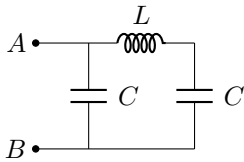


Cristallographie et régime sinusoïdal force

Exercice 1 : Équivalence entre dipôles



1 - Déterminer l'impédance complexe du dipôle AB représenté ci-contre.

2 - Peut-il être équivalent à une résistance ? une bobine ? un condensateur ? un fil ? un interrupteur ouvert ? Préciser le cas échéant la pulsation ou le domaine de pulsation où c'est le cas.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

1 Détermination des impédances équivalentes :

▷ Impédance de l'association LC série : $(1 - LC\omega^2)/jC\omega$;

▷ Admittance de l'association avec C :

$$\underline{Y} = jC\omega + \frac{jC\omega}{1 - LC\omega^2} = jC\omega \frac{2 - LC\omega^2}{1 - LC\omega^2} \quad \text{d'où} \quad \underline{Z} = \frac{1}{jC\omega} \frac{1 - LC\omega^2}{2 - LC\omega^2}$$

2 Équivalence de dipôle :

▷ résistance : jamais car toujours imaginaire pur ;

▷ bobine : possible si partie imaginaire positive, donc si $1/\sqrt{LC} \leq \omega \leq \sqrt{2/LC}$;

▷ condensateur : possible si partie imaginaire négatives donc pour toutes les pulsations hors de l'intervalle ci-dessus ;

▷ interrupteur ouvert : possible si dénominateur nul donc $\omega = 1/\sqrt{LC}$;

▷ fil : possible si numérateur nul donc $\omega = \sqrt{2/LC}$.

Exercice 2 : Oxyde de nickel

L'objectif de cet exercice est de déterminer la structure cristalline de l'oxyde de nickel NiO. La structure cristalline d'un solide ionique est celle qui maximise la coordinence anion-cation, tout en respectant la contrainte sur les rayons ioniques.

Données :

▷ numéros atomiques : $Z(\text{Ni}) = 28$ et $Z(\text{O}) = 8$;

▷ masses molaires : $M(\text{Ni}) = 59,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

▷ rayons ioniques : $R(\text{Ni}^{2+}) = R_+ = 69 \text{ pm}$ et $R(\text{O}^{2-}) = R_- = 140 \text{ pm}$;

▷ densité de NiO : 6,91.

1 - En raisonnant sur les configurations électroniques, justifier la charge des ions formant la structure. Commenter la stœchiométrie du cristal.

2 - Justifier qualitativement pourquoi la structure adoptée est celle de coordinence maximale. Il existe cependant une contrainte sur les rayons ioniques : rappeler son origine physique.

Une première structure possible est celle de type NaCl : les anions forment un réseau CFC dont tous les sites octaédriques sont occupés par les cations.

3 - Dessiner la maille type NaCl et vérifier que les populations d'anions et cations sont compatibles avec la stœchiométrie de NiO.

4 - Déterminer la coordinence de chaque ion dans la structure.

5 - Montrer que cette structure cristalline n'est possible que si les rayons ioniques sont tels que

$$\frac{R_+}{R_-} > \sqrt{2} - 1.$$

Pour un cristal contenant autant d'anions que de cations, une autre structure possible est celle de type CsCl, où la maille élémentaire est cubique avec occupation de tous les sommets par un anion et du centre du cube par un

cation.

6 - Représenter la maille type CsCl.

7 - Déterminer la coordinence de chaque ion dans la structure. De ce point de vue, laquelle des deux structures étudiées est la plus stable ?

8 - Montrer que cette structure n'est possible que si les rayons ioniques sont tels que

$$\frac{R_+}{R_-} > \sqrt{3} - 1.$$

9 - En déduire dans laquelle des deux structures l'oxyde de nickel NiO peut cristalliser.

10 - Calculer le paramètre de maille de NiO à partir de sa masse volumique. Comparer à la valeur obtenue avec les rayons ioniques. Commenter.

Éléments de correction de l'exercice 2 :

1 O : $1s^2 2s^2 2p^4$ donc former O^{2-} lui donne une structure de gaz noble.

Ni : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ donc former Ni^{2+} vide la $4s$ ce qui est plutôt favorable.

