



Concours National d'accès à la formation 3^{ème} Cycle – Doctorat LMD en Chimie (2022/2023)

Matière : Cristallographie et non stœchiométrie dans les solides

Durée : 2heures

Sujet N : 02

Exercice N°1 (6 pts):

- On considère un réseau cubique de paramètre de maille a .
 - Préciser les indices de Miller des faces du cube.
 - Tracer le plan (311).
 - Exprimer la distance entre 2 plans parallèles consécutifs de la famille de plan (311) en fonction du paramètre de maille a .
- On bombarde un cristal d'aluminium par un faisceau de rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. On observe un faisceau diffracté au premier ordre sous un angle θ de $39,2^\circ$ pour les plans réticulaires (311).
 - Calculer le paramètre a de la maille de l'aluminium.
 - Retrouver cette valeur, sachant que l'aluminium cristallise dans le réseau cubique à faces centrées (CFC) et que le rayon de l'atome d'aluminium est de 1.43 \AA .

Exercice N°2 (8 pts):

L'étude expérimentale de quelques oxydes de fer a donné les résultats suivants :

Oxyde N°	Pourcentage massique de fer (%)	a (pm)	ρ (kg/m ³)
(1)	76.56	430.7	5700
(2)	76.27	430.1	5640
(3)	75.72	429.0	5550

(4) 77,11 432 5911

- FeO (oxyde 4) cristallise dans une maille de type NaCl, où les anions forment un système cubique à face centrée (CFC) et les cations occupent la totalité des sites octaédriques du réseau des anions, avec un paramètre de maille $a = 432 \text{ pm}$. Représenter la maille élémentaire de FeO. Calculer le pourcentage de fer dans cet oxyde et calculer sa masse volumique.
- En comparant les résultats obtenus avec le tableau :
 - Déterminer le(s) type(s) de défauts, dans les oxydes (1), (2) et (3), par rapport à la formule stœchiométrique FeO.

- b. Quelles sont les hypothèses possibles qui permettent l'explication de ce(s) défaut(s)? Ecrire, en fonction de l'écart à la stœchiométrie x , la formule chimique correspondante à chaque hypothèse.
- c. Exprimer en fonction de x la masse volumique de chaque composé non stœchiométrique.
- d. En déduire, la formule chimique non stœchiométrique de FeO compatible avec les 3 oxydes.
- e. Quel type de défaut apparait dans le réseau ? Comment la neutralité électrique du cristal est préservée ?
- f. Déterminer la formule exacte de chaque oxyde de fer représenté dans le tableau précédent.

Données : $M_{\text{Fe}} = 55.8\text{g/mol}$, $M_{\text{O}} = 16\text{g/mol}$ et $N = 6.022 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$.

Exercice N°3 (6 pts) :

1. Quel est le groupe non symmorphique parmi les groupes d'espace suivants : P422, P4cc, I4mm, I4/m ? Justifier votre réponse.
2. A quel système cristallin fait partie ce groupe d'espace ? Donner sa signification.
3. Donner son groupe ponctuel de symétrie, et sa projection stéréographique.
4. Donner les positions équivalentes à la position (x,y,z) dans ce groupe.



Concours National d'accès à la formation 3^{ème} Cycle – Doctorat LMD en Chimie (2022/2023)

Matière : Théorie des groupes

Durée : 1 heure 30m

Sujet N : 01

Exercice n° 1 :

Représenter clairement tous les éléments de symétrie sur les structures des molécules ci-dessous. Donner le groupe ponctuel et l'ensemble des opérations de symétrie pour chaque molécule.

- 1- NOCl
- 2- Cyclopropane
- 3- Acide cyanhydrique

Exercice n° 2 :

- 1- Donner l'ensemble des opérations de symétrie du groupe ponctuel D_{2h} .
- 2- Identifier les différents sous-groupes associés à ce groupe ponctuel.
- 3- Etablir la table de Cayley du groupe ponctuel de symétrie D_{2h} . Ce groupe est-il abélien ? Justifier.
- 4- Quel est le nombre minimal possible de classes associées à ce groupe ? justifier.

Exercice n° 3 :

On se propose d'étudier la symétrie de la molécule de méthanol.

- 1- Représenter sur la structure de la molécule tous les éléments de symétrie.
- 2- Donner le groupe ponctuel du méthanol ainsi que l'ensemble des opérations de symétrie correspondantes.
- 3- Donner les matrices des opérations de symétrie et établir la table de caractères du groupe ponctuel de symétrie de la molécule. Identifier les bases pour les différentes représentations et nommer les représentations irréductibles dans chaque cas.
- 4- Ecrire la représentation réductible en fonction des représentations irréductibles en donnant les valeurs des coefficients de contribution de chacune d'elles.