

3 Le fer (**)

Le fer dit α cristallise dans une structure cubique centrée représentée par le célèbre Atomium de Bruxelles, conçu par l'ingénieur André Waterkeyn et réalisé par les architectes André et Jean Polak pour l'Exposition universelle de 1958. La masse volumique du fer est de $\rho = 7968 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et sa masse molaire est $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Figure 1 – L'Atomium à Bruxelles

1. Déterminer le rayon atomique du fer dans cette structure.

La condition de contact se fait sur la diagonale du cube de côté a , ce qui livre

$$a\sqrt{3} = 4r_{\text{Fe}} \quad \text{soit} \quad r_{\text{Fe}} = \frac{\sqrt{3}}{4}a \quad (\text{c.1})$$

Pour déterminer la valeur de a , nous allons utiliser l'indication sur la masse volumique. La population d'une maille est

$$N = 1 \text{ (central)} + 8 \times \frac{1}{8} \text{ (sommets)} = 2 \text{ atomes} \quad (\text{c.2})$$

donc la masse volumique s'écrit

$$\rho = \frac{N M(\text{Fe})}{a^3 N_A} \quad \text{soit} \quad a = \left(\frac{2 M(\text{Fe})}{\rho N_A} \right)^{1/3} = 2,85 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (\text{c.3})$$

On en déduit finalement

$$r_{\text{Fe}} = \frac{\sqrt{3}}{4}a = 1,24 \times 10^{-10} \text{ m} = 124 \text{ pm} \quad (\text{c.4})$$

2. Montrer que le centre d'une face forme un site octaédrique.

Le centre d'une face correspond bien au centre d'un octaèdre formé de 6 sommets où sont présents des atomes :

- le centre de la maille;
- les quatre sommets de la face étudiée;
- le centre de la maille ayant la face étudiée en commun avec la maille de base.

3. On trouve un autre site au centre de l'octaèdre défini par les deux extrémités d'une arête et les centres des quatre cubes ayant cette arête en commun. Déterminer le nombre de sites octaédriques.

Comptons donc les sites :

- les sites présents au centre des faces sont au nombre de 6 (nombre de faces de la maille), et sont chacun partagés avec une maille, ce qui donne $6 \times \frac{1}{2} = 3$ sites;
- les autres présents sur les arêtes sont au nombre de 12 (nombre d'arêtes), et sont chacun partagés avec 4 mailles, ce qui donne $12 \times \frac{1}{4} = 3$ sites.

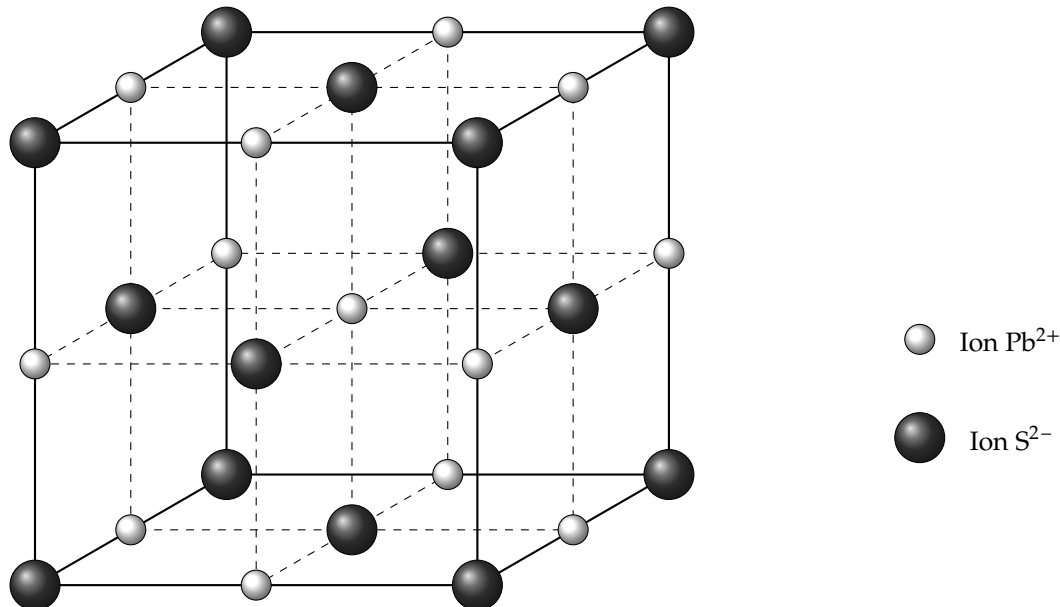
On a donc en tout 6 sites tétraédriques.

