

C10 : LE SOLIDE CRISTALLIN

Exercice 1 : Le titanate de plomb

Le titanate de plomb est un solide ionique qui existe à l'état naturel sous le nom de macédonite, il est utilisé dans l'industrie électronique. Sa structure cristalline est la suivante :

- les ions plomb Pb^{2+} occupent les sommets d'un cube d'arête a ;
- les ions oxydes O^{2-} occupent les centres des faces du cube ;
- l'ion titane Ti^{4+} occupe le centre du cube.

1. Représenter la maille du titanate de plomb.
2. En vous référant à la description de la structure, indiquer le nombre d'ions de chaque type par maille, en déduire la formule brute du titanate de plomb et vérifier la neutralité électrique de la maille cubique.

Exercice 2 : Cristal d'aluminium

L'aluminium cristallise suivant un réseau cubique faces centrées.

1. Représenter la maille conventionnelle de ce réseau et préciser sa population.
2. Indiquer à l'aide d'un schéma la coordinence de l'atome dans cette maille.
3. Calculer la compacité de cette maille.
4. Sachant que le paramètre de maille est $a = 404 \text{ pm}$, calculer le rayon de l'atome d'aluminium dans cette structure. Comment doit-on nommer ce rayon ?
5. Calculer la masse volumique de l'aluminium. On donne $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
6. Quelles interactions assurent la cohésion de ce cristal ?

Exercice 3 : Cristallisation des métaux alcalins

1. Rappeler la configuration électronique de valence des métaux alcalins. Dans quels types de cristaux peut-on a priori les rencontrer ?

Les cristaux composés uniquement d'un élément alcalin cristallisent selon une structure cubique centrée. Les atomes occupent les sommets d'un cube, et un atome se situe au centre du cube. On note a le paramètre de maille.

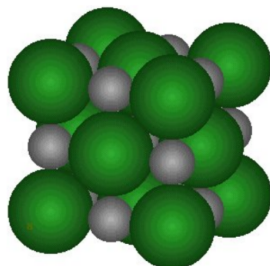
2. Déterminer la population de cette maille.
3. Sachant qu'il y a contact entre atomes selon la grande diagonale du cube, déterminer la coordinence et la compacité de cette structure. S'agit-il d'une structure compacte ?
4. La masse volumique d'un cristal de sodium vaut $0,968 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Déterminer le paramètre de maille puis le rayon métallique du sodium.

Donnée : $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 4 : Chlorure de sodium

On donne le rayon atomique de l'ion sodium $R_+ = 97 \text{ pm}$ et le rayon atomique de l'ion chlorure $R_- = 181 \text{ pm}$. La masse molaire atomique du chlore est $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et celle du sodium est $M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. On rappelle la valeur du nombre d'Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

La structure du chlorure de sodium est représentée ci-dessous. Les ions chlorure (Cl^-) cristallisent dans un système cubique à faces centrées. Les ions sodium (Na^+) occupent tous les sites octaédriques et forment également un réseau cubique à faces centrées, décalé d'une demi-arête de celui des ions Cl^- .



1. Combien y a-t-il d'ions chlorures dans une maille ? D'ion sodium ? En déduire la formule du cristal.
2. Définir et exprimer le paramètre de maille en fonction des données de l'énoncé.
3. Calculer la masse volumique du cristal de NaCl . Commenter le résultat obtenu.

Exercice 5 : Chlorure de césium

Le chlorure de césium cristallise dans une maille cubique, où les ions chlorure occupent les sommets du cube et les ions césium le centre du cube.

1. Quels sont les ions présents, sachant que le chlore est un halogène et que le césium est un alcalin ?
2. Déterminer la population de la maille. En déduire la formule du solide. Est-ce cohérent avec les ions présents ?
3. Déterminer la coordinence pour chacun des ions.
4. On donne les rayons ioniques et les masses molaires de l'ion césium (169 pm, 132,91 g · mol⁻¹) et chlorure (181 pm, 35,45 g · mol⁻¹). Calculer la masse volumique du chlorure de césium.
5. Pourrait-on envisager une structure de ce type pour le chlorure de sodium, sachant que le rayon ionique du sodium est de 95 pm ?

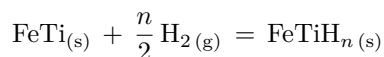
On donne $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Exercice 6 : Stockage d'hydrogène (CCS 2024)

À ce jour, trois types de stockage d'hydrogène peuvent être envisagés :

- le stockage sous forme de gaz comprimé, sous une pression égale à 700 bar et à une température de 298 K, dans des réservoirs composites capables de résister à de fortes pressions ;
- le stockage sous forme liquide, à -253°C sous une pression de 10 bar, ce qui nécessite des réservoirs à l'isolation thermique poussée afin de minimiser l'évaporation ;
- le stockage dans des substrats, sous forme absorbée : l'hydrogène est stocké dans les sites interstitiels du réseau métallique d'un alliage pour former des hydrures non stœchiométriques.

Pour le cas du stockage par adsorption, un substrat possible est l'alliage fer-titane. La réaction d'absorption s'écrit :



L'alliage FeTi a une structure cubique, de paramètre de maille a , comportant un atome de titane à chaque sommet et un atome de fer au centre du cube.

1. Représenter la maille de FeTi et déterminer le paramètre de maille a , à partir des données.

Seuls les sites octaédriques formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane peuvent être occupés par un atome d'hydrogène.

2. Identifier la position de ces sites interstitiels. En déduire la formule stœchiométrique de l'hydrure contenant le maximum théorique d'atomes d'hydrogène.
3. En réalité, l'absorption maximale d'hydrogène correspond à l'hydrure FeTiH_{1,9}. Exprimer puis calculer la capacité volumique d'absorption définie comme la masse d'hydrogène qui peut être insérée dans un mètre cube d'alliage FeTi.
4. Déterminer le volume d'alliage nécessaire pour stocker les 108 kg de dihydrogène permettant d'assurer l'autonomie du train Coradia iLint. Comparer ce volume aux deux autres possibilités de stockage et conclure.

Données : constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; masse volumique de l'alliage FeTi : $\rho_{\text{FeTi}} = 6,35 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; masse volumique du dihydrogène liquide à 10,0 bar : $\rho_{\text{H}_2(\text{liq})} = 70,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; masses molaires et rayons atomiques :

Espèce	H	Fe	Ti
Masse molaire (g · mol ⁻¹)	1,00	55,8	47,9
Rayon atomique (pm)	25,0	132	126

Exercice 7 : Fluorine

La fluorine est un cristal ionique de formule chimique CaF₂. L'un des ions occupe les nœuds d'un réseau cubique faces centrées, l'autre ion occupe l'ensemble des sites tétraédriques de ce réseau.

1. Donner les configurations électroniques dans l'état fondamental du calcium ($Z_{\text{Ca}} = 20$) et du fluor ($Z(\text{F}) = 9$). Justifier que ces éléments sont susceptibles d'intervenir dans des cristaux ioniques.
2. La fluorine conduit-elle l'électricité ?
3. Identifier l'ion situé aux nœuds du réseau, et l'ion occupant les sites tétraédriques de ce réseau.
4. Déterminer la coordinence de chaque ion du réseau.
5. La distance entre deux ions voisins (l'un à un sommet de la maille, l'autre dans un site tétraédrique) est de 232,2 pm. Déterminer le paramètre de maille a de la fluorine.
6. Calculer la masse volumique de la fluorine.

Données : $M(\text{Ca}) = 40,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{F}) = 19,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.