

DEVOIR SURVEILLE de CHIMIE

1^{ère} année de 1^{er} cycle

Date du D.S. : 25 mars 2024

Durée : 1h30

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

Exercice n°1 (12 points)

L'anhydrite est un minéral naturel. Par hydratation on obtient le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

L'anhydrite peut cristalliser en $C222$ (n°21).

C'est la phase anhydrite γ .

$$a = 12.0777 \text{ \AA}$$

$$b = 6.9723 \text{ \AA}$$

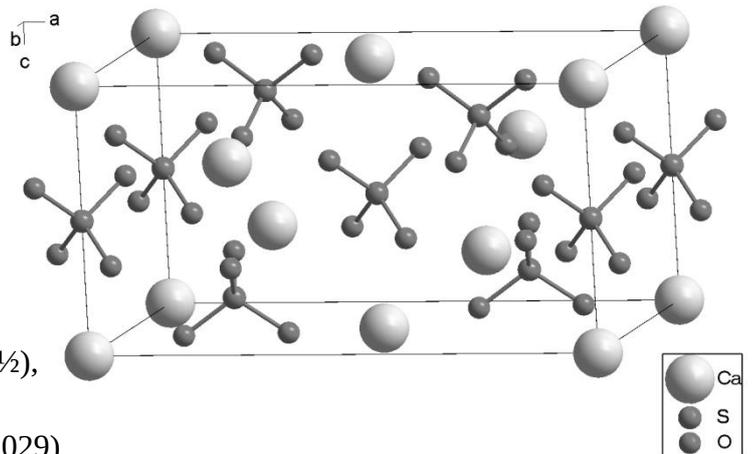
$$c = 6.3040 \text{ \AA}$$

Les atomes indépendants sont :

$$\text{Ca}_{(1)} \left(\frac{1}{4} ; \frac{1}{4} ; 0.666 \right), \text{Ca}_{(2)} (0 ; 0 ; 0), \text{S}_{(1)} (0 ; 0 ; \frac{1}{2}),$$

$$\text{S}_{(2)} \left(\frac{1}{4} ; \frac{1}{4} ; 0.165 \right), \text{O}_{(1)} (0.071 ; 0.884 ; 0.355),$$

$$\text{O}_{(2)} (0.227 ; 0.415 ; 0.305), \text{O}_{(3)} (0.349 ; 0.274 ; 0.029)$$



Calculez la masse volumique cristallographique de cette phase anhydrite γ .

(2pts)

Calculez la compacité de cette phase anhydrite γ .

(2pts)

Sous haute pression (11.8 GPa), l'anhydrite peut cristalliser en $P2_1/n$ (n°14).

Nous l'appellerons anhydrite HP.

$$a = 6.3769 \text{ \AA}$$

$$b = 6.6439 \text{ \AA}$$

$$c = 6.1667 \text{ \AA}$$

$$\beta = 102.220^\circ$$

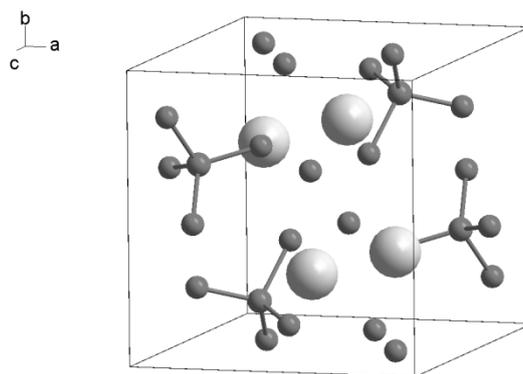
Les atomes indépendants sont :

$$\text{Ca} (0.269 ; 0.159 ; 0.098),$$

$$\text{S} (0.304 ; 0.166 ; 0.628),$$

$$\text{O}_{(1)} (0.249 ; 0.000 ; 0.440), \text{O}_{(2)} (0.357 ; 0.348 ; 0.491),$$

$$\text{O}_{(3)} (0.474 ; 0.120 ; 0.793), \text{O}_{(4)} (0.119 ; 0.220 ; 0.711)$$



Calculez la masse volumique cristallographique de cette phase anhydrite HP.

(2pts)

Calculez la compacité de cette phase anhydrite HP.

(2pts)

Nous cherchons à identifier au sein d'un échantillon d'anhydrite la présence ou non de cette phase anhydrite « haute pression ».

Nous effectuons pour cela un diffractogramme à l'aide d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre. La consultation d'une base de données nous fournit les informations ci-dessous :

