I.N.S.A. de **R**ennes **A**nnée universitaire **2016-2017**

D E V O I R   S U R V E I L L E   d e   C H I M I E

Année : **2017** **1**ère année de **1**er cycle

Date du **D.S.** : **mercredi 22 mars 2017** **D**urée : **1h30**

Aucun document supplémentaire n'est autorisé. Les étudiants étrangers peuvent consulter un dictionnaire de traduction (électronique ou papier).

Exercice 1 :

Il existe 7 systèmes cristallins.
Citez-en 1 qui peut admettre à la fois un axe C_4 et un axe C_3. *2 pts*

Exercice 2 :

Considérez un alliage de lanthane et de carbone. Les ions La sont en empilement cubique toutes faces centrées, tous les sites octaédriques sont occupés par un atome de carbone.
L'empilement est le plus compact possible.
Calculez la compacité en justifiant vos calculs. *4 pts*
M(La) = 139 g/mol ; r(La) = 1.88 Å
M(C) = 12 g/mol ; r(C) = 0.77 Å

Exercice 3 :

La cristobalite est un minéral composé d'oxyde de silicium.
Sous sa forme α elle cristallise dans le groupe d'espace $P4_12_12$ (n°92) :

a = 4.9640 Å
c = 6.9200 Å

Les atomes indépendants sont :

Si (0.300 ; 0.300 ; 0.000) O (0.245 ; 0.100 ; 0.175)

Donnez le mode de réseau du composé *1 pt*
Donnez le motif et le nombre de motifs par maille. *1 pt*
Calculez (donnez le détail) la masse volumique cristallographique (en g/cm^3) et la compacité de cette phase cristobalite α. *4 pts*

La phase cristobalite β cristallise en $P2_13$ (n°198) avec a = 7.160 Å
Les atomes indépendants sont :

$Si_{(1)}$ (0.255 ; 0.255 ; 0.255), $Si_{(2)}$ (0.992 ; 0.992 ; 0.992),
$O_{(1)}$ (0.125 ; 0.125 ; 0.125), $O_{(2)}$ (0.660 ; 0.660 ; 0.062)

Comment nomme-t-on les différentes phases cristallines d'une même espèce ? *1 pt*

Donnez le motif et le nombre de motifs par maille. *1 pt*
Calculez (donnez le détail) la masse volumique cristallographique (en g/cm^3) et la compacité de cette phase cristobalite β. *3 pts*

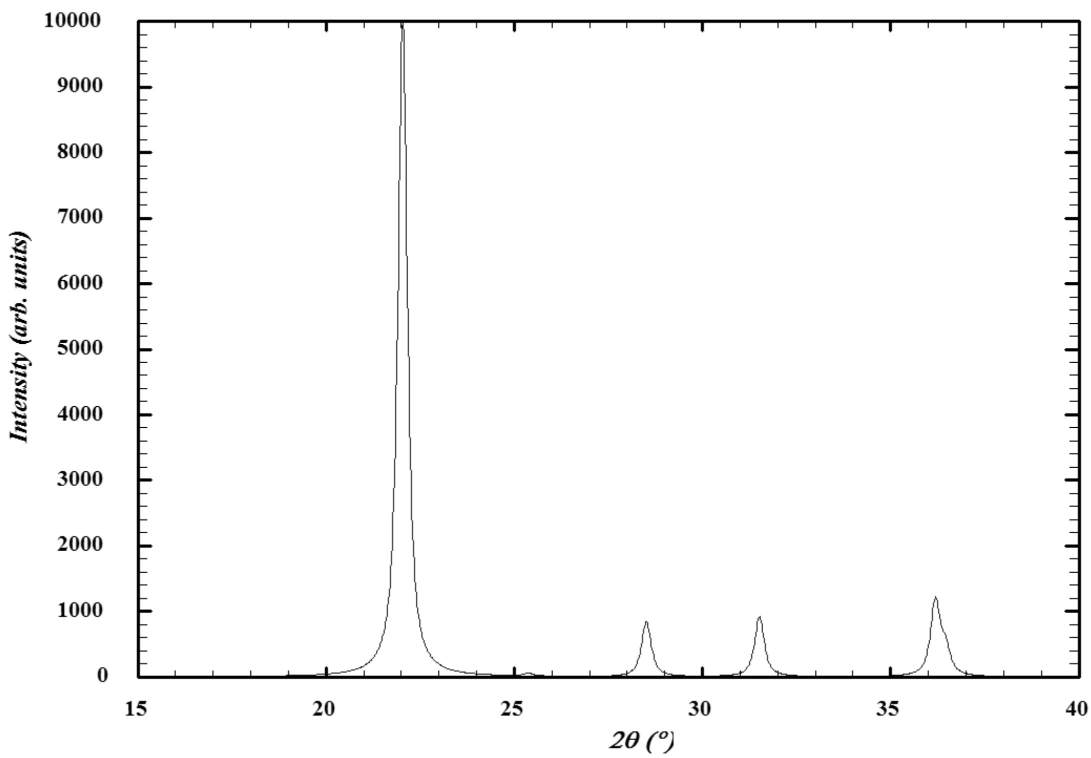
Nous cherchons à identifier au sein d'un échantillon de poudre d'oxyde de silicium la présence ou non de ces phases. Nous effectuons donc un diffractogramme sur poudre à l'aide d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre. Ci-dessous les informations issues de la consultation d'une base de données ainsi que les pics mesurés expérimentalement entre 2θ = 15° et 2θ = 40° :