2 Contact anion-cation stabilisant. Contrainte sur les rayons vient du fait qu'il faut avoir contact entre ions de charges opposées mais pas entre ions de même charge.

3 cf. cours (ou Wikipédia). Il y a dans la maille $N_- = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ anions et $N_+ = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ cations. Compatible avec la stoéchiométrie.

4 Coordinence 6-6 (raisonner sur le cation au centre de la maille et sur un anion au centre d'une face est le plus simple).

5 Contact anion-cation le long d'une arête : $a = 2R_- + 2R_+$, non contact entre anions le long de la diagonale d'une face $a\sqrt{2} > 4R_-$, puis on déroule le calcul.

6 cf. Wikipédia :)

7 Coordinence 8-8. C'est donc CsCl qui serait plus stable.

8 Contact anion-cation le long de la grande diagonale du cube : $a\sqrt{3} = 2R_- + 2R_+$. Non contact entre anions le long d'une arête : $a > 2R_-$.

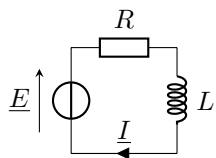
9 Numériquement, $R(Ni^{2+})/R(O^{2-}) = 0,493$, $\sqrt{2} - 1 \simeq 0,414$ et $\sqrt{3} - 1 \simeq 0,732$. NiO a donc une structure de type NaCl.

10 Masse volumique : $a = \sqrt[3]{\frac{4(M_{Ni} + M_O)}{N_A \rho}} = 416 \text{ pm}$, à comparer avec $a = 418 \text{ pm}$ obtenue par la condition de tangence le long de l'arête : ça marche nickel (avoue que mon jeu de mot pourri te fait sourire).

Cristallographie et régime sinusoïdal forcé

Exercice 1 : Circuit RL en régime sinusoïdal forcé

Considérons le circuit ci-contre en régime sinusoïdal forcé, le générateur imposant



$$e(t) = E_m \cos(\omega t).$$

1 - Exprimer l'impédance puis l'admittance complexe de l'association R, L .

2 - En déduire l'amplitude complexe \underline{I} de l'intensité qui parcourt le circuit.

3 - Déterminer sa pulsation, son amplitude et sa phase initiale et écrire la représentation temporelle de $i(t)$.

4 - On souhaite que $i(t)$ ait une phase initiale nulle. En déduire sans calcul quelle doit être la phase initiale φ_e du forçage.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

1 $\underline{Z} = R + jL\omega$ donc $\underline{Y} = 1/(R + jL\omega)$.

2 $\underline{I} = \underline{Y}\underline{E}$.

3 Pulsation ω identique au forçage.

$$I_m = |\underline{Y}| E_m = \frac{1}{\sqrt{R^2 + L^2\omega^2}} E_m \quad \text{et} \quad \varphi_i = \arg \underline{Y} + \arg \underline{E} = -\arg(R + jL\omega) = -\arctan \frac{L\omega}{R}$$

4 Déphasage inchangé donc $\varphi_e = -\varphi_i = +\arctan \frac{L\omega}{R}$

Exercice 2 : Structure cristalline des olivines

[CCP MP 2014]

Les olivines ferro-magnésiennes sont, sous diverses formes, le composant majeur du manteau terrestre. Cet assemblage chimique ne conserve pas la même structure cristallographique selon la profondeur à laquelle il se situe : des transitions allotropiques ont lieu en fonction des conditions de température et de pression. Ainsi, vers 660 km de profondeur, sous une température de 1830 K, l'olivine γ ou ringwoodite se transforme en silicate de magnésium MgSiO_3 de structure perovskite et en magnésio-wüstite assimilable à l'oxyde de magnésium MgO .

Données : rayons ioniques $R(\text{Mg}^{2+}) = 70 \text{ pm}$; $R(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$ et $R(\text{Si}^{4+}) = 41 \text{ pm}$.

Dans la magnésio-wüstite MgO , les anions O^{2-} forment un réseau cubique faces centrées dont les ions Mg^{2+} occupent tous les sites octaédriques.

1 - Représenter la maille de la magnésio-wüstite MgO .

2 - Identifier la plus petite distance entre deux ions de charges opposées. En déduire le paramètre de maille a_1 .

