

UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Filière Sciences de la matière Chimie S4

Module : Cristallographie géométrique et Cristallochimie I

Contrôle de Rattrapage

Durée 1h30mn

Nom Prénom
N° Apogée
Lieu d'examen

e-mail: saidunivh2c@gmail.com

Année universitaire 2014 – 2015

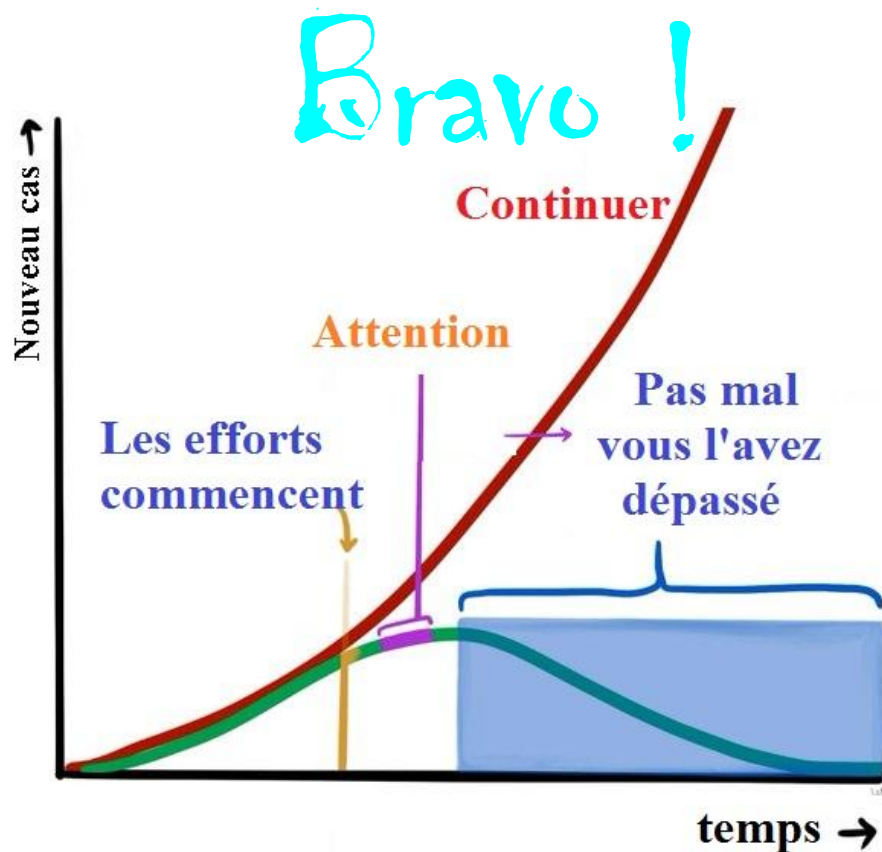


**TEACHERS WHO
LOVE TEACHING,
TEACH CHILDREN
TO LOVE LEARNING.**

UN MEILLEUR COURS OU TD À DISTANCE
(ELEARNING) COMMENCE PAR TOI, MOI,
ELLE,
LUI, EUX, NOUS TOUS



JE PROFITE QUE VOUS SOYÉZ TOUS LÀ
POUR PARTAGER CETTE COURBE QUI
SIGNIFIE « UNE JOIE CERTAINE, FACILE À
ATTEINDRE »





Salle 9



Session de printemps

Durée de l'épreuve : 1 heure 30'

Date : 30/06/2015

Documents autorisés : Aucun

FSMC S4

Module 22

Cristallographie géométrique et Cristallochimie I

Rattrapage

Matériels autorisés : calculatrice (téléphone portable interdit)

Nom Prénom :

Code Apogée :

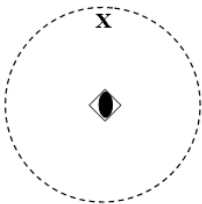
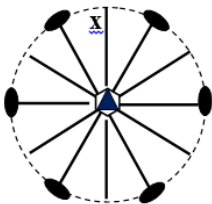
Recommandations

Toute réponse doit être justifiée. La qualité de la rédaction et de la présentation sera prise en compte

Le tableau ci-dessous donne pour chacun des deux variétés allotropiques du composé $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$, les angles de Bragg en degrés et les valeurs des indices de Miller correspondants. La longueur d'onde des rayons X utilisés pour la diffraction est $1,5406\text{\AA}$.

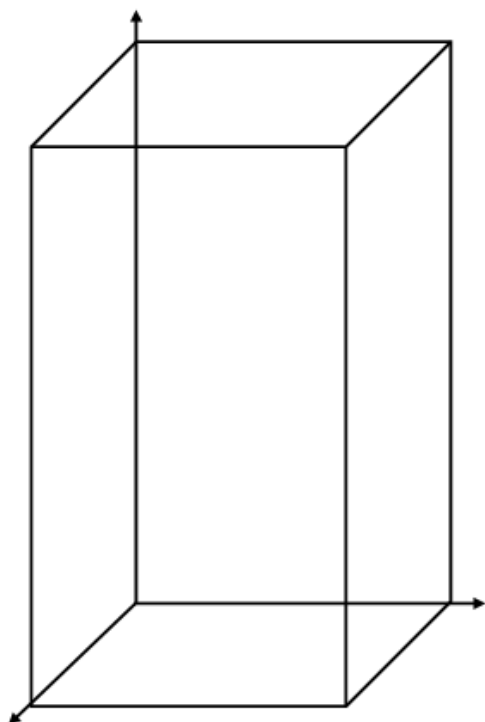
Variété α : $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$		variété β : $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$	
G.E : $\bar{4}$		G.E : $R\bar{3}m$	
2θ (°)	(hkl)	2θ (°)	(hkil)
33,09	(004)	31,63	(0006)
36,30	(10 $\bar{1}$)	36,66	(10 $\bar{1}$ 1)
43,55	(103)	37,83	(01 $\bar{1}$ 2)

- 1) Dans quel système cristallin cristallise chaque variété allotropique ?
- 2) Sans démonstration, exprimer la relation permettant le calcul des paramètres cristallins dans chaque variété.
- 3) Calculer pour chaque variété les paramètres cristallins.
- 4) Compléter les projections stéréographiques des deux groupes ponctuels de symétrie:

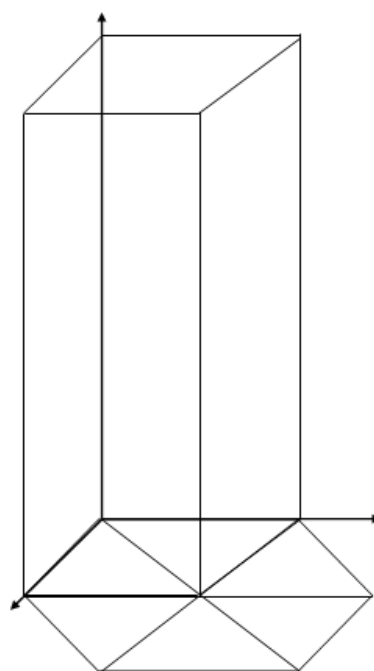
$\bar{4}$	$\bar{3}m$
	
Nombre de positions générales	Nombre de positions générales

5) Représenter les mailles des deux variétés en perspective.

Variété α : $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$	variété β : $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$
Les coordonnées atomiques	Les coordonnées atomiques
$\text{Al} : (0, 1/2, 3/4)$ $\text{Cu} : (0, 0, 0)$ $\text{O} : (0, 0, z) ; (0, 0, \bar{z})$ avec $z = 0,175$	$\text{Al} : (2/3, 1/3, 1/6) ; (0, 0, 3/6) ; (1/3, 2/3, 5/6)$ $\text{Cu} : (0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 2/6) ; (2/3, 1/3, 4/6)$ $\text{O} : (0, 0, z) ; (0, 0, \bar{z}) ; (1/3, 2/3, 2/6 - z) ;$ $(1/3, 2/3, 2/6 + z) ; (2/3, 1/3, 4/6 + z) ; (2/3, 1/3, 4/6 - z)$ avec $z = 0,175$



Variété α : $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$



Variété β : $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$

6) Dessiner la projection cotée de la variété α dans le plan (001).

7) Déterminer le nombre d'atomes par maille et en déduire le nombre de motifs par maille, dans les deux variétés.

8) Déterminer la coordinnence de Cu/O , Al/O et O/Cu+Al dans les deux variétés.

La coordinnence	Variété α : $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$	Variété β : $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$
Cu/O		
Al/O		
O/Cu+Al		

9) Sans démonstration, exprimer la relation permettant le calcul des distances interatomiques dans chaque système étudié. Puis calculer les distances $d_{\text{Cu-O}}$ et $d_{\text{Al-O}}$ les plus courtes dans les deux variétés.

	Variété α : $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$	Variété β : $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$
Distance interatomique		
$d_{\text{Cu-O}}$		
$d_{\text{Al-O}}$		

10) Déterminer les masses volumiques des deux variétés allotropiques.

Données :

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cu}) = 63,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

RÉPONSE

Il s'agit de l'étude de deux variétés allotropiques du composé $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$

1) Le système cristallin dans le quel cristallise chaque variété allotropique :

Le mode de Bravais de la variété α est mode centré càd mode I,

Le groupe ponctuel est 4, donc l'existence d'un axe de symétrie d'ordre 4 inverse et absence d'un axe de symétrie d'ordre 3

Implique que le système cristallin de la variété α est quadratique,

Le mode de Bravais de la variété β est Primitif càd mode R,

de groupe ponctuel 3m, donc l'existence d'un axe de symétrie d'ordre 3 inverse et un miroir type m implique que le système cristallin de la variété β est hexagonal

2) La relation permettant le calcul des paramètres cristallins dans chaque variété.

