

D E V O I R S U R V E I L L E d e C H I M I E1^{ère} année de 1^{er} cycle**Date du D.S. : vendredi 22 mars 2019****Durée : 1h30**

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

Exercice 1 :

Le molybdène 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 :

Le molybdène peut être trouvé dans différents oxydes à l'état naturel, par exemple la molybdite, identifiée depuis le milieu du 19^e siècle et plus fréquente que la tugarinovite, espèce minérale rare identifiée beaucoup plus récemment.

A) étude de la molybdite

C'est un solide jaune-vert pâle qui cristallise souvent en aiguilles. Le calcul de son énergie réticulaire par la formule de Born-Landé donne la même valeur que la valeur expérimentale.

D'après une publication de 2009, $a = 13.8600 \text{ \AA}$; $b = 3.6971 \text{ \AA}$; $c = 3.9624 \text{ \AA}$, groupe Pnma (62).

Les atomes indépendants sont : Mo (0.101 ; 1/4 ; 0.085) O₍₁₎ (0.221 ; 1/4 ; 0.035)

 O₍₂₎ (0.088 ; 1/4 ; 0.521) O₍₃₎ (0.436 ; 1/4 ; 0.502)

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/cm³) et la compacité de cette phase cristalline. 2 pts

B) étude de la tugarinovite

C'est un solide de couleur sombre, de type ionique, qui lui cristallise dans le groupe P2₁/c (14).

Les paramètres de réseau sont $a = 5.5840 \text{ \AA}$; $b = 4.8420 \text{ \AA}$; $c = 5.6080 \text{ \AA}$, $\beta = 120.983^\circ$.

Les atomes indépendants sont : Mo (0.232 ; 0.000 ; 0.017)

 O₍₁₎ (0.110 ; 0.210 ; 0.240)

 O₍₂₎ (0.390 ; 0.700 ; 0.300)

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/cm³) et la compacité de cette phase cristalline. 2 pts

3 – D'après les informations ci-dessus, quel semble être le degré d'oxydation le plus stable, dans les conditions normales de température et de pression, du molybdène ? 1 pt

En réalité, la source principale de molybdène est la molybdénite, un solide noir identifié depuis l'antiquité mais confondu avec le graphite jusqu'à la fin du 18^e siècle. Ce solide est d'ailleurs toujours utilisé, comme le graphite, comme lubrifiant solide.

Il cristallise dans le groupe P6₃/mmc (194) avec $a = 3.1690 \text{ \AA}$; $c = 12.3240 \text{ \AA}$.

Les atomes indépendants sont Mo (1/3 ; 2/3 ; 1/4) et S (1/3 ; 2/3 ; 0.623).

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/cm³) de cette phase cristalline. 2 pts

Donnez la formule de Bragg qui lie l'angle de diffraction θ , la distance inter-réticulaire d_{hkl} et la longueur d'onde λ des rayons X diffractés.

1 pt

Calculez, pour une mesure sur poudre avec une anticathode de cuivre :

- les 2 premiers pics de diffraction du molybdène métallique (compact, $a = c$)
- la position angulaire du pic le plus intense de la molybdénite

2 pts

2 pts

Données

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} ; e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C} ; h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$r(\text{Mo}) = 1.36 \text{ \AA} ; r(\text{Mo}^{\text{III}}) = 0.69 \text{ \AA} ; r(\text{Mo}^{\text{IV}}) = 0.65 \text{ \AA} ; r(\text{Mo}^{\text{V}}) = 0.61 \text{ \AA} ; r(\text{Mo}^{\text{VI}}) = 0.59 \text{ \AA}$$

$$r(\text{O}) = 0.66 \text{ \AA} ; r(\text{O}^{\text{II}}) = 1.40 \text{ \AA}$$

$$r(\text{S}) = 1.04 \text{ \AA} ; r(\text{S}^{\text{II}}) = 1.84 \text{ \AA}$$

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 hexagonal :

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

$$\lambda(\text{Cu}) = 1.5406 \text{ \AA} ; \lambda(\text{Mo}) = 0.7093 \text{ \AA}$$

Conditions de diffraction en cubique : en I, $h+k+l$ doit être paire ;

en F, h k et l doivent être de même parité.