3 - Exprimer en fonction des rayons ioniques la compacité de la structure et calculer sa valeur numérique.

La structure perovskite est la structure adoptée par le minéral du même nom, CaTiO_3 . Cette structure usuelle a donné son nom à un type structural adopté par de nombreux matériaux synthétiques de type ABX_3 . La structure cristallographique d'une perovskite parfaite peut être décrite de la façon suivante : le cation A occupe tous les sommets du cube, le cation B occupe le centre, et les anions X occupent les centres des faces du cube.

4 - Représenter la structure cristallographique décrite ci-dessus.

5 - La description de la maille est-elle en accord avec la formule proposée pour la perovskite résultant de la décomposition de la ringwoodite ?

Le facteur de tolérance de Goldschmidt t rend compte de l'influence des rayons ioniques sur la structure cristalline adoptée par les composés du type ABX_3 . Ce facteur exprime la condition de tangence simultanée d'une part entre l'ion B au centre de la maille et l'ion X au centre d'une face, d'autre part entre l'ion A au sommet de la maille et ce même ion X. C'est un indicateur de stabilité pour les structures de type perovskite. Il est défini par

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}.$$

6 - Établir les deux relations traduisant la condition de tangence en faisant intervenir le paramètre de maille a_2 dans le cas d'une perovskite parfaite.

7 - En déduire la valeur de t dans ce cas.

8 - La structure de la perovskite MgSiO_3 est-elle parfaite? Commenter la valeur de t obtenue en indiquant quels ions peuvent éventuellement être en contact.

Éléments de correction de l'exercice 2 :

1 Voir figure 1.

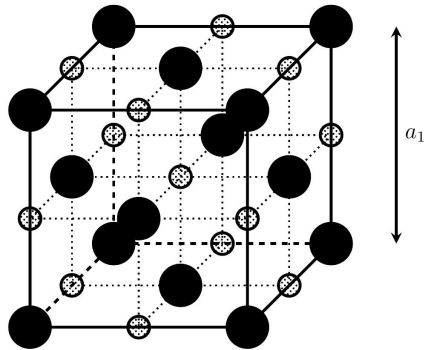


Figure 1 – Maille de MgO . O^{2-} en noir, Mg^{2+} en gris.

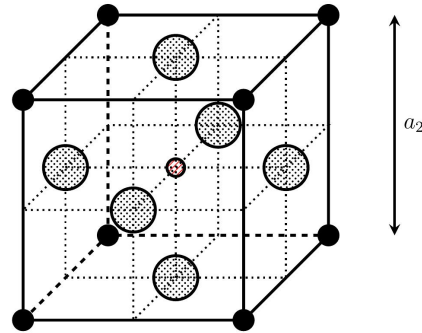


Figure 2 – Maille de MgSiO_3 . A en noir, B en rouge et X en gris.

2 Tangence le long d'une arête : $a_1 = 2R(\text{O}^{2-}) + 2R(\text{Mg}^{2+}) = 420 \text{ pm}$

3 La maille compte $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions O^{2-} et $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ ions Mg^{2+} , la compacité vaut donc

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (R(\text{Mg}^{2+})^3 + R(\text{O}^{2-})^3)}{a_1^3} = 0,70$$

4 Voir figure 2.

5 La maille compte $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ion A (ici Mg), 1 ion B (ici Si) et $6 \times \frac{1}{2} = 3$ ions X (ici O) : la population est bien compatible avec la formule chimique.

6 Tangence entre B et X : $R_B + R_X = a_2/2$; tangence entre A et X : $R_A + R_X = a_2\sqrt{2}/2$.

7 En remplaçant,

$$t = \frac{a_2\sqrt{2}/2}{\sqrt{2} \times a_2/2} = 1$$

8 $t = 0,82$ donc non parfaite.

Supposons qu'il y ait contact entre A (Mg^{2+}) et X (O^{2-}). On a alors $a_2 = \sqrt{2} [R(\text{Mg}^{2+}) + R(\text{O}^{2-})] = 297 \text{ pm}$, et comme l'autre contact n'est pas vérifié on devrait alors avoir

$$\underbrace{R(\text{Si}^{4+}) + R(\text{O}^{2-})}_{181 \text{ pm}} < \underbrace{\frac{a_2}{2}}_{148 \text{ pm}}$$

ce qui est faux, l'hypothèse de contact entre A et X est donc fautive également.

