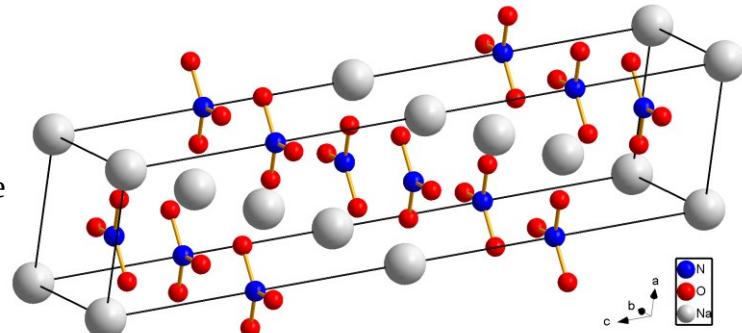


D E V O I R S U R V E I L L E d e C H I M I E**Année : 2016****Date du D.S. : mercredi 16 mars 2016****1^{ère} année de 1^{er} cycle****Durée : 1h30**

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

Exercice 1 :

Le nitrate de sodium cristallise dans le système hexagonal, $a=5.0655 \text{ \AA}$, $c=16.5770 \text{ \AA}$.



- a) Calculez le volume de maille V en \AA^3 .

$$V = \sqrt{a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)}$$

Il y a 3 atomes indépendants, l'azote en position 6a, l'oxygène en 18e, le sodium en 6b.

- b) Donnez le motif et le nombre de motifs par maille.

c) Calculez la masse volumique cristallographique $\rho = \frac{Z \times M(\text{motif})}{N_A \times V}$ $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Ci-contre les 8 premières distances interréticulaires.

- d) Donnez la relation de Bragg.
- e) Calculez le plus petit θ pour une anticathode de cuivre ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) et pour une anticathode d'argent ($\lambda = 0.056 \text{ nm}$).
- f) Calculez d_{hkl} puis θ pour une anticathode de cuivre pour la famille de plans (211).

$d (\text{\AA})$	Intensité	h	k	l
3.8773	49.6	0	1	2
3.0125	1000.0	1	0	4
2.7628	132.0	0	0	6
2.5327	89.7	1	1	0
2.3024	283.9	1	1	3
2.1204	81.1	2	0	2
1.9386	35.1	0	2	4
1.8736	183.2	0	1	8

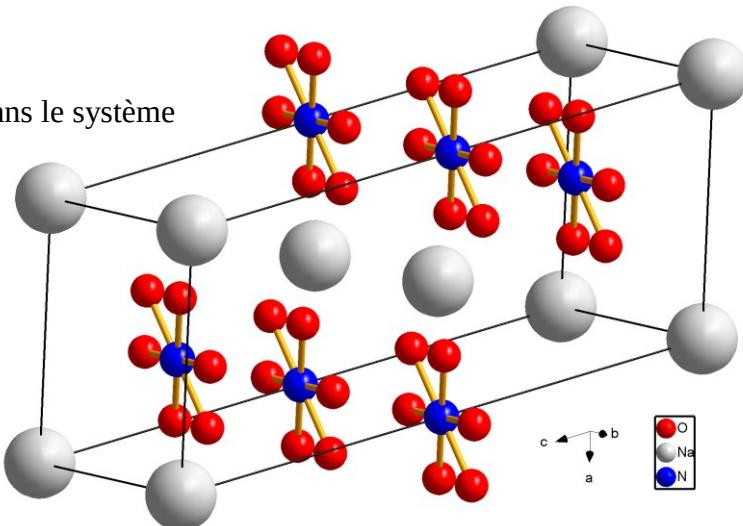
En hexagonal $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(\frac{4}{3} \times (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \times \frac{a^2}{c^2})}}$

- g) Obtiendra-t-on la même valeur d_{hkl} pour la famille de plans (121) ? et (112) ?

Exercice 2 :

Le nitrate de sodium peut aussi cristalliser dans le système hexagonal avec $a=5.0889 \text{ \AA}$, $c=8.8680 \text{ \AA}$.

L'arrangement des ions nitrates et des cations sodium est le même que dans l'exercice précédent, mais la maille est presque moitié plus petite car les atomes d'oxygène sont « désordonnés » : chaque oxygène n'est présent qu'à 50% dans le dessin ci-contre, il y a un désordre statistique.



