

CRISTALLOGRAPHIE -EXERCICES

Nombre d'Avogadro $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

1. Le fer (CCP PSI 06) :

Décrire l'arrangement cubique centré du fer en termes de :

- Nombre d'atomes de fer par maille,
- Coordinence,
- Compacité.

2. Revêtements antifriction à base de plomb (CCP PSI 00) :

Pour éviter le grippage de certaines pièces métalliques frottantes, on utilise souvent des coussinets anti-friction constitués d'une lame d'acier revêtue d'un matériau à base de plomb, déposé par traitement électrolytique.

Une expérience de dépôt donne un revêtement lisse et adhérent sur un coussinet d'aire totale 125 cm^2 . L'augmentation de la masse du coussinet est de $2,0575 \text{ g}$. Quelle est l'épaisseur moyenne du dépôt de plomb ?

Données : $M(\text{Pb}) = 207,2 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

Données cristallographiques relatives au plomb métallique :

système cristallin : cfc ; paramètre de maille : $a = 495,05 \text{ pm}$.

Réponse : $e = 14,5 \mu\text{m}$.

3. Structure cristalline de la cuprite (CCP PSI 99) :

L'un des minerais oxydés du cuivre, la cuprite Cu_2O , possède une structure cristalline particulièrement simple, décrite par un système cubique centré d'ions oxyde O^{2-} , dans lequel les cations cuivre occupent la moitié des centres des demi-diagonales du cube. La figure présente la projection de la maille sur une face du cube. Chaque ion est représenté avec sa (ses) cote(s) selon la direction de projection. On appelle $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ la longueur de l'arête de la maille.

a) Calculer la plus courte distance O — O dans Cu_2O . En déduire si cette structure est compacte.

b) Calculer sa compacité.

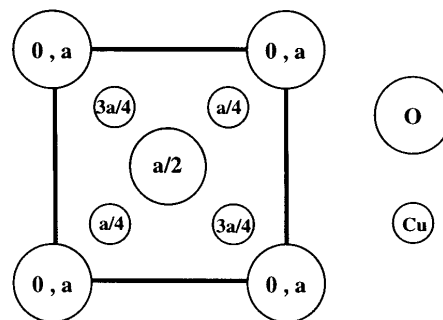
c) Combien chaque ion oxyde a-t-il de plus proches voisins cuivre ? Quelle figure géométrique dessinent ces derniers ?

Données numériques :

Paramètres de maille: Cu_2O : $a_{\text{Cu}_2\text{O}} = 427,0 \text{ pm}$

Rayon ionique: Ion oxyde O^{2-} : $r_0 = 140 \text{ pm}$

Réponse : b) $C = 0,315$.



4. Le diamant (CCP PSI 05)

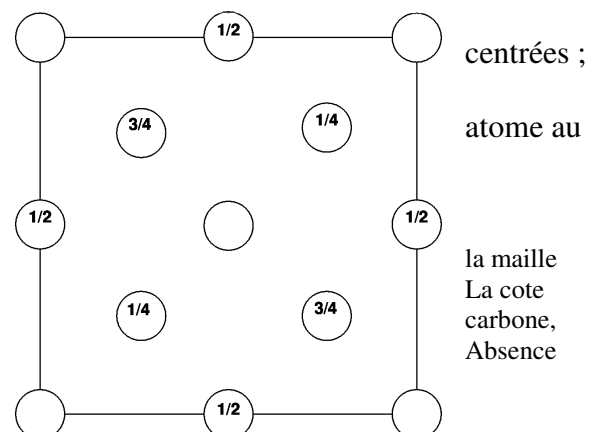
Le diamant cristallise dans un système cubique à faces on notera a_D son paramètre de maille. Dans cette structure particulière, quatre des huit cubes d'arête $a_D/2$ comportent un centre, comme le montre la projection cotée de la Figure 1.