Données cristallographiques pour la molybdénite :

Intensité	h	k	l
1000.0	0	0	2
17.3	0	0	4
278.8	1	0	0
153.0	1	0	1
145.4	0	1	2
742.1	0	1	3
58.4	0	0	6
9.8	0	1	4
326.9	0	1	5
39.6	0	1	6
167.5	1	1	0
0.0	1	1	1
49.9	0	0	8
107.3	1	1	2
19.2	0	1	7

13	III A	14	IV A	15	V A	16	VI A
5	B	6	C	7	N	8	O
	BORON		CARBON		NITROGEN		OXYGEN
13	Al	14	Si	15	P	16	S
	ALUMINIUM		SILICON		PHOSPHORUS		SULPHUR
31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se
	GALLIUM		GERMANIUM		ARSENIC		SELENIUM
49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te
	INDIUM		TIN		ANTIMONY		TELLURIUM
11	IB	12	IIB				
29	Cu	30	Zn				
	COPPER		ZINC				
28	Ni	29	Cu	30	Zn		
	NICKEL						
27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn
	COBALT						
26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu
	IRON						
25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni
	MANGANESE						
24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co
	CHROMIUM						
42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh
	MOLYBDENUM		TECHNETIUM		RUTHENIUM		RHODIUM
44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag
	RUTHENIUM		RHODIUM		PALLADIUM		SILVER
46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In
	PALLADIUM		CADMIUM		INDIUM		

$Pnma$	D_{2h}^{16}	mmm	Orthorhombic
No. 62	$P\ 2_1/n\ 2_1/m\ 2_1/a$	Patterson symmetry $Pmmm$	
Origin at $\bar{1}$ on 12_11			
Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2};\ 0 \leq y \leq \frac{1}{4};\ 0 \leq z \leq 1$			
Symmetry operations			
(1) 1	(2) $2(0, 0, \frac{1}{2})\ \frac{1}{4}, 0, z$	(3) $2(0, \frac{1}{2}, 0)\ 0, y, 0$	(4) $2(\frac{1}{2}, 0, 0)\ x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$
(5) $\bar{1}\ 0, 0, 0$	(6) $a\ x, y, \frac{1}{4}$	(7) $m\ x, \frac{1}{4}, z$	(8) $n(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})\ \frac{1}{4}, y, z$
Generators selected (1); $t(1, 0, 0)$; $t(0, 1, 0)$; $t(0, 0, 1)$; (2); (3); (5)			
Positions			
Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates		Reflection conditions
			General:
8 $d\ 1$	(1) x, y, z	(2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$
	(5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(6) $x + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(7) $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$
		(8) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	
			$Ok\bar{l} : k + l = 2n$ $hk0 : h = 2n$ $h00 : h = 2n$ $0k0 : k = 2n$ $00l : l = 2n$
			Special: as above, plus
4 $c\ .m.$	$x, \frac{1}{4}, z$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, z + \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}$
			$x + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
4 $b\ \bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
			$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
4 $a\ \bar{1}$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, 0$
			$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
Symmetry of special projections			
Along $[001]\ p2gm$ $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{a}\ \mathbf{b}' = \mathbf{b}$ Origin at $0, 0, z$	Along $[100]\ c2mm$ $\mathbf{a}' = \mathbf{b}\ \mathbf{b}' = \mathbf{c}$ Origin at $x, \frac{1}{4}$	Along $[010]\ p2gg$ $\mathbf{a}' = \mathbf{c}\ \mathbf{b}' = \mathbf{a}$ Origin at $0, y, 0$	

$P2_1/c$	C_{2h}^5	$2/m$	Monoclinic
No. 14	$P12_1/c1$	Patterson symmetry $P12_1/m1$	
Origin at $\bar{1}$			
Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; \quad 0 \leq y \leq \frac{1}{4}; \quad 0 \leq z \leq 1$			
Symmetry operations			
(1) 1	(2) $2(0, \frac{1}{2}, 0) \quad 0, y, \frac{1}{4}$	(3) $\bar{1} \quad 0, 0, 0$	(4) $c \quad x, \frac{1}{4}, z$
Generators selected (1); $t(1, 0, 0)$; $t(0, 1, 0)$; $t(0, 0, 1)$; (2); (3)			
Positions			
Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates		Reflection conditions
			General:
4 $e \quad 1$	(1) x, y, z	(2) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
		(4) $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	
			$h0l : l = 2n$ $0k0 : k = 2n$ $00l : l = 2n$
			Special: as above, plus
2 $d \quad \bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	
			$hkl : k + l = 2n$
2 $c \quad \bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, 0$	
			$hkl : k + l = 2n$
2 $b \quad \bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
			$hkl : k + l = 2n$
2 $a \quad \bar{1}$	$0, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
			$hkl : k + l = 2n$
Symmetry of special projections			
Along $[001] \quad p2gm$ $\mathbf{a}' = \mathbf{a}_p \quad \mathbf{b}' = \mathbf{b}$ Origin at $0, 0, z$	Along $[100] \quad p2gg$ $\mathbf{a}' = \mathbf{b} \quad \mathbf{b}' = \mathbf{c}_p$ Origin at $x, 0, 0$	Along $[010] \quad p2$ $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{c} \quad \mathbf{b}' = \mathbf{a}$ Origin at $0, y, 0$	

