

DEVOIR SURVEILLE de CHIMIE

Année : 2012

1^{ère} année de 1^{er} cycle

Date du D.S. : lundi 4 juin 2012

Durée : 1h30

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

Exercice n°1 (9 points)

Un oxyde de titane (Ti) et de baryum (Ba) cristallise dans le système cubique. On y trouve un atome de baryum à chaque sommet du cube, un atome de titane au centre et un atome d'oxygène au centre de chaque face du cube.

- a) Donnez le mode de réseau du composé (1pt)
- b) Donnez la formule chimique du composé (1pt)
- c) Donnez la coordinence du titane et du baryum (2pts)

Un fluorure de manganèse (Mn) et de potassium (K) cristallise dans le système cubique. La coordinence du potassium est 12 et celle du manganèse est 6. On trouve un atome de manganèse à chaque sommet du cube, un atome de fluor (F) au milieu de chaque arête du cube.

- d) Donnez le mode de réseau du composé (1pt)
- e) Donnez la position du potassium (1pt)
- f) Montrez que le paramètre de maille de ces 2 structures est le même à 5% près (3pts)

Données : $\rho_{(\text{oxyde de Ti et Ba})} = 6.02\text{g.cm}^{-3}$; $\rho_{(\text{fluorure de K et Mn})} = 3.41\text{g.cm}^{-3}$; tableau périodique en page 3

Exercice n°2 (4 points)

Un composé cristallise dans le système quadratique. Montrez à l'aide d'un ou plusieurs schémas qu'un axe C_4 sera forcément orienté selon la direction z (parallèle à l'axe c). (2pts)

Montrez à l'aide d'un ou plusieurs schémas qu'un mode de réseau C n'a pas de sens dans le cas d'un système quadratique. (2pts)

Exercice n°3 (7 points)

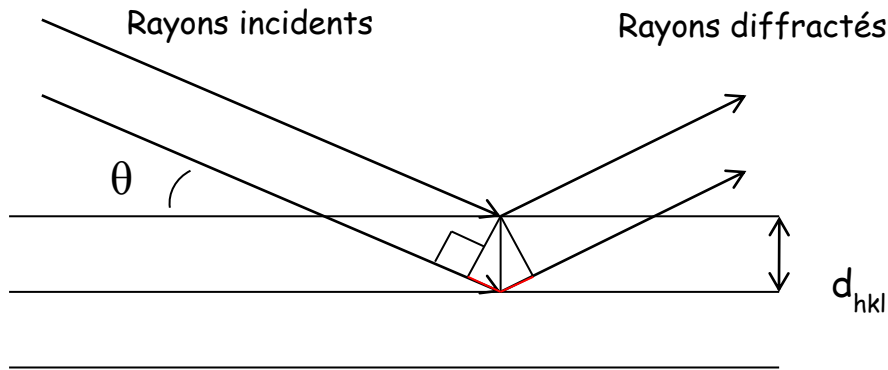
Un hexanucléaire¹ d'yttrium de formule chimique $(Y_6O(OH)_8(NO_3)_6(H_2O)_{12})(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P 1 2_1/n 1$. Ses paramètres de maille sont $a = 12.58 \text{ \AA}$, $b = 10.18 \text{ \AA}$, $c = 15.66 \text{ \AA}$ et $\beta = 97.63^\circ$. L'unité asymétrique est une demie formule chimique car cet hexanucléaire possède un centre d'inversion. Il y a donc 3 atomes d'yttrium indépendants, chacun est en position « 4e ». Calculez la masse volumique. (2pts)

¹ C'est-à-dire une molécule contenant 6 atomes d'yttrium

Donnez la position angulaire des pics de diffraction (-1 0 1) et (1 0 1) de l'hexanucléaire d'yttrium considéré pour un rayonnement X généré à l'aide d'une anticathode de cuivre. (3pts)

Données : longueur d'onde $K_{\alpha 1}(\text{Cu}) = 1.5406 \text{ \AA}$

Si vous ne connaissez pas la relation de Bragg vous pouvez la retrouver à l'aide du schéma ci-dessous. La différence de marche entre les 2 rayons dessinés doit être égale à la longueur d'onde du rayonnement.



Lorsque l'on fait réagir cet hexanucléaire d'yttrium avec une molécule organique, on obtient un nouveau composé très luminescent mais amorphe. Utilisera-t-on une anticathode de cuivre pour déterminer la structure de ce nouvel échantillon par diffraction des rayons X ? (1pt)

On calcule l'énergie réticulaire du nouveau composé. Utilisera-t-on la formule de Born-Landé ?

