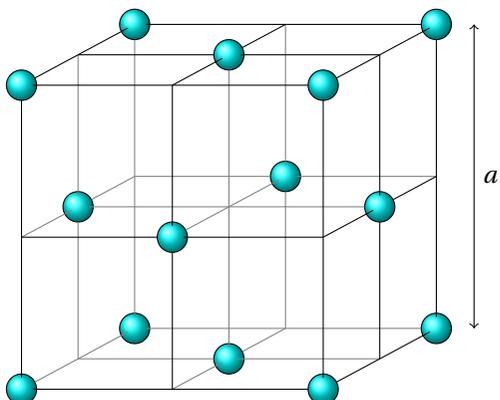


CHIMIE DU SOLIDE (RÉVISIONS DE PCSI)

Tester les bases

Exercice c0.1 - Structure cristalline de l'or

- La maille conventionnelle cubique à faces centrées comporte un atome à chaque sommet du cube et un atome au centre de chaque face :



- Par maille, on a :

- 8 atomes se situant sur chaque sommet du cube, qui appartiennent chacun à 8 mailles :

$$\mathcal{N}_{\text{sommets}} = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ atome}$$

- 6 atomes se situant au centre de chaque face, qui appartiennent chacun à 2 mailles :

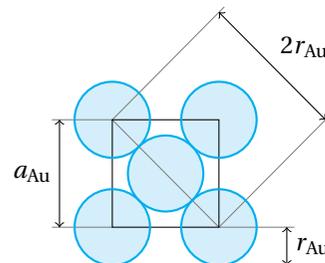
$$\mathcal{N}_{\text{faces}} = 6 \times \frac{1}{2} = 3 \text{ atomes}$$

Finalement, nous avons \mathcal{N} atomes :

$$\mathcal{N} = \mathcal{N}_{\text{sommets}} + \mathcal{N}_{\text{faces}} = 4 \text{ atomes par maille}$$

- La coordinnence est maximale : elle est de 12.

- Il y a contact entre les sphères sur la demi-diagonale d'une face du cube.



La diagonale d'un carré de côté a_{Au} étant de longueur $a_{\text{Au}}\sqrt{2}$, on en déduit la relation :

$$4r_{\text{Au}} = a_{\text{Au}}\sqrt{2} \text{ soit } r_{\text{Au}} = a_{\text{Au}} \frac{\sqrt{2}}{4}$$

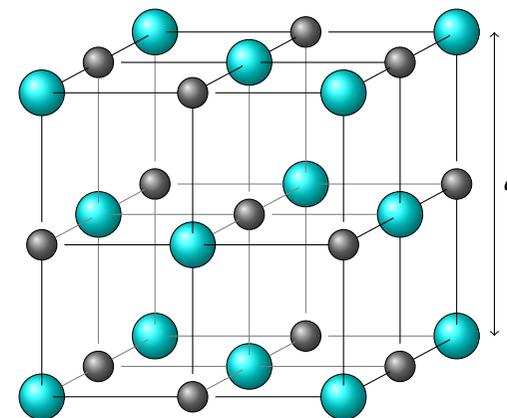
Application numérique :

$$r_{\text{Au}} = 4,08 \times \frac{\sqrt{2}}{4} = 144 \text{ pm}$$

S'entraîner

Exercice c0.2 - chlorure de sodium

- La maille du chlorure de sodium est représentée par la figure ci-dessous :

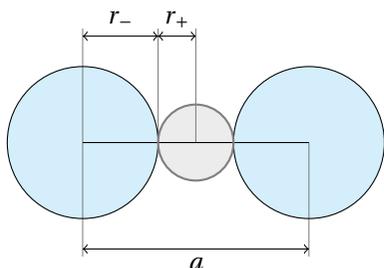


- Les ions chlorures sont situés aux 8 sommets du cube (comptant pour 1/8) et au centre des 6 faces (comptant pour 1/2). Il y a donc 4 anions chlorures par maille.

Les cations sodium sont situés au sein des sites octaédriques de la maille donc un au centre de la maille (comptant pour 1) et au centre des 12 arêtes (comptant pour 1/4). Il y a donc 4 cations par maille.

La stœchiométrie est donc respectée.

- Les cations étant situés dans les sites **octaédriques**, ils sont inscrits dans un **octaèdre** d'anions. La coordinence anion/cation est donc de [8].
- La tangence anion-cation s'effectue le long d'une arête.



