

Concours d'accès au Doctorat LMD en Chimie Appliquée (2012/2013)

Epreuve : Chimie des matériaux et cristallographie (durée : 02 heures)

Exercice I (06 points):

- 1) Donner la définition de l'énergie réticulaire.
- 2) Déterminer la distance d'équilibre (minimale) entre deux ions différents de charge q .
- 3) Donner la relation de l'énergie réticulaire à l'équilibre, pour une mole de cristal, en considérant le terme répulsif B/R^n . Déterminer alors la constante B . Que représente réellement le terme répulsif B/R^n .
- 4) Comparer les équations de Born – Landé et de Born – Mayer valables pour les solides ioniques afin d'en déduire une relation entre (n) et R_0/ρ . (n) est l'exposant intervenant dans le terme d'énergie répulsive de type Born – Landé ; R_0/ρ est le rapport intervenant dans le terme d'énergie répulsive de type Born – Mayer.
- 5) L'oxyde de magnésium MgO (périclase) cristallise dans le système cubique à faces centrées et sa masse volumique est de 3600 Kg.m^{-3} . Calculer alors l'énergie réticulaire de MgO.

On donne:

Constante de Madelung = 1,747 cgs; $n = 6,3$; $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g}$ et $M(\text{O}) = 16 \text{ g}$

$K = 1 \text{ cgs} = 9 \times 10^9 \text{ MKSA}$; nombre d'Avogadro $N = 6,023 \times 10^{23}$; $e = 4,8 \times 10^{-10} \text{ cgs} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$;

$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$; $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Exercice II (08 points):

Dans un cristal de titanate de baryum BaTiO_3 de structure pérovskite, de paramètre (a) , on trouve:

- * les ions Ba^{2+} aux sommets d'une maille cubique,
- * Les ions oxydes (O^{2-}) au centre des faces de ce cube,
- * les ions Ti^{4+} au centre du cube.

- 1) Montrez que la formule stœchiométrique et la neutralité électrique sont ainsi vérifiées.
- 2) Préciser la coordinence des cations Ba^{2+} et Ti^{4+} .
- 3) En écrivant qu'anions et cations sont en contact, établir la relation :

$$r_{\text{Ba}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}} = k(r_{\text{O}^{2-}} + r_{\text{Ti}^{4+}}).$$

- 5) Calculer k et comparer à la valeur obtenue à partir des rayons ioniques. Conclure. Pour cela, on donne les rayons ioniques: $\text{Ba}^{2+} = 0,135 \text{ nm}$; $\text{Ti}^{4+} = 0,068 \text{ nm}$; $\text{O}^{2-} = 0,140 \text{ nm}$.

Entre $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ et $5 \text{ }^\circ\text{C}$, la maille cristalline de BaTiO_3 est orthorhombique avec pour paramètres $a_0 = 565 \text{ pm}$, $b_0 = 399 \text{ pm}$, $c_0 = 567 \text{ pm}$.

- 6) Analyser les nouvelles valeurs des paramètres au regard du paramètre (a) de la maille cubique.

- 7) Déterminer le nombre de motifs et la masse volumique ρ_0 . Comparer les valeurs de ρ et ρ_0 .

Exercice III (06 points):

Soient les coordonnées des directions équivalentes suivantes :

$$xyz; \bar{x}\bar{y}\bar{z}; \bar{x}y\bar{z}; x\bar{y}z; yxz; y\bar{x}\bar{z}; \bar{y}xz; \bar{y}\bar{x}z$$

- 1) Donner la relation entre ces coordonnées et la coordonnée initiale en précisant l'orientation des différents éléments de symétrie.
- 2) Donner la projection stéréographique de ce groupe ponctuel.
- 3) Donner les symboles, en notation H. M., de tous les groupes ponctuels de même ordre.

Bon courage