La variété α cristallise en système quadratique, $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ Il s'agit de DRX donc loi de Bragg: $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$, et l'expression de la distance réticulaire est:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

2) La variété β cristallise en système hexagonal, $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \pi/2$ et $\gamma = 2\pi/3$, Il s'agit de DRX donc loi de Bragg: $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$, donc l'expression de la distance réticulaire est:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

3) Calcul pour chaque variété α et β les paramètres cristallins.

Les paramètres cristallins de la variété α

$$\frac{2\sin\theta}{\lambda} = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

(0 0 4) ; $h = 0$, $k = 0$ et $l = 4$;

$2\theta(^{\circ}) = 33,09$; $\theta(^{\circ}) = 16,545^{\circ}$

on trouve $c = 2,70\text{\AA}$

(1 0 -1); $h = 1$, $k = 0$ et $l = -1$;

$2\theta(^{\circ}) = 36,30$; $\theta(^{\circ}) = 18,15^{\circ}$

on trouve $a = 6,159\text{\AA}$

Les paramètres cristallins de la variété β

$$\frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

(0 0 6) ; $h = 0$, $k = 0$ et $l = 6$;

$2\theta(^{\circ}) = 31,63$; $\theta(^{\circ}) = 15,815^{\circ}$

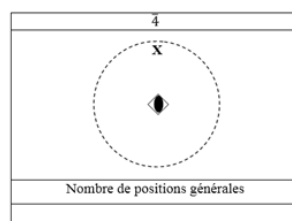
on trouve $c = 16,958\text{\AA}$

(1 0 -1 1); $h = 1$, $k = 0$ et $l = 1$;

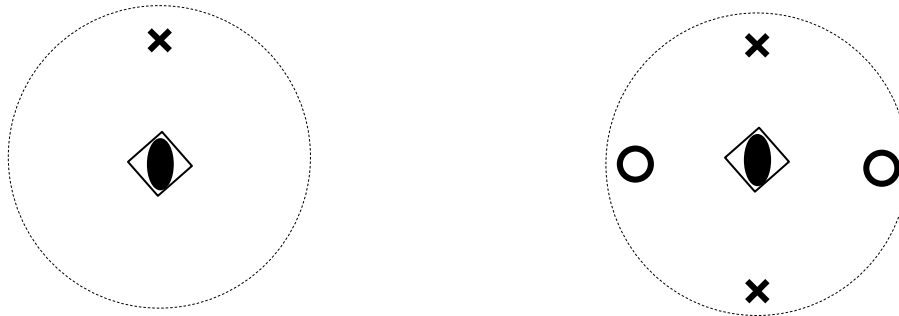
$2\theta(^{\circ}) = 36,66$; $\theta(^{\circ}) = 18,33^{\circ}$

on trouve $a = 8,169\text{\AA}$

4) La projection stéréographique du groupe ponctuel de symétrie 4:

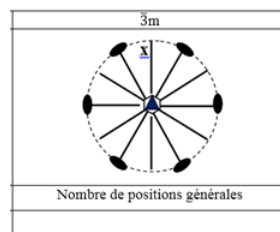


Ce groupe ponctuel $\bar{4}$ implique l'existence d'un axe de symétrie -4 selon $-z$ [001] donc une rotation $\text{rot}(2\pi/4) = \text{rot}(\pi/2) + \text{inversion}$

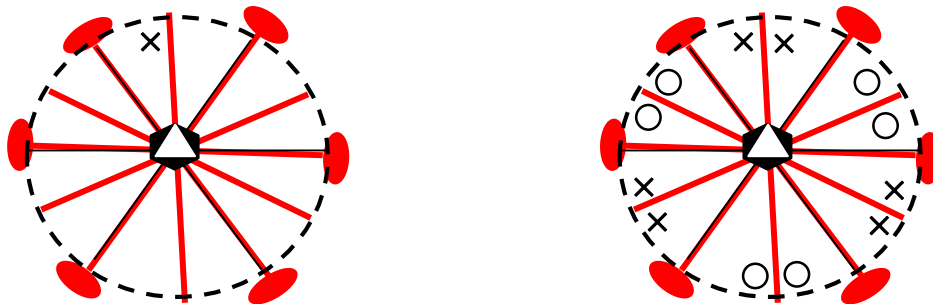


Quatre positions

4) La projection stéréographique de groupe ponctuel de symétrie $3m$:



Ce groupe ponctuel $3m$ implique l'existence d'un axe de symétrie d'ordre -3 selon z [001] donc une rotation $\text{rot}(2\pi/3) + \text{inversion}$ et l'existence de miroir



Douze positions

5) Représentation en perspective de la maille de la variété α

À partir de coordonnées atomiques suivantes :

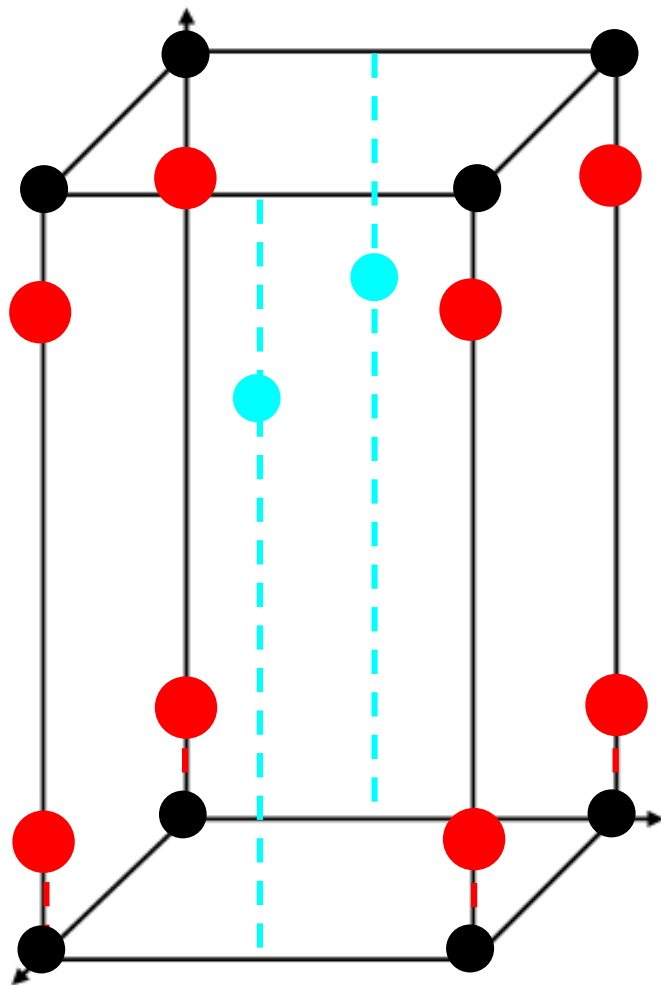
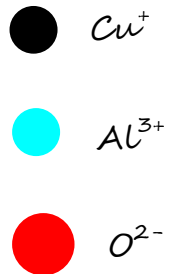
Variété α : <u>Cu₂Al₂O₇</u>	
Les coordonnées atomiques	
<u>Al</u> :	(0, 1/2, 3/4)
<u>Cu</u> :	(0, 0, 0)
<u>O</u> :	(0, 0, z) ; (0, 0, \bar{z})
avec $z = 0,175$	

$$\text{Cu}^+ : 8 \times 1/8 = 1$$

$$\text{Al}^{3+} : 2 \times \frac{1}{2} = 1$$

$$\text{O}^{2-} : 8 \times \frac{1}{4} = 2$$

$$1 (\text{CuAlO}_2) / \text{maille}$$



Variété α : CuAlO_2

5) Représentation en perspective de la maille de la variété β
 À partir de coordonnées atomiques suivantes :

variété β : $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$
Les coordonnées atomiques
$\text{Al} : (2/3, 1/3, 1/6) ; (0, 0, 3/6) ; (1/3, 2/3, 5/6)$ $\text{Cu} : (0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 2/6) ; (2/3, 1/3, 4/6)$ $\text{O} : (0, 0, z) ; (0, 0, \bar{z}) ; (1/3, 2/3, 2/6 - z) ;$ $(1/3, 2/3, 2/6 + z) ; (2/3, 1/3, 4/6 + z) ; (2/3, 1/3, 4/6 - z)$ avec $z = 0,175$

