

**DEVOIR SURVEILLE de CHIMIE**1<sup>ère</sup> année de 1<sup>er</sup> cycle

Durée : 1h30

Date du D.S. : mardi 16 mars 2021

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

---

Exercice 1 :

Le cuivre est un élément utilisé comme matériau d'anticathode pour la production de rayons X, dans les diffractomètres. Expliquez pourquoi il y est utilisé sous sa forme métallique. 2 pts

Citez 2 empilements cristallins très classiques pour les métaux. 2 pts

Exercice 2 : la bromargyrite**A) Phase cristalline de la bromargyrite, « basse pression »**

D'après une publication de 1999, à pression atmosphérique pour cette phase de type NaCl on mesure  $a = 5.7721 \text{ \AA}$ , dans le groupe Fm-3m (n°225) (fiche fournie en page 3).

Les atomes indépendants sont : Ag (0.5 ; 0.5 ; 0.5) Br (0 ; 0 ; 0)

1 – Donnez le mode de réseau du composé. 1 pt

2 – Donnez le motif et le nombre de motifs par maille du composé. 1 pt

3 – Calculez (donnez le détail) la masse volumique cristallographique (en g/cm<sup>3</sup>) et la compacité de cette phase cristalline. 2 pts

4 – Y a-t-il contact entre les atomes, selon quelle(s) direction(s) ? Expliquez. 2 pts

D'après la publication, le pic de diffraction le plus intense est pour  $d_{(200)} = 2.8872 \text{ \AA}$ .

5 – Calculez l'angle de diffraction correspondant (avec  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). 1 pt

6 – En augmentant la pression, jusqu'à 7.39 GPa, la structure reste similaire, seul le paramètre  $a$  diminue progressivement. Comment évoluera l'angle de diffraction calculé ? 1 pt

**B) Phase cristalline « haute pression »**

D'après la même publication de 1999, sous 12.7 GPa de pression les paramètres de réseau deviennent  $a = 3.6910 \text{ \AA}$  ;  $b = 4.0180 \text{ \AA}$  ;  $c = 5.4500 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.870^\circ$ , groupe P2<sub>1</sub> (n°4), page 4.

Les atomes indépendants sont : Ag (0.129 ; 0.250 ; 0.229) Br (0.305 ; 0.250 ; 0.680)

1 – Donnez le motif et le nombre de motifs par maille du composé. 1 pt

2 – Calculez (donnez le détail) la masse volumique cristallographique (en g/cm<sup>3</sup>) et la compacité de cette phase cristalline. 2 pts