Il y a 3 atomes indépendants, l'azote en position 3b, l'oxygène en 18g, le sodium en 3a.

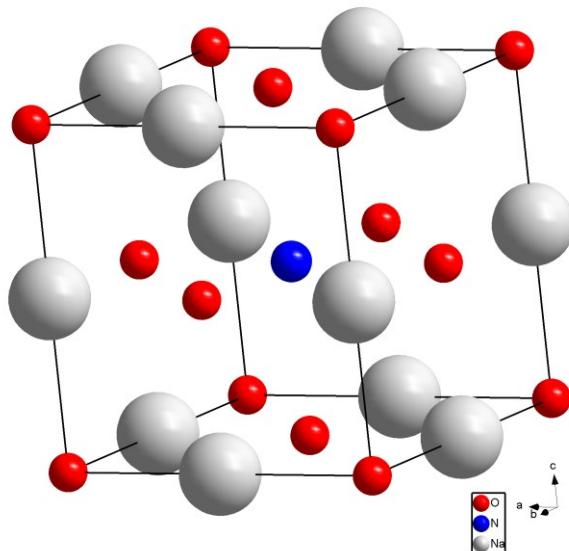
- Calculez la masse volumique cristallographique.
- Cette maille est-elle obtenue à plus haute ou plus basse température que la précédente ?
- Expliquez la variation de masse volumique en fonction de la température.

Exercice 3 :

Le composé ci-contre cristallise en cubique, groupe d'espace Pm-3m, $a=4.6050 \text{ \AA}$.

Atomes indépendants :

Na	(0.5 ; 0 ; 0)
N	(0.5 ; 0.5 ; 0.5)
O ₍₁₎	(0 ; 0 ; 0)
O ₍₂₎	(0 ; 0.5 ; 0.5)



La fiche du groupe Pm-3m vous est fournie.

Attention, l'oxygène O₍₂₎ sur les faces est désordonné, il n'est présent qu'à 33%, il ne compte donc que pour 1 seul atome par maille.

- Quel est le motif ? Ce composé est-il un nitrate de sodium ?
- Combien d'équivalents aurait un atome en (0.12 ; 0.12 ; 0.12) ? Et en (0.12 ; 0.12 ; 0.17) ?

La structure peut être décrite comme un système cubique toutes faces centrées d'oxygène avec les sites octaédriques occupés par l'azote et les ions sodium.

- Calculez le rayon maximal d'un ion inséré dans un site tétraédrique de ce composé (on considère pour ce calcul que tous les oxygènes sont présents à 100%).

$$r(O) = 0.140 \text{ nm}, r(N) = 0.070 \text{ nm}, r(Na) = 0.192 \text{ nm}$$

- Refaites le calcul en considérant comme sommets du tétraèdre 3 ions sodium et un azote.

- Peut-on insérer des atomes d'hydrogène dans ce composé ? Des ions Be²⁺ ?

$$r(H) = 0.053 \text{ nm}, r(Be^{2+}) = 0.031 \text{ nm}$$

- Est-il envisageable d'observer des pics de diffraction pour les plans (100) ? (110) ? (111) ?

Exercice 4 :

- Expliquez pourquoi il est nécessaire d'utiliser un système de refroidissement lorsque l'on utilise un tube à rayons X dans un diffractomètre.
- Expliquez pourquoi il est avantageux de choisir une anticathode de Mo ($\lambda=0.071$ nm) lors de l'étude de monocristaux, et pourquoi choisir plutôt celle de Cu lors de l'étude de poudres.
- Un béton est composé de ciment, de sable, de gravier, il est fibré de métal et de chanvre. Observera-t-on des pics de diffraction des rayons X pour tous ces constituants ?