Il vient donc :

$$a = 2(r_+ + r_-)$$

- Avant l'insertion du cation, l'anion seul dans la maille cubique à faces centrées vérifie :

$$a\sqrt{2} = 4r_-$$

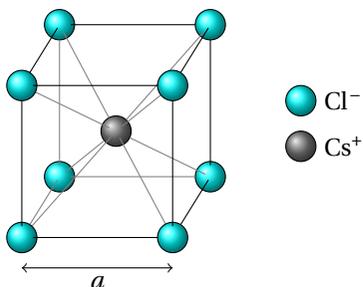
Cela permet d'écrire :

$$2(r_+ + r_-) > \frac{4}{\sqrt{2}}r_-$$

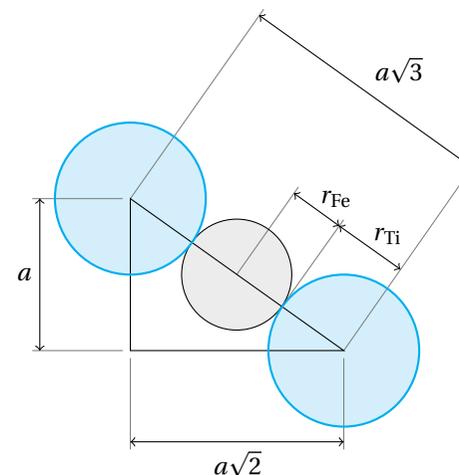
$$\frac{r_+}{r_-} > \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

Exercice c0.3 - chlorure de césium

- La maille de chlorure de césium a pour allure :



- Il y a un cation césium (au centre du cube, comptant pour 1 maille) et un anion chlorure sur les huit sommets de la maille (appartenant à 8 mailles donc comptant pour 1/8) soit un anion chlorure. La stœchiométrie du chlorure de césium est donc bien respectée.
- Un cation césium est en contact avec 4 anions chlorure sur la face du dessus et 4 sur la face du dessous. La coordinence est donc de [8].
- La tangence anion-cation se fait le long de la grande diagonale du cube).



On a alors la relation suivante entre le paramètre de maille et les rayons des atomes :

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot (r_+ + r_-)$$

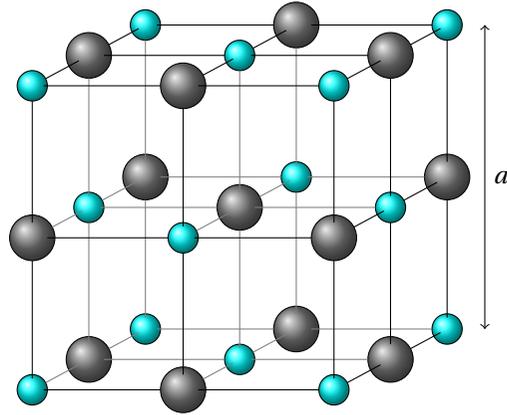
- La distance la plus courte entre deux anions est sur l'arête du cube :

$$2r_- < a \quad \text{donc} \quad 2r_- < \frac{2}{\sqrt{3}}(r_- + r_+)$$

$$\frac{r_+}{r_-} > \sqrt{3} - 1$$

Exercice co.4 - Le nitrure de titane (écrits Banque PT 2020)

1. On a donc un réseau occupé par des atomes de titane (en gris) à chaque sommet du cube et au centre des faces et par des atomes d'azote (en bleu) dans les sites octaédriques :



Les sites octaédriques sont situés au centre des octaèdres formés par 6 atomes de titane, c'est-à-dire au centre de chaque arête et au centre du cube.

Pour dénombrer le nombre de sites octaédriques **en propre** dans la maille, on doit tenir compte du fait que certains sites appartiennent à plusieurs mailles. On a donc :

- 12 sites octaédriques se situant sur chaque milieu d'arête du cube, qui appartiennent chacun à 4 mailles :

$$\mathcal{N}_{\text{arêtes}}^{\text{octa}} = 12 \times \frac{1}{4} = 3 \text{ sites}$$

- 1 site octaédrique se situant au centre du cube, qui n'appartient qu'à la maille étudiée :

$$\mathcal{N}_{\text{centre}}^{\text{octa}} = 1 \text{ site}$$

Finalement, nous avons $\mathcal{N}^{\text{octa}}$ sites octaédriques :

$$\mathcal{N}^{\text{octa}} = \mathcal{N}_{\text{arêtes}}^{\text{octa}} + \mathcal{N}_{\text{centre}}^{\text{octa}} = 3 + 1 = 4 \text{ sites octaédriques}$$

