

DEVOIR SURVEILLE de CHIMIE

Année : 2015

1^{ère} année de 1^{er} cycle

Date du D.S. : jeudi 19 mars 2015

Durée : 1h30

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

Exercice 1 :

Il existe 7 systèmes cristallins.

Citez-en 2 qui peuvent admettre un axe C_4 .

2 points

Exercice 2 :

Considérez un empilement compact d'anions (rayon 1.40 Å) cubique toutes faces centrées.

Quel est le rayon maximal du cation dans les sites octaédriques ?

2 points

Et dans les sites tétraédriques ?

2 points

Exercice 3 :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 .

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

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

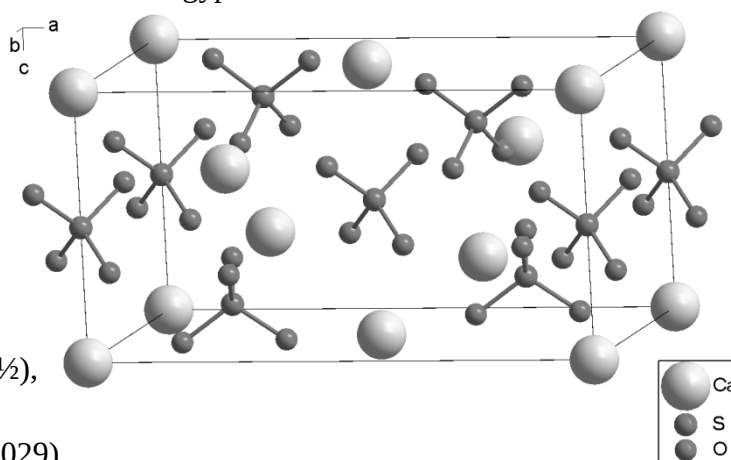
$$c = 6.3040 \text{ \AA}$$

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 .

2 points

Calculez la compacité de cette phase anhydrite γ .

2 points

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

Nous l'appellerons anhydrite HP.

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

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

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

$$\beta = 102.220^\circ$$

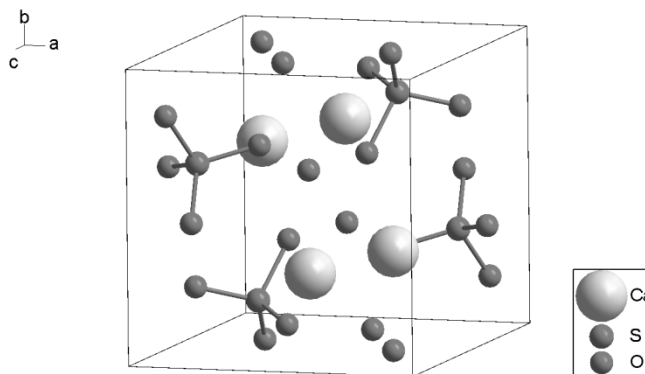
Les atomes indépendants sont :

Ca (0.269 ; 0.159 ; 0.098),

S (0.304 ; 0.166 ; 0.628),

O₍₁₎ (0.249 ; 0.000 ; 0.440), O₍₂₎ (0.357 ; 0.348 ; 0.491),

O₍₃₎ (0.474 ; 0.120 ; 0.793), O₍₄₎ (0.119 ; 0.220 ; 0.711)



Calculez la masse volumique cristallographique de cette phase anhydrite HP.

2 points

Calculez la compacité de cette phase anhydrite HP.

2 points

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 :

