

## Concours MP 2009

### Données (à 298 K)

Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) : vanadium  $M_v = 50,9$

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

Pour le vanadium, il existe trois composés interstitiels de même réseau cubique : l'hydruure  $\text{VH}_2$ , le carbure  $\text{VC}$  et le nitrure  $\text{VN}$ . Dans chacun de ces trois composés un seul type de site est saturé.

1) Préciser le type de réseau cubique décrit par le vanadium dans ces composés.

Cubique F

2) Dans quel type de sites interstitiels seront logés les atomes d'hydrogène ?

Dans les sites tétraédriques

3) Dans quel type de sites interstitiels seront logés les atomes de carbone ?

Dans les sites octaédriques

4) En utilisant le rayon  $R_v = 1,311 \text{ \AA}$ , établir l'expression du paramètre  $a_{\text{VH}_2}$  de la maille de l'hydruure de vanadium sachant que le rayon de l'atome d'hydrogène vaut  $R_H = 0,534 \text{ \AA}$ . On supposera que les atomes d'hydrogène sont tangents aux atomes de vanadium.

La tangence a lieu le long de la  $\frac{1}{2}$  diagonale du petit cube d'arête  $\frac{a}{2} \Rightarrow R_v + R_H = \frac{\sqrt{3}}{2} \left( \frac{a}{2} \right) \Rightarrow$   

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} (R_v + R_H) = \frac{4}{\sqrt{3}} (1,311 + 0,534) \Rightarrow$$
  

$$a = 4,261 \text{ \AA}$$

5) Attribuer, en le justifiant, les valeurs des paramètres de maille suivants  $a_1 = 4,137 \text{ \AA}$  et  $a_2 \approx 4,172 \text{ \AA}$  aux composés  $\text{VC}$  et  $\text{VN}$ .

Pour les atomes C et N  $n=2$  mais  $Z(\text{C}) = 6$   $Z(\text{N}) = 7$   
 donc  $R_N < R_C \Rightarrow a_{\text{VN}} < a_{\text{CN}} \Rightarrow a_1 = a_{\text{VN}}$  et  
 $a_2 = a_{\text{CN}}$

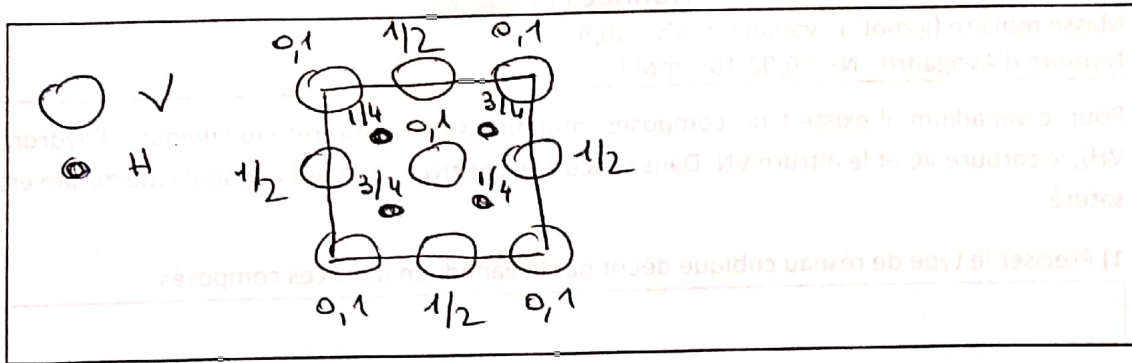
6) Établir les expressions des rayons  $R_C$  et  $R_N$  des atomes de carbone et d'azote. Les calculer.

La tangence a lieu le long d'une arête de la maille  $\Rightarrow a = 2(R_v + R_o) \Rightarrow R_o = \frac{a}{2} - R_v$   

$$\Rightarrow R_N = \frac{a_1}{2} - R_v = \frac{4,137}{2} - 1,311 = 0,758 \text{ \AA}$$
  

$$R_C = \frac{a_2}{2} - R_v = \frac{4,172}{2} - 1,311 = 0,775 \text{ \AA}$$

7) Représenter une projection cotée, selon l'axe c, de la maille et de son contenu de l'hydrure insaturé de formule VH de même réseau que les composés précédents.



2) Dans quel type de sites interstitiels se trouvent les atomes d'hydrogène ?

3) Dans quel type de sites interstitiels se trouvent les atomes de carbone ?

4) En utilisant le rayon  $R_V = 1,311 \text{ \AA}$ , établir l'expression du paramètre  $a_0$  de la maille de l'hydrure de vanadium sachant que le rayon de l'atome d'hydrogène vaut  $R_H = 0,234 \text{ \AA}$ . On supposera que les atomes d'hydrogène sont tangents aux atomes de vanadium.

5) Attribuer, en le justifiant, les valeurs des paramètres de maille suivants  $a_1 = 4,137 \text{ \AA}$  et  $a_2 = 4,732 \text{ \AA}$  aux composés VC et VN.

6) Établir les expressions des rayons  $R_C$  et  $R_N$  des atomes de carbone et d'azote. Les calculer.

