

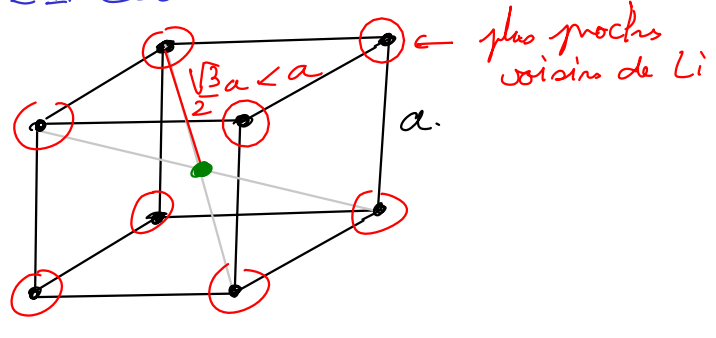
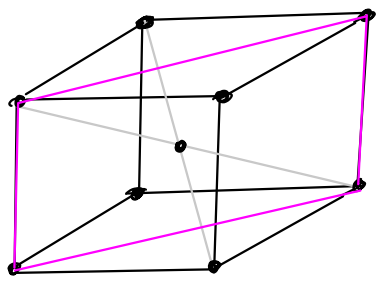
CH1 - Le lithium et son oxyde

1. le lithium appartient à la famille des alcalins

2.

2.1. Coordimence : $Li/Li = 8$

• Li

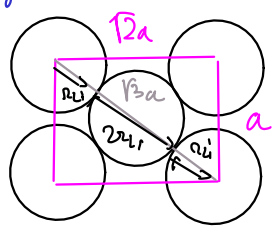


2.2. Compacité

$$c = \frac{V_{atomes}}{V_{maille}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_{Li}^3 \times P(Li)}{a^3}$$

avec $P(Li) = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

Exprimons r en fut° de a en supposant le contact entre plus proches voisins.



$$4r_{Li} = \sqrt{3}a$$

$$\Rightarrow r_{Li} = \frac{\sqrt{3}}{4}a$$

d'où : $c = \frac{4}{3}\pi \times 2 \times \frac{3\sqrt{3}}{4^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8}$

A.N. : $c = 68\%$

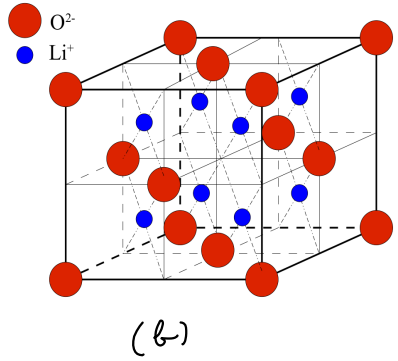
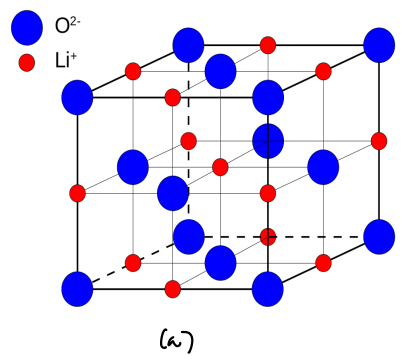
2.3. Paramètre de maille.

masse volumique : $\rho = \frac{m_{atome}}{V_{maille}}$

$$\Leftrightarrow \rho_{Li} = \frac{2 \times M_{Li}}{a^3} \Leftrightarrow a = \left(\frac{2M_{Li}}{\rho_{Li}} \right)^{1/3}$$

A.N. : $a = 358 \text{ pm}$.

3.



3.1. Population de la maille (a) :

$$P(O^{2-}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$P(Li^+) = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$$

Donc la charge de la maille vaut : $q = 4e + 4 \times (-2e) = -4e$.