$$\text{Cu}^+ : 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

$$2 \times 1 = 2$$

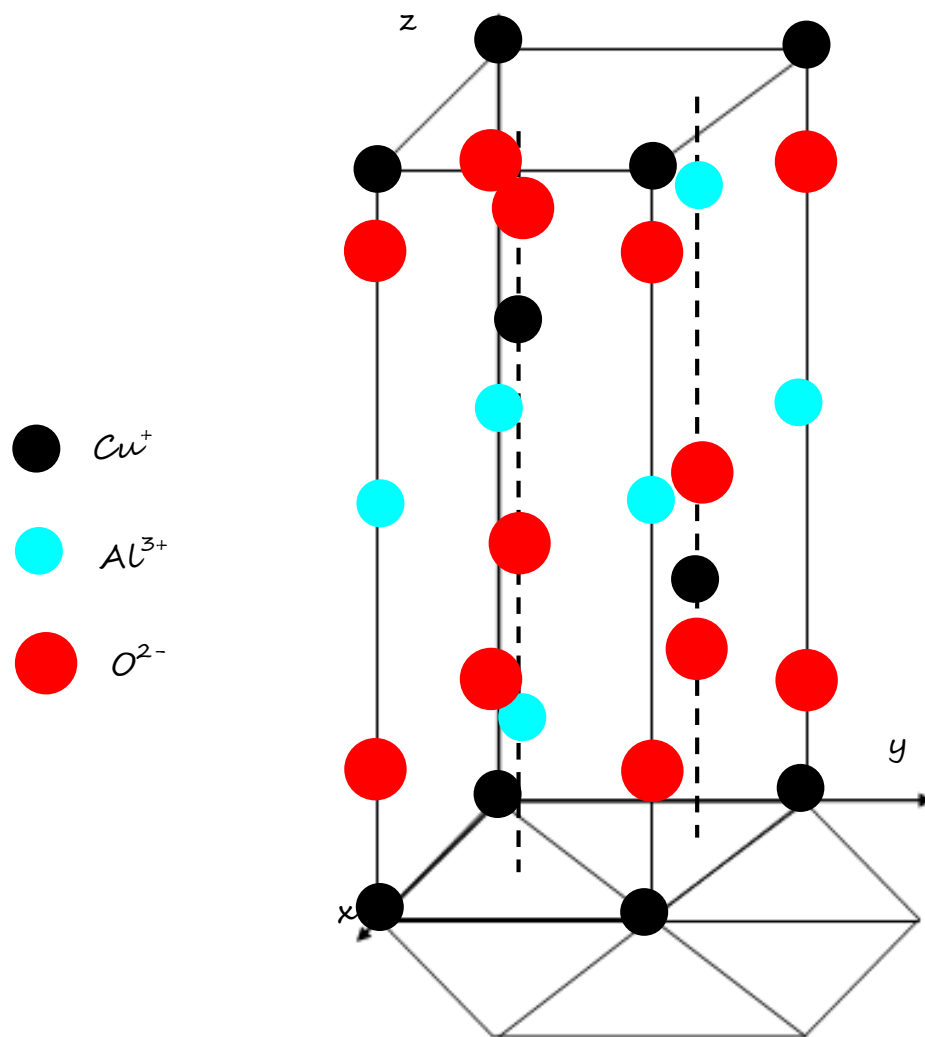
$$\text{Al}^{3+} : 4 \times \frac{1}{4} = 1$$

$$2 \times 1 = 2$$

$$\text{O}^{2-} : 8 \times \frac{1}{4} = 2$$

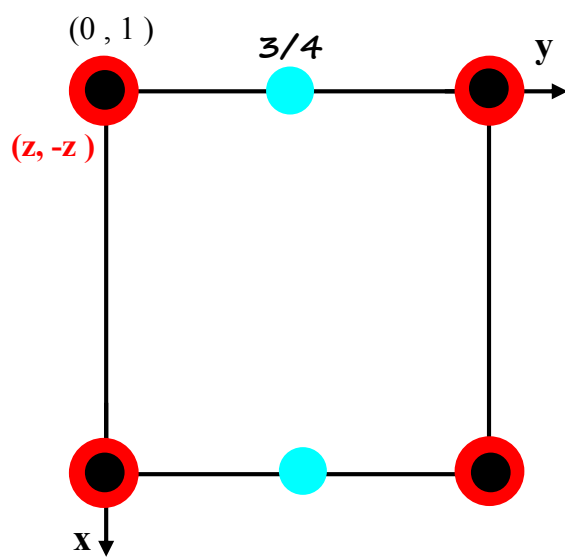
$$4 \times 1 = 4$$

$$3 (\text{CuAlO}_2) / \text{maille}$$

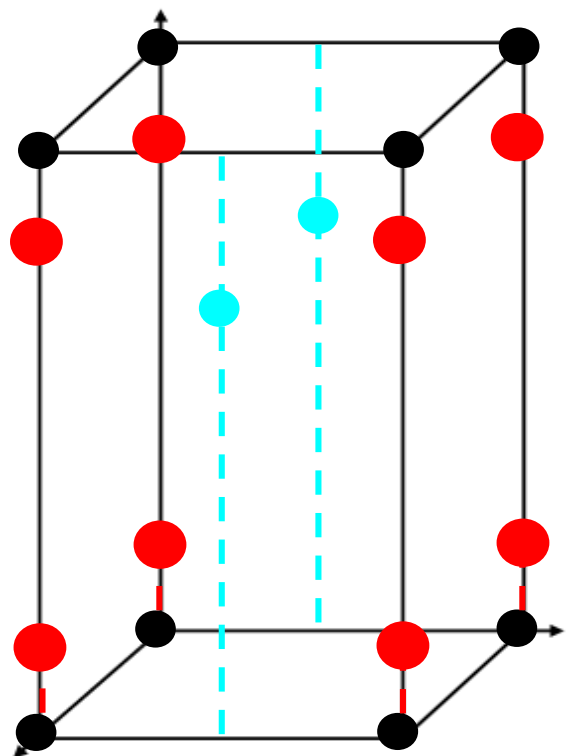


Variété β : $CuAlO_2$

6) La projection cotée de la variété α dans le plan $(01\bar{1})$



Variété α : $CuAlO_2$





UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Filière Sciences de la matière Chimie S4

Module : Cristallographie géométrique et Cristallochimie I

Contrôle de Juin

Durée 1h30mn

Nom Prénom
N° Apogée
Lieu d'examen

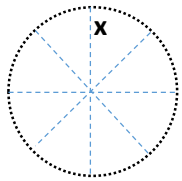
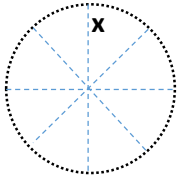
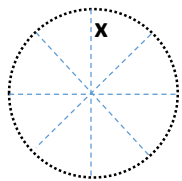
e-mail: saidunivh2c@gmail.com

Année universitaire 2018 – 2019

L'oxyde de titane Ti_xO_y cristallise dans un système de groupe ponctuel **4/mmm** avec les paramètres de maille suivant : **a=4,593Å** et **c=2,959Å**

1) Pour chacune des quatre représentations stéréographiques (**fig**) indiquées ci-dessous:

Construire toutes les images du pôle indiqué, trouver et indiquer les opérations de symétrie non représentés s'il y a lieu.

		
4mm (fig1)	$\bar{4}2m$ (fig2)	4/mmm (fig3)

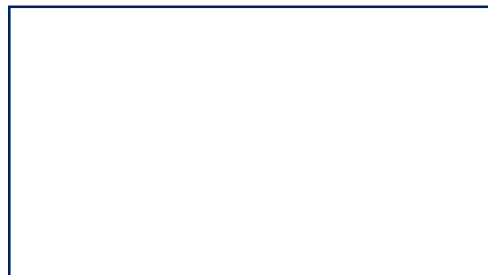
2) Les positions des atomes dans la maille sont :

Les ions de titane (Ti^{n+}) se situent aux sommets et au centre de la maille, tandis que les ions d'oxygène (O^{m-}) se trouvent respectivement aux coordonnées :

$(x, x, 0)$, $(\bar{x}, \bar{x}, 0)$, $(\bar{x}+1/2, x+1/2, 1/2)$ et $(x+1/2, \bar{x}+1/2, 1/2)$. La variable x vaut 0,305.

2-a) Déterminer le mode de réseau de cet oxyde de titane et donner le groupe d'espace.

2-b) Dessiner la projection de la maille sur le plan (100) (**fig4**)

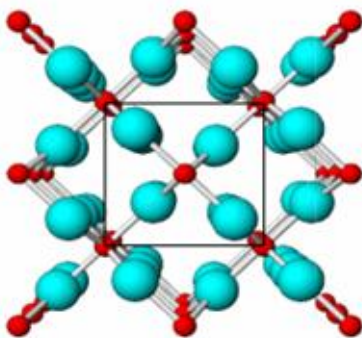


Projection sur le plan (100) (**fig4**)

3) D'après la notation du groupe ponctuel **4/mmm**, il existe deux types d'axes de symétrie A_n .

3-a) Trouver l'ordre de symétries de ces axes,

3-b) Représenter sur la projection du plan (001) (**fig6**) ses axes de symétrie.



Projection sur le plan (001) (**fig5**)



Projection sur le plan (001) (**fig6**)

4) Faire le décompte des ions (Ti^{n+}) et (O^{m-}), donner la formule brute de Ti_xO_y et le nombre de motifs/maille (Z).

5) Calculer la distance $d_1(\text{Ti-O})$ (Titane au centre de la maille et oxygène en $(x, x, 0)$) et la distance $d_2(\text{Ti-O})$ (Titane au centre de la maille et oxygène $(x+1/2, \bar{x}+1/2, 1/2)$)

6) Représenter une maille élémentaire en perspective sur (fig7) et représenter les axes.

