

DEVOIR SURVEILLE de CHIMIE

Année : 2016

1^{ère} année de 1^{er} cycle

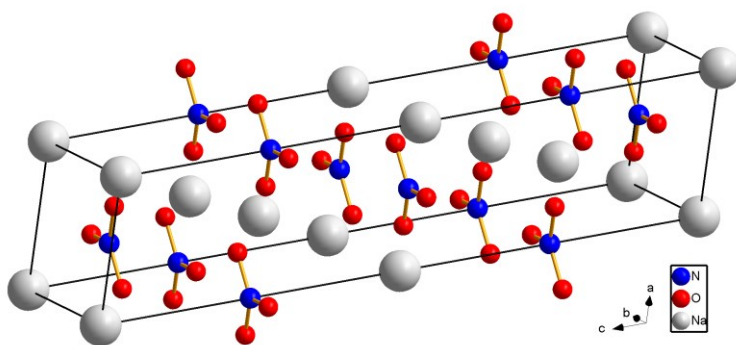
Date du D.S. : mercredi 16 mars 2016

Durée : 1h30

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

Exercice 1 :

Le nitrate de sodium cristallise dans le système hexagonal, $a=5.0655 \text{ \AA}$, $c=16.5770 \text{ \AA}$.



- a) Calculez le volume de maille V en \AA^3 .

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

Il y a 3 atomes indépendants, l'azote en position 6a, l'oxygène en 18e, le sodium en 6b.

- b) Donnez le motif et le nombre de motifs par maille.

- c) Calculez la masse volumique cristallographique $\rho = \frac{Z \times M(\text{motif})}{N_A \times V}$ $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Ci-contre les 8 premières distances interréticulaires.

- d) Donnez la relation de Bragg.
 e) Calculez le plus petit θ pour une anticathode de cuivre ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) et pour une anticathode d'argent ($\lambda = 0.056 \text{ nm}$).
 f) Calculez d_{hkl} puis θ pour une anticathode de cuivre pour la famille de plans (211).

| d (Å) | Intensité | h | k | l |
|--------|-----------|---|---|---|
| 3.8773 | 49.6 | 0 | 1 | 2 |
| 3.0125 | 1000.0 | 1 | 0 | 4 |
| 2.7628 | 132.0 | 0 | 0 | 6 |
| 2.5327 | 89.7 | 1 | 1 | 0 |
| 2.3024 | 283.9 | 1 | 1 | 3 |
| 2.1204 | 81.1 | 2 | 0 | 2 |
| 1.9386 | 35.1 | 0 | 2 | 4 |
| 1.8736 | 183.2 | 0 | 1 | 8 |

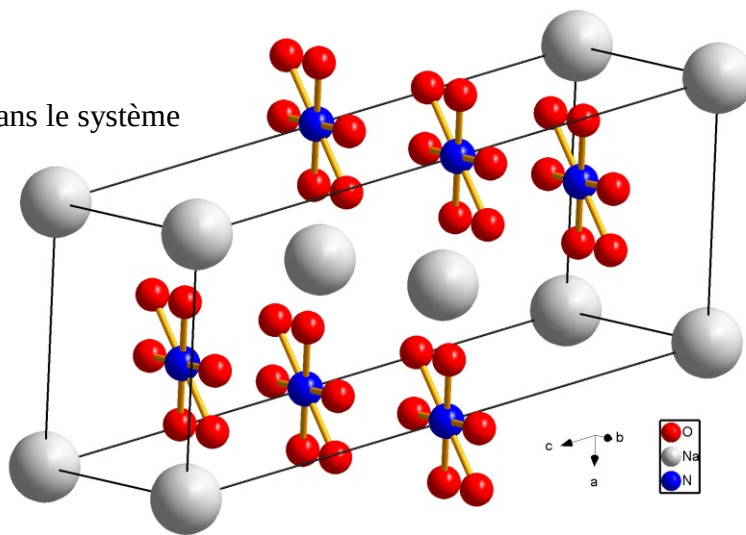
En hexagonal $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(\frac{4}{3} \times (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \times \frac{a^2}{c^2})}}$

- g) Obtiendra-t-on la même valeur d_{hkl} pour la famille de plans (121) ? et (112) ?

Exercice 2 :

Le nitrate de sodium peut aussi cristalliser dans le système hexagonal avec $a=5.0889 \text{ \AA}$, $c=8.8680 \text{ \AA}$.

