3 + 2104.2 + 118.8 + 2 \times 170$$

$$E_{ret} = 2895.1 \text{ Kcal/mole (Born Haber)} > 2829.1 \text{ Kcal/mole (Born Landé)}$$

La différence 66kcal/mole montre que l'approche purement électrostatique adoptée dans le modèle de Born Landé ne suffit pas pour décrire la nature de la liaison. La liaison Ti-O possède un certain degré covalent dont il faut tenir compte.

Pr. N. EL JOUHARI

UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE

Filière: SMC3, MODULE: Chimie Minérale I, ELEMENT: Cristalochimie I. **Corrigé Evaluation2** 2013-14