Supposons qu'il y ait contact entre B (Si^{4+}) et X (O^{2-}). On a alors $a_2 = 2R(\text{Si}^{4+}) + 2R(\text{O}^{2-}) = 362 \text{ pm}$, et comme l'autre contact n'est pas vérifié on devrait alors avoir

$$\underbrace{R(\text{Mg}^{2+}) + R(\text{O}^{2-})}_{210 \text{ pm}} < \underbrace{\frac{a_2}{\sqrt{2}}}_{256 \text{ pm}}$$

ce qui est possible.

Cristallographie et régime sinusoïdal force

Exercice 1 : Cristallographie du calcium

[écrit CCP PC 2015]

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium CaCO_3 . Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents.

1 - Préciser la composition du noyau de l'atome de calcium ${}^{40}_{20}\text{Ca}$.

2 - Écrire la configuration électronique du calcium ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ dans son état fondamental. Donner son nombre d'électrons de valence. En déduire sa position (période et colonne) dans la classification périodique.

Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur, des fluorures d'uranium notamment, de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures.

3 - Justifier que le calcium soit utilisé en tant que réducteur.

Le calcium métallique de variété α cristallise selon une structure de type cubique à faces centrées, notée Ca_α , de paramètre maille $a = 560$ pm.

4 - Représenter la maille CFC en indiquant la position des atomes.

5 - Calculer le nombre d'atomes par maille conventionnelle de la structure Ca_α et indiquer leur coordinence.

6 - Donner la relation entre le paramètre de maille a et le rayon métallique $R(\text{Ca})$. En déduire sa valeur numérique.

7 - Préciser la position des centres des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans la structure Ca_α . Combien en trouve-t-on par maille conventionnelle ?

Dans la métallurgie du plomb, les alliages calcium-magnésium sont utilisés afin d'éliminer les impuretés de bismuth.

8 - Le magnésium a pour rayon métallique $R(\text{Mg}) \simeq 150$ pm. L'alliage calcium-magnésium est-il un alliage de substitution ou d'insertion ? Une argumentation s'appuyant sur le calcul numérique des grandeurs pertinentes est attendue.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

1 20 protons et $40 - 20 = 20$ neutrons.

2 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. 2 électrons de valence. 4^e ligne et 2^e colonne.

3 À gauche donc peu électronégatif.

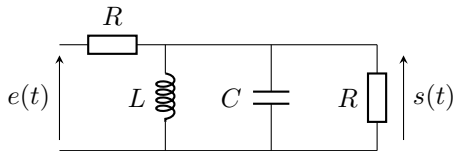
4 cf. cours.

5 $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$, $i = 12$ (raisonnement sur un atome situé sur un sommet : les ppv se trouvent au centre des faces).

6 Le long de la diagonale d'une face $a\sqrt{2} = 4R(\text{Ca})$ donc $R(\text{Ca}) = 198$ pm.

7 Sites O au centre de la maille (1) et au centre de chaque arête, partagé entre quatre mailles ($12 \times \frac{1}{4}$) donc 4 sites O par maille. Sites T au centre de chaque cube octant, il y en a donc 8 par maille.

8 Habitabilité du site O plus grande que celle des sites T, donc c'est celle qu'il faut calculer. Cf. cours : $2R(\text{Ca}) + 2R_{\text{O}} = a$ d'où $R_{\text{O}} = (\sqrt{2} - 1)R = 83$ pm. Alliage d'insertion impossible, c'est donc un alliage de substitution.