La structure n'est pas électriquement neutre : elle doit être rejetée

Population de la maille (b) :

$$P(O^{2-}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$P(Li^+) = 8 \times 1 = 8$$

Donc la charge de la maille vaut : $q = 8e + 4 \times (-2e) = 0$

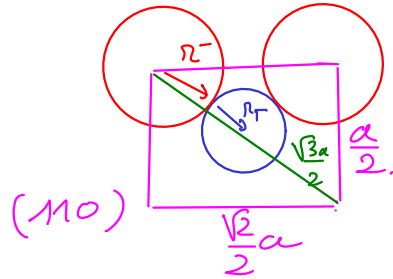
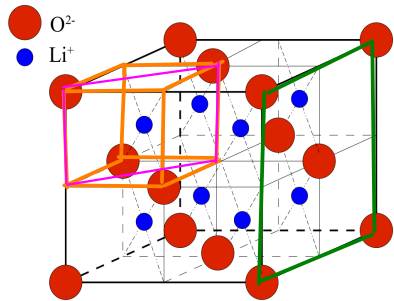
Électriquement neutre.

On conserve la structure (b). Formule statistique : Li_2O .

3.2. Dans la structure retenue, les ions O^{2-} forment un réseau cubique faces centrées.

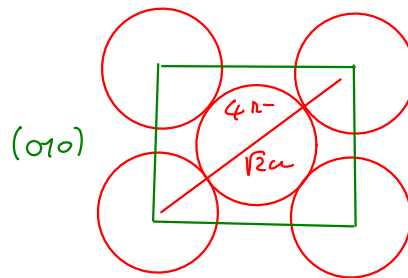
3.3. Les ions Li^+ occupent les sites tétraédriques

3.4. Supposons le contact anion-anion. et déduisons-en la taille des sites tétraédriques.



$$r^- + r_T = \frac{\sqrt{3}a}{4}$$

$$\Leftrightarrow r_T = \frac{\sqrt{3}a}{4} - r^- \quad (1)$$



Le contact anion-anion donne:

$$4r^- = \sqrt{2}a$$

$$a = 2\sqrt{2}r^- \quad (2)$$

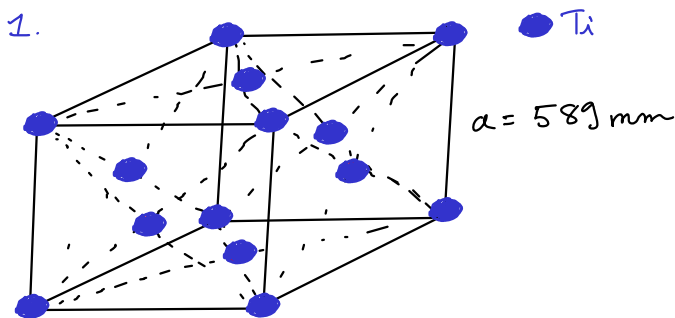
D'où (1) et (2) donne : $r_T = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 2\sqrt{2}r^- - r^- \Leftrightarrow r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right) r^-$

A.N. : $r^- = r_{O^{2-}} = 140 \text{ pm} \Rightarrow r_T = 31 \text{ pm}$.

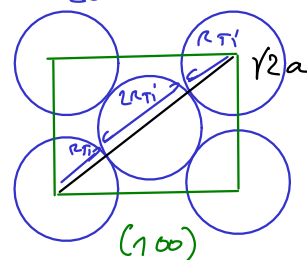
Or les ions Li^+ de rayon $r_{Li^+} = 76 \text{ pm} > r_T$ occupent les sites donc les ions O^{2-} ne sont en contact.

CH2 - Alliage Titane - Aluminium - Nickel

$Al_xNi_yTi_z$ cristallise suivant le réseau cfc.



2. Si les atomes de titane plus proches voisins étaient en contact alors :



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

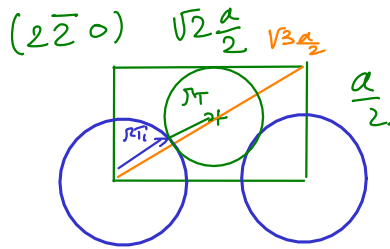
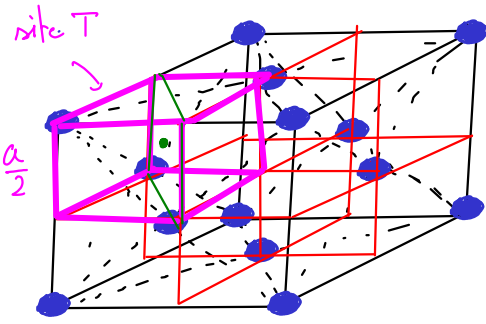
$$\Leftrightarrow a = 2\sqrt{2}r_{Ti}$$

A.N. : $a = 416 \text{ pm}$.