Phase cristobalite α

h k ℓ	Intensité calculée
0 1 1	561219.8
1 1 0	2358.3
1 1 1	51521.8
0 1 2	58248.7
0 2 0	78376.4
1 1 2	26697.9
0 2 1	728.6

Phase cristobalite β

h k ℓ	Intensité calculée
0 1 1	12028.3
1 1 1	2669872.9
0 0 2	1796.2
0 1 2	33223.0
1 0 2	19998.8
1 1 2	94629.7
0 2 2	516447.1



En calculant les positions 2θ que vous choisirez, dites s'il y a de la cristobalite α et/ou β dans cet échantillon. Détaillez et justifiez votre réponse. *3 pts*

Données

M(Si) = 28 g/mol ; M(O) = 16 g/mol   r(Si) = 1.17 Å ; r(O) = 0.66 Å

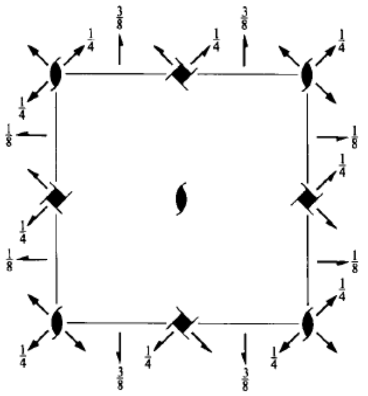
Pour le système triclinique : $V = \sqrt{a^2b^2c^2(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)}$

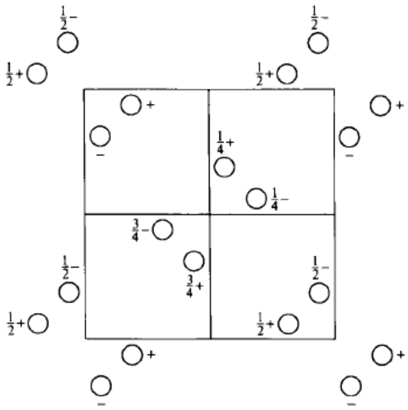
Pour le système monoclinique : $d_{hkl} = \dfrac{\sin\beta}{\sqrt{(\frac{h^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}+\frac{k^2}{b^2}\sin^2\beta-2hl\frac{\cos\beta}{ac})}}$