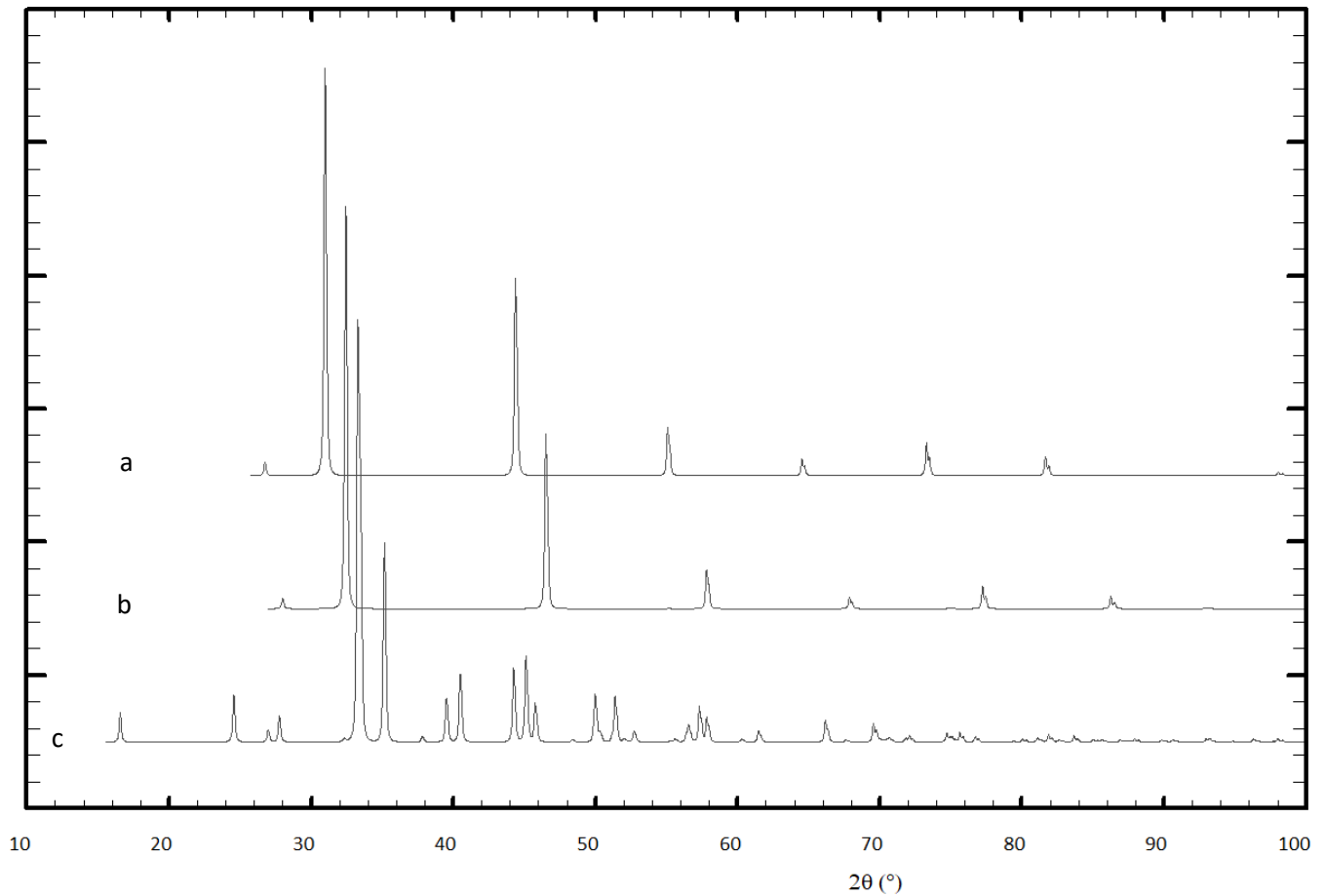
D'après la publication, le pic de diffraction le plus intense est pour  $d_{(110)} = 2.6914 \text{ \AA}$ .

3 – Calculez l'angle de diffraction correspondant (avec  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). 1 pt

4 – Calculez la distance inter-réticulaire  $d_{(100)}$ . 1 pt

5 – Pourrait-on observer un pic de diffraction (1 1 0) dans la phase « basse pression » ? 1 pt

6 – D'après les informations ci-dessus, identifiez les 3 diffractogrammes de la figure suivante, sachant qu'il s'agit de 3 échantillons à pression atmosphérique, 7.39 GPa et 12.7 GPa. 2 pts



29 63.546 <b>Cu</b> COPPER	30 65.38 <b>Zn</b> ZINC	31 69.723 <b>Ga</b> GALLIUM	32 72.64 <b>Ge</b> GERMANIUM	33 74.922 <b>As</b> ARSENIC	34 78.971 <b>Se</b> SELENIUM	35 79.904 <b>Br</b> BROMINE
47 107.87 <b>Ag</b> SILVER	48 112.41 <b>Cd</b> CADMIUM	49 114.82 <b>In</b> INDIUM	50 118.71 <b>Sn</b> TIN	51 121.76 <b>Sb</b> ANTIMONY	52 127.60 <b>Te</b> TELLURIUM	53 126.90 <b>I</b> IODINE

### Données

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}; e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$r(\text{Ag}) = 1.44 \text{ \AA}; r(\text{Br}) = 1.11 \text{ \AA}$$

$$\text{Relation de Bragg : } 2d_{(hkl)} \sin(\theta) = \lambda$$

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

$$\text{Pour le système monoclinique : } d = \sin \beta / \sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta - 2hl \frac{\cos \beta}{ac}\right)}$$

Conditions de diffraction en cubique : en I,  $h+k+l$  doit être paire ; en F,  $h$ ,  $k$  et  $l$  doivent être de même parité.