## Concours PC 2006

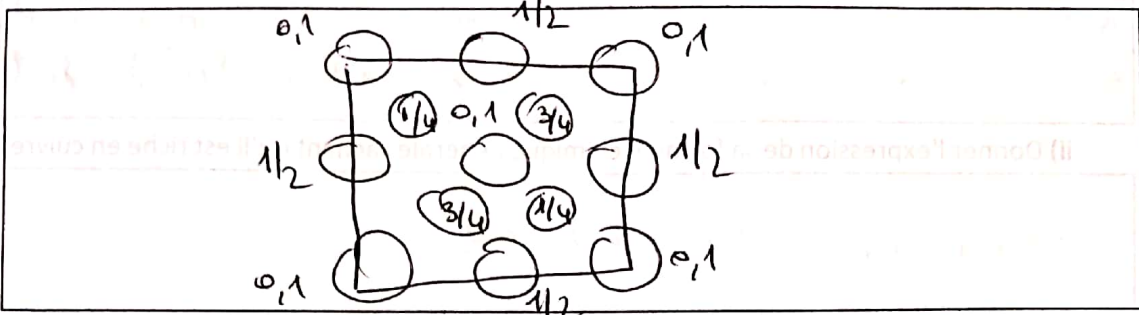
### Données (à 298 K)

Masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) : étain  $M_{\text{Sn}} = 118,7$

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

L'étain Sn gris a la structure du carbone diamant avec une arête  $a_{\text{Sn}} = 6,491 \text{ \AA}$

- 1) Représenter la projection de la maille et de son contenu sur le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  en précisant les côtes des atomes.



- 2) Déterminer la distance la plus courte entre deux atomes d'étain.

$$d_{\text{Sn-Sn}} = \frac{1}{2} \text{ diagonale du petit cube d'arête } \frac{a}{2}$$

$$d_{\text{Sn-Sn}} = \frac{\sqrt{3}}{4} a = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 6,491 = 2,811 \text{ \AA}$$

- 3) Quelle est la coordination des atomes d'étain ? Justifier votre réponse.

coord = 4 puisque la plus courte distance  $\text{Sn-Sn}$  correspond à  $\text{Sn}$  du site tétraédrique et à 4  $\text{Sn}$  qui forment le tétraèdre.

- 4) Etablir l'expression puis calculer :

i) la masse volumique de l'étain gris

$$\rho_{\text{Sn}} = \frac{Z M_{\text{Sn}}}{N a^3} = \frac{8 \times 118,7}{6,023 \cdot 10^{23} (6,491 \cdot 10^{-8})^3} = 5,765 \text{ g cm}^{-3}$$

ii) le volume molaire

$$\rho_{\text{Sn}} = \frac{M_{\text{Sn}}}{V_{\text{Sn}}} \Rightarrow V_{\text{Sn}} = \frac{M_{\text{Sn}}}{\rho_{\text{Sn}}} = \frac{118,7}{5,765} = 20,59 \text{ cm}^3$$

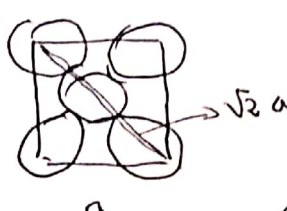
### III) la compacité

$$C = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} \quad \text{or} \quad 2R = \frac{\sqrt{3}}{4} a \Rightarrow$$

$$C = \frac{\sqrt{3} \pi}{16} = 0,34$$

Le cuivre cristallise dans un système cubique à faces centrées avec un paramètre de maille  $a_{Cu} = 3,60 \text{ \AA}$

5) Retrouver la valeur du rayon atomique  $R_{Cu}$  du cuivre en utilisant un schéma montrant clairement la tangence.



$$(4 R_{Cu})^2 = 2a^2$$

$$R_{Cu} = \frac{\sqrt{2}}{4} a = \frac{\sqrt{2}}{4} \times 3,60$$

$$R_{Cu} = 1,273 \text{ \AA}$$

6) Rappeler les positions et le nombre des sites tétrédriques et octaédriques dans une maille cubique à faces centrées.

Les 8 ST occupent les centres des petits cubes d'arête  $a/2$  formés chacun d'un atome du sommet de la maille et de 3 atomes des centres de faces. Les 4 SO occupent le centre de la maille et le milieu de chaque arête.

7)

i) Etablir les expressions permettant le calcul des rayons de ces sites en fonction du paramètre de la maille  $a_{Cu}$

$$R_{Cu} + R_{ST} = \frac{\sqrt{3}}{2} \left( \frac{a}{2} \right) \quad \text{avec} \quad R_{Cu} = \frac{\sqrt{2}}{4} a \Rightarrow$$

$$R_{ST} = \frac{\sqrt{3}}{4} a - \frac{\sqrt{2}}{4} a = \frac{\sqrt{3} - \sqrt{2}}{4} a = 0,079 a$$

$$R_{Cu} + R_{SO} = \frac{a}{2} \Rightarrow R_{SO} = \frac{a}{2} - \frac{\sqrt{2}}{4} a =$$

$$R_{SO} = \frac{2 - \sqrt{2}}{4} a = 0,146 a$$

ii) Calculer leurs valeurs en Å

$$R_{Sn} = 0,079 \times 3,60 = 0,284 \text{ Å}$$

$$R_{Cu} = 0,146 \times 3,60 = 0,526 \text{ Å}$$

8) Le bronze est un alliage du cuivre et de l'étain.

i) Quel est à priori le type de cet alliage?

Alliage de substitution et on dit même que  $R_{Cu}$  et  $R_{Sn}$  sont comparables et l'un ne peut occuper les sites de l'autre

ii) Donner l'expression de sa formule chimique générale sachant qu'il est riche en cuivre.