2. On effectue indépendamment le décompte des deux types d'atomes.

- **Atomes de titane :**

- * 8 atomes se situant sur chaque sommet du cube, qui appartiennent chacun à 8 mailles :

$$\mathcal{N}_{\text{sommets}}^{\text{Ti}} = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ atome}$$

- * 6 atomes se situant au centre de chaque face, qui appartiennent chacun à 2 mailles :

$$\mathcal{N}_{\text{faces}}^{\text{Ti}} = 6 \times \frac{1}{2} = 3 \text{ atomes}$$

Finalement, nous avons \mathcal{N}^{Ti} atomes de titane :

$$\mathcal{N}^{\text{Ti}} = \mathcal{N}_{\text{sommets}}^{\text{Ti}} + \mathcal{N}_{\text{faces}}^{\text{Ti}} = 4 \text{ atomes par maille}$$

- **Atomes d'azote :** Ils se situent dans chacun des sites octaédriques, dont on a déterminé le nombre par maille à la question précédente.

$$\mathcal{N}^{\text{N}} = 4 \text{ atomes par maille}$$

Il y a donc **4 motifs** de TiN par maille.

Chaque atome d'azote a 6 atomes de titane voisins, sa coordinence est donc de 6 par rapport au titane. Chaque atome de titane a 6 atomes d'azote voisins donc sa coordinence est de 6 par rapport à l'azote.

3. La masse volumique est définie comme le rapport de la masse d'une maille sur son volume.

$$\mu = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{\mathcal{N}^{\text{Ti}} M_{\text{Ti}} + \mathcal{N}^{\text{N}} M_{\text{N}}}{a^3 \mathcal{N}_A}$$

Soit :

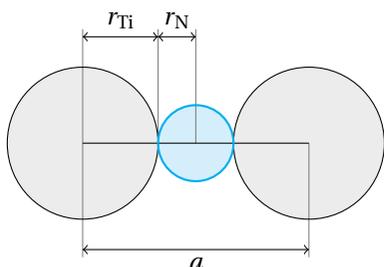
$$\mu = \frac{4(M_{\text{Ti}} + M_{\text{N}})}{a^3 \mathcal{N}_A}$$

Application numérique :

$$\mu = \frac{4 \times (14,0 + 48,0) \cdot 10^{-3}}{(425 \cdot 10^{-12})^3 \times 6,02 \cdot 10^{23}} \approx 5,37 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

❗ **Erreur classique** : Il ne faut pas oublier de convertir les pm en m et les $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4. Les atomes de titane et d'azote sont tangents sur une arête du cube :



On a donc la relation :

$$a = 2(r_{\text{Ti}} + r_{\text{N}})$$

5. Pour que les atomes de titane ne soient pas tangents, il faut qu'il n'y ait pas contact sur la diagonale d'une face, autrement dit, on a la condition suivante à respecter :

$$a\sqrt{2} > 4r_{\text{Ti}} \text{ soit } r_{\text{Ti}} < \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

6. Dans une maille de titane pure, les atomes sont tangents le long de la diagonale d'une face, on a dans ce cas :

$$a\sqrt{2} = 4r_{\text{Ti}}$$

Si on note r_{octa} le rayon d'un site octaédrique, nous avons alors sur une arête du cube la relation :

$$a = 2(r_{\text{Ti}} + r_{\text{octa}})$$

Cela nous permet de remplacer comme suit :

$$\begin{aligned} a &= \frac{4}{\sqrt{2}} r_{\text{Ti}} \\ 2(r_{\text{Ti}} + r_{\text{octa}}) &= 2\sqrt{2} r_{\text{Ti}} \\ r_{\text{Ti}} - \sqrt{2} r_{\text{Ti}} &= -r_{\text{octa}} \end{aligned}$$

Donc finalement :

$$r_{\text{octa}} = r_{\text{Ti}}(\sqrt{2} - 1)$$

7. On effectue l'application numérique du rayon du site octaédrique :

$$r_{\text{octa}} = (\sqrt{2} - 1) \times 145 = 60,1 \text{ pm}$$

On remarque que l'on a $r_{\text{N}} > r_{\text{octa}}$, donc cela est cohérent avec le fait que les atomes de titane ne soient pas en contact. La maille de titane est déformée par la présence des atomes d'azote dans la structure.