$Fm\bar{3}m$  $O_h^5$  $m\bar{3}m$ 

Cubic

No. 225

 $F 4/m \bar{3} 2/m$ Patterson symmetry  $Fm\bar{3}m$ Origin at centre ( $m\bar{3}m$ )Asymmetric unit  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$ ;  $0 \leq y \leq \frac{1}{4}$ ;  $0 \leq z \leq \frac{1}{4}$ ;  $y \leq \min(x, \frac{1}{2} - x)$ ;  $z \leq y$ Vertices  $0, 0, 0$   $\frac{1}{2}, 0, 0$   $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$   $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ Generators selected (1);  $t(1, 0, 0)$ ;  $t(0, 1, 0)$ ;  $t(0, 0, 1)$ ;  $t(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ;  $t(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ; (2); (3); (5); (13); (25)

## Positions

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

Coordinates

 $(0, 0, 0) + (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) + (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$ 

192	<i>l</i>	1	(1) $x, y, z$	(2) $\bar{x}, \bar{y}, z$	(3) $\bar{x}, y, \bar{z}$	(4) $x, \bar{y}, \bar{z}$		
			(5) $z, x, y$	(6) $z, \bar{x}, \bar{y}$	(7) $\bar{z}, \bar{x}, y$	(8) $\bar{z}, x, \bar{y}$		
			(9) $y, z, x$	(10) $\bar{y}, z, \bar{x}$	(11) $y, \bar{z}, \bar{x}$	(12) $\bar{y}, \bar{z}, x$		
			(13) $y, x, \bar{z}$	(14) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$	(15) $y, \bar{x}, z$	(16) $\bar{y}, x, z$		
			(17) $x, z, \bar{y}$	(18) $\bar{x}, z, y$	(19) $\bar{x}, \bar{z}, \bar{y}$	(20) $x, \bar{z}, y$		
			(21) $z, y, \bar{x}$	(22) $z, \bar{y}, x$	(23) $\bar{z}, y, x$	(24) $\bar{z}, \bar{y}, \bar{x}$		
			(25) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(26) $x, y, \bar{z}$	(27) $x, \bar{y}, z$	(28) $\bar{x}, y, z$		
			(29) $\bar{z}, \bar{x}, \bar{y}$	(30) $\bar{z}, x, y$	(31) $z, x, \bar{y}$	(32) $z, \bar{x}, y$		
			(33) $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x}$	(34) $y, \bar{z}, x$	(35) $\bar{y}, z, x$	(36) $y, z, \bar{x}$		
			(37) $\bar{y}, \bar{x}, z$	(38) $y, x, z$	(39) $\bar{y}, x, \bar{z}$	(40) $y, \bar{x}, \bar{z}$		
			(41) $\bar{x}, \bar{z}, y$	(42) $x, \bar{z}, \bar{y}$	(43) $x, z, y$	(44) $\bar{x}, z, \bar{y}$		
			(45) $\bar{z}, \bar{y}, x$	(46) $\bar{z}, y, \bar{x}$	(47) $z, \bar{y}, \bar{x}$	(48) $z, y, x$		
96	<i>k</i>	$\dots m$	$x, x, z$	$\bar{x}, \bar{x}, z$	$\bar{x}, x, \bar{z}$	$x, \bar{x}, \bar{z}$	$z, x, x$	$z, \bar{x}, \bar{x}$
			$\bar{z}, \bar{x}, x$	$\bar{z}, x, \bar{x}$	$x, z, x$	$\bar{x}, z, \bar{x}$	$x, \bar{z}, \bar{x}$	$\bar{x}, \bar{z}, x$
			$x, x, \bar{z}$	$\bar{x}, \bar{x}, \bar{z}$	$x, \bar{x}, z$	$\bar{x}, x, z$	$x, z, \bar{x}$	$\bar{x}, z, x$
			$\bar{x}, \bar{z}, \bar{x}$	$x, \bar{z}, x$	$z, x, \bar{x}$	$z, \bar{x}, x$	$\bar{z}, x, x$	$\bar{z}, \bar{x}, \bar{x}$