L'arrangement des ions nitrates et des cations sodium est le même que dans l'exercice précédent, mais la maille est presque moitié plus petite car les atomes d'oxygène sont « désordonnés » : chaque oxygène n'est présent qu'à 50% dans le dessin ci-contre, il y a un désordre statistique.



Il y a 3 atomes indépendants, l'azote en position 3b, l'oxygène en 18g, le sodium en 3a.

- Calculez la masse volumique cristallographique.
- Cette maille est-elle obtenue à plus haute ou plus basse température que la précédente ?
- Expliquez la variation de masse volumique en fonction de la température.

Exercice 3 :

Le composé ci-contre cristallise en cubique, groupe d'espace Pm-3m, $a=4.6050 \text{ \AA}$.

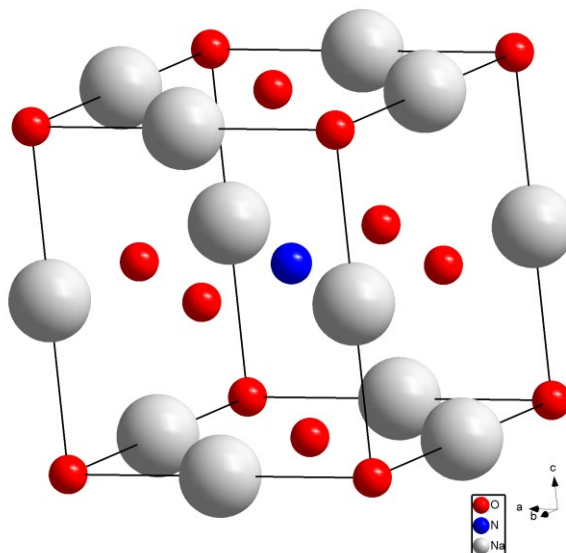
Atomes indépendants :

Na (0.5 ; 0 ; 0)

N (0.5 ; 0.5 ; 0.5)

O₍₁₎ (0 ; 0 ; 0)

O₍₂₎ (0 ; 0.5 ; 0.5)



La fiche du groupe Pm-3m vous est fournie.

Attention, l'oxygène O₍₂₎ sur les faces est désordonné, il n'est présent qu'à 33%, il ne compte donc que pour 1 seul atome par maille.

- Quel est le motif ? Ce composé est-il un nitrate de sodium ?
- Combien d'équivalents aurait un atome en (0.12 ; 0.12 ; 0.12) ? Et en (0.12 ; 0.12 ; 0.17) ?

La structure peut être décrite comme un système cubique toutes faces centrées d'oxygène avec les sites octaédriques occupés par l'azote et les ions sodium.

- Calculez le rayon maximal d'un ion inséré dans un site tétraédrique de ce composé (on considère pour ce calcul que tous les oxygènes sont présents à 100%).
 $r(O) = 0.140nm$, $r(N) = 0.070nm$, $r(Na) = 0.192nm$
- Refaites le calcul en considérant comme sommets du tétraèdre 3 ions sodium et un azote.
- Peut-on insérer des atomes d'hydrogène dans ce composé ? Des ions Be^{2+} ?
 $r(H) = 0.053nm$, $r(Be^{2+}) = 0.031nm$

- Est-il envisageable d'observer des pics de diffraction pour les plans (100) ? (110) ? (111) ?

Exercice 4 :

- Expliquez pourquoi il est nécessaire d'utiliser un système de refroidissement lorsque l'on utilise un tube à rayons X dans un diffractomètre.
- Expliquez pourquoi il est avantageux de choisir une anticathode de Mo ($\lambda=0.071$ nm) lors de l'étude de monocristaux, et pourquoi choisir plutôt celle de Cu lors de l'étude de poudres.
- Un béton est composé de ciment, de sable, de gravier, il est fibré de métal et de chanvre. Observera-t-on des pics de diffraction des rayons X pour tous ces constituants ?

