

La colle comportera :

- une question de cours ET un exercice (parmi ceux ci-dessous) à traiter en moins de 30 minutes;
- un exercice.

Les questions de cours pouvant être posées par l'examineur/l'examinatrice sont marquées en rouge.

Le programme ci-dessous recense seulement les points les plus importants du chapitre. Pour voir l'ensemble des capacités exigibles aux concours, vous pouvez vous reporter au document 1 du document de cours.

Solides cristallins (chap XVI. Scandeur Dakhlaoui)

I. À propos des solides

II. Modèle du cristal parfait

- Connaître le vocabulaire: réseau, noeud, maille, paramètre de maille.
- Définir la **coordinence** et la **compacité**
- Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie.
- Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.

III. Étude de la structure cubique à faces centrées

III.1. Empilement compact

III.2. Description générale

- Savoir décrire la maille conventionnelle de la structure CFC.
- Connaître le lien entre le rayon de l'atome et le paramètre de maille (les atomes se touchent suivant la grande diagonale).

III.3. Sites interstitiels de la structure cfc

- Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement.
- Localiser et dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.

IV. Cristaux métalliques

IV.1. Propriétés des cristaux métalliques

- Positionner dans le tableau périodique et reconnaître métaux et non métaux.

IV.2. Structure cristallines des métaux

IV.3. Alliages métalliques

- Définir et différencier alliages d'insertion et de substitution.

V. Cristaux covalents et moléculaires

- Savoir définir un cristal covalent et moléculaire et les distinguer.

V.1. Propriétés des cristaux covalents

V.2. Comparaison de deux cristaux covalents ; le carbone diamant et le carbone graphite

V.3. Cristaux moléculaires

VI. Cristaux ioniques

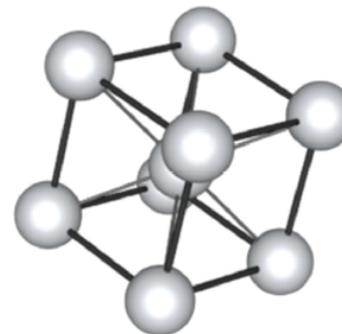
- Savoir définir un cristal ionique.

VI.1. Propriétés des cristaux ioniques

VI.2. Structure cristalline des solides ioniques

Exercice 1 : Une forme allotropique du fer ★

Le fer, sous sa forme allotropique α , cristallise à pression normale et en dessous de 910°C , dans une structure cubique centrée représentée ci-dessous.



Structure cubique centrée

1. Combien y-a-t-il d'atomes par maille ? On rappelle que le paramètre de maille, noté a , correspond à la longueur d'une arête de la maille. En déduire la relation entre a et le rayon atomique du fer R_{Fe} .
2. Soit M_{Fe} la masse molaire du fer, N_a la constante d'Avogadro et ρ_{Fe} la masse volumique du fer. Déterminer la relation entre M_{Fe} , R_{Fe} , N_a et ρ_{Fe} .
3. L'application numérique donne $\rho_{Fe} = 7,9 \cdot 10^n \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Préciser l'ordre de grandeur de ρ_{Fe} en donnant simplement la valeur numérique de l'exposant entier n .

Corrigé (CCP PSI 2016):

1. Il y a 8 atomes aux coins appartenant à 8 cubes et 1 atome au centre appartenant en propre au centre soit $8/8 + 1 = 2$ atomes par maille. Les atomes se touchent le long

de la grand diagonale (car la plus petite distance entre un atome d'un coin du cube et tous ses voisins est avec le centre du cube). On a donc:

$$a\sqrt{3} = 4R_{Fe}$$

2. On peut partir de l'expression de la masse volumique qui est donnée par la masse des atomes qui sont à l'intérieur d'une maille sur le volume d'une maille, soit:

$$\rho_{Fe} = \frac{2 \times m_{atome}}{a^3} = \frac{2M_{Fe}}{N_A a^3} = \frac{3\sqrt{3}M_{Fe}}{32N_A R_{Fe}^3}$$

3. On trouve 3 pour la valeur numérique de l'exposant entier n .

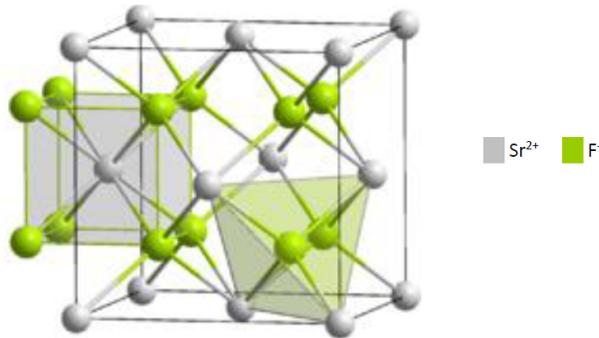
Exercice 2 : Le strontium - sites tétraédriques ★★

Le fluorure de strontium 90 a été utilisé en Russie comme vecteur de radioisotopes dans des générateurs thermoélectriques. Le fluorure de strontium cristallise dans une structure de type fluorine : les cations Sr^{2+} occupent un réseau cubique à faces centrées (CFC), les anions F^- occupants tous les sites tétraédriques.