Figure 1

Projection cotée de la structure cristalline du diamant sur une des faces de cubique.

perpendiculaire au plan de la figure, indiquée dans chaque atome de est exprimée en fraction du paramètre de maille.

de valeur signifie cotes 0 et + 1 (les huit sommets de la maille).



a) Déterminer :

- Le nombre d'atomes de carbone par maille,
- Le nombre de plus proches voisins de chaque atome (coordination),
- La forme géométrique dessinée par ces plus proches voisins.

b) Connaissant la longueur de la liaison carbone-carbone, $d(C_D-C_D) = 154 \text{ pm}$, calculer la valeur du paramètre de maille a_D .

c) Calculer la compacité de cette structure. Existe-t-il des structures plus compactes ? Préciser.

d) Citez deux propriétés physiques du diamant directement générées par sa structure électronique parfaitement covalente.

Masses volumiques : Diamant : $\rho_D = 3,5 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

5. Structure cristalline d'un alliage (CCP PSI 97) :

L'alliage métallique « nichrome », alliage de 20 % de Cr et 80 % de Ni (pourcentages atomiques) est largement utilisé industriellement pour la réalisation de résistances chauffantes bobinées.

C'est une solution solide monophasée de chrome dans le nickel cubique à faces centrées.

- Faire un schéma de la structure cfc du nickel pur.
- Dans l'alliage, les atomes de chrome occupent 20 % des positions atomiques, de façon aléatoire (solution solide de substitution). Combien y a-t-il, en moyenne, d'atomes de chrome par maille ?
- Combien un atome de chrome a-t-il de plus proches voisins (Ni ou Cr) ?
- Calculer le paramètre a (en picomètres) de la maille cubique de l'alliage.
- En déduire la distance moyenne entre deux atomes voisins de l'alliage, qu'on comparera à celle calculée pour le Ni pur.
- Quelle est l'influence de l'introduction du chrome sur la compacité du matériau (grandeur qu'on ne calculera pas).

Données : masses molaires moléculaires (en g.mol^{-1}) Cr = 52,0 ; Ni = 58,7.

Masses volumiques (en kg.m^{-3}) : Ni pur : 8900 ; alliage : 8400.

Nombre d'Avogadro : $N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Réponses : d) $a = 357 \text{ pm}$; e) $d = a / \sqrt{2}$.

6. Le zinc (Mines-Ponts PSI 06) :

a) Donner la structure électronique du zinc dans son état fondamental. On justifiera en énonçant les règles permettant de l'établir. Numéro atomique du zinc : $Z = 30$

b) Le zinc cristallise dans une structure hexagonale compacte.

Représenter une maille conventionnelle de ce métal. Quel est la coordination des atomes ? Calculer la relation entre l'arête a et la hauteur c de la structure hexagonale compacte.

c) Donner l'expression de sa masse volumique en fonction du nombre d'Avogadro N_A , de la masse atomique du zinc M_{Zn} et de a .

d) Le zinc se trouve à l'état naturel sous forme de sulfure ZnS qui possède plusieurs formes allotropiques dont la structure blende.

Représenter une maille conventionnelle de cette structure. Par souci de clarté on utilisera des couleurs différentes pour le zinc et le soufre . Sous quelles formes se trouvent le zinc et le soufre ? Donner la coordination de chacune de ces espèces par rapport à l'autre.

7. Les cristaux de diiode (Mines Ponts PSI 04) :

Le diiode cristallise dans le type structural suivant : le réseau présente la symétrie orthorhombique : la maille est un prisme droit à base rectangulaire (de côtés a et b et de hauteur c) et chaque sommet ainsi que chaque centre de face est occupé par l'entité I_2 (aucune connaissance préalable sur ce type de structure n'est nécessaire pour la résolution des questions suivantes). Dans le cas du diiode, les paramètres de maille ont pour valeur approximative : $a = 700 \text{ pm}$, $b = 1000 \text{ pm}$, $c = 500 \text{ pm}$.

a) Combien de motifs I_2 la maille possède-t-elle en propre ?

b) Quelle est la masse volumique approximative du diiode solide ? On indique pour la résolution numérique :

$$\frac{4 \times 2 \times 13}{6 \times 7 \times 5} \approx 0,5. \text{ Les cristaux de diiode « flottent-ils » sur l'eau ? } M(I) = 130 \text{ g.mol}^{-1}.$$