CONTINUED		No. 221				<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	
Generators selected		(1); t(1,0,0); t(0,1,0); t(0,0,1); (2); (3); (5); (13); (25)					
Positions		Coordinates				Reflection conditions	
Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry		(1) <i>x,y,z</i>	(2) \bar{x},\bar{y},z	(3) \bar{x},y,\bar{z}	(4) <i>x,y,z</i>	<i>h,k,l</i> permutable General:	
48	<i>n</i>	1	(5) <i>z,x,y</i>	(6) \bar{z},\bar{x},\bar{y}	(7) \bar{z},\bar{x},y	(8) \bar{z},x,\bar{y}	no conditions
			(9) <i>y,z,x</i>	(10) \bar{y},z,\bar{x}	(11) y,\bar{z},\bar{x}	(12) \bar{y},z,x	
			(13) y,x,\bar{z}	(14) \bar{y},\bar{x},\bar{z}	(15) y,\bar{x},z	(16) \bar{y},x,z	
			(17) <i>x,z,y</i>	(18) \bar{x},z,y	(19) \bar{x},\bar{z},\bar{y}	(20) x,\bar{z},y	
			(21) z,y,\bar{x}	(22) \bar{z},\bar{y},x	(23) \bar{z},y,x	(24) \bar{z},\bar{y},\bar{x}	
			(25) \bar{x},\bar{y},\bar{z}	(26) x,y,\bar{z}	(27) x,\bar{y},z	(28) \bar{x},y,z	
			(29) \bar{z},x,\bar{y}	(30) \bar{z},x,y	(31) z,x,\bar{y}	(32) z,\bar{x},y	
			(33) \bar{y},\bar{z},\bar{x}	(34) y,\bar{z},x	(35) \bar{y},z,x	(36) y,z,\bar{x}	
			(37) \bar{y},\bar{x},z	(38) y,x,z	(39) \bar{y},x,\bar{z}	(40) y,\bar{x},\bar{z}	
			(41) \bar{x},\bar{z},y	(42) x,\bar{z},\bar{y}	(43) x,z,y	(44) \bar{x},z,\bar{y}	
			(45) \bar{z},\bar{y},x	(46) \bar{z},y,\bar{x}	(47) z,\bar{y},\bar{x}	(48) z,y,x	
Special: no extra conditions							
24	<i>m</i>	...	<i>x,x,z</i>	\bar{x},\bar{x},z	\bar{x},x,\bar{z}	<i>x,x,z</i>	\bar{z},\bar{x},\bar{x}
			\bar{z},\bar{x},x	\bar{z},x,\bar{x}	x,\bar{z},x	\bar{x},\bar{z},\bar{x}	
			<i>x,x,z</i>	\bar{x},\bar{x},\bar{z}	x,\bar{x},z	\bar{x},x,z	\bar{x},\bar{z},x
			\bar{x},\bar{z},\bar{x}	x,\bar{z},x	\bar{z},x,\bar{x}	\bar{z},x,x	\bar{z},\bar{x},\bar{x}
24	<i>l</i>	<i>m . .</i>	$\frac{1}{2},y,z$	$\frac{1}{2},\bar{y},z$	$\frac{1}{2},y,\bar{z}$	$\frac{1}{2},\bar{y},\bar{z}$	$z,\frac{1}{2},y$
			$\bar{z},\frac{1}{2},y$	$\bar{z},\frac{1}{2},\bar{y}$	$y,z,\frac{1}{2}$	$\bar{y},z,\frac{1}{2}$	$\bar{y},z,\frac{1}{2}$
			$y,\frac{1}{2},\bar{z}$	$\bar{y},\frac{1}{2},\bar{z}$	$y,\frac{1}{2},z$	$\bar{y},\frac{1}{2},z$	$\frac{1}{2},z,\bar{y}$
			$\frac{1}{2},\bar{z},\bar{y}$	$\frac{1}{2},\bar{z},y$	$z,y,\frac{1}{2}$	$\bar{z},\bar{y},\frac{1}{2}$	$\bar{z},y,\frac{1}{2}$
24	<i>k</i>	<i>m . .</i>	0,y,z	0, \bar{y},z	0,y, \bar{z}	0, \bar{y},\bar{z}	$z,0,y$
			$\bar{z},0,y$	$\bar{z},0,\bar{y}$	$y,z,0$	$\bar{y},z,0$	$\bar{y},z,0$
			$y,0,\bar{z}$	$\bar{y},0,z$	$\bar{y},0,z$	$0,z,\bar{y}$	$0,z,y$
			$0,\bar{z},\bar{y}$	$0,\bar{z},y$	$z,y,0$	$\bar{z},y,0$	$\bar{z},\bar{y},0$
12	<i>j</i>	<i>m . m2</i>	$\frac{1}{2},y,y$	$\frac{1}{2},\bar{y},y$	$\frac{1}{2},y,\bar{y}$	$\frac{1}{2},\bar{y},\bar{y}$	$y,\frac{1}{2},y$
			$\bar{y},\frac{1}{2},y$	$\bar{y},\frac{1}{2},\bar{y}$	$y,y,\frac{1}{2}$	$\bar{y},\bar{y},\frac{1}{2}$	$\bar{y},\bar{y},\frac{1}{2}$
12	<i>i</i>	<i>m . m2</i>	0,y,y	0, \bar{y},y	0,y, \bar{y}	0, \bar{y},\bar{y}	$y,0,y$
			$\bar{y},0,y$	$\bar{y},0,\bar{y}$	$y,y,0$	$\bar{y},y,0$	$\bar{y},\bar{y},0$
12	<i>h</i>	<i>mm2..</i>	$x,\frac{1}{2},0$	$\bar{x},\frac{1}{2},0$	$0,x,\frac{1}{2}$	$0,\bar{x},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,x$
			$\frac{1}{2},x,0$	$\frac{1}{2},\bar{x},0$	$x,0,\frac{1}{2}$	$\bar{x},0,\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{2},x$
8	<i>g</i>	..3 <i>m</i>	<i>x,x,x</i>	\bar{x},\bar{x},x	\bar{x},x,\bar{x}	x,\bar{x},\bar{x}	
			x,x,\bar{x}	\bar{x},\bar{x},\bar{x}	x,\bar{x},x	\bar{x},x,x	
6	<i>f</i>	4 <i>m . m</i>	$x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\bar{x},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},x,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\bar{x},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},x$
6	<i>e</i>	4 <i>m . m</i>	$x,0,0$	$\bar{x},0,0$	$0,x,0$	$0,\bar{x},0$	$0,0,x$
3	<i>d</i>	4/ <i>m m . m</i>	$\frac{1}{2},0,0$	$0,\frac{1}{2},0$	$0,0,\frac{1}{2}$		
3	<i>c</i>	4/ <i>m m . m</i>	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$		
1	<i>b</i>	<i>m</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$				
1	<i>a</i>	<i>m</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	0,0,0				
Symmetry of special projections							
Along [001] <i>p4mm</i>		Along [111] <i>p6mm</i>		Along [110] <i>p2mm</i>			
$\mathbf{a}' = \mathbf{a}$	$\mathbf{b}' = \mathbf{b}$	$\mathbf{a}' = \frac{1}{3}(2\mathbf{a} - \mathbf{b} - \mathbf{c})$	$\mathbf{b}' = \frac{1}{3}(-\mathbf{a} + 2\mathbf{b} - \mathbf{c})$	$\mathbf{a}' = \frac{1}{2}(-\mathbf{a} + \mathbf{b})$	$\mathbf{b}' = \mathbf{c}$		
Origin at 0,0,z		Origin at x,x,x		Origin at x,x,0			

