

Concours MP 2015

Données (à 298 K)

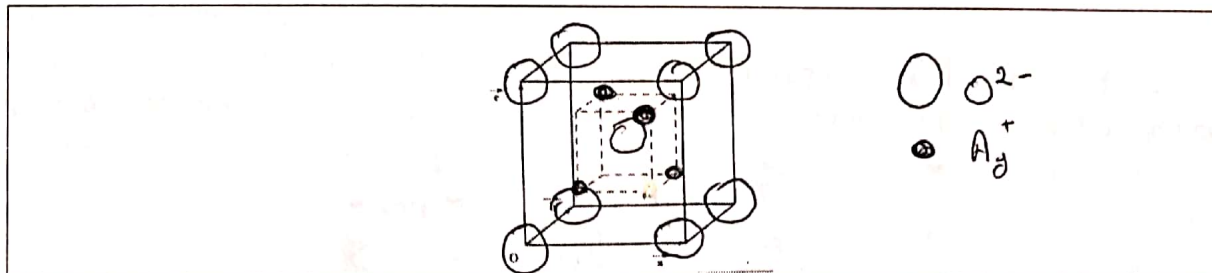
Masse molaire (g.mol^{-1}) : $\text{Ag} = 108,0$ et $\text{O} = 16,0$

Paramètre de la maille cubique de l'oxyde Ag_2O : $a = 472 \text{ pm}$

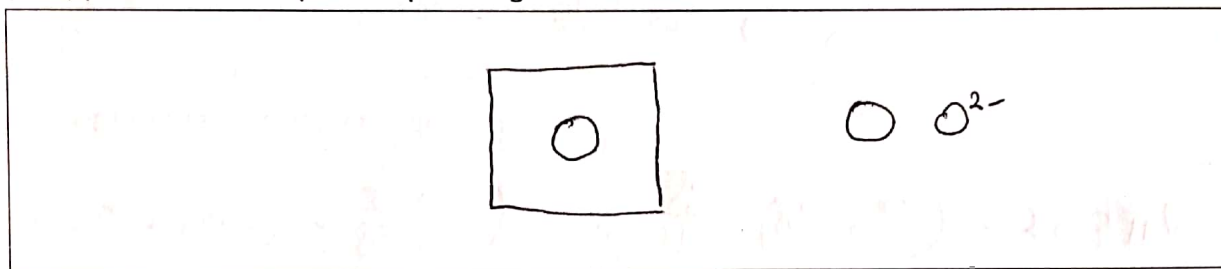
Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

En présence du dioxygène, l'argent s'oxyde pour donner l'oxyde d'argent (Ag_2O). Dans cet oxyde les anions O^{2-} occupent une maille cubique centrée. Les coordonnées réduites des cations Ag^+ sont : $(1/4, 3/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 1/4, 3/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$.

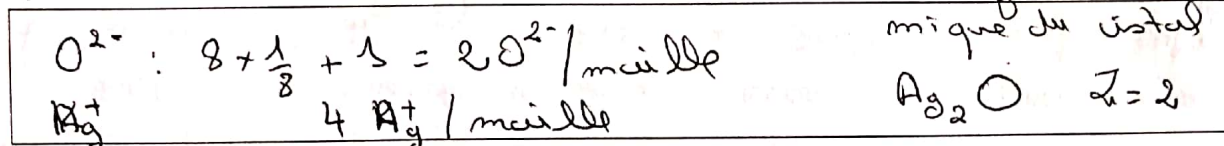
1) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu



2) En se limitant à une seule maille, représenter la trace de(s) ion(s) sur le plan de la famille (020) proche de celui passant par l'origine.



3) Déterminer le nombre de groupements formulaires par maille. et la formule chimique du cristal



4) Donner l'expression puis calculer la masse volumique de cet oxyde (en g.cm^{-3}).

$$\rho = \frac{Z M_{\text{Ag}_2\text{O}}}{N_A a^3} = \frac{2 (2 \times 108 + 16)}{6,023 \cdot 10^{23} (472 \cdot 10^{-10})^3} = 7,32 \text{ g cm}^{-3}$$

Concours MP 2017

Données (à 298 K)

Masse molaire (g.mol^{-1}) : $\text{Br} = 80,00$ et $\text{Cu} = 63,55$

Rayon ionique (pm) : $\text{Br}^- = 50$ et $\text{Cu}^+ = 106$

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

Le bromure cuivreux CuBr cristallise dans une structure du type ZnS (blende).