| CONTINUED | | No. 221 | | | | $Pm\bar{3}m$ | |
|---|-------------------|---|--|--|--|--|--|
| Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5); (13); (25) | | | | | | | |
| Positions | | Coordinates | | | | Reflection conditions | |
| Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry | | | | | | h, k, l permutable | |
| | | | | | | General: | |
| 48 | n 1 | (1) x, y, z (5) z, x, y (9) y, z, x (13) y, x, \bar{z} (17) x, z, \bar{y} (21) z, y, \bar{x} (25) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (29) $\bar{z}, \bar{x}, \bar{y}$ (33) $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x}$ (37) \bar{y}, \bar{x}, z (41) \bar{x}, \bar{z}, y (45) \bar{z}, \bar{y}, x | (2) \bar{x}, \bar{y}, z (6) z, \bar{x}, \bar{y} (10) \bar{y}, z, \bar{x} (14) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$ (18) \bar{x}, z, y (22) z, \bar{y}, x (26) x, y, \bar{z} (30) \bar{z}, x, y (34) y, \bar{z}, x (38) y, x, z (42) x, \bar{z}, \bar{y} (46) \bar{z}, y, \bar{x} | (3) \bar{x}, y, \bar{z} (7) \bar{z}, \bar{x}, y (11) y, \bar{z}, \bar{x} (15) y, \bar{x}, z (19) \bar{x}, z, \bar{y} (23) \bar{z}, y, x (27) x, \bar{y}, z (31) z, x, \bar{y} (35) \bar{y}, z, x (39) \bar{y}, x, \bar{z} (43) x, z, y (47) z, \bar{y}, \bar{x} | (4) x, \bar{y}, \bar{z} (8) \bar{z}, x, \bar{y} (12) \bar{y}, \bar{z}, x (16) \bar{y}, x, z (20) x, \bar{z}, y (24) $\bar{z}, \bar{y}, \bar{x}$ (28) \bar{x}, y, z (32) z, \bar{x}, y (36) y, z, \bar{x} (40) y, \bar{x}, \bar{z} (44) \bar{x}, z, \bar{y} (48) z, y, \bar{x} | no conditions | |
| Special: no extra conditions | | | | | | | |
| 24 | m . . m | x, x, z \bar{z}, \bar{x}, x x, x, \bar{z} $\bar{x}, \bar{z}, \bar{x}$ | \bar{x}, \bar{x}, z \bar{z}, x, \bar{x} $\bar{x}, \bar{x}, \bar{z}$ x, \bar{z}, x | \bar{x}, x, \bar{z} x, z, x x, \bar{x}, z z, x, \bar{x} | x, \bar{x}, \bar{z} \bar{x}, z, \bar{x} \bar{x}, x, z z, \bar{x}, x | z, x, x x, \bar{z}, \bar{x} x, z, \bar{x} \bar{z}, x, x | z, \bar{x}, \bar{x} \bar{x}, \bar{z}, x \bar{x}, z, x $\bar{z}, \bar{x}, \bar{x}$ |
| 24 | l m . . | $\frac{1}{2}, y, z$ $\bar{z}, \frac{1}{2}, y$ $y, \frac{1}{2}, \bar{z}$ $\frac{1}{2}, \bar{z}, \bar{y}$ | $\frac{1}{2}, \bar{y}, z$ $\bar{z}, \frac{1}{2}, \bar{y}$ $\bar{y}, \frac{1}{2}, \bar{z}$ $\frac{1}{2}, \bar{z}, y$ | $\frac{1}{2}, y, \bar{z}$ $y, z, \frac{1}{2}$ $y, \frac{1}{2}, z$ $z, y, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z}$ $\bar{y}, z, \frac{1}{2}$ $\bar{y}, \frac{1}{2}, z$ $z, \bar{y}, \frac{1}{2}$ | $z, \frac{1}{2}, y$ $y, \bar{z}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, z, \bar{y}$ $\bar{z}, y, \frac{1}{2}$ | $z, \frac{1}{2}, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{z}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, z, y$ $\bar{z}, \bar{y}, \frac{1}{2}$ |
| 24 | k m . . | $0, y, z$ $\bar{z}, 0, y$ $y, 0, \bar{z}$ $0, \bar{z}, \bar{y}$ | $0, \bar{y}, z$ $\bar{z}, 0, \bar{y}$ $\bar{y}, 0, \bar{z}$ $0, \bar{z}, y$ | $0, y, \bar{z}$ $y, z, 0$ $y, 0, z$ $z, y, 0$ | $0, \bar{y}, \bar{z}$ $\bar{y}, z, 0$ $\bar{y}, 0, z$ $z, \bar{y}, 0$ | $z, 0, y$ $y, \bar{z}, 0$ $0, z, \bar{y}$ $\bar{z}, y, 0$ | $z, 0, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{z}, 0$ $0, z, y$ $\bar{z}, \bar{y}, 0$ |
| 12 | j m . $m2$ | $\frac{1}{2}, y, y$ $\bar{y}, \frac{1}{2}, y$ | $\frac{1}{2}, \bar{y}, y$ $\bar{y}, \frac{1}{2}, \bar{y}$ | $\frac{1}{2}, y, \bar{y}$ $y, y, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{y}$ $\bar{y}, y, \frac{1}{2}$ | $y, \frac{1}{2}, y$ $y, \bar{y}, \frac{1}{2}$ | $y, \frac{1}{2}, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{y}, \frac{1}{2}$ |
| 12 | i m . $m2$ | $0, y, y$ $\bar{y}, 0, y$ | $0, \bar{y}, y$ $\bar{y}, 0, \bar{y}$ | $0, y, \bar{y}$ $y, y, 0$ | $0, \bar{y}, \bar{y}$ $\bar{y}, y, 0$ | $y, 0, y$ $y, \bar{y}, 0$ | $y, 0, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{y}, 0$ |
| 12 | h $m m 2$. . | $x, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, x, 0$ | $\bar{x}, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, \bar{x}, 0$ | $0, x, \frac{1}{2}$ $x, 0, \frac{1}{2}$ | $0, \bar{x}, \frac{1}{2}$ $\bar{x}, 0, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, 0, x$ $0, \frac{1}{2}, \bar{x}$ | $\frac{1}{2}, 0, \bar{x}$ $0, \frac{1}{2}, x$ |
| 8 | g . $3 m$ | x, x, x x, x, \bar{x} | \bar{x}, \bar{x}, x $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$ | \bar{x}, x, \bar{x} x, \bar{x}, x | x, \bar{x}, \bar{x} \bar{x}, x, x | | |
| 6 | f $4 m$. m | $x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, x, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{x}$ |
| 6 | e $4 m$. m | $x, 0, 0$ | $\bar{x}, 0, 0$ | $0, x, 0$ | $0, \bar{x}, 0$ | $0, 0, x$ | $0, 0, \bar{x}$ |
| 3 | d $4/m m$. m | $\frac{1}{2}, 0, 0$ | $0, \frac{1}{2}, 0$ | $0, 0, \frac{1}{2}$ | | | |
| 3 | c $4/m m$. m | $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ | | | |
| 1 | b $m \bar{3} m$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | | | | | |
| 1 | a $m \bar{3} m$ | $0, 0, 0$ | | | | | |
| Symmetry of special projections | | | | | | | |
| Along [001] $p4mm$ | | Along [111] $p6mm$ | | | Along [110] $p2mm$ | | |
| $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$ | | $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}(2\mathbf{a} - \mathbf{b} - \mathbf{c})$ $\mathbf{b}' = \frac{1}{2}(-\mathbf{a} + 2\mathbf{b} - \mathbf{c})$ | | | $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}(-\mathbf{a} + \mathbf{b})$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$ | | |
| Origin at $0, 0, z$ | | Origin at x, x, x | | | Origin at $x, x, 0$ | | |