$P6_3/mmc$ D_{6h}^4 $6/mmm$

Hexagonal

No. 194

 $P6_3/m2/m2/c$ Patterson symmetry $P6/mmm$ Origin at centre ($\bar{3}m1$) at $\bar{3}2/mc$

Symmetry operations

- | | | |
|--------------------------------|---|---|
| (1) 1 | (2) $3^+ 0,0,z$ | (3) $3^- 0,0,z$ |
| (4) $2(0,0,\frac{1}{2}) 0,0,z$ | (5) $6^-(0,0,\frac{1}{2}) 0,0,z$ | (6) $6^+(0,0,\frac{1}{2}) 0,0,z$ |
| (7) $2 x,x,0$ | (8) $2 x,0,0$ | (9) $2 0,y,0$ |
| (10) $2 x,\bar{x},\frac{1}{4}$ | (11) $2 x,2x,\frac{1}{4}$ | (12) $2 2x,x,\frac{1}{4}$ |
| (13) $\bar{1} 0,0,0$ | (14) $\bar{3}^+ 0,0,z; 0,0,0$ | (15) $\bar{3}^- 0,0,z; 0,0,0$ |
| (16) $m x,y,\frac{1}{4}$ | (17) $\bar{6}^- 0,0,z; 0,0,\frac{1}{4}$ | (18) $\bar{6}^+ 0,0,z; 0,0,\frac{1}{4}$ |
| (19) $m x,\bar{x},z$ | (20) $m x,2x,z$ | (21) $m 2x,x,z$ |
| (22) $c x,x,z$ | (23) $c x,0,z$ | (24) $c 0,y,z$ |

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (4); (7); (13)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

General:

- | | | | | | |
|----|-----|---|--|--|--|
| 24 | l | 1 | (1) x,y,z | (2) $\bar{y},x-y,z$ | (3) $\bar{x}+y,\bar{x},z$ |
| | | | (4) $\bar{x},\bar{y},z+\frac{1}{2}$ | (5) $y,\bar{x}+y,z+\frac{1}{2}$ | (6) $x-y,x,z+\frac{1}{2}$ |
| | | | (7) $y,x,\bar{z}$ | (8) $x-y,\bar{y},\bar{z}$ | (9) $\bar{x},\bar{x}+y,\bar{z}$ |
| | | | (10) $\bar{y},\bar{x},\bar{z}+\frac{1}{2}$ | (11) $\bar{x}+y,y,\bar{z}+\frac{1}{2}$ | (12) $x,x-y,\bar{z}+\frac{1}{2}$ |
| | | | (13) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$ | (14) $y,\bar{x}+y,\bar{z}$ | (15) $x-y,x,\bar{z}$ |
| | | | (16) $x,y,\bar{z}+\frac{1}{2}$ | (17) $\bar{y},x-y,\bar{z}+\frac{1}{2}$ | (18) $\bar{x}+y,\bar{x},\bar{z}+\frac{1}{2}$ |
| | | | (19) $\bar{y},\bar{x},z$ | (20) $\bar{x}+y,y,z$ | (21) $x,x-y,z$ |
| | | | (22) $y,x,z+\frac{1}{2}$ | (23) $x-y,\bar{y},z+\frac{1}{2}$ | (24) $\bar{x},\bar{x}+y,z+\frac{1}{2}$ |