1) Donner une description de la maille de CuBr.

Les ions Br^- forment un réseau cubique à faces centrées et les cations Cu^+ occupent la moitié des sites tétraédriques de la maille (1 site sur 2 par alternance)

2) Quel est le mode de ce réseau ?

mode F

3) Donner l'expression puis calculer :

3-a) le paramètre de la maille « a », sachant que les cations sont tangents aux anions.

tangence selon la demi diagonale du petit cube ($1/2$ de la maille) de paramètre $a/2$:

$$(R_{\text{Cu}} + R_{\text{Br}}) = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{a}{2} \right) \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} (R_{\text{Cu}} + R_{\text{Br}}) = 568,11 \text{ pm}$$

3-b) La masse volumique de ce cristal

$$\rho_{\text{CuBr}} = \frac{Z M_{\text{CuBr}}}{N a^3} = \frac{4 (80 + 63,55)}{6,023 \cdot 10^{23} (568,11 \cdot 10^{-10})^3}$$
$$\rho_{\text{CuBr}} = 5,20 \text{ g cm}^{-3}$$

4) Quelle condition doit satisfaire le rapport des rayons de cation et de l'anion pour qu'un cristal ionique du type MX adopte une structure de type ZnS (blende) ? Cette condition est-elle vérifiée pour CuBr ?

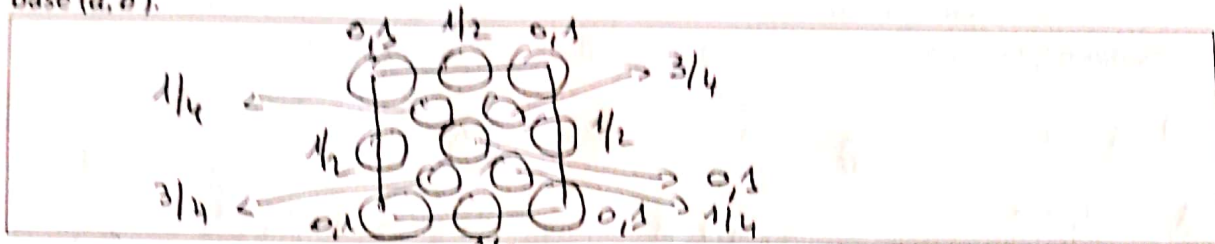
Il faut que $0,225 < \frac{R^+}{R^-} < 0,414$
on $\frac{R_{\text{Cu}}}{R_{\text{Br}}} = \frac{50}{196} = 0,255$ condition vérifiée

5)

5-a) On suppose que les positions des ions Cu^+ et des ions Br^- sont occupées exclusivement par des atomes de carbone. Quelle est la structure obtenue ?

Carbone diamant

5-b) Dessiner la projection cotée de cette maille et de son contenu sur le plan de base ($\vec{a}, \vec{b}$).



5-c) Donner l'expression puis calculer sa compacité.

$$C = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} \quad \text{avec } Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$$

longueur C_c selon la $\frac{1}{2}$ diagonale du petit cube de paramètre $a/2$ ($\frac{1}{8}$ de la maille) $\Rightarrow 2R = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{a}{2}\right) \Rightarrow$
 $a = \frac{4}{\sqrt{3}} R \Rightarrow C = \frac{\sqrt{3}}{16} \pi \Rightarrow C = 0,34$

Concours PC 2017

Données (à 298 K)

Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $M_{\text{Li}} = 7,0$; $M_{\text{Br}} = 80,0$

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

Le lithium cristallise dans un réseau cubique de masse volumique $\rho = 0,54 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

1) Identifier le mode de réseau, sachant que le paramètre « a » de la maille vaut 350 pm.

$$\rho = \frac{Z \cdot M_{\text{Li}}}{N_A a^3} \Rightarrow Z = \frac{\rho N_A a^3}{M_{\text{Li}}} \Rightarrow$$

$$Z = \frac{0,54 \times 6,023 \cdot 10^{23} \times (350 \cdot 10^{-10})^3}{7} \approx 2$$

2) Donner une description de la maille et de son contenu.