7 La galène (*)

Un minéral de plomb est la galène PbS qui possède une structure de type NaCl. On donne $r(\text{Pb}^{2+}) = 118 \text{ pm}$ et $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$.

1. Représenter la maille conventionnelle de la galène.

Voir cours : les anions S^{2-} sont décrits par un réseau c.f.c. et les cations Pb^{2+} occupent tous les sites octaédriques (et inversement).



2. Définir le terme coordinence et donner la coordinence de chacun des ions.

Lorsqu'on parle de « coordinence » d'un cristal ionique sans plus de précision, il s'agit de la coordinence entre un cation et les anions qui l'entourent (ce sont bien formellement les plus proches voisins car par hypothèse on suppose qu'il y a contact entre un cation et un anion). La coordinence de S^{2-} est donc de 6 (6 Pb^{2+} plus proches voisins) et la coordinence de Pb^{2+} est de 6 (6 S^{2-} plus proches voisins). On parle aussi de **coordinence 6/6**.

3. Donner la relation entre la masse volumique ρ et le paramètre de maille a .

Il y a $4 \left(8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} \right)$ ions S^{2-} et $4 \left(12 \times \frac{1}{4} + 1 \right)$ ions Pb^{2+} dans cette maille. La relation demandée est alors

$$\rho = \frac{4(M(\text{S}) + M(\text{Pb}))}{N_A a^3} \quad (\text{c.5})$$

4. Pouvait-on prévoir une structure de type NaCl d'après les valeurs des rayons ioniques de Pb^{2+} et S^{2-} ?

Vous avez vu en cours qu'un cristal ionique pouvait cristalliser dans une structure de type NaCl si le rapport des rayons des cations et des anions vérifie

$$\sqrt{2} - 1 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq \sqrt{3} - 1 \quad \text{soit} \quad 0,414 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 0,732 \quad (\text{c.6})$$

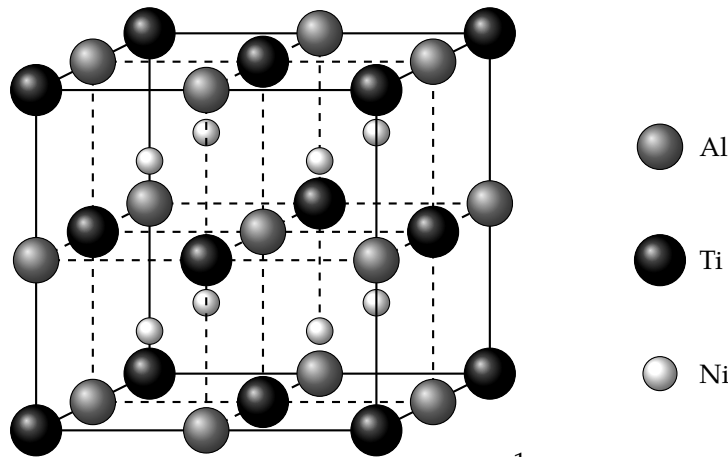
Or $\frac{r_+}{r_-} = 0,641$ donc la structure de type NaCl était prévisible.

9 Alliage de titane

Le titane donne de nombreux alliages, en particulier pour l'aéronautique. Avec l'aluminium, il conduit à un alliage de formule $\text{Al}_x \text{Ni}_y \text{Ti}_z$: le titane est décrit par une maille CFC et il y a occupation de tous les sites tétraédriques par les atomes de nickel et de tous les sites octaédriques par les atomes d'aluminium. Le paramètre de maille vaut $0,589 \text{ nm}$.

1. Déterminer la formule de cet alliage.

On peut représenter la maille :



Il y a $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes de titane, 8 atomes de nickel et $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ atomes d'aluminium. La formule est donc AlNi_2Ti .

2. Calculer le rayon des sites octaédriques et tétraédriques. Le réseau d'atomes de titane est-il déformé ?

► $r(\text{Ti}) + r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ d'où $r_T = 0,108 \text{ nm} < r(\text{Ni})$.

► $r(\text{Ti}) + r_O = \frac{a}{2}$ d'où $r_O = 0,147 \text{ nm} > r(\text{Al})$.