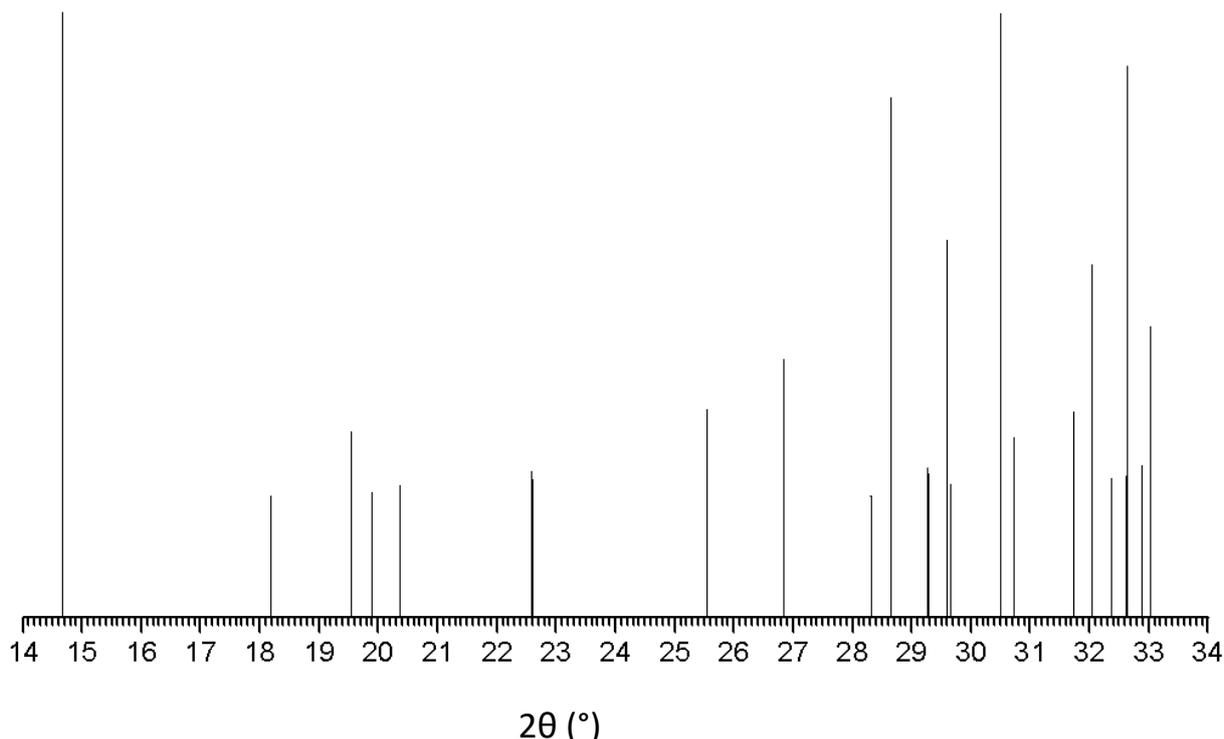
Phase anhydrite HP

h k l	Intensité relative théorique
2 0 0	825.3
1 2 0	1000.0
0 1 2	889.5

Phase anhydrite γ

h k l	Intensité relative théorique
1 1 0	1000.0
2 2 0	530.3
2 0 0	505.9

Voici les pics mesurés entre $2\theta = 14^\circ$ et $2\theta = 34^\circ$:



A l'aide des informations dont vous disposez, dites s'il y a de l'anhydrite HP dans cet échantillon. Calculez pour cela l'angle 2θ des pics les plus significatifs des 2 phases étudiées, puis comparez avec les pics mesurés. (4 pts)

Exercice n°2 (8 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 $P2_1/n$. 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 3 atomes d'yttrium indépendants, aucune de leurs coordonnées atomiques n'est nulle. Calculez la masse volumique. (2pts)

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. (2pts)

Données : longueur d'onde $\lambda_{K\alpha(Cu)} = 1.54 \text{ \AA}$

¹ C'est-à-dire un assemblage moléculaire contenant 6 atomes d'yttrium

$C222$ D_2^6

222

Orthorhombic

No. 21

 $C222$ Patterson symmetry $Cmmm$ Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

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

General:

8 l 1 (1) x,y,z (2) \bar{x},\bar{y},z (3) \bar{x},y,\bar{z} (4) x,\bar{y},\bar{z}
 $hkl : h+k=2n$ $hk0 : h+k=2n$
 $0kl : k=2n$ $h00 : h=2n$
 $h0l : h=2n$ $0k0 : k=2n$

Special: as above, plus

4 k ..2 $\frac{1}{4},\frac{1}{4},z$ $\frac{3}{4},\frac{1}{4},\bar{z}$ $hk0 : h=2n$ 4 j ..2 $0,\frac{1}{2},z$ $0,\frac{1}{2},\bar{z}$

no extra conditions

4 i ..2 $0,0,z$ $0,0,\bar{z}$

no extra conditions

4 h .2. $0,y,\frac{1}{2}$ $0,\bar{y},\frac{1}{2}$

no extra conditions

4 g .2. $0,y,0$ $0,\bar{y},0$

no extra conditions

4 f 2.. $x,0,\frac{1}{2}$ $\bar{x},0,\frac{1}{2}$

no extra conditions

4 e 2.. $x,0,0$ $\bar{x},0,0$

no extra conditions

2 d 222 $0,0,\frac{1}{2}$

no extra conditions

2 c 222 $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$

no extra conditions

2 b 222 $0,\frac{1}{2},0$

no extra conditions

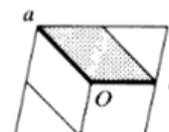
2 a 222 $0,0,0$

no extra conditions

Origin at 222

 $P12_1/n1$ C_{2h}^5 $2/m$

Monoclinic

UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 2Origin at $\bar{1}$ Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq z \leq 1$ 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 1 (1) x,y,z (2) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ (3) \bar{x},\bar{y},\bar{z} (4) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$
 $h0l : h+l=2n$
 $0k0 : k=2n$
 $h00 : h=2n$
 $00l : l=2n$

Special: as above, plus

2 d $\bar{1}$ $\frac{1}{2},0,0$ $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $hkl : h+k+l=2n$ 2 c $\bar{1}$ $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ $0,\frac{1}{2},0$ $hkl : h+k+l=2n$ 2 b $\bar{1}$ $0,0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ $hkl : h+k+l=2n$ 2 a $\bar{1}$ $0,0,0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $hkl : h+k+l=2n$