Rappel : conditions de diffraction en cubique : h, k, l de même parité en F ; $h+k+l=2n$ en I .

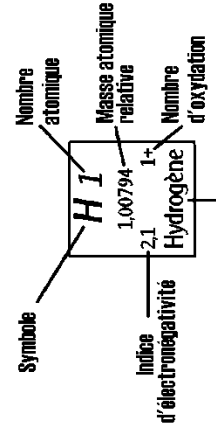
IA

| | | | |
|---|---|---|--|
| 1 | H 1 1,00794 2,1 Hydrogène | 2 IIA | He 2 4,002602 - Hélium |
| 2 | Li 3 6,941 1,0 Lithium | Be 4 9,012182 1,5 Béryllium | F 9 18,9984032 4,0 Fluor |
| 3 | Na 11 22,989768 0,9 Sodium | Mg 12 24,3050 1,2 Magnésium | Ar 18 39,948 - Argon |
| 4 | K 19 39,0983 0,8 Potassium | Ca 20 40,078 1,0 Calcium | Kr 36 83,80 - Krypton |
| 5 | Rb 37 85,4678 0,8 Rubidium | Sr 38 87,62 1,0 Strontium | Xe 54 131,29 - Xénon |
| 6 | Cs 55 132,90543 0,7 Caesium | Ba 56 137,327 0,9 Baryum | Rn 86 222,0176 - Radon |
| 7 | Fr 87 223,0197 0,7 Francium | Ra 88 226,0254 0,9 Radium | Uuo 118 293 - Ununoctium |

