

## DEVOIR SURVEILLE de CHIMIE

Année : 2015

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

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

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

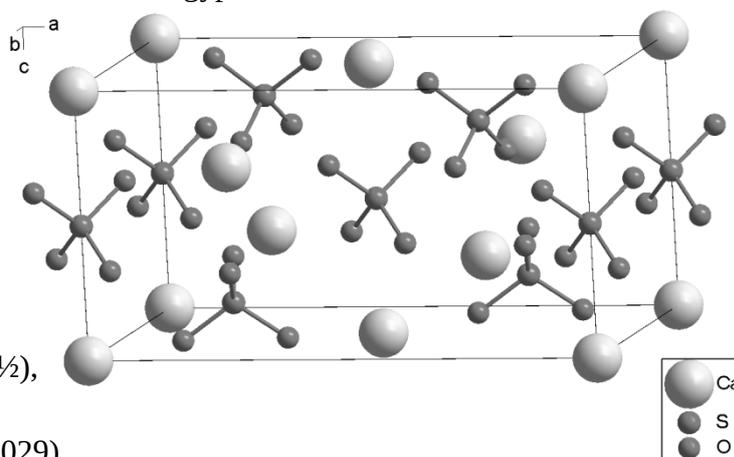
$$c = 6.3040 \text{ \AA}$$

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  $\gamma$ .

2 points

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

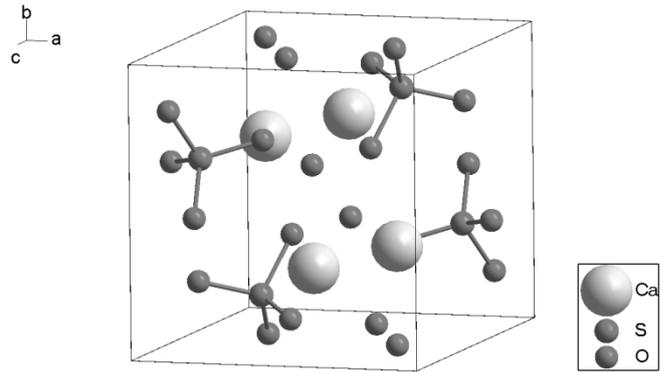
2 points

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 :

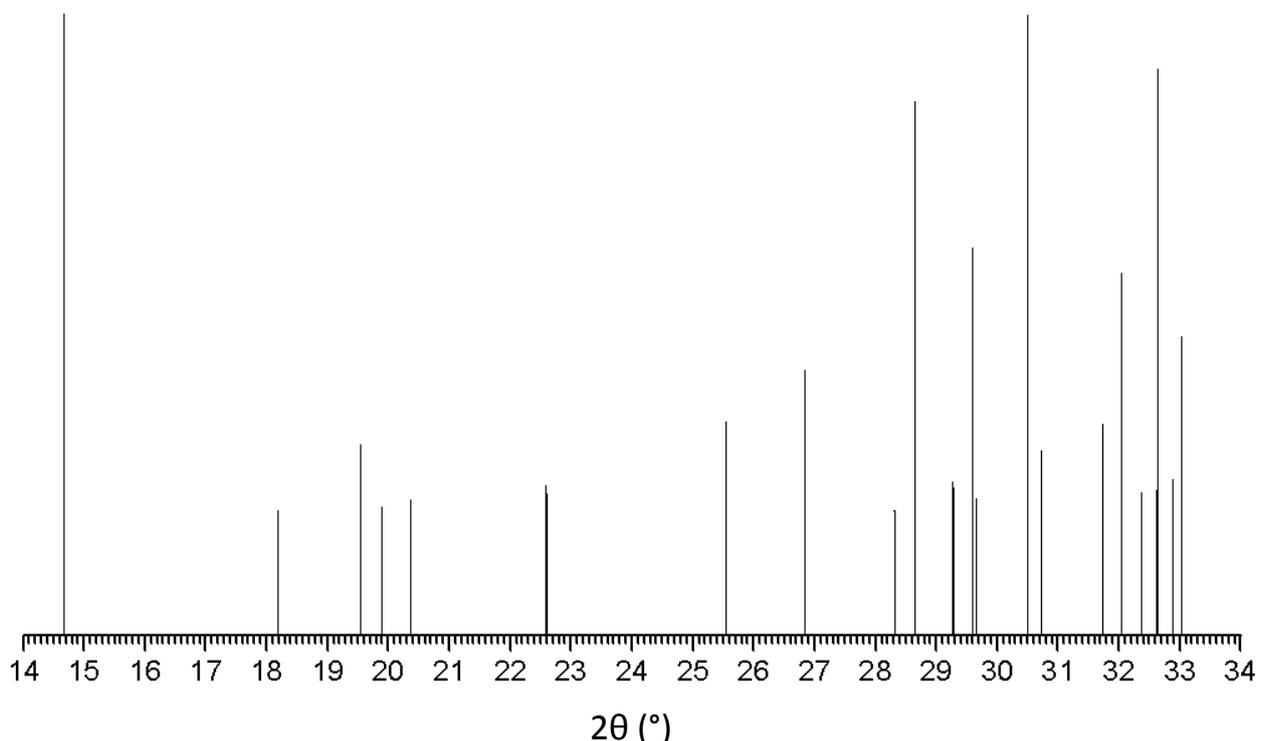
Phase anhydrite HP

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

Phase anhydrite  $\gamma$

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



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 points

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

Calculez le nouvel angle  $2\theta$  du pic le plus intense de la phase anhydrite  $\gamma$ . 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

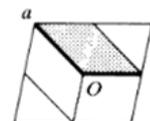
2 *a* 222  $0, 0, 0$ 

no extra conditions

**Origin** at 222**P12<sub>1</sub>/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*  $\bar{1}$   $0, 0, 0$   $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  $hkl : h+k+l=2n$