

TD20 : Solides cristallins

Exercice 1 : LE LITHIUM ET SON OXYDE

Données :

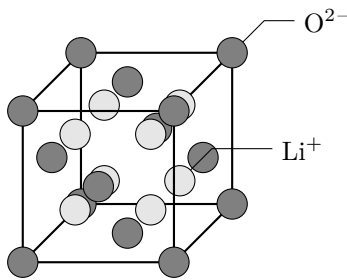
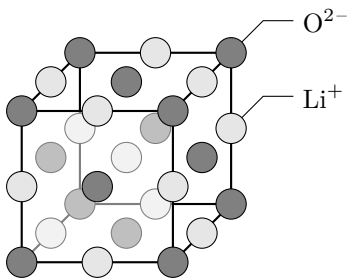
- masse molaire du lithium :  $M_{\text{Li}} = 6,9 \text{ g mol}^{-1}$  ;
- masse molaire de l’oxygène :  $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g mol}^{-1}$  ;
- masse volumique du lithium métallique :  $\rho_{\text{Li}} = 500 \text{ kg m}^{-3}$  ;
- rayon ionique de l’oxygène :  $r_{\text{O}^{2-}} = 140 \text{ pm}$  ;
- rayon ionique du lithium :  $r_{\text{Li}^{+}} = 76 \text{ pm}$ .

1. À quelle famille le lithium appartient-il ?

Le lithium métallique cristallise dans une structure cubique centrée, c’est à dire que la maille est cubique et comporte un atome de lithium à chaque coin ainsi qu’un atome au centre de la maille. On note  $a$  la longueur de l’arête du cube.

- 2. Déterminer la coordinence d’un atome de lithium dans ce cristal.
- 3. Déterminer la compacité du cristal.
- 4. Déterminer la valeur numérique du paramètre de maille  $a$  de la maille du lithium métallique. En déduire la valeur du rayon métallique du lithium.

La combustion du lithium forme l’oxyde de lithium. On propose les deux structures suivantes pour cet oxyde :



- 5. Quelle est la seule structure possible pour l’oxyde de lithium ? En déduire la formule de l’oxyde de lithium.
- 6. Dans la structure retenue, quelle réseau forment les ions  $\text{O}^{2-}$  ?
- 7. Comment se nomment les sites occupés par les ions lithium ?
- 8. En supposant que les ions oxygène sont en contact, déterminer l’habitabilité des sites occupés par les ions lithium. Les ions oxygène peuvent-ils être en contact ?

Exercice 2 : ALLIAGE DE TITANE, NICKEL ET ALUMINIUM

Données :

Atome	Rayon atomique (pm)	Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )
Ti	147	47,90
Al	143	26,98
Ni	124	58,70

On considère un alliage de formule  $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$ . Le titane forme un réseau cubique faces centrées de paramètre de maille  $a = 589 \text{ pm}$ .

- 1. Représenter la maille du réseau avec les atomes de titane de la maille.
- 2. Est-ce que les atomes de titane plus proches voisins sont en contact ?
- 3. Déterminer l’habitabilité des sites tétraédriques et octaédriques de la structure. Où pourrait-on loger des atomes de nickel ? d’aluminium ?
- 4. On suppose que les sites tétraédriques sont occupés par des atomes de nickel et les sites octaédriques par des atomes d’aluminium. Compléter alors la maille et en déduire la formule de l’alliage.
- 5. Dans l’aéronautique, cet alliage se substitue à l’acier dont la masse volumique est  $\rho = 7800 \text{ kg m}^{-3}$ . Proposer une explication.

Exercice 3 : L’ARSÉNIURE DE GALLIUM

L’arséniure de gallium de formule  $\text{GaAs}$  cristallise selon une structure de type blende ( $\text{ZnS}$ ) dans laquelle les atomes d’arsenic ( $\text{As}$ ) forment un réseau cubique à faces centrées, les atomes de gallium ( $\text{Ga}$ ) occupant certain sites tétraédriques.

- 1. Faire un schéma d’une maille du réseau cubique faces centrées en représentant les atomes d’arsenic. Combien y a-t-il d’atomes d’arsenic par maille ?
- 2. Où sont situés les sites tétraédriques ? Combien la maille en compte-t-elle ? Quelle est la proportion des sites tétraédriques occupés par des atomes de gallium ?
- 3. Déterminer numériquement la masse volumique  $\rho$  de l’arséniure de gallium solide sachant que l’arête de la maille est  $a = 566 \text{ pm}$ .
- 4. Déterminer l’habitabilité  $r_t$  des sites tétraédriques en fonction de  $a$  et  $r(\text{As})$  (rayon covalent de l’arsenic). Calculer numériquement  $r_t$ , le comparer au rayon covalent du gallium et conclure.

Données

Atome	Rayon atomique (pm)	Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )
Ga	126	69,7
As	119	74,9

Exercice 4 : LE NIOBIUM

Le niobium Nb, élément de numéro atomique  $Z = 41$  et de masse molaire atomique  $M_{\text{Nb}} = 92,0 \text{ g mol}^{-1}$ , cristallise à température ambiante dans une structure cubique centrée, c’est-à-dire que la maille cristalline est cubique avec un atome de niobium à chaque coin du cube ainsi qu’un atome au centre de la maille. Le paramètre de maille (côté du cube) vaut  $a = 330 \text{ pm}$ .

- 1. Faire un schéma de la maille du cristal de niobium.
- 2. Déterminer le nombre  $n$  d’atomes de niobium par maille.
- 3. Calculer la masse volumique du cristal de niobium.
- 4. Dans un modèle de sphères dures, déterminer le rayon atomique  $r$  du niobium.
- 5. Définir et déterminer la compacité  $C$  de la structure cubique centrée.

Exercice 5 : STOCKAGE DU DIHYDROGÈNE

Le composé  $\text{FeTi}$  peut être utilisé pour stocker du dihydrogène par adsorption selon l’équation



L’alliage  $\text{FeTi}$  a une structure cubique simple : la maille élémentaire est cubique, comporte un atome de titane à chaque sommet du cube et un atome de fer au centre du cube. On donne les masses molaires en suivantes :  $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Ti}) = 47,9 \text{ g mol}^{-1}$ . Le paramètre de la maille cubique de  $\text{FeTi}$  est  $a = 298 \text{ pm}$ .

- 1. Représenter la maille de  $\text{FeTi}$ .
- 2. Dans ce cristal, la coordinence  $\text{H/Fe}$  vaut 2 et la coordinence  $\text{H/Ti}$  vaut 4. En déduire la position des sites pouvant accueillir un atome d’hydrogène.
- 3. Donner la formule du  $\text{FeTiH}_m$  contenant un maximum d’atomes d’hydrogène.
- 4. En réalité l’adsorption maximale conduit à l’hydrure  $\text{FeTiH}_{1,9}$ . En admettant que la maille reste cubique, calculer la la capacité volumique d’adsorption du dihydrogène par le  $\text{FeTi}$  en  $\text{kg d’hydrogène par m}^3$  de  $\text{FeTi}$ .