

## DEVOIR SURVEILLE de CHIMIE

1<sup>ère</sup> année de 1<sup>er</sup> 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  $\gamma$ .

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

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

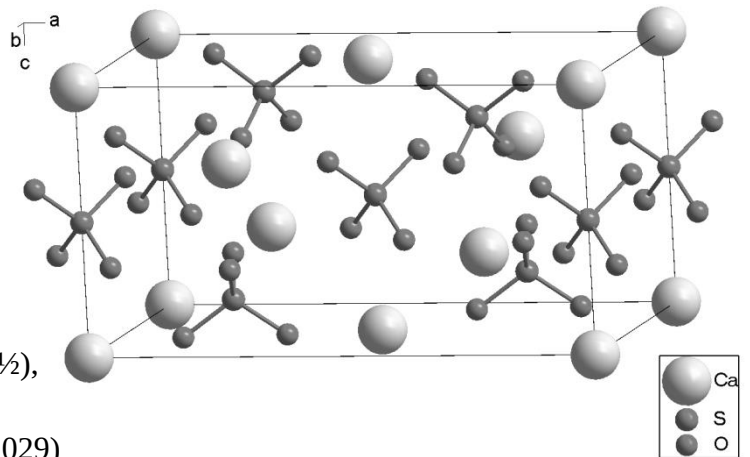
$$c = 6.3040 \text{ \AA}$$

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  $\gamma$ .

(2pts)

Calculez la compacité de cette phase anhydrite  $\gamma$ .

(2pts)

Sous haute pression (11.8 GPa), l'anhydrite peut cristalliser en P2<sub>1</sub>/n (n°14).

Nous l'appellerons anhydrite HP.

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

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

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

$$\beta = 102.220^\circ$$

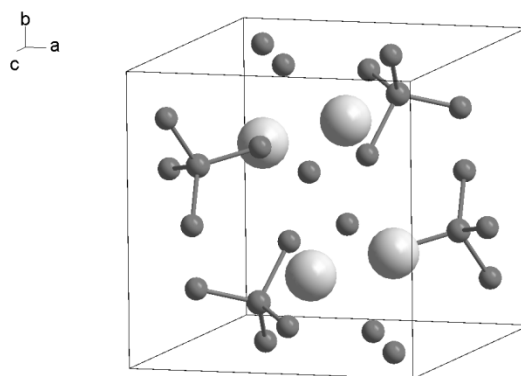
Les atomes indépendants sont :

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

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

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

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



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 :