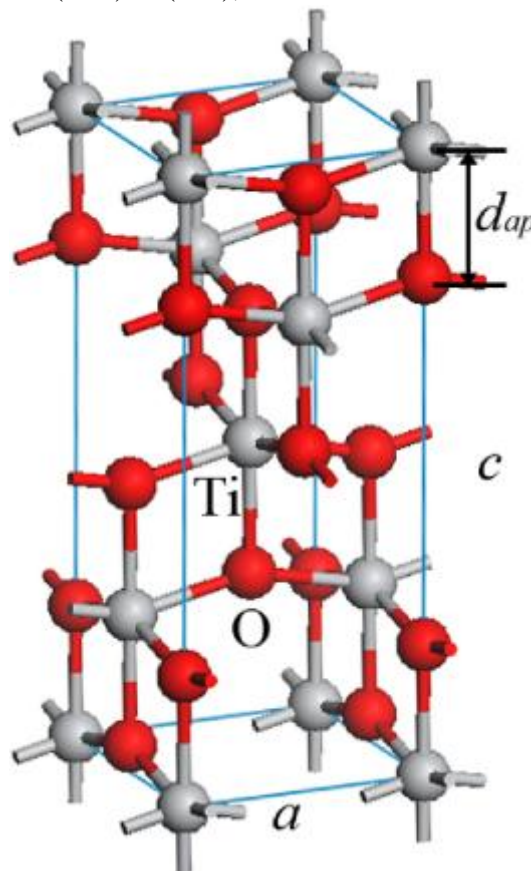


(Fig7)

7) A partir des données de diffraction des rayons X ($\lambda_{\text{Cu}}=1,541\text{\AA}$), déterminer les paramètres de maille d'un autre polymorphe de l'oxyde de titane Ti_xO_y (fig8) de groupe ponctuel $4_1/\text{amd}$.

$2\theta(^{\circ})$	25,30	36,95	37,79	38,57
(hkl)	(101)	(103)	(004)	(112)

8) Faire le décompte des ions (Ti^{n+}) et (O^{m-}), déterminer le nombre de motifs/maille (Z) (fig8).



(fig8)

9) Déterminer la coordinnce de **Ti/O** et **O/Ti**

10) Donner le degré d'oxydation des deux éléments.

11) Détermine le réseau de Bravais et le groupe d'espace.

12) Donner l'expression de l'énergie réticulaire selon le modèle théorique de Born Landé, et calculer cette énergie dans ce modèle (prendre $d = d_2(\text{Ti-O})$).

Données numériques :

$$M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1} ; M(\text{Ti}) = 47,87$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$$

$$\frac{e^2 N}{4\pi\epsilon_0} = 332,3 \text{ Å. Kcal/mole,}$$

$$\text{Constante de Madelung (M)} = 2,408,$$

$$\text{Facteur de Landé (n)} = 8$$

RÉPONSE

1) Les représentations stéréographiques indiquées ci-dessous:

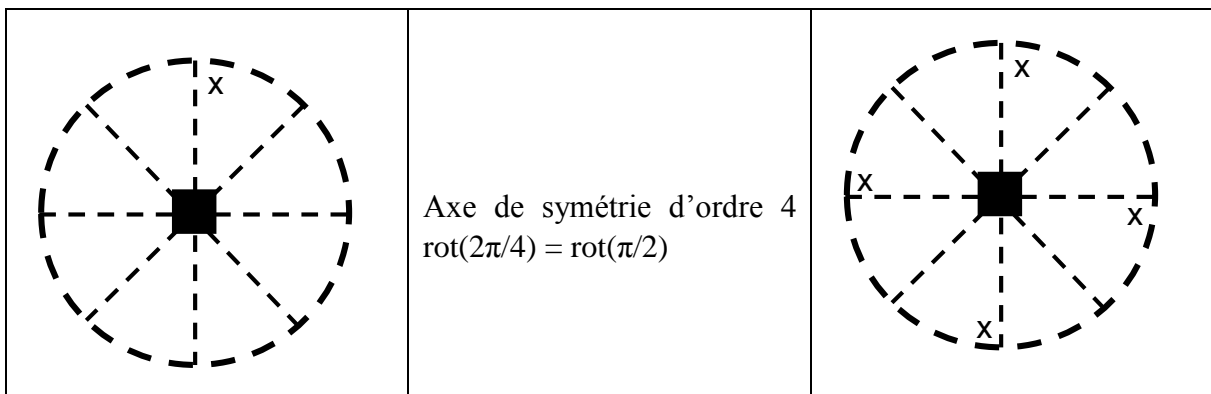
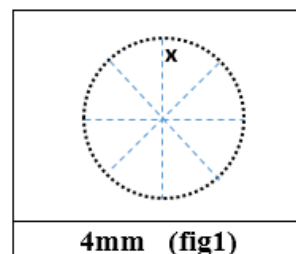
Et construction de toutes les images du pôle indiqué, avec les opérations de symétrie qui ont lieu.

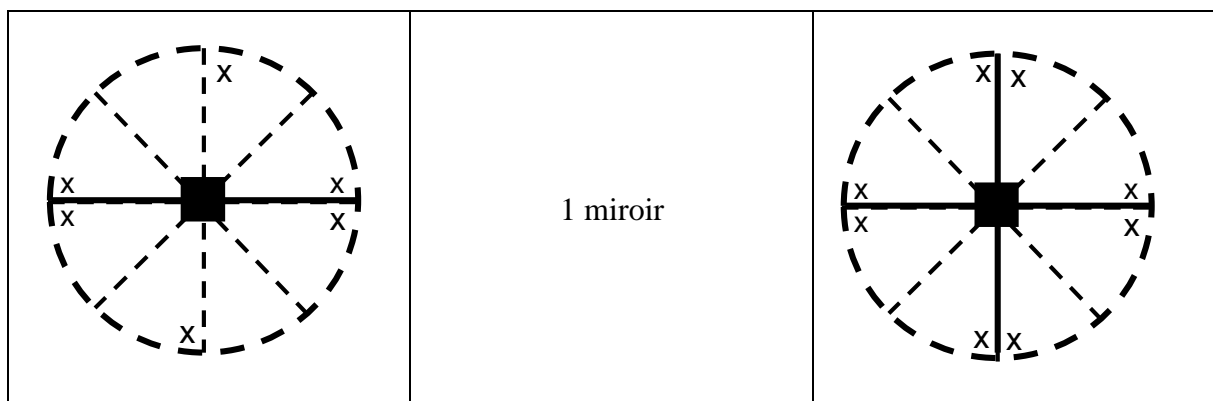
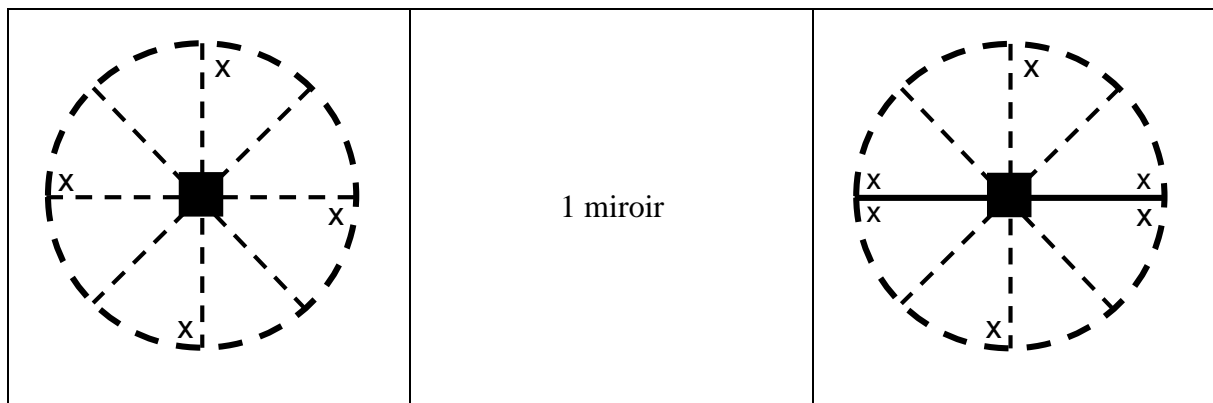
Dans cette représentation stéréographique (fig1) de groupe ponctuel 4mm

On a un axe de symétrie d'ordre 4

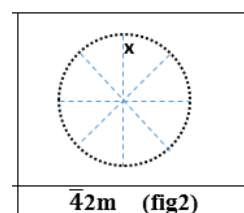
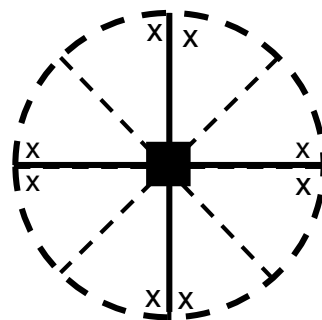
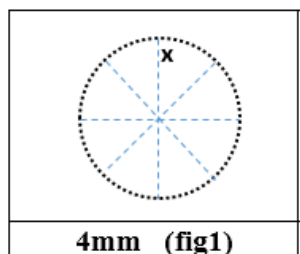
Et deux miroirs

Axe de symétrie d'ordre 4 $\text{rot}(2\pi/4) = \text{rot}(\pi/2)$





Donc



Dans cette représentation stéréographique (fig 2)

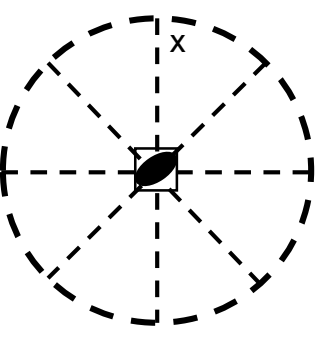
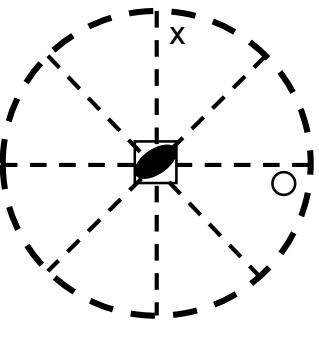
de groupe ponctuel $\bar{4}2m$