Rappel de la formule de Born-Landé
$$U = -\frac{N_A A' |z_i| |z_j| e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$
 (1pt)

Toutes les données ci-dessous ne sont pas forcément utiles

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge de l'électron : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Permittivité du vide : $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$

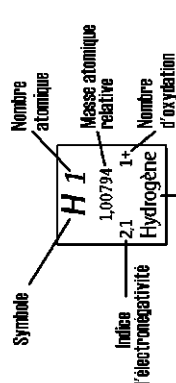
Pour le système triclinique : $V = \sqrt{a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)}$

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

Conditions d'existence de la diffraction : $h+k+l = 2n$ en réseau I ; h, k et l de même parité en réseau F

VIIIA

1	IA	H 1 1.00794 2,1 Hydrogène	IIA	3	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
2		Li 3 6,941 1,0 1,5 Lithium	Be 4 9,012182 1,5 2+		B 5 10,811 2,0 3+	C 6 12,011 2,5 4+	N 7 14,00674 3,0 3+	O 8 15,9994 3,5 2-	F 9 18,9984032 4,0 1-	Ne 10 20,1797 - -
3		Na 11 22,989768 0,9 1+	Mg 12 24,3050 1,2 2+		Al 13 26,981539 1,5 3+	Si 14 28,0855 1,8 4+	P 15 30,973762 2,1 5+	S 16 32,066 3,0 2-	Cl 17 35,4527 4+	Ar 18 39,948 - -
4		K 19 39,0983 0,8 1+	Ca 20 40,078 1,0 2+	Sc 21 44,955910 1,3 3+	Ti 22 47,88 1,5 4+	V 23 50,9415 1,6 5+	Cr 24 51,9961 1,6 3+	Mn 25 54,93805 1,5 2+	Fe 26 55,847 1,8 3+	Mn 25 54,93805 1,5 2+
5		Rb 37 85,4678 1,0 1+	Sr 38 87,62 1,0 2+	Y 39 88,90585 1,3 3+	Zr 40 91,224 1,4 4+	Nb 41 92,90638 1,6 5+	Mo 42 95,94 1,8 6+	Tc 43 98,9063 1,9 7+	Ru 44 101,57 2,2 3+	Rh 45 102,9055 2,2 3+
6		Cs 55 132,90543 0,7 1+	Ba 56 137,327 0,9 2+	La 57 138,9055 1,1 3+	Hf 72 178,49 1,3 4+	Ta 73 180,9479 1,5 5+	W 74 183,85 1,7 6+	Re 75 186,207 1,9 7+	Os 76 190,22 2,2 4+	Ir 77 192,22 2,2 4+
7		Fr 87 223,0197 0,9 1+	Ra 88 226,0254 0,9 2+	Ac 89 227,0278 1,1 3+	Rf 104 261,11 - -	Db 105 262,11 - -	Sg 106 263,12 - -	Bh 107 262,12 - -	Hs 108 264 - -	Mt 109 266,1378 - -



6	Ce 58 140,115 1,1 3+	Pr 59 140,90765 1,1 3+	Nd 60 144,24 1,1 3+	Pm 61 144,9127 - -	Sm 62 150,36 1,2 3+	Eu 63 151,965 1,2 3+	Gd 64 157,25 1,2 3+	Tb 65 168,93421 1,2 3+	Dy 66 162,50 1,2 3+	Ho 67 164,93032 1,2 3+	Er 68 167,26 1,2 3+	Tm 69 168,93421 1,2 3+	Yb 70 173,04 1,2 3+	Lu 71 174,967 1,2 3+
7	Th 90 232,0381 1,3 4+	Pa 91 231,03588 1,5 5+	U 92 238,0289 1,4 6+	Np 93 237,042 1,3 5+	Pu 94 244,0642 1,3 4+	Am 95 243,0614 1,3 3+	Cm 96 247 1,3 3+	Bk 97 247,0703 1,3 3+	Cf 98 251,0796 1,3 3+	Es 99 252,083 1,3 3+	Fm 100 257,0951 1,3 3+	Md 101 258,10 1,3 3+	No 102 259,1009 1,3 3+	Lr 103 260,1053 - -

Les masses atomiques relatives sont basées sur l'isotope 12 du carbone.

Sous des conditions normales, les symboles en caractères gras représentent la phase solide, ceux en gras italiques, la phase liquide, ceux en caractères italiques la phase gazeuse et ceux en caractères droits, les éléments synthétiques.