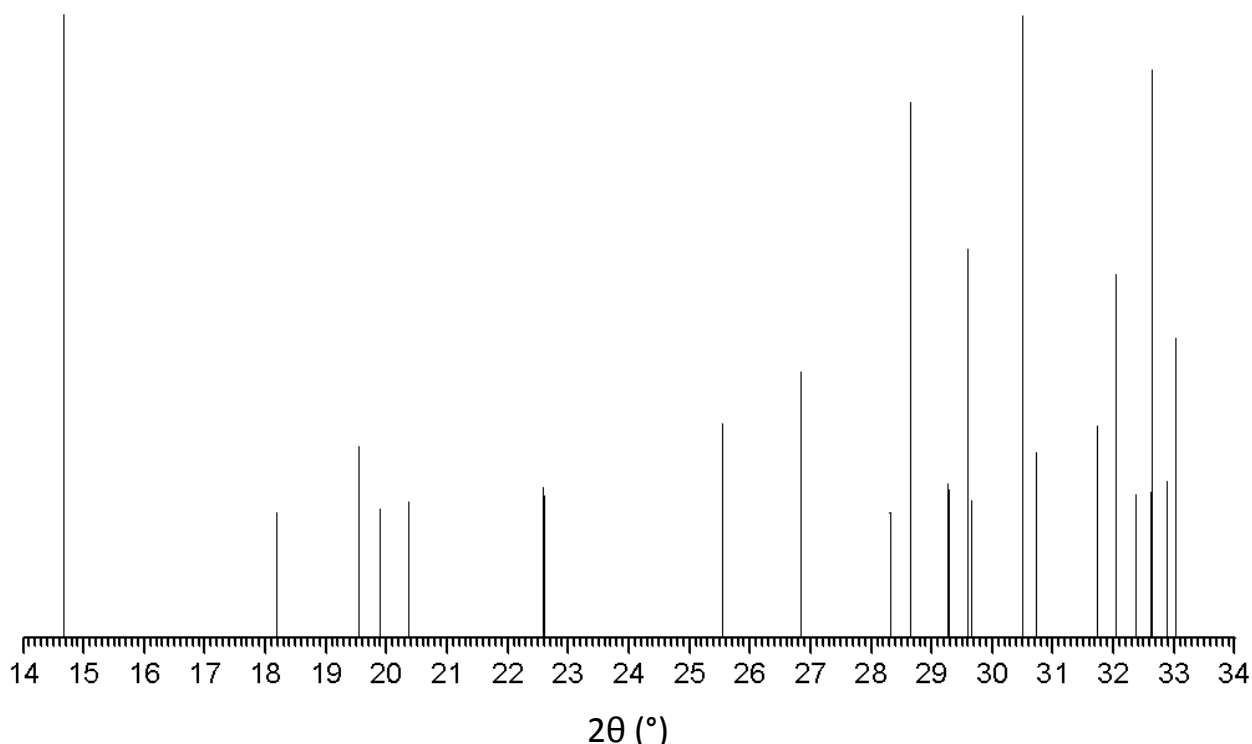
Phase anhydrite HP

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 $2\theta = 34^\circ$ ($2\theta = 2$ fois l'angle de Bragg θ) :



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 points

Nous décidons de réaliser une seconde étude avec une anticathode de chrome pour mieux discerner les pics de diffraction.

Calculez le nouvel angle 2θ du pic le plus intense de la phase anhydrite γ . 2 points

$M(\text{Ca}) = 40\text{g/mol}$; $M(\text{S}) = 32\text{g/mol}$; $M(\text{O}) = 16\text{g/mol}$

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

$K_{\alpha}(\text{Mo}) = 0.71 \text{ \AA}$; $K_{\alpha}(\text{Cu}) = 1.54 \text{ \AA}$; $K_{\alpha}(\text{Fe}) = 1.94 \text{ \AA}$; $K_{\alpha}(\text{Cr}) = 2.29 \text{ \AA}$

Relation de Bragg : $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$

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

Masse volumique cristallographique : (masse d'une maille) / (volume d'une maille)

Compacité : (volume occupé par les atomes d'une maille) / (volume d'une maille)

Volume d'une sphère : $\frac{4}{3} \pi r^3$

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

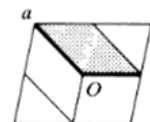
2 *a* 222 $0, 0, 0$

no extra conditions

Origin at 222**P12₁/n1** C_{2h}^5

2/m

Monoclinic

UNIQUE AXIS *b*, CELL CHOICE 2**Origin** at $\bar{1}$ **Asymmetric unit** $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq \frac{1}{4}$; $0 \leq z \leq 1$ **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

4 *e* 1 (1) x, y, z (2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$

General:

 $h0l : h+l=2n$
 $0k0 : k=2n$
 $h00 : h=2n$
 $00l : l=2n$

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