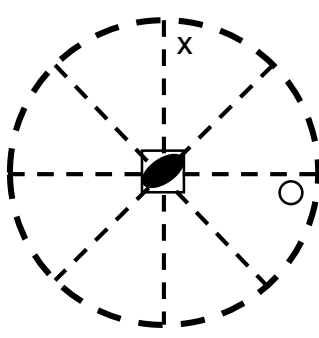
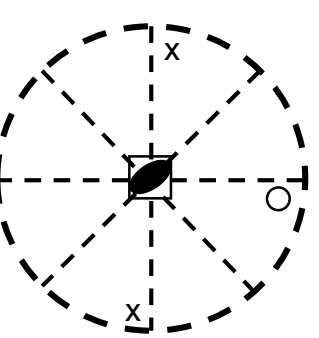
On a un axe de symétrie d'ordre

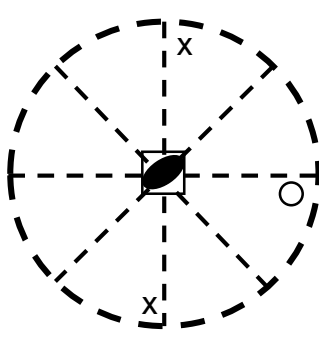
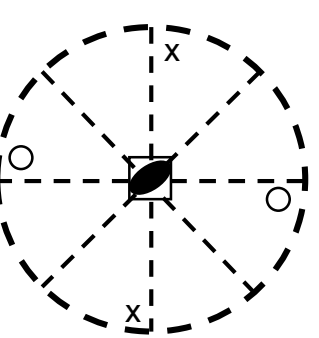
inverse 4 = $\text{rot}(2\pi)/4 + \text{inversion}$

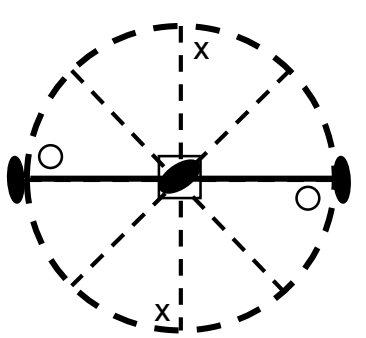
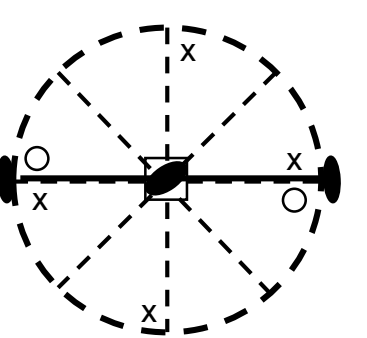
$\text{rot}(\pi)/2 + \text{inversion}$

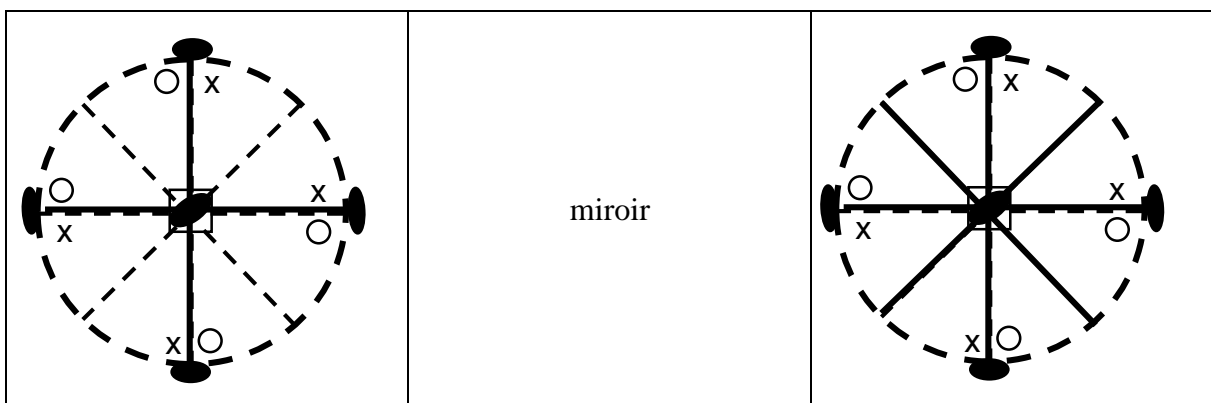
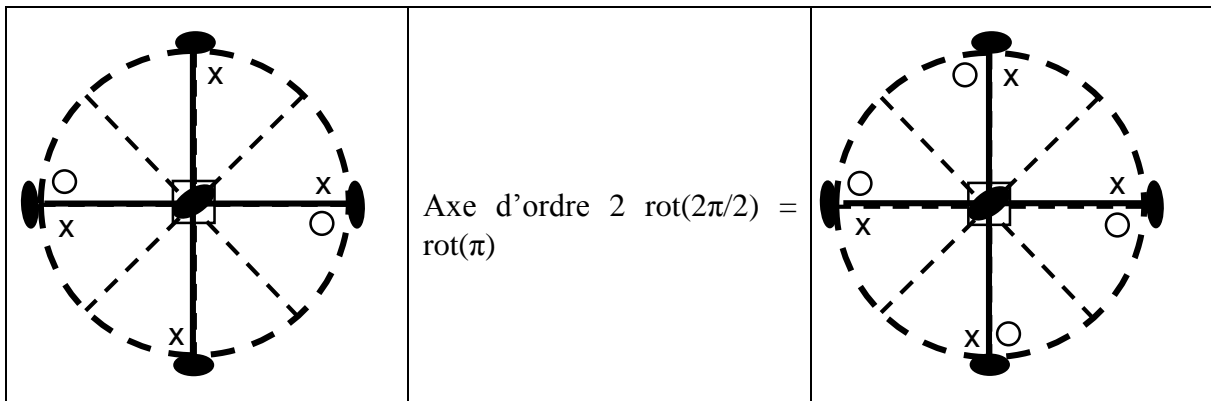
- un axe de symétrie d'ordre 2
- Et un miroir

	<p>Axe de symétrie d'ordre 4 $\text{rot}(2\pi/4) = \text{rot}(\pi/2)$</p>	
---	---	---

	<p>Axe de symétrie d'ordre 4 $\text{rot}(2\pi/4) = \text{rot}(\pi/2)$</p>	
--	---	--

	<p>Axe de symétrie d'ordre 4 $\text{rot}(2\pi/4) = \text{rot}(\pi/2)$</p>	
---	---	---

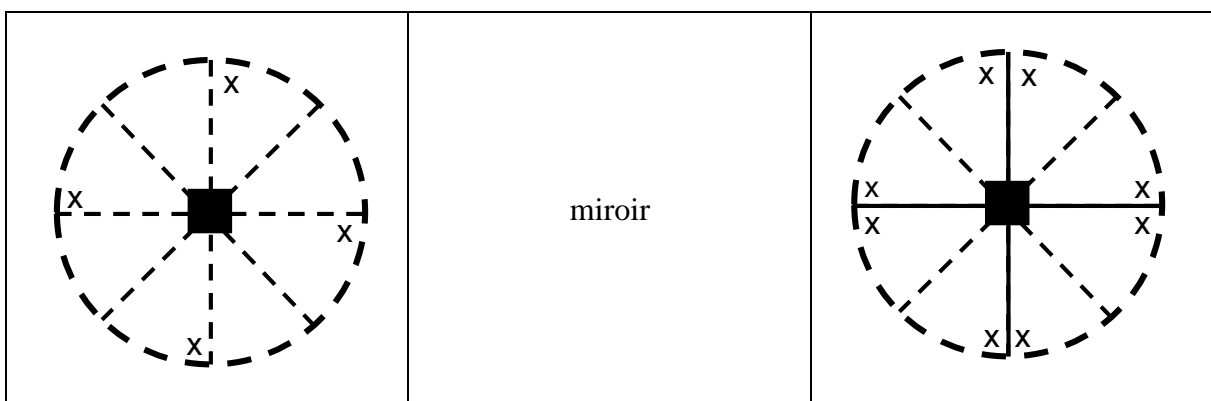
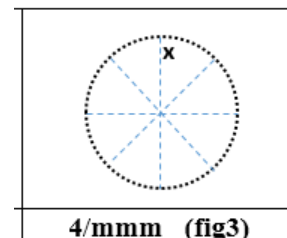
	<p>Axe d'ordre 2 $\text{rot}(2\pi/2) = \text{rot}(\pi)$</p>	
---	--	---