96	<i>j</i>	$m \dots$	$0, y, z$	$0, \bar{y}, z$	$0, y, \bar{z}$	$0, \bar{y}, \bar{z}$	$z, 0, y$	$z, 0, \bar{y}$
			$\bar{z}, 0, y$	$\bar{z}, 0, \bar{y}$	$y, z, 0$	$\bar{y}, z, 0$	$y, \bar{z}, 0$	$\bar{y}, \bar{z}, 0$
			$y, 0, \bar{z}$	$\bar{y}, 0, \bar{z}$	$y, 0, z$	$\bar{y}, 0, z$	$0, z, \bar{y}$	$0, z, y$
			$0, \bar{z}, \bar{y}$	$0, \bar{z}, y$	$z, y, 0$	$z, \bar{y}, 0$	$\bar{z}, y, 0$	$\bar{z}, \bar{y}, 0$
48	<i>i</i>	$m \cdot m2$	$\frac{1}{2}, y, y$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, y$	$\frac{1}{2}, y, \bar{y}$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{y}$	$y, \frac{1}{2}, y$	$y, \frac{1}{2}, \bar{y}$
			$\bar{y}, \frac{1}{2}, y$	$\bar{y}, \frac{1}{2}, \bar{y}$	$y, y, \frac{1}{2}$	$\bar{y}, y, \frac{1}{2}$	$y, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$\bar{y}, \bar{y}, \frac{1}{2}$
48	<i>h</i>	$m \cdot m2$	$0, y, y$	$0, \bar{y}, y$	$0, y, \bar{y}$	$0, \bar{y}, \bar{y}$	$y, 0, y$	$y, 0, \bar{y}$
			$\bar{y}, 0, y$	$\bar{y}, 0, \bar{y}$	$y, y, 0$	$\bar{y}, y, 0$	$y, \bar{y}, 0$	$\bar{y}, \bar{y}, 0$
48	<i>g</i>	$2 \cdot mm$	$x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\bar{x}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, x, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, x$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \bar{x}$
			$\frac{1}{4}, x, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}, \bar{x}, \frac{3}{4}$	$x, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$	$\bar{x}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \bar{x}$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, x$
32	<i>f</i>	$\cdot 3m$	$x, x, x$	$\bar{x}, \bar{x}, x$	$\bar{x}, x, \bar{x}$	$x, \bar{x}, \bar{x}$		
			$x, x, \bar{x}$	$\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$	$x, \bar{x}, x$	$\bar{x}, x, x$		
24	<i>d</i>	$m \cdot mm$	$0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$0, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, 0, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$
8	<i>c</i>	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$				
4	<i>b</i>	$m\bar{3}m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$					
4	<i>a</i>	$m\bar{3}m$	$0, 0, 0$					

$P2_1$

$C_2^2$

2

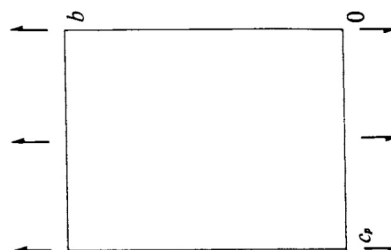
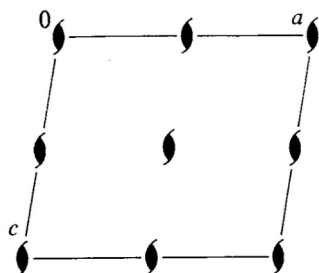
Monoclinic

No. 4

$P12_11$

Patterson symmetry  $P12_1/m1$

UNIQUE AXIS  $b$



Origin on  $2_1$

Asymmetric unit  $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$

Symmetry operations

(1) 1 (2)  $2(0, \frac{1}{2}, 0) 0, y, 0$

Generators selected (1);  $t(1, 0, 0); t(0, 1, 0); t(0, 0, 1); (2)$

Positions

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

2 a 1

(1)  $x, y, z$

(2)  $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$

General:

$0k0: k = 2n$