Les atomes de lithium occupent 8 sommets et le centre de la maille

3) Donner l'expression puis calculer la valeur du rayon atomique du lithium.

longueur Li-Li selon la diagonale de la maille $\sqrt{3} a = 4 R_{\text{Li}} \Rightarrow R_{\text{Li}} = \frac{\sqrt{3}}{4} a$
 $R_{\text{Li}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 350 \Rightarrow R_{\text{Li}} = 151,56 \text{ pm}$

4) La diffraction d'un rayonnement X, de longueur d'onde λ égale à 1,54 Å sur un cristal donne une réflexion du premier ordre avec un angle de diffraction égal à 18,13°. Déterminer, pour cette réflexion, les indices de Miller de la famille des plans réticulaires diffractant.

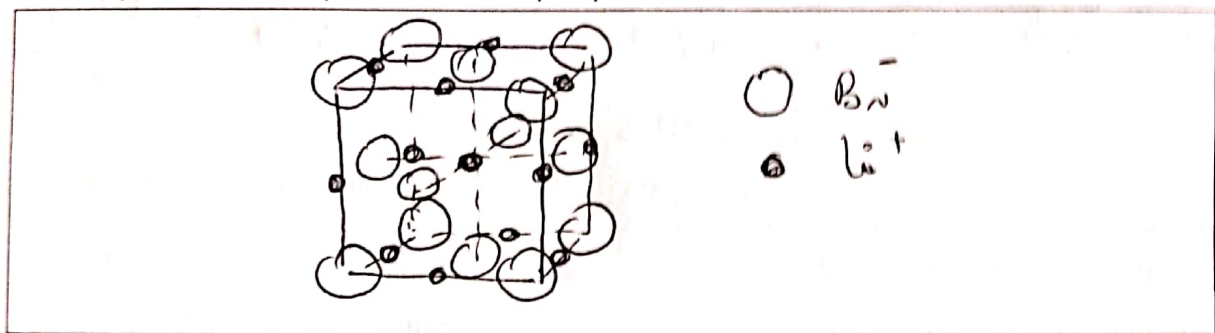
$$\text{Loi de Bragg: } \lambda = 2d \sin \theta \Rightarrow d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$d = \frac{1,54}{2 \sin 18,13} = 2,47 \text{ Å} \quad \text{ou} \quad a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \Rightarrow$$

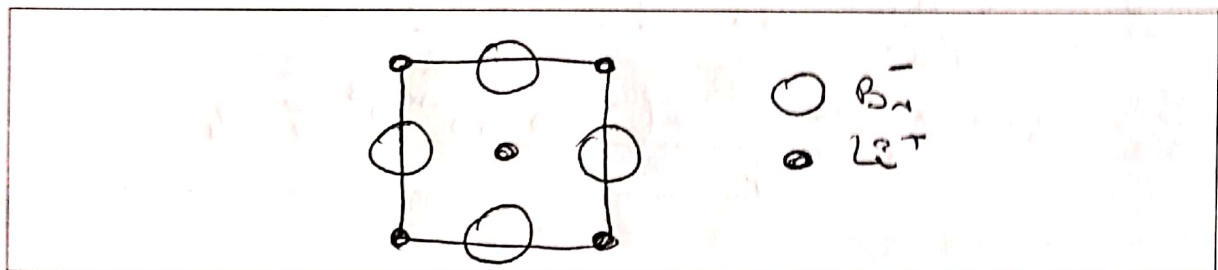
$$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{a}{d}\right)^2 = \left(\frac{3,50}{2,47}\right)^2 = 2 \Rightarrow (110)$$

5) Le lithium peut se combiner au brome pour donner le bromure de Lithium, cristal ionique de type NaCl de paramètre $a = 577 \text{ pm}$.

5-a) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu..



5-b) En se limitant à une seule maille, représenter la trace des différents ions sur le premier plan réticulaires (002) après l'origine. Distinguer les deux types d'ions par des formes et des couleurs différentes.