Rappel : conditions de diffraction en cubique : h,k,l de même parité en *F* ; $h+k+l=2n$ en *I*.

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Dy	Tb	Ho	Er	Fm	Lu
Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Dy 65	Tb 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
140,115 1,1 Céritium	140,90765 1,1 Praséodyme	144,24 3+ Néodyme	144,9127 1,1 Prométhium	150,36 3+ Samarium	151,965 1,2 Europium	157,25 3+ Gadolinium	162,50 1,2 Terbium	164,93032 3+ Dysprosium	168,93421 1,2 Holmium	167,26 3+ Erbium	168,93421 1,2 Thulium	173,04 3+ Ytterbium	174,967 1,2 Lutécium
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103
232,0381 1,3 Thorium	231,03588 4+ Protactinium	238,0289 1,5 Uranium	237,0882 6+ Neptunium	244,0642 1,3 Plutonium	243,0614 4+ Américium	247 3+ Curium	247,0703 1,3 Berkélium	251,0796 3+ Californium	257,0951 1,3 Einsteinium	258,01 - Fermium	259,1009 1,3 Mendelevium	- - Nobélium	260,1053 - Lawrencium

Les masses atomiques relatives sont basées sur l'isotope 12 du carbone.

Sous des conditions normales, les symboles en caractères gras représentent la phase solide, ceux en caractères italiques, la phase liquide, ceux en caractères italiques gras représentent la phase gazeuse et ceux en caractères droits les éléments synthétiques.