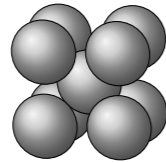


## TD20 : Solides cristallins – corrigé

### Exercice 1 : LE LITHIUM ET SON OXYDE

- Le lithium est dans la première colonne du tableau périodique, c'est un métal alcalin.
- La maille du lithium métallique est la suivante :



L'atome de lithium central est donc en contact avec les 8 atomes de lithium situés aux coins de la maille, sa coordination est donc de 8. On peut se convaincre assez facilement qu'il en est de même pour les atomes des coins de la maille.

- Pour déterminer la compacité de la maille, on doit déterminer le volume occupé par les atomes et celui de la maille. Il y a en moyenne 2 atomes par maille, donc le volume des atomes est  $V_{\text{atomes}} = 2 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Li}}^3$ . Le volume de la maille est  $V_{\text{maille}} = a^3$ , où  $a$  est le paramètre de maille. Comme les atomes sont en contact le long d'une diagonale de la maille dont la longueur est  $\sqrt{3}a$ , on a la relation suivante entre  $r_{\text{Li}}$  et  $a$  :

$$4r_{\text{Li}} = \sqrt{3}a \Leftrightarrow r_{\text{Li}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (1)$$

On obtient la compacité

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{8\pi(\sqrt{3})^3}{3 \times 4^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68 \quad (2)$$

- On exprime la masse volumique  $\rho$  du lithium :

$$\rho_{\text{Li}} = \frac{2m_{\text{Li}}}{a^3} \Leftrightarrow a = \left(\frac{2m_{\text{Li}}}{\rho_{\text{Li}}}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{2M_{\text{Li}}}{N_A\rho_{\text{Li}}}\right)^{\frac{1}{3}} \approx 358 \text{ pm} \quad (3)$$

Avec la relation (1), on a directement

$$r_{\text{Li}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \approx 155 \text{ pm} \quad (4)$$

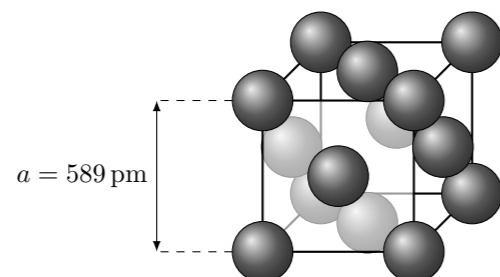
- L'oxyde de lithium doit être électriquement neutre. La structure de gauche comporte  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  ions  $\text{O}^{2-}$  et  $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$  ions  $\text{Li}^+$  elle n'est donc pas possible. La structure de droite comporte 4 ions  $\text{O}^{2-}$  et 8 ions  $\text{Li}^+$ , elle est possible.
- Les ions  $\text{O}^{2-}$  forment une structure cubique faces centrées.
- Les ions lithium occupent des sites tétraédriques.
- Dans le cours on a montré que l'habitabilité d'un site tétraédrique est (il faut savoir le faire !)

$$r_t = a \frac{\sqrt{3} - \sqrt{2}}{4} = r_{\text{O}^{2-}} \frac{\sqrt{6} - 2}{2} \approx 31 \text{ pm} \quad (5)$$

C'est plus petit que le rayon ionique du lithium, les ions oxygène ne peuvent donc pas être en contact.

### Exercice 2 : ALLIAGE DE TITANE, NICKEL ET ALUMINIUM

- Maille cubique faces centrées

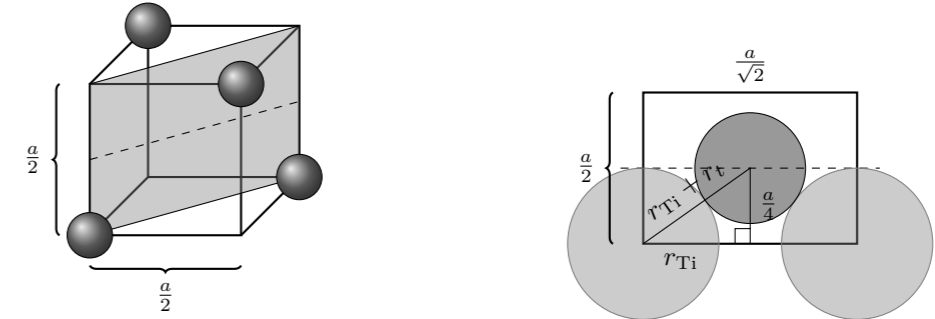


- Si les atomes de titane étaient en contact, ils le seraient sur une diagonale d'une face de la maille. On aurait alors

$$4r_{\text{Ti}} = a\sqrt{2} \Leftrightarrow a = 2\sqrt{2}r_{\text{Ti}} \quad (1)$$

Or  $2\sqrt{2}r_{\text{Ti}} = 416 \text{ pm} < a$ , donc les atomes de titane ne sont pas en contact.