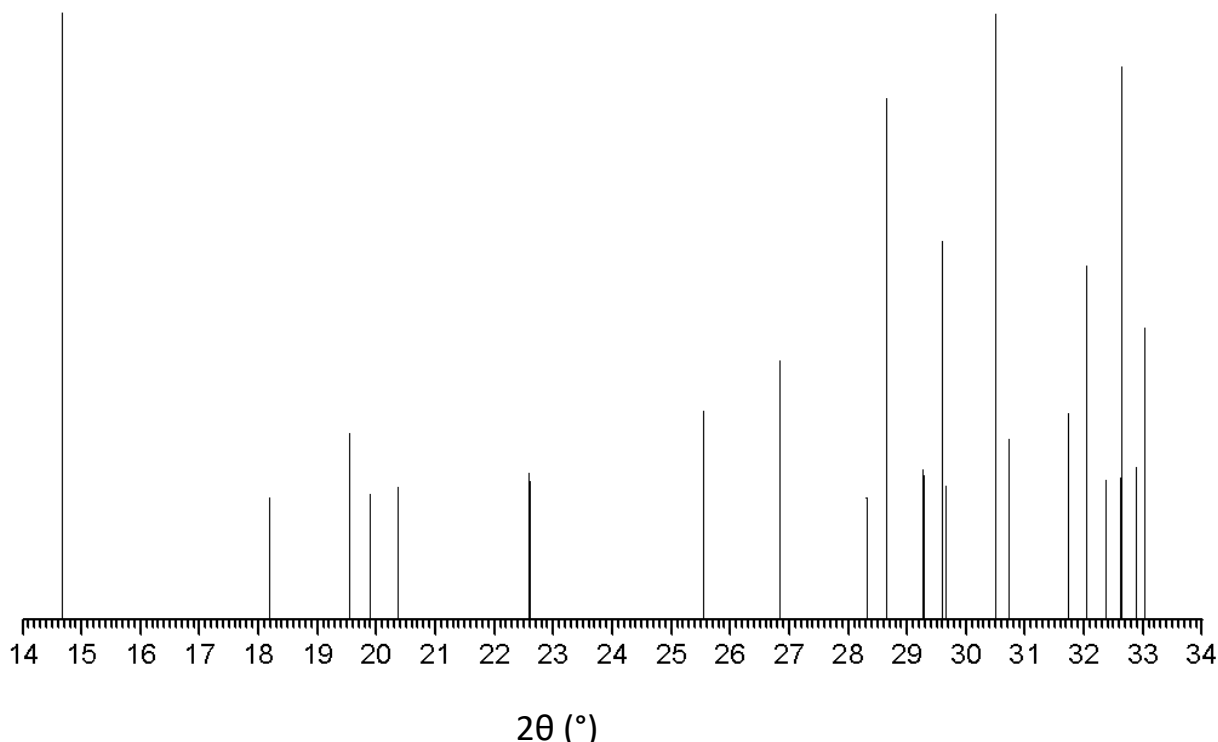
Phase anhydrite HP

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

Phase anhydrite  $\gamma$

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  $2\theta$  des pics les plus significatifs des 2 phases étudiées, puis comparez avec les pics mesurés. (4 pts)

Exercice n°2 (8 points)

Un hexanucléaire<sup>1</sup> 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  $\lambda_{K\alpha(Cu)} = 1.54 \text{ \AA}$

<sup>1</sup> C'est-à-dire un assemblage moléculaire contenant 6 atomes d'yttrium

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 ? (2pts)

Considérons l'énergie réticulaire du nouveau composé. La formule de Born-Landé donnerait-elle un résultat cohérent ?

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

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

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

$r(\text{Ca}) = 1.74 \text{ \AA}$  ;  $r(\text{S}) = 1.02 \text{ \AA}$  ;  $r(\text{O}) = 0.73 \text{ \AA}$

	1								
1	1.00794 1 <b>H</b> hydrogène								
		2							
2	6.941 3 <b>Li</b> lithium	9.012182 4 <b>Be</b> béryllium							
3	22.98976 11 <b>Na</b> sodium	24.3050 12 <b>Mg</b> magnésium							
			3	4					
4	39.0983 19 <b>K</b> potassium	40.078 20 <b>Ca</b> calcium	44.95591 21 <b>Sc</b> scandium	47.867 22 <b>Ti</b> titane					
5	85.4678 37 <b>Rb</b> rubidium	87.62 38 <b>Sr</b> strontium	88.90585 39 <b>Y</b> yttrium	91.224 40 <b>Zr</b> zirconium					
					14	15	16	17	
					12.0107 6 <b>C</b> carbone	14.0067 7 <b>N</b> azote	15.9994 8 <b>O</b> oxygène	18.998403 9 <b>F</b> fluor	
					28.0855 14 <b>Si</b> silicium	30.97696 15 <b>P</b> phosphore	32.065 16 <b>S</b> soufre	35.453 17 <b>Cl</b> chlore	
					72.64 32 <b>Ge</b> germanium	74.92160 33 <b>As</b> arsenic	78.96 34 <b>Se</b> sélénium	79.904 35 <b>Br</b> brome	
					118.710 50 <b>Sn</b> étain	121.760 51 <b>Sb</b> antimoine	127.60 52 <b>Te</b> tellure	126.9044 53 <b>I</b> iode	

$C222$  $D_2^6$ 

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

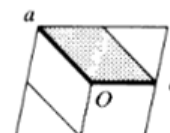
2  $a$  222  $0,0,0$ 

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