Special: as above, plus

- | | | | | | | |
|----|-----|-------|----------------------|--|----------------------------|----------------------------------|
| 12 | k | $.m.$ | $x,2x,z$ | $2\bar{x},\bar{x},z$ | $x,\bar{x},z$ | $\bar{x},2\bar{x},z+\frac{1}{2}$ |
| | | | $2x,x,z+\frac{1}{2}$ | $\bar{x},x,z+\frac{1}{2}$ | $2x,x,\bar{z}$ | $\bar{x},2\bar{x},\bar{z}$ |
| | | | $\bar{x},x,\bar{z}$ | $2\bar{x},\bar{x},\bar{z}+\frac{1}{2}$ | $x,2x,\bar{z}+\frac{1}{2}$ | $x,\bar{x},\bar{z}+\frac{1}{2}$ |

no extra conditions

- | | | | | | | | | | |
|----|-----|-------|-------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|
| 12 | j | $m..$ | $x,y,\frac{1}{4}$ | $\bar{y},x-y,\frac{1}{4}$ | $\bar{x}+y,\bar{x},\frac{1}{4}$ | $\bar{x},\bar{y},\frac{3}{4}$ | $y,\bar{x}+y,\frac{3}{4}$ | $x-y,x,\frac{3}{4}$ | no extra conditions |
| | | | $y,x,\frac{3}{4}$ | $x-y,\bar{y},\frac{3}{4}$ | $\bar{x},\bar{x}+y,\frac{3}{4}$ | $\bar{y},\bar{x},\frac{1}{4}$ | $\bar{x}+y,y,\frac{1}{4}$ | $x,x-y,\frac{1}{4}$ | |

- | | | | | | | | | | |
|----|-----|-------|---------------|---------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------|
| 12 | i | $.2.$ | $x,0,0$ | $0,x,0$ | $\bar{x},\bar{x},0$ | $\bar{x},0,\frac{1}{2}$ | $0,\bar{x},\frac{1}{2}$ | $x,x,\frac{1}{2}$ | $hkil : l=2n$ |
| | | | $\bar{x},0,0$ | $0,\bar{x},0$ | $x,x,0$ | $x,0,\frac{1}{2}$ | $0,x,\frac{1}{2}$ | $\bar{x},\bar{x},\frac{1}{2}$ | |

- | | | | | | | | | | |
|---|-----|-------|--------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------------|---------------------|
| 6 | h | $mm2$ | $x,2x,\frac{1}{4}$ | $2\bar{x},\bar{x},\frac{1}{4}$ | $x,\bar{x},\frac{1}{4}$ | $\bar{x},2\bar{x},\frac{3}{4}$ | $2x,x,\frac{3}{4}$ | $\bar{x},x,\frac{3}{4}$ | no extra conditions |
|---|-----|-------|--------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------------|---------------------|

- | | | | | | | | | | |
|---|-----|---------|-------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---------------|
| 6 | g | $.2/m.$ | $\frac{1}{2},0,0$ | $0,\frac{1}{2},0$ | $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ | $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ | $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | $hkil : l=2n$ |
|---|-----|---------|-------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---------------|

- | | | | | | | |
|---|-----|-------|-----------------------------|---|-----------------------------------|---|
| 4 | f | $3m.$ | $\frac{1}{3},\frac{2}{3},z$ | $\frac{2}{3},\frac{1}{3},z+\frac{1}{2}$ | $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\bar{z}$ | $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\bar{z}+\frac{1}{2}$ |
|---|-----|-------|-----------------------------|---|-----------------------------------|---|

 $hkil : l=2n$
or $h-k=3n+1$
or $h-k=3n+2$

- | | | | | | | | |
|---|-----|-------|---------|---------------------|---------------|---------------------------|---------------|
| 4 | e | $3m.$ | $0,0,z$ | $0,0,z+\frac{1}{2}$ | $0,0,\bar{z}$ | $0,0,\bar{z}+\frac{1}{2}$ | $hkil : l=2n$ |
|---|-----|-------|---------|---------------------|---------------|---------------------------|---------------|

- | | | | | | | |
|---|-----|-------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|---------------|
| 2 | d | $\bar{6}m2$ | $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{3}{4}$ | $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4}$ | } | $hkil : l=2n$ |
| 2 | c | $\bar{6}m2$ | $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4}$ | $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{3}{4}$ | | or $h-k=3n+1$ |

- | | | | | | |
|---|-----|-------------|-------------------|-------------------|---------------|
| 2 | b | $\bar{6}m2$ | $0,0,\frac{1}{4}$ | $0,0,\frac{3}{4}$ | $hkil : l=2n$ |
|---|-----|-------------|-------------------|-------------------|---------------|

- | | | | | | |
|---|-----|-------------|---------|-------------------|---------------|
| 2 | a | $\bar{3}m.$ | $0,0,0$ | $0,0,\frac{1}{2}$ | $hkil : l=2n$ |
|---|-----|-------------|---------|-------------------|---------------|