Or $a = 589 \text{ pm} > 416 \text{ pm}$ donc les atomes de Ti ne sont pas en contact.

3. Soit r_T et r_O les rayons des sites tétraédriques et octaédriques. Calculons r_T et r_O puis comparons les à r_{Ni} et r_{Al} .

Sites tétraédriques



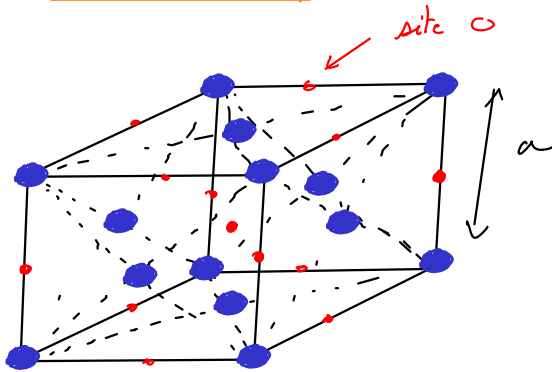
$$r_{Ti} + r_T = \frac{\sqrt{3}a}{4}$$

$$\Rightarrow r_T = \left(\frac{\sqrt{3}a}{4} - r_{Ti} \right)$$

A.N. : $a = 589 \text{ nm}$
 $r_{Ti} = 147 \text{ nm}$ } $r_T = 108 \text{ pm}$

Aux approximations du modèle précis, on peut supposer que les atomes de nickel ($r_{Ni} = 124 \text{ pm}$) occupent les sites tétraédriques.

Sites octaédriques



Habitabilité du site :

$$a = 2r_o + 2r_{Ti}$$

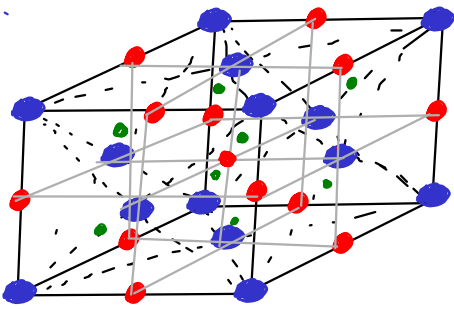
$$\Leftrightarrow r_o = \frac{a}{2} - r_{Ti}$$

A.N. $a = 589 \text{ nm}$
 $r_{Ti} = 147 \text{ pm}$ }

$$r_o = 148 \text{ pm}$$

$r_{Al} = 143 \text{ pm} < r_o$ donc on peut penser que les atomes d'aluminium occupent les sites octaédriques.

4.



- Ti
- Al
- Ni

Formule statistique ?
 \Rightarrow population ?

Dans une maille, il y a :

- $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes de Ti

- $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ atomes de Al

- $8 \times 1 = 8$ atomes de Ni

Donc la formule de l'alliage est :



5. Calculons la masse volumique de l'alliage.

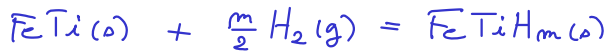
$$\rho = \frac{m_{\text{atomes}}}{V_{\text{mailles}}} = \frac{4m_{Ti} + 4m_{Al} + 8m_{Ni}}{a^3} \Rightarrow$$

$$\rho = \frac{4M_{Ti} + 4M_{Al} + 8M_{Ni}}{N_A a^3}$$

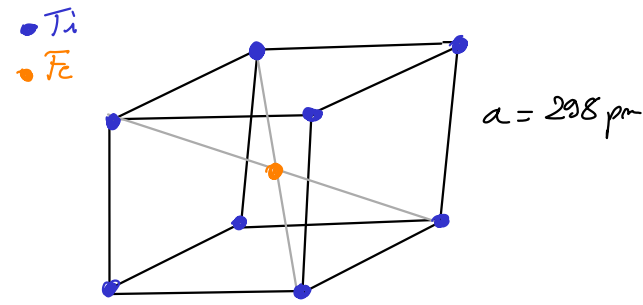
A.N. : $\rho = 6,25 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Si l'alliage a des propriétés mécaniques comparable à l'acier, il est alors plus intéressant car moins dense (acier $\sim 7,8 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