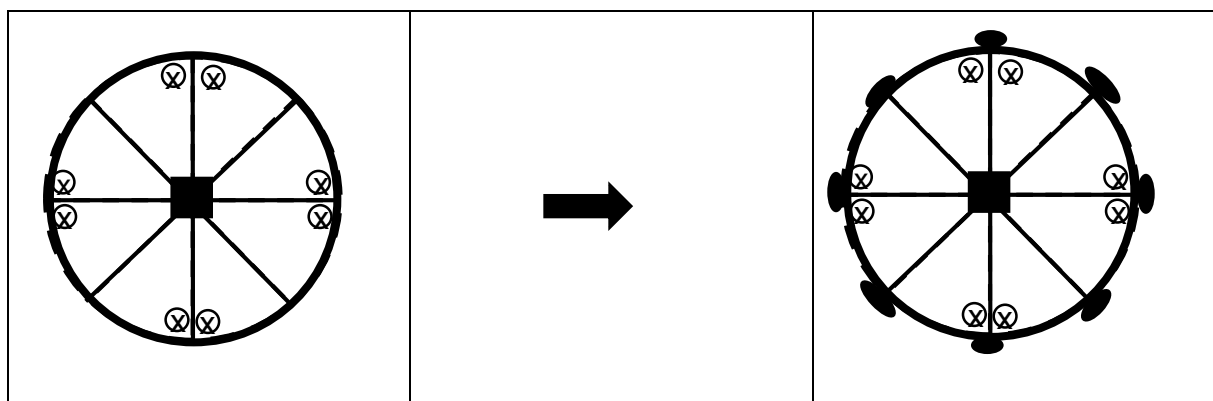
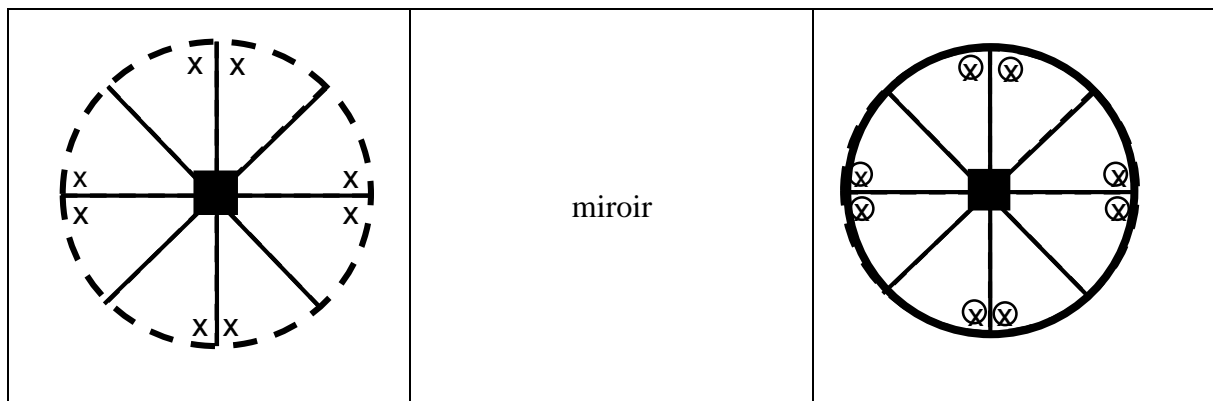


Dans cette représentation stéréographique (fig 3) de groupe ponctuel 4/mm

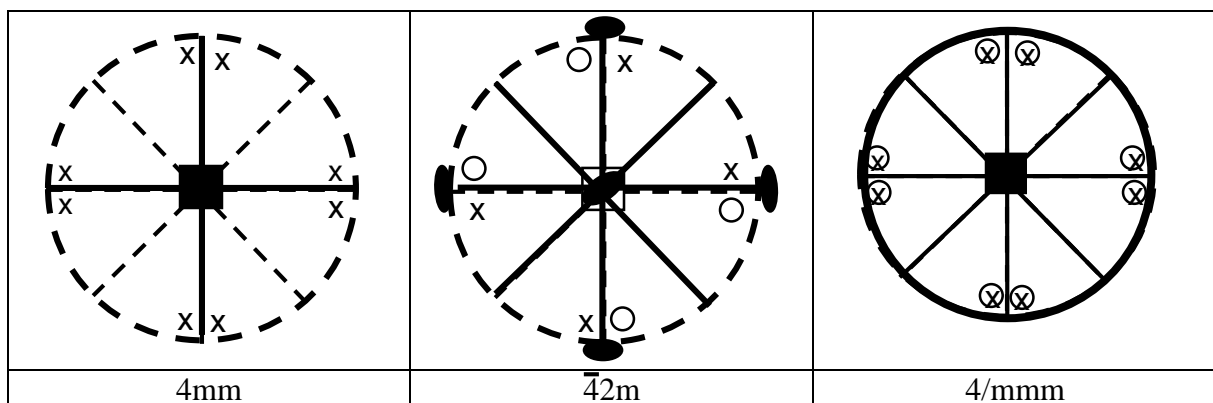
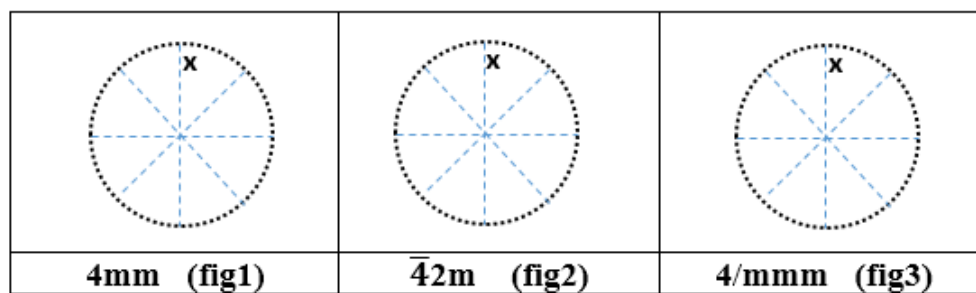
On a un axe de symétrie d'ordre 4 $= \text{rot}(2\pi/4) = \text{rot}(\pi/2)$

- Et deux miroirs





Ainsi il faut seulement indiquer la représentation stéréographique finale



2-a) Détermination du mode de réseau de cet oxyde de titane et le groupe d'espace.

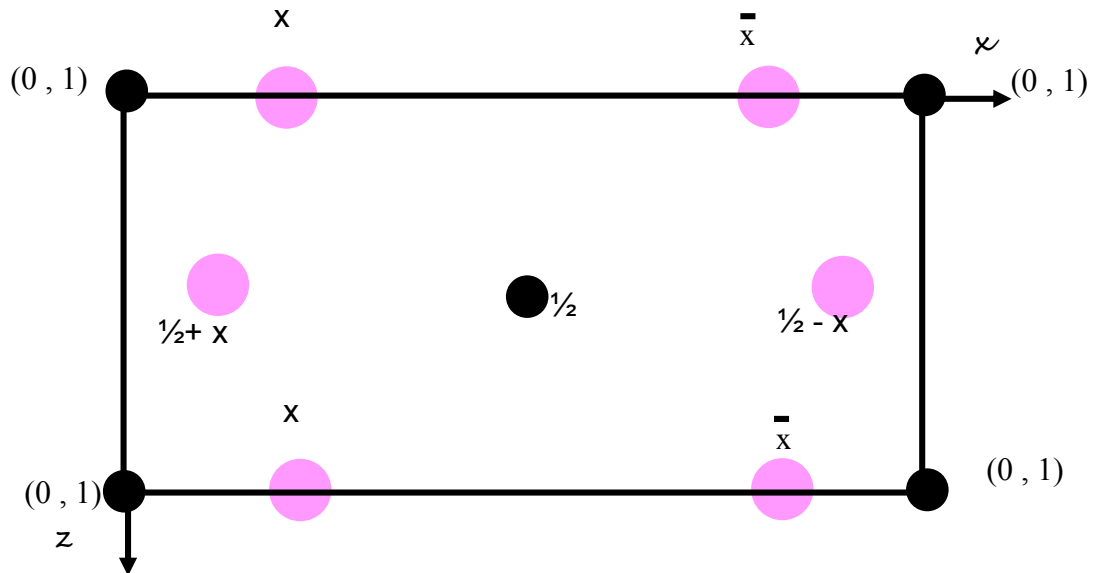
D'après les coordonnées de cet oxyde de titane Ti_xO_y

Le réseau de Bravais est Primitive donc mode P

Ce système a un groupe ponctuel 4/mmm, donc en système cristallin quadratique

2-b) Représentation de la projection de la maille sur le plan (100) (fig4)

- Les ions de titane (Ti^{n+}) se situent aux sommets et au centre de la maille,



Projection sur le plan (100) (fig4)

Les ions d'oxygène (O^{m-}) se trouvent respectivement aux coordonnées :

$(x, x, 0)$; $(\bar{x}, \bar{x}, 0)$; $(\bar{x}+1/2, x+1/2, 1/2)$ et $(x+1/2, \bar{x}+1/2, 1/2)$;


La variable x vaut 0,305.

D'après la notation du groupe ponctuel 4/mmm, il existe deux types d'axes de symétrie A_n .

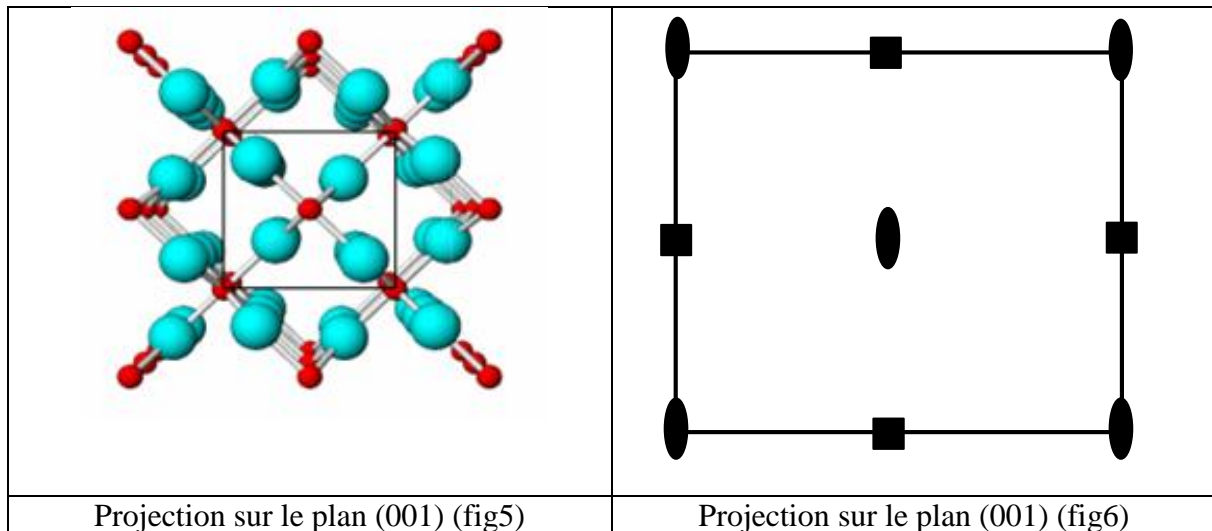
3-a) l'ordre de symétries de ces axes, P4/mmm

soit P4/m 2/m 2/m

3-b) Représentation des axes de symétrie sur la projection du plan (001) (fig6)