1. Pourquoi les sites tétraédriques sont-ils tous occupés ?
2. Dessiner la maille en perspective ou en utilisant une projection cotée ; indiquer la coordinence entre ions de charge opposée.
3. Le paramètre de maille vaut $a = 576$ pm, le rayon ionique de l'anion fluorure, $R = 132$ pm. Déterminer la valeur r du rayon ionique de l'ion strontium.

Corrigé (Mines PSI 2021):

1. La formule du fluorure de strontium est SrF_2 .
Une maille CFC contient $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions Sr^{2+} et 8 sites tétraédriques (centre des petits cubes d'arête $a/2$). Pour respecter la stœchiométrie du composé, tous les sites tétraédriques doivent être occupés par les ions fluorures.
2. Le schéma ci-dessous montre que F⁻ a 4 proches voisins (c'est un site T) et Sr^{2+} , 8.



3. Le contact cation-anion se fait suivant la demi-diagonale du petit cube d'arête $a/2$:

$$a \frac{\sqrt{3}}{4} = R + r, \text{ d'où } r = 120 \text{ pm}$$

Exercice 3 : Le bronze - sites octaédriques ★

Le gong de Fort Boyard permet de matérialiser le temps de l'aventure. Le gong désigne une variété d'instruments de musique de percussion en métal, originaires de l'Asie du Sud-Est. sa sonorité est, entre autres, liée au matériau utilisé pour sa fabrication : le bronze, alliage de cuivre Cu et d'étain Sn. Cette sonorité dépend du pourcentage d'étain constituant le bronze. Le cuivre pur cristallise dans le système cubique à faces centrées.

1. Représenter la maille conventionnelle puis déterminer le nombre d'atomes de cuivre par maille. En adoptant le modèle des sphères dures indéformables, expliciter la relation entre le paramètre de maille a et le rayon métallique R_{Cu} .
2. Exprimer la maille volumique du cuivre ρ , puis déterminer sa valeur.
3. Repérer, puis dénombrer, les sites octaédriques dans cette structure. Évaluer numériquement le rayon R_O d'un atome étranger pouvant occuper un tel site.
4. Le bronze est-il un alliage de substitution ou d'insertion ? Justifier.

Données:

- les rayons métalliques de Cu et Sn sont respectivement 128 pm et 151 pm
- la masse molaire du cuivre et de l'étain est respectivement $63,5 \text{ g.mol}^{-1}$ et $118,7 \text{ g.mol}^{-1}$

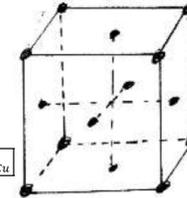
Corrigé (E3A PSI 2024):

Q1. Maille cubique à faces centrées (cfc), voir figure ci-contre.

Sachant que les 8 atomes aux sommets sont partagés entre 8 mailles et les 6 atomes aux centres des faces sont partagés entre 2 mailles, le nombre d'atomes de cuivre par maille est :

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Le contact entre atomes se fait selon la diagonale d'une face, d'où : $a\sqrt{2} = 4R_{Cu}$



Q2. Par définition de la masse volumique :

$$\rho = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = \frac{NM_{Cu}}{N_a a^3} = \frac{NM_{Cu}}{N_a \left(\frac{4R_{Cu}}{\sqrt{2}}\right)^3} \Leftrightarrow \rho = \frac{NM_{Cu}}{16\sqrt{2}N_a R_{Cu}^3}$$

$$\underline{AN} : \rho = \frac{4 \times 63,5 \cdot 10^{-3}}{16\sqrt{2} \times 6,0 \cdot 10^{23} \times (128 \cdot 10^{-12})^3} = 8,89 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

Q3. Dans une maille cfc, les sites octaédriques sont situés :

- au centre de la maille (entièrement dans la maille)
- au milieu de chaque arête (partagé entre 4 mailles)

$$\Rightarrow N_o = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$$

En se plaçant le long d'une arête, on détermine la dimension du site octaédrique :

$$2R_{Cu} + 2R_o = a \Leftrightarrow R_o = \frac{a}{2} - R_{Cu} = \left(\frac{4}{2\sqrt{2}} - 1\right)R_{Cu} \Leftrightarrow R_o = (\sqrt{2} - 1)R_{Cu}$$

$$\underline{AN} : R_o = 53,0 \text{ pm}$$

Q4. On a : $R_{Sn} > R_o$, donc les atomes d'étain ne peuvent pas se placer dans les sites octaédriques de la structure cfc du cuivre (ce ne serait pas non plus possible dans les sites tétraédriques qui sont encore plus petits que les sites octaédriques). Par conséquent, le bronze est un **alliage de substitution**.