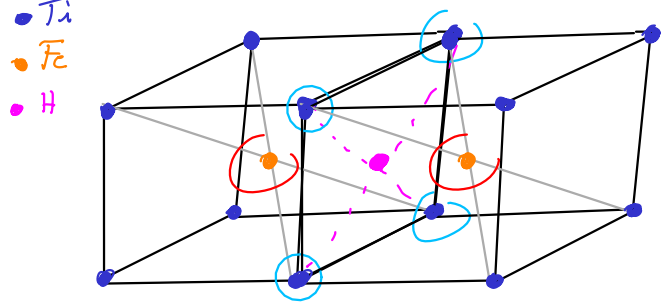
CH3 - Stockage du dihydrogène



1. Structure cristalline de FeTi

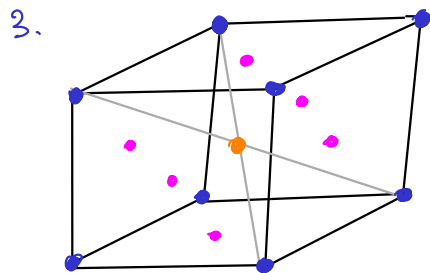


2. Site acceptant l'hydrogène : centre des faces



4 plus proches voisins Ti
2 plus proches voisins Fe

Rem : il s'agit de sites octaédriques.



Population de la maille :

$$\left. \begin{aligned} P(\text{Ti}) &= 8 \times \frac{1}{8} = 1 \\ P(\text{Fe}) &= 1 \\ P(\text{H}) &= 6 \times \frac{1}{2} = 3 \end{aligned} \right\} \text{ d'où la formule statistique : } \text{FeTiH}_3$$

4. En réalité : $\text{FeTiH}_{1,9}$

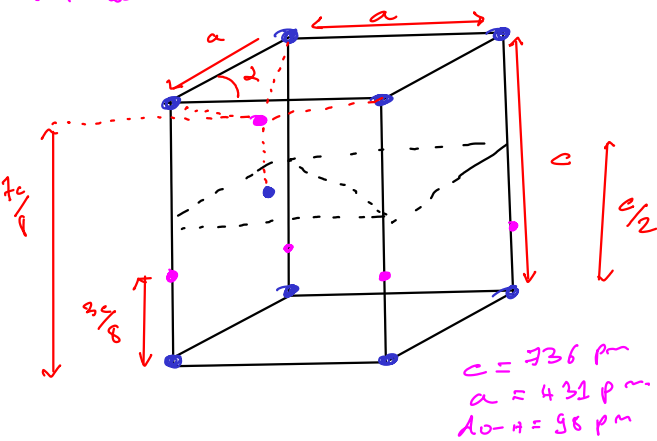
Capacité volumique d'adsorption Q ?

$$Q = \frac{1,9 m_H}{V_{\text{maille}}} = \frac{1,9 \times m_H}{N_A a^3}$$

A.N. : $Q = 115 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

CH4 - La glace (I)

- molécule d'eau (1 H₂O)
- molécule d'eau sur site tétra



Réseau hexagonal compact
1 site tétra / 2 occupé

1/ Population de la maille :

$$P(\text{H}_2\text{O}) = 8 \times \frac{1}{8} + 1 + 1 + 4 \times \frac{1}{4} = 4$$

(sommet de la maille)
(molécule à c/2)
(site tétra en propre)
(site tétra sur les arêtes)