 A_2

 A_4



4) Le décompte des ions (Ti^{n+}) et (O^{m-})

Ions Titane aux sommets : $4 \times 1/4 = 1$

et un titane au centre : $1 \times 1 = 1$

soit 2 Ti^{4+} /maille

Ions Oxygène sur les arêtes $4 \times 1/2 = 2$

et deux Oxygène au centre : $2 \times 1 = 2$

soit 4 O^{2-} /maille

D'où la formule brute de Ti_xO_y : 2TiO_2 /maille avec nombre de motifs/maille $Z = 2$

5) Calcul de la distance $d_1(\text{Ti-O})$ (Titane au centre de la maille et oxygène en $(x, x, 0)$) et la distance $d_2(\text{Ti-O})$ (Titane au centre de la maille et oxygène $(x+1/2, \bar{x}+1/2, 1/2)$)

La distance entre deux atomes dans un système quadratique est :

$$d = \sqrt{[(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2]a^2 + (z_2 - z_1)^2c^2}$$

Calcul de la distance $d_1(\text{Ti-O})$

Titane $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ et oxygène en $(0,305, 0,305, 0)$ avec $a=4,593\text{\AA}$ et $c=2,959\text{\AA}$,

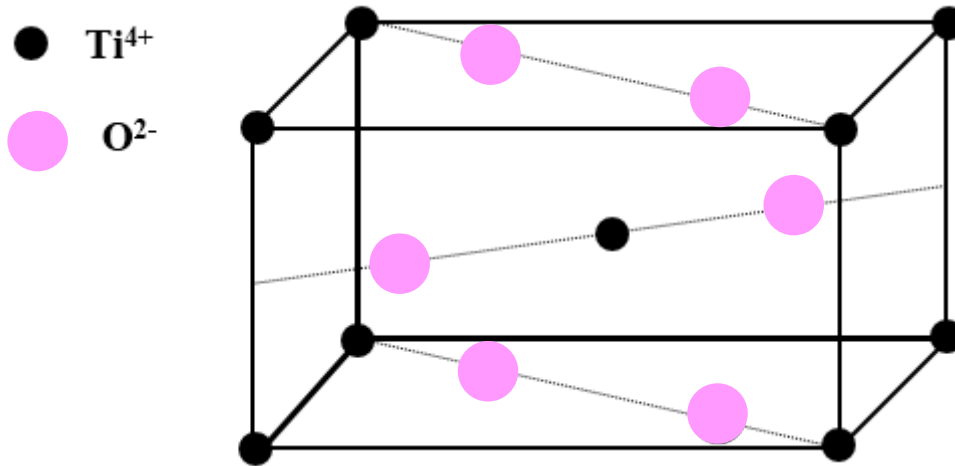
on trouve alors $d_1(\text{Ti-O}) = 1,947\text{\AA}$

Calcul de la distance $d_2(\text{Ti-O})$

Titane $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ et oxygène en $(0,805, 0,195, 1/2)$ avec $a=4,593\text{\AA}$ et $c=2,959\text{\AA}$,

on trouve alors $d_2(\text{Ti-O}) = 1,980\text{\AA}$

6) Représentation de la maille élémentaire en perspective sur (fig7)



7) Détermination des paramètres de maille d'un autre polymorphe de l'oxyde de titane Ti_xO_y (fig8) de groupe ponctuel $4_1/\text{amd}$ à partir des données de diffraction des rayons X ($\lambda_{\text{Cu}}=1,541\text{\AA}$)

$2\theta(^{\circ})$	25,30	36,95	37,79	38,57
<u>(hkl)</u>	(101)	(103)	(004)	(112)

Ce polymorphe de l'oxyde de titane Ti_xO_y à pour groupe ponctuel $4_1/\text{amd}$ soit $4/\text{mmm}$ càd appartient aussi au système quadratique, $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$

Il s'agit de DRX donc loi de Bragg: $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$

Et la distance inter-réticulaire est:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

Les paramètres de la maille à partir du Spectre de Diffraction des Rayons X:

$$\frac{2\sin\theta}{\lambda} = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

(0 0 4) ; $h = 0$, $k = 0$ et $l = 4$;

$2\theta(^{\circ}) = 37,79$; $\theta(^{\circ}) = 18,895^{\circ}$

on trouve $c = 9,514 \text{\AA}$

(1 0 1); $h = 1$, $k = 0$ et $l = 1$;

$2\theta(^{\circ}) = 25,30$; $\theta(^{\circ}) = 12,65^{\circ}$

on trouve $a = 3,786 \text{\AA}$

8) Décompte des ions (Ti^{n+}) et (O^{m-}), et le nombre de motifs/maille (Z) (fig8).

Ions Ti^{n+} :

Sommet : $8 \times 1/8 = 1$

Faces : $4 \times 1/2 = 2$

Au centre de la maille : $1 \times 1 = 1$

Soit 4 Ions Ti / maille

Ions O^{m-} :

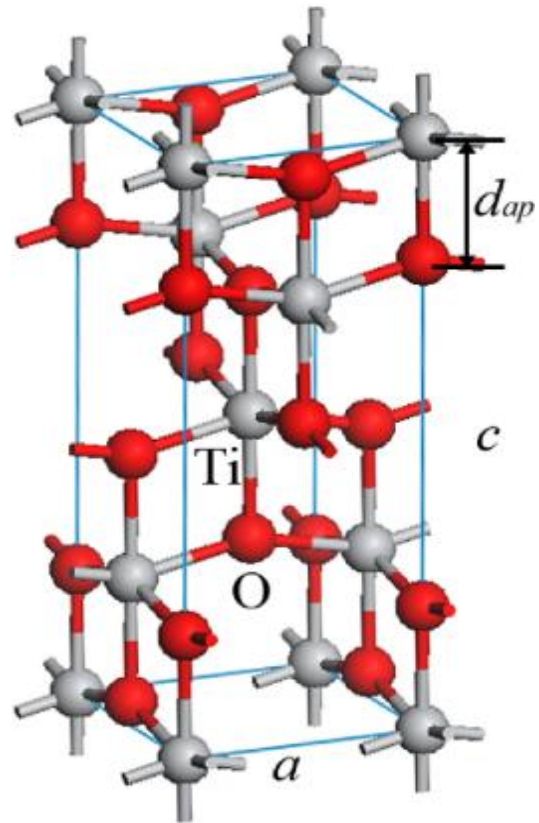
Faces : $8 \times 1/2 = 4$

Arêtes : $8 \times 1/4 = 2$

Intérieur : $2 \times 1 = 2$

Soit 8 Ions O^{m-} / maille

$4Ti + 8O \dots \dots > Ti_4O_8$ soit $4(TiO_2)$ /maille



(fig8)

9) La coordinence des ions Ti^{4+} et O^{2-}

Coordinence de Ti/O = [6]

Coordinence de O/Ti = [3]

10) le degré d'oxydation des deux éléments

Il s'agit d'un oxyde TiO_2 ,

soit $d^{\circ}_{oxy}(Ti^{n+}) = 2d^{\circ}_{oxy}(O^{m-})$, $n = 2 \times (-2)$,

Soit $n = +4$ et $m = -2$

11) Le réseau de Bravais et le groupe d'espace.

Le réseau de Bravais de ce polymorphe de l'oxyde de titane TiO_2 est un réseau centré soit I, ainsi le groupe d'espace est $I4_1/amd$

12) L'expression de l'énergie réticulaire selon le modèle théorique de Born Landé, et calculer cette énergie dans ce modèle (prendre $d = d_2(Ti-O)$).