- Pour déterminer l'habitabilité des sites tétraédriques, on procède comme dans le cours en tenant compte du fait que les atomes de lithium ne sont pas en contact :



On trouve

$$r_t = a \frac{\sqrt{3}}{4} - r_{\text{Ti}} \approx 108 \text{ pm} \quad (2)$$

L'habitabilité des sites octaédriques est

$$r_o = \frac{a - 2r_{\text{Ti}}}{2} \approx 148 \text{ pm} \quad (3)$$

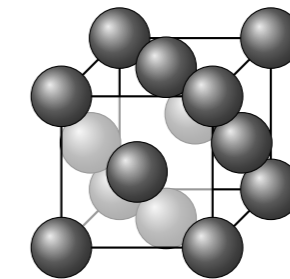
- Il y a 8 sites tétraédriques et 4 sites octaédriques par maille, la formule de l'alliage est donc  $\text{Al}_4\text{Ni}_8\text{Ti}_4$  soit  $\text{AlNi}_2\text{Ti}$ .
- La masse volumique de l'alliage est

$$\rho_a = \frac{4m_{\text{Al}} + 8m_{\text{Ni}} + 4m_{\text{Ti}}}{a^3} = \frac{4M_{\text{Al}} + 8M_{\text{Ni}} + 4M_{\text{Ti}}}{N_A a^3} \approx 6250 \text{ kg m}^{-3} \quad (4)$$

C'est plus faible que la masse volumique de l'acier, donc si les caractéristiques mécaniques sont similaires, on a plutôt intérêt à utiliser cet alliage pour construire des avions.

### Exercice 3 : L'ARSÉNIURE DE GALLIUM

- Maille cubique faces centrées

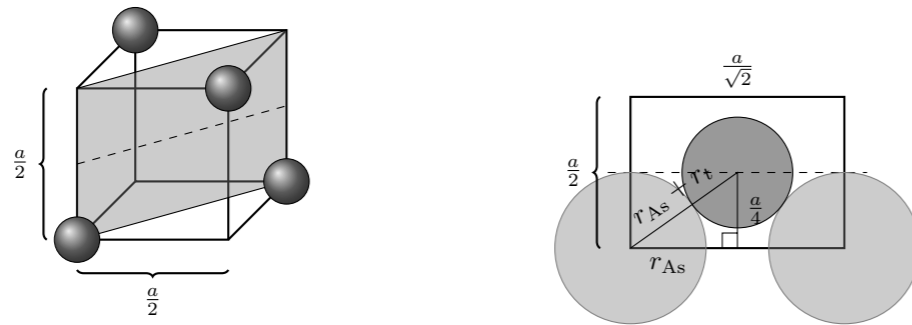


Il y a 4 atomes d'arsenic par maille.

- Les sites tétraédriques se trouvent au centres des 8 cubes de côté  $a/2$  qui composent la maille. Il y en a 8 dans la maille. Comme il y a autant de Ga que de As, les atomes de gallium occupent un site tétraédrique sur 2.
- La masse volumique de l'arséniure de gallium est donnée par :

$$\rho = \frac{4m_{\text{Ga}} + 4m_{\text{As}}}{a^3} = \frac{4M_{\text{Ga}} + 4M_{\text{As}}}{N_A a^3} \approx 5,30 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \quad (1)$$

- Pour déterminer l'habitabilité des sites tétraédriques, on procède comme dans le cours en tenant compte du fait que les arsenics plus proches voisins ne sont pas forcément tangents :



On trouve

$$r_t = a \frac{\sqrt{3}}{4} - r_{As} \approx 126 \text{ pm} = r_{Ga} \quad (2)$$

Les sites tétraédriques formés sont donc juste de la bonne taille pour accueillir les atomes de gallium.

#### Exercice 4 : LE NIOBIUM

1. Maille du cristal de niobium :



2. Il y a  $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$  atomes de niobium par maille.

3. La masse volumique du niobium est

$$\rho = \frac{2m_{Nb}}{V_{maille}} = \frac{2M_{Nb}}{N_A a^3} \approx 8,50 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \quad (1)$$

4. Dans un modèle de sphères dures, les atomes de niobium sont en contact le long d'une diagonale du cube de longueur  $a\sqrt{3}$ . On a donc

$$4r = a\sqrt{3} \Leftrightarrow r = \frac{a\sqrt{3}}{4} \approx 143 \text{ pm} \quad (2)$$

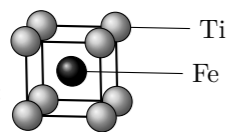
5. La compacité  $C$  est définie par

$$C = \frac{V_{atomes}}{V_{maille}} \quad (3)$$

Pour la déterminer, on doit déterminer le volume occupé par les atomes et celui de la maille. Il y a en moyenne 2 atomes par maille, donc le volume des atomes est  $V_{atomes} = 2 \times \frac{4}{3}\pi r^3$ . Le volume de la maille est  $V_{maille} = a^3$ , où  $a$  est le paramètre de maille. On obtient la compacité

$$C = \frac{V_{atomes}}{V_{maille}} = \frac{8\pi(\sqrt{3})^3}{3 \times 4^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68 \quad (4)$$

#### Exercice 5 : STOCKAGE DU DIHYDROGÈNE



1. Maille de FeTi :

2. Les atomes d'hydrogène peuvent se placer aux centres des faces de la maille.

3. S'il y a un atome d'hydrogène au centre de chaque face de la maille, il y aura  $6 \times \frac{1}{2} = 3$  atomes d'hydrogène par maille en moyenne ce qui donnerait la formule  $\text{FeTiH}_3$ .

4. La capacité volumique d'adsorption du dihydrogène est :

$$C = \frac{m_{\text{hydrogène}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{1,9m_H}{a^3} = \frac{1,9M_H}{N_A a^3} \approx 119 \text{ kg m}^{-3} \quad (1)$$