Exercice co.5 - Cristal de dioxyde d'uranium (écrits Centrale MP 2012)

- Sur la figure de l'énoncé, les ions U^{4+} sont en gris : ils occupent chaque sommet de la maille ainsi que le centre de chacune des faces de la maille. Les ions O^{2-} sont en bleu : ils occupent les **sites tétraédriques** de la maille d'uranium.
- On effectue indépendamment le décompte des deux types d'atomes.

- Atomes d'uranium :**

- * 8 atomes se situant sur chaque sommet du cube, qui appartiennent chacun à 8 mailles :

$$\mathcal{N}_{\text{sommets}}^{\text{U}} = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ atome}$$

- * 6 atomes se situant au centre de chaque face, qui appartiennent chacun à 2 mailles :

$$\mathcal{N}_{\text{faces}}^{\text{U}} = 6 \times \frac{1}{2} = 3 \text{ atomes}$$

Finalement, nous avons \mathcal{N}^{U} atomes d'uranium :

$$\mathcal{N}^{\text{U}} = \mathcal{N}_{\text{sommets}}^{\text{U}} + \mathcal{N}_{\text{faces}}^{\text{U}} = 4 \text{ atomes par maille}$$

- Atomes d'oxygène :** Ils se situent dans chacun des sites tétraédriques, qui sont au nombre de 8 et ne comptent que pour une seule maille.

$$\mathcal{N}^{\text{O}} = 8 \text{ atomes par maille}$$

Il y a donc, par maille, deux fois plus d'oxygène que d'uranium : cela est cohérent avec la formule UO_2 et l'électroneutralité est respectée.

3. La masse volumique de l'oxyde d'uranium UO_2 s'écrit :

$$\rho = \frac{\mathcal{N}^{\text{O}} M_{\text{O}} + \mathcal{N}^{\text{U}} M_{\text{U}}}{a^3 \mathcal{N}_A}$$

Pour le calcul de la masse molaire d'uranium, on tient compte du fait que l'uranium est présent sous forme de ^{238}U et de ^{235}U . Sa masse molaire s'écrit en fonction des masses molaires des différents isotopes comme $M_{\text{U}} = x_{235} M_{235\text{U}} + x_{238} M_{238\text{U}}$. On a donc l'expression suivante pour le paramètre de maille :

$$a = \left(\frac{8M_{\text{O}} + 4(x_{235} M_{235\text{U}} + x_{238} M_{238\text{U}})}{\mathcal{N}_A \rho} \right)^{1/3}$$

Application numérique :

$$a = \left(\frac{8 \times 16,0 \cdot 10^{-3} + 4 \times (0,9928 \times 238 \cdot 10^{-3} + 0,0072 \times 235 \cdot 10^{-3})}{6,02 \cdot 10^{23} \times 11,0 \cdot 10^3} \right)^{1/3} = 546 \text{ pm}$$

Approfondir

Exercice c0.6 - Un alliage comme méthode de stockage du dihydrogène

1. Un alliage métallique est issu de la combinaison d'un métal avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. L'intérêt d'ajouter une espèce chimique à un métal pur est d'en modifier les propriétés physicochimiques dans un but souvent précis : il peut par exemple s'agir de l'amélioration de ses propriétés mécaniques.
2. On effectue indépendamment le décompte des deux types d'atomes.

- **Atomes de titane** : ils se situent sur chaque sommet du cube mais appartiennent à 8 mailles.

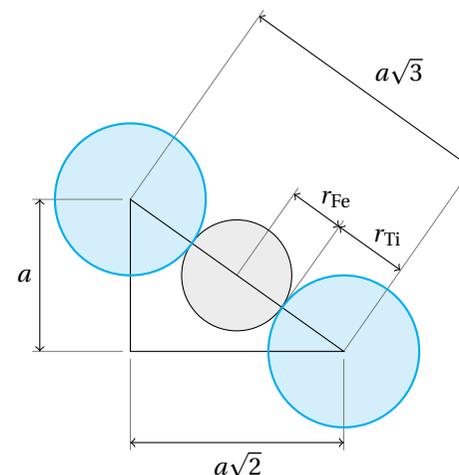
$$\mathcal{N}^{\text{Ti}} = \mathcal{N}_{\text{sommets}}^{\text{Ti}} = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ atome}$$

- **Atomes de fer** : ils se situent au centre du cube et appartiennent à une seule maille.

$$\mathcal{N}_{\text{centre}}^{\text{Fe}} = \mathcal{N}_{\text{centre}}^{\text{Fe}} = 1 \text{ atome}$$

Remarque : La stœchiométrie est bien respectée, il y a autant d'atomes de titane que d'atomes de fer : nous avons donc bien là une maille de FeTi .