L'expression de l'énergie réticulaire selon le modèle théorique de Born Landé

$$\Delta H_{Ret} = -\frac{|Z_{Ti}||Z_O|e^2MN}{4\pi\epsilon_0d} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

L'expression de l'énergie réticulaire selon le modèle théorique de Born Landé

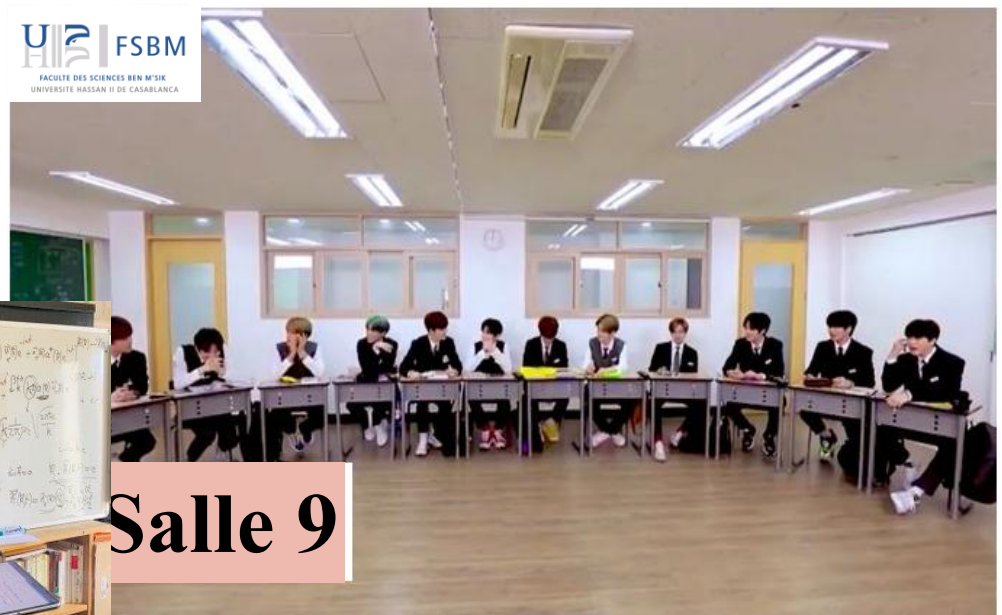
$$\Delta H_{Ret} = -\frac{|Z_{Ti}||Z_O|e^2MN}{4\pi\epsilon_0d} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$\frac{e^2 N}{4\pi\epsilon_0} = 332,3, M = 2,408$$

$$N_A = 6,022.10^{23}, n = 8 \text{ et } d_2(\text{Ti-O}) = 1,980\text{\AA}$$

Calcul de l'énergie réticulaire :

$$\Delta H_{Ret} = \frac{4 \times 2 \times 332,3 \times 2,408}{1,98} \left(1 - \frac{1}{8}\right) \quad \text{soit} \quad \Delta H_{Ret} = -2826,36 \text{ kcal/mol}$$



Salle 9

UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Filière Sciences de la matière Chimie S4

Module : Cristallographie géométrique et Cristallochimie I

Contrôle de Rattrapage

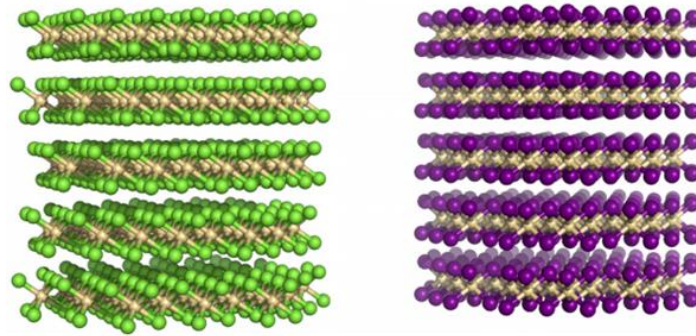
Durée 1h30mn

Nom Prénom
N° Apogée
Lieu d'examen

e-mail: saidunivh2c@gmail.com

Année universitaire 2018 – 2019

$\text{Cd}_\alpha\text{Cl}_\beta$ et $\text{Cd}_\gamma\text{I}_\delta$ ce sont des structures constituées par la succession de feuillets (couches) de telle façon que la distance inter-feuillets est beaucoup plus importante que celle entre les atomes d'un même feuillet.



$\text{Cd}_\alpha\text{Cl}_\beta$

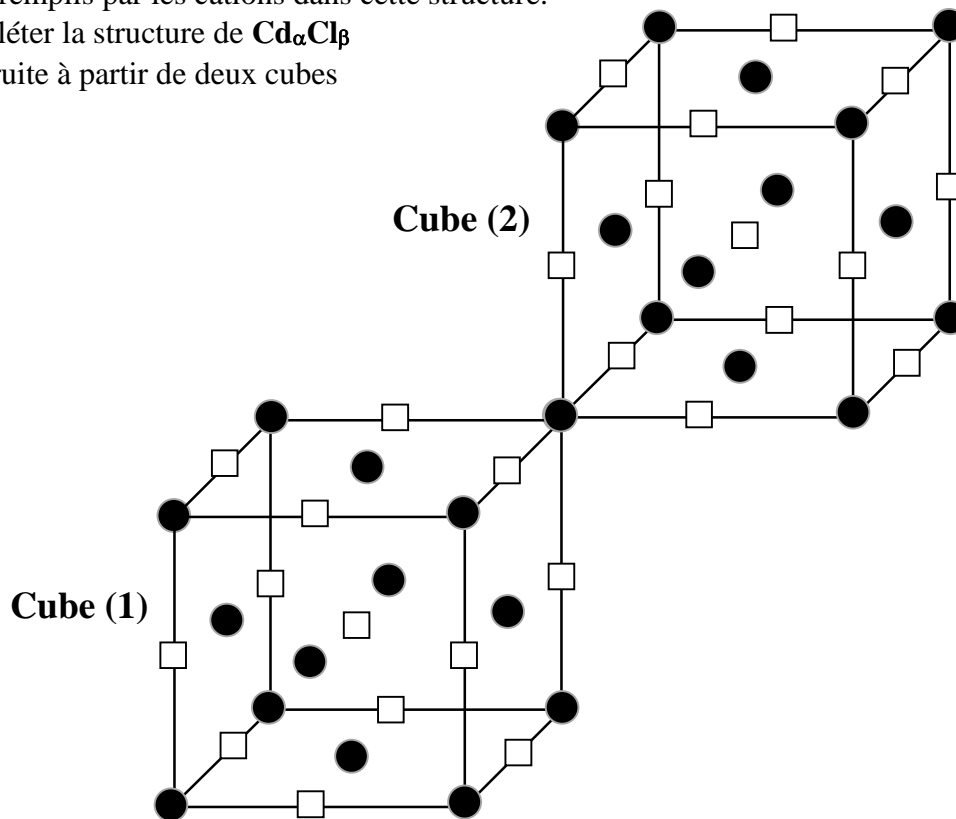
$\text{Cd}_\gamma\text{I}_\delta$

A/ Etude Structurale du matériau $\text{Cd}_\alpha\text{Cl}_\beta$

La structure de $\text{Cd}_\alpha\text{Cl}_\beta$ est construite sur un empilement CFC d'anions Cl^- . On remplit un site ☐ sur 2 selon la direction $[111]$, à partir de deux cubes CFC d'où le caractère bidimensionnel.

1) On donne les rayons ioniques des ions: $r(\text{Cd}^{2+}) = 0,95\text{\AA}$, $r(\text{Cl}^-) = 1,81\text{\AA}$. Justifier la nature des sites remplis par les cations dans cette structure.

2) Compléter la structure de $\text{Cd}_\alpha\text{Cl}_\beta$
construite à partir de deux cubes



Représentation en perspective de la structure de $\text{Cd}_\alpha\text{Cl}_\beta$

3) a- Déterminer le nombre d'atomes par maille cube (1)

b- Déterminer le nombre d'atomes par maille cube (2)

c- Déterminer le nombre d'atomes par maille (deux cubes CFC) et en déduire le nombre de motifs par maille.

4) Indiquer les coordinences des atomes de Cd et de Cl dans cette structure.

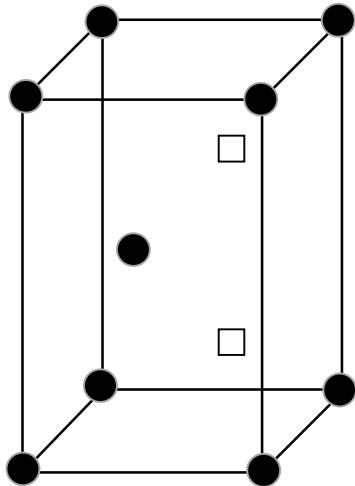
B/ Etude Structurale du matériau Cd_7I_8

Dans la structure de Cd_7I_8 , les anions forment un empilement HC et les cations occupent les sites \square d'un plan sur deux selon la direction $[001]$.

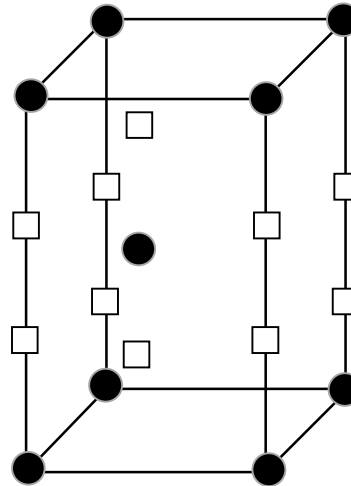
On donne les rayons ioniques des ions: $r(\text{Cd}^{2+}) = 0,95\text{\AA}$, $r(\text{I}^-) = 2,20\text{\AA}$,

Justifier quels types de sites remplis par les cations dans chaque structure.

2) Choisir la représentation correcte (a) ou (b) de Cd_7I_8 et la compléter.



Structure (a)



Structure (b)

3) Représenter la nouvelle structure de Cd_7I_8 en prenant l'origine sur les cations Cd^{2+} .

Donner les coordonnées réduites des ions :

4) Donner la nature des forces des liaisons entre I^-/I^- et $\text{I}^-/\text{Cd}^{2+}$

5) Calculer les paramètres de la maille cristalline de Cd_7I_8 sachant que l'étude par diffraction des rayons X sur poudre avec une longueur d'onde de $1,5406\text{\AA}$ montre les réflexions suivantes:

$2\theta(^{\circ})$	12,913	31,231	42,612	44,711
(hkl)	(002)	(103)	(110)	(112)

6) Exprimer en fonction de a et c , le volume V du pseudo maille hexagonale de Cd_7I_8

En déduire la masse volumique ρ . Expression littérale puis application numérique.

Données numériques :

$M(\text{I}) = 126,9 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cd}) = 112,41 \text{ g.mol}^{-1}$

$N_A = 6,022.10^{23}$

Pr. Saïd BENMOKHTAR
e-mail: saidunivh2c@gmail.com