Exercice 2 : Circuit en régime sinusoïdal forcé

On s'intéresse au circuit ci-contre alimenté par la tension

$$e(t) = E_m \cos\left(2\pi ft + \frac{\pi}{4}\right) \quad \text{avec} \quad f = 1,0 \text{ kHz}$$

- 1 - Définir et calculer numériquement la période et la pulsation de $e(t)$.
- 2 - Donner la représentation complexe et l'amplitude complexe de e .
- 3 - Calculer l'admittance complexe \underline{Y} puis l'impédance complexe \underline{Z} de l'association formée par les trois dipôles en parallèle.
- 4 - Exprimer l'amplitude complexe \underline{S} de la tension s en fonction de \underline{Z} puis de \underline{Y} .
- 5 - Les deux tensions e et s peuvent-elles être en phase ? en opposition de phase ? en quadrature de phase ? Préciser le cas échéant la pulsation, et laquelle des deux tensions est en avance de phase. Répondre à cette question demande des manipulations simples sur les nombres complexes, mais il n'est pas nécessaire de calculer explicitement un argument.

Éléments de correction de l'exercice 2 :

- 1 La période est l'inverse la fréquence,

$$T = \frac{1}{f} = 1,0 \text{ ms}$$

La pulsation vaut

$$\omega = 2\pi f = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$$

- 2 La représentation complexe de la tension e s'écrit

$$\underline{e} = E_m e^{j\omega t + j\frac{\pi}{4}}$$

Son amplitude complexe vaut

$$\underline{E} = E_m e^{j\pi/4}.$$

- 3 L'admittance complexe de l'association parallèle s'écrit

$$\underline{Y} = \frac{1}{jL\omega} + jC\omega + \frac{1}{R} = \frac{R + (jC\omega)(jL\omega)R + jL\omega}{jLR\omega} \quad \text{soit} \quad \underline{Y} = \frac{1 - LC\omega^2 + j\frac{L}{R}\omega}{jL\omega}$$

On en déduit alors

$$\underline{Z} = \frac{jL\omega}{1 - LC\omega^2 + j\frac{L}{R}\omega}$$

Diviser numérateur et dénominateur par R permet de faire apparaître des quantités adimensionnées ... mais ne pas le faire n'est évidemment pas faux.

- 4 L'impédance équivalente \underline{Z} et la résistance R forment un pont diviseur de tension, donc

$$\frac{\underline{S}}{\underline{E}} = \frac{\underline{Z}}{R + \underline{Z}} = \frac{1}{1 + R\underline{Y}}$$

Exactement comme les lois de comportement avec les impédances complexes, la relation du pont diviseur de tension s'applique aussi bien aux représentations complexes qu'aux amplitudes complexes, puisque

$$\frac{s}{e} = \frac{S e^{j\omega t}}{E e^{j\omega t}} = \frac{S}{E}.$$

On l'écrit donc habituellement directement en termes d'amplitude complexe.

- 5 Remplaçons \underline{Y} par son expression dans la fonction de transfert,

$$\frac{\underline{S}}{\underline{E}} = \frac{1}{1 + R \frac{1 - LC\omega^2 + j\frac{L}{R}\omega}{jL\omega}} = \frac{jL\omega}{jL\omega + R - RLC\omega^2 + jL\omega} = \frac{jL\omega}{(R - RLC\omega^2) + 2jL\omega}$$

Les deux tensions s et e sont en phase ou en opposition de phase si le rapport de leurs amplitudes complexes, c'est-à-dire ici la fonction de transfert, est un nombre réel. Si ce nombre est positif, elles sont en phase, et s'il est négatif elles sont en opposition de phase. Comme le numérateur de la fonction de transfert est un imaginaire pur, il faut que le dénominateur soit un imaginaire pur également. C'est le cas si

$$R - RLC\omega^2 = 0 \quad \text{soit} \quad \omega = \frac{1}{\sqrt{LC}}$$

La fonction de transfert vaut alors $1/2$, et ne peut pas prendre de valeurs négatives. On en déduit que **les tensions sont en phase si $\omega = 1/\sqrt{LC}$, et elles ne peuvent jamais être en opposition de phase**. De même, les tensions sont en quadrature de phase si la fonction de transfert est un imaginaire pur. Comme le numérateur est déjà un imaginaire pur, c'est le cas si le dénominateur est un réel. Cependant, comme la partie imaginaire du dénominateur est toujours positive (sauf en $\omega = 0$, mais alors $s = 0$ et parler de déphasage n'a plus de sens), cette condition ne peut jamais être atteinte. On en conclut que **les tensions s et e ne peuvent jamais être en quadrature de phase**.