5-c) Donner l'expression puis calculer la masse volumique du bromure de lithium

$$\rho = \frac{Z M_{\text{LiBr}}}{N_A a^3} = \frac{4 (80,7)}{6,02 \cdot 10^{23} (577 \cdot 10^{-10})^3} = 3 \text{ g cm}^{-3}$$

Concours TECH 2018

Données (à 298 K)

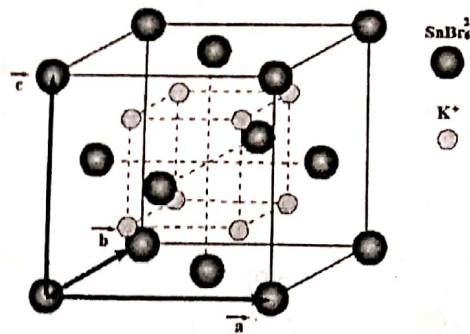
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): $M_{\text{Sn}} = 118,7$; $M_{\text{Br}} = 79,9$; $M_{\text{K}} = 39,1$

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

Le bromostannate de potassium $\text{K}_4(\text{SnBr}_6)_v$ peut être décrit en première approximation

comme un cristal ionique cubique de masse volumique $\rho = 3,55 \text{ g.cm}^{-3}$.

La figure ci-dessous est une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



1) Donner une description de cette maille.

Les ions $(\text{SnBr}_6)^{2-}$ occupent 8 sommets et 8 centres des faces d'une maille cubique. Les ions K^+ occupent 8 sites tétraédriques de la maille.

2) A quel type de réseau cristallin connu, appartient le bromostannate de potassium ?

anti-fluorine

3) Déterminer la formule chimique du bromostannate de potassium et le nombre de groupements formulaires par maille.

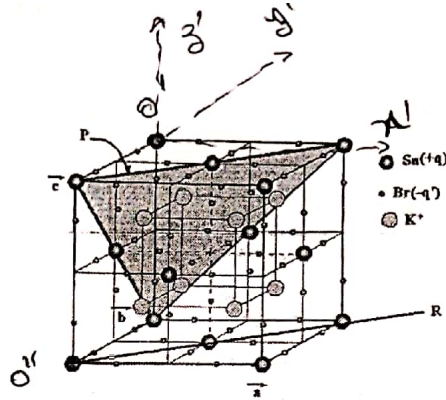
$(\text{SnBr}_6)^{2-}$: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ et K^+ : 8
 $\text{K}_2(\text{SnBr}_6)$ 4 groupements formulaires/maille

4) Donner l'expression puis calculer le paramètre « a » de la maille.

$$\rho = \frac{Z \cdot M_{\text{K}_2(\text{SnBr}_6)}}{N_A a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4M}{N \rho}}$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 (118,7 + 6 \times 79,9 + 2 \times 39,1)}{6,023 \cdot 10^{23} \times 3,55}} = 10,82 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 10,82 \text{ \AA}$$

5) Sur la figure ci-dessous, nous avons dessiné un plan réticulaire (P) et une rangée (R).



5-a) Déterminer les indices de Miller h, k et l correspondant au plan réticulaire (P).

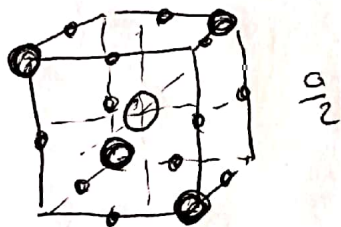
Changement d'origine en $O' \Rightarrow$ le plan coupe (Ox') en a , (Oy') en b et (Oz') en c
 $\Rightarrow (1\bar{1}\bar{1})$

5-b) Déterminer le nom de la rangée (R).

La rangée passe par 2 nœuds $(0,0,0)$ et $(1,1,0)$
 (selon l'origine O') $\Rightarrow [110]$

6)

6-a) Donner une représentation en perspective du huitième de la maille ci-dessus et de son contenu.



⊗ $Sn(+q)$
 • $Br(-q')$
 ⊙ K^+

6-b) Déterminer les coordinences de K^+ et $Sn(+q)$ par rapport à $Br(-q')$ dans cette structure.

K^+ qui occupe le centre du petit cube est entouré de 12 $Br(-q')$ situés sur 12 arêtes de ce petit cube $\Rightarrow$ coord $K^+ = 12$
 $Sn(+q)$ qui occupe les sommets est entouré de 6 $Br(-q')$ (un sommet est entouré de 6 arêtes)
 $\Rightarrow$ coord $Sn(+q) = 6$

(6)