3. Un atome de fer est en contact avec 4 atomes de titane sur la face du dessus et 4 sur la face du dessous. La coordinence Fe/Ti est donc de 8.
4. Les atomes sont tangents selon la grande diagonale du cube, de longueur $a\sqrt{3}$:



On a alors la relation suivante entre le paramètre de maille et les rayons des atomes :

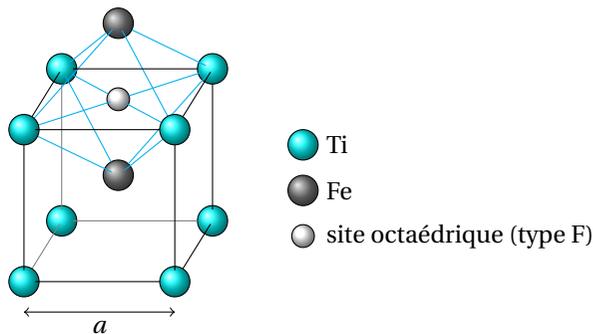
$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot (r_{\text{Ti}} + r_{\text{Fe}})$$

Application numérique :

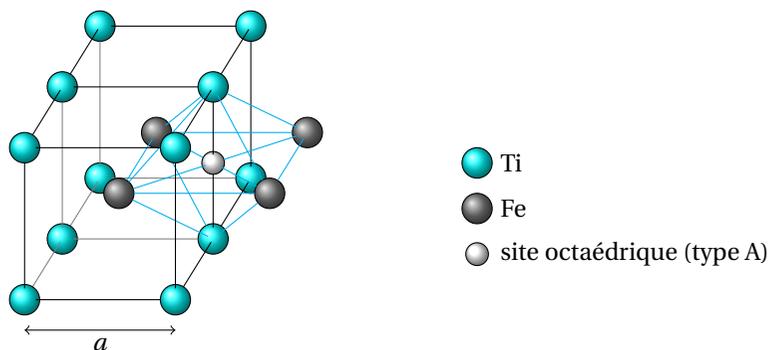
$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} (124 + 145) = 311 \text{ pm}$$

5. Dans la maille cubique centrée, les sites octaédriques sont situés :

- **Au centre de chaque face (sites F)** : Ils sont délimités par l'octaèdre que forment 2 atomes situés au centre d'une maille et 4 situés aux sommets :



- **Au centre de chaque arête (sites A) :** Ils sont délimités par l'octaèdre que forment 2 atomes situés au sommet d'une maille et 4 situés au centre.



6. Les représentations données à la question précédente permettent de calculer les distances entre le centre des sites octaédriques et les atomes.

- **Sites F :** $d_{F-Ti} = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 220 \text{ pm}$ et $d_{F-Fe} = \frac{a}{2} = 155 \text{ pm}$
- **Sites A :** $d_{A-Ti} = \frac{a}{2} = 155 \text{ pm}$ et $d_{A-Fe} = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 220 \text{ pm}$

Pour qu'un atome se loge dans un site, il faut qu'il vérifie :

- **Pour un site F :**

$$r_F + r_{Ti} \leq d_{F-Ti}$$

et

$$r_F + r_{Fe} \leq d_{F-Fe}$$

c'est-à-dire (prenant le minimum des deux valeurs calculées précédemment) qu'il doit vérifier :

$$r_F \leq 10 \text{ pm}$$

- **Pour un site A :**

$$r_A + r_{Ti} \leq d_{A-Ti}$$

et

$$r_A + r_{Fe} \leq d_{A-Fe}$$

c'est-à-dire (prenant le minimum) qu'il doit vérifier :

$$r_A \leq 31 \text{ pm}$$

Le rayon de l'atome d'hydrogène valant 37 pm, il se logera préférentiellement dans un **site de type A**, qui est plus grand. Cependant, **cette insertion ne pourra pas se faire sans déformation.**