λ(Cu) = 1.5418 Å

$P4_12_12$ D_4^4 422   Tetragonal

No. 92 $P4_12_12$ Patterson symmetry $P4/mmm$





Origin on 2[1 1 0] at $2_1 1(1,2)$

Asymmetric unit $0 \le x \le 1$; $0 \le y \le 1$; $0 \le z \le \frac{1}{8}$

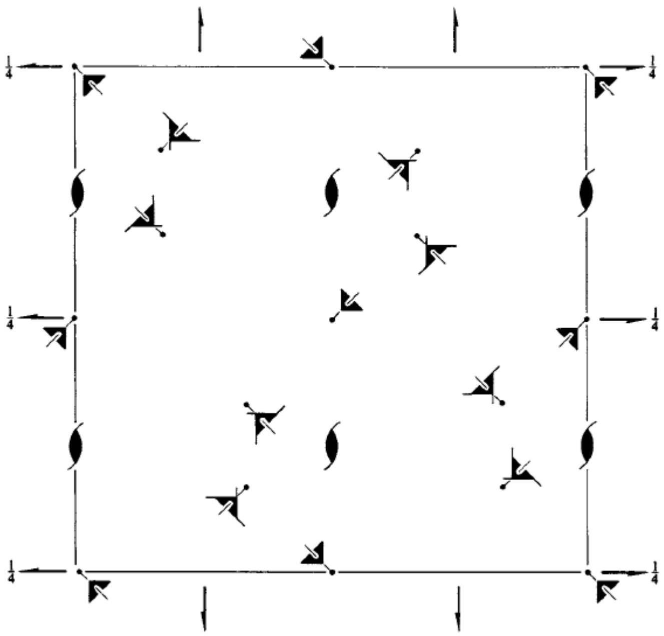
Symmetry operations

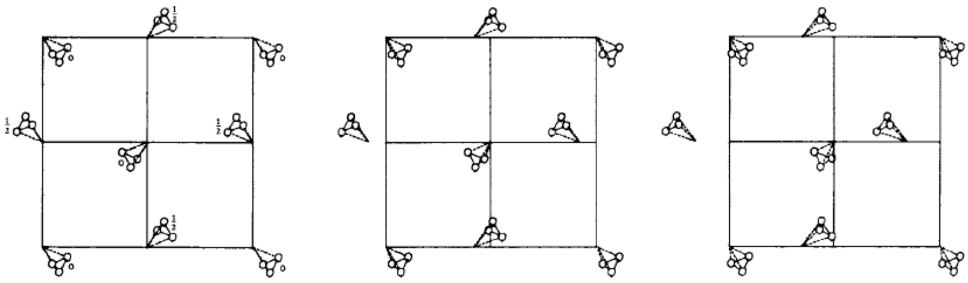
(1) 1	(2) $2(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$	(3) $4^+(0,0,\frac{1}{4})$ $0,\frac{1}{2},z$	(4) $4^-(0,0,\frac{3}{4})$ $\frac{1}{2},0,z$
(5) $2(0,\frac{1}{2},0)$ $\frac{1}{4},y,\frac{1}{8}$	(6) $2(\frac{1}{2},0,0)$ $x,\frac{1}{4},\frac{3}{8}$	(7) 2 $x,x,0$	(8) 2 $x,\bar{x},\frac{1}{4}$

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates				Reflection conditions
					General:
8 b 1	(1) x,y,z	(2) $\bar{x},\bar{y},z+\frac{1}{2}$	(3) $\bar{y}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{4}$	(4) $y+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{3}{4}$	$00l$: $l=4n$
	(5) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{4}$	(6) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{3}{4}$	(7) $y,x,\bar{z}$	(8) $\bar{y},\bar{x},\bar{z}+\frac{1}{2}$	$h00$: $h=2n$
					Special: as above, plus
4 a ..2	$x,x,0$	$\bar{x},\bar{x},\frac{1}{2}$	$\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\frac{1}{4}$	$x+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{3}{4}$	$0kl$: $l=2n+1$ or $2k+l=4n$

$P2_13$	T^4	23	Cubic
No. 198	$P2_13$		Patterson symmetry $Pm\bar{3}$





Origin on 3[111] at midpoint of three non-intersecting pairs of parallel 2_1 axes

Asymmetric unit $0 \le x \le \frac{1}{2}$; $0 \le y \le \frac{1}{2}$; $-\frac{1}{2} \le z \le \frac{1}{2}$; $\max(x-\frac{1}{2},-y) \le z \le \min(x,y)$

Vertices $0,0,0$ $\frac{1}{2},0,0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ $0,\frac{1}{2},0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $0,\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$

Symmetry operations

(1) 1	(2) $2(0,0,\frac{1}{2})$ $\frac{1}{4},0,z$	(3) $2(0,\frac{1}{2},0)$ $0,y,\frac{1}{4}$	(4) $2(\frac{1}{2},0,0)$ $x,\frac{1}{4},0$
(5) 3^+ x,x,x	(6) 3^+ $\bar{x}+\frac{1}{2},x,\bar{x}$	(7) 3^+ $x+\frac{1}{2},\bar{x}-\frac{1}{2},\bar{x}$	(8) 3^+ $\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2},x$
(9) 3^- x,x,x	(10) $3^-(-\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$ $x+\frac{1}{6},\bar{x}+\frac{1}{6},\bar{x}$	(11) $3^-(\frac{1}{3},\frac{1}{3},-\frac{1}{3})$ $\bar{x}+\frac{1}{3},\bar{x}+\frac{1}{6},x$	(12) $3^-(\frac{1}{3},-\frac{1}{3},\frac{1}{3})$ $\bar{x}-\frac{1}{6},x+\frac{1}{3},\bar{x}$

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry			Coordinates				Reflection conditions
							h,k,l cyclically permutable General:
12	b	1	(1) x,y,z	(2) $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{y},z+\frac{1}{2}$	(3) $\bar{x},y+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$	(4) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{z}$	$h00:\ h=2n$
			(5) z,x,y	(6) $z+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{y}$	(7) $\bar{z}+\frac{1}{2},\bar{x},y+\frac{1}{2}$	(8) $\bar{z},x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2}$	
			(9) y,z,x	(10) $\bar{y},z+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$	(11) $y+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2},\bar{x}$	(12) $\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{z},x+\frac{1}{2}$	
							Special: no extra conditions
4	a	$.3.$	x,x,x	$\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x},x+\frac{1}{2}$	$\bar{x},x+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$	$x+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}$	