L'insertion des atomes d'aluminium dans les sites octaédriques n'entraîne pas de déformations du réseau CFC formé par le titane, celle des atomes de nickel dans les sites tétraédrique déforme le réseau.

3. Calculer la compacité et la masse volumique de cet alliage.

On a pour la compacité

$$C = \frac{1}{a^3} (4 V(\text{Ti}) + 8 V(\text{Ni}) + 4 V(\text{Al})) = \frac{16\pi}{3a^3} (r^3(\text{Ti}) + 2r^3(\text{Ni}) + r^3(\text{Al})) = 0,81 \quad (\text{c.7})$$

et pour la masse volumique

$$\rho = \frac{1}{N_A a^3} (4 M(\text{Ti}) + 8 M(\text{Ni}) + 4 M(\text{Al})) = 6,3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad (\text{c.8})$$

4. Pourquoi utilise-t-on cet alliage en aéronautique ?

Il est relativement léger : il possède une densité de 6,3 alors que celle de l'acier est de l'ordre de 8, pour des propriétés mécaniques semblables (on ne peut pas le voir à notre niveau).

Données :

- Rayons métalliques : $r(\text{Ti}) = 0,147 \text{ nm}$; $r(\text{Al}) = 0,143 \text{ nm}$; $r(\text{Ni}) = 0,124 \text{ nm}$.
 ► Masses molaires : $M(\text{Ti}) = 47,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Ni}) = 58,70 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

10 Stockage du dihydrogène

Il existe diverses méthodes de stockage du dihydrogène. On étudie ici le stockage sous forme d'hydruure métallique par absorption réversible du dihydrogène par le titane :



L'hydruure métallique TiH_x présente la structure suivante : les atomes de titane sont décrits par une structure c.f.c. et les atomes d'hydrogène occupent tous les sites tétraédriques de ce réseau. On donne $r(\text{H}) = 28 \text{ pm}$ et $r(\text{Ti}) = 146 \text{ pm}$.

1. Préciser la position et le nombre de sites tétraédriques dans la structure c.f.c.

Dans un réseau c.f.c. de paramètre a formé par les atomes de titane, les sites tétraédriques sont situés au centre des 8 petits cubes de côté $a/2$. Il y en a donc $\boxed{8}$, appartenant tous en propre à la maille.

2. Donner la formule de l'hydruure métallique.

Il y a $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes de titane et 8 atomes d'hydrogène. La formule est donc TiH_2 .

3. Montrer que l'insertion des atomes d'hydrogène se fait sans déformation du réseau formé par le titane.

On note r_T le rayon du site tétraédrique. On a (cf. cours)

$$r_T + r(\text{Ti}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (\text{c.9})$$

Le contact entre les atomes de titane donne

$$4 r(\text{Ti}) = a\sqrt{2} \quad (\text{c.10})$$

donc

$$r_T = r(\text{Ti}) \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 32,8 \text{ pm} \quad (\text{c.11})$$

On a $r(\text{H}) < r_T$ donc les atomes d'hydrogène peuvent s'insérer sans déformation dans les sites tétraédriques du réseau formé par atomes de titane.

4. Calculer la valeur du paramètre de maille a .

D'après la question précédente $a = \frac{4 r(\text{Ti})}{\sqrt{2}} = 413 \text{ pm}$.

5. Calculer la masse d'hydrogène contenu dans 1 m^3 d'hydrure métallique.

Dans une maille de côté a , donc dans un volume a^3 , il y a 8 atomes d'hydrogène, soit une masse égale à $m_{\text{H dans maille}} = \frac{8 M(\text{H})}{N_A}$. Par conséquent, dans le volume $V = 1 \text{ m}^3$, la masse m d'hydrogène est

$$m = \frac{8 M(\text{H})}{N_A a^3} V = 188 \text{ kg} \quad (\text{c.12})$$

6. En déduire le volume d'hydrure contenant 3 kg de dihydrogène nécessaire pour assurer une autonomie de 500 km à une voiture électrique équipée d'une pile à combustible alimentée en dihydrogène par l'hydrure métallique.

Notons V' le volume recherché, et $m' = 3 \text{ kg}$; on a alors

$$\frac{m}{V} = \frac{m'}{V'} \quad \text{soit} \quad V' = \frac{m' V}{m} = \frac{3}{188} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 16 \text{ L} \quad (\text{c.13})$$