| | | | | | | |
|----|---|---|--|---|---|---|
| 8 | B 5 10,811 2,0 Bore | C 6 12,011 2,5 Carbone | N 7 14,00674 3,0 Azote | O 8 15,9994 3,5 Oxygène | F 9 18,9984032 4,0 Fluor | Ne 10 20,1797 - Néon |
| 9 | Al 13 26,981539 1,5 Aluminium | Si 14 28,0855 1,8 Silicium | P 15 30,973762 2,1 Phosphore | S 16 32,066 1,8 Soufre | Cl 17 35,4527 3,0 Chlore | Ar 18 39,948 - Argon |
| 10 | Ga 31 69,723 1,6 Gallium | Ge 32 72,61 1,6 Germanium | As 33 74,92159 2,0 Arsenic | Se 34 78,96 2,4 Sélénium | Br 35 79,904 2,8 Brome | Kr 36 83,80 - Krypton |
| 11 | In 49 114,82 1,7 Indium | Sn 50 118,71 1,8 Étain | Sb 51 121,757 1,9 Antimoine | Te 52 127,60 2,1 Tellure | I 53 126,90447 2,5 Iode | Xe 54 131,29 - Xénon |
| 12 | Tl 81 204,3833 1,8 Thallium | Pb 82 207,2 1,8 Plomb | Bi 83 208,98037 1,9 Bismuth | Po 84 208,9824 2,0 Polonium | At 85 209,9871 2,2 Astate | Rn 86 222,0176 - Radon |
| 13 | Hg 80 200,59 1,9 Mercure | Tl 81 204,3833 1,8 Thallium | Pb 82 207,2 1,8 Plomb | Bi 83 208,98037 1,9 Bismuth | Po 84 208,9824 2,0 Polonium | At 85 209,9871 2,2 Astate |
| 14 | Uub 112 277 - Ununbium | Uuq 114 289 - Ununquadium | Uuh 116 289 - Ununhexium | Uuo 118 293 - Ununoctium | Uuq 114 289 - Ununquadium | Uuh 116 289 - Ununhexium |

| | | | | | | | | | | |
|----|---|---|--|--|--|--|--|--|---|--|
| 15 | Zn 30 65,39 1,6 Zinc | Cu 29 63,546 1,9 Cuivre | Ni 28 58,6934 1,8 Nickel | Co 27 58,9332 1,8 Cobalt | Fe 26 55,847 1,8 Fer | Mn 25 54,93805 1,5 Manganèse | Cr 24 51,9961 1,6 Chrome | V 23 50,9415 1,6 Vanadium | Ti 22 47,88 1,5 Titane | Sc 21 44,955910 1,3 Scandium |
| 16 | Cd 48 112,411 1,7 Cadmium | Ag 47 107,8682 1,9 Argent | Pd 46 106,42 2,2 Palladium | Rh 45 102,9055 2,2 Rhodium | Ru 44 101,57 2,2 Ruthénium | Tc 43 98,9063 1,9 Technétium | Mo 42 95,94 1,8 Molybdène | Nb 41 92,90638 1,6 Niobium | Zr 40 91,224 1,4 Zirconium | Y 39 88,90585 1,3 Yttrium |
| 17 | Hg 80 200,59 1,9 Mercure | Au 79 196,96654 2,4 Or | Pt 78 195,08 2,2 Platine | Ir 77 192,22 2,2 Iridium | Os 76 190,2 2,2 Osmium | Re 75 186,207 1,9 Rhenium | W 74 183,85 1,7 Tungstène | Ta 73 180,9479 1,5 Tantale | Hf 72 178,49 1,3 Hafnium | La 57 138,9055 1,1 Lanthane |
| 18 | Uub 112 277 - Ununbium | Uuu 111 272 - Unununium | Uun 110 269 - Ununnilium | Mt 109 266,1378 - Meitnerium | Hs 108 264 - Hassium | Bh 107 262,12 - Bohrium | Sg 106 263,12 - Seaborgium | Db 105 262,11 - Dubium | Rf 104 261,11 - Rutherfordium | Ac 89 227,0278 1,1 Actinium |

| | | | | |
|----|---|---|--|--|
| 19 | Er 68 167,26 1,2 Erbium | Tm 69 168,93421 1,2 Thulium | Yb 70 173,04 1,1 Ytterbium | Lu 71 174,967 1,2 Lutécium |
| 20 | Fm 100 257,0951 1,3 Fermium | Md 101 258,01 1,3 Mendelevium | No 102 259,1009 1,3 Nobelium | Lr 103 260,1053 - Lawrencium |



6

7

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.