2/ Masse volumique de la glace

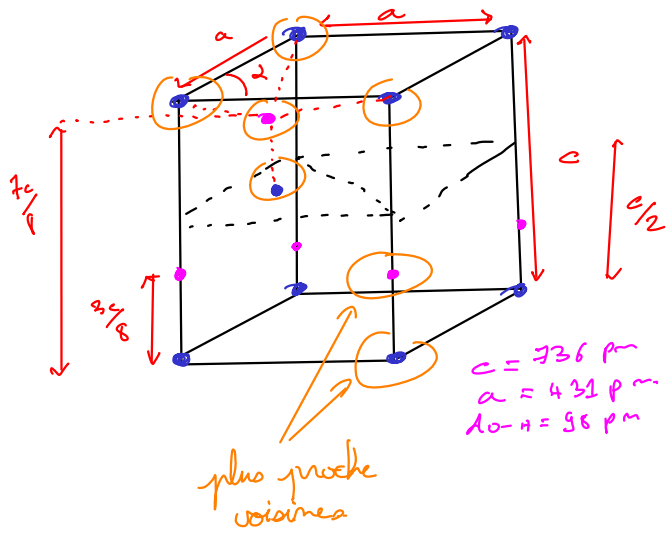
$$\rho = \frac{4 m_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{maille}}} \text{ avec } m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{N_A}$$

$$\Leftrightarrow \rho = \frac{4 M_{\text{H}_2\text{O}}}{N_A abc \sin \alpha}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{maille}} &= (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) \\ &= (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c} \\ &= abc \sin \alpha \end{aligned}$$

A.N. $\rho = 923 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

3. Distance entre molécule d'eau plus proche voisine :

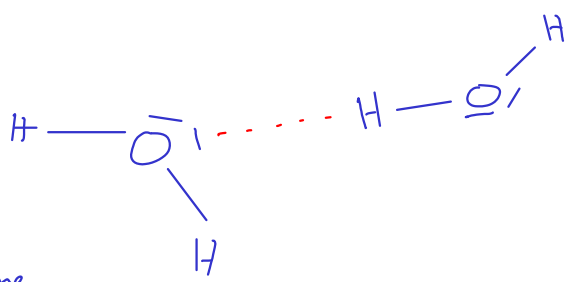


$$r_{H_2O} = \frac{3}{8} c$$

A.N. : $r_{H_2O} = 277 \text{ pm}$

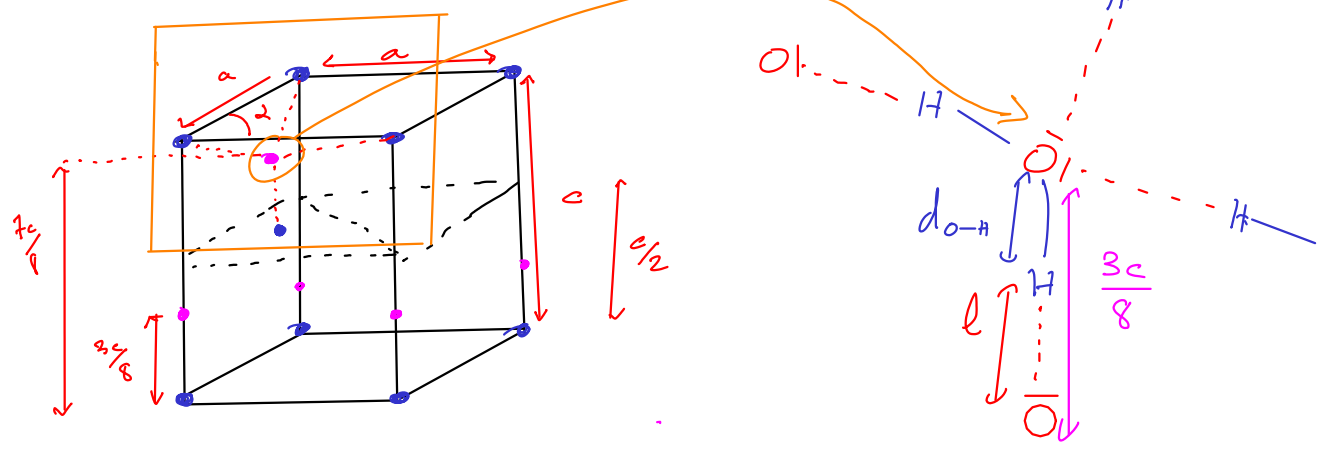
$c = 736 \text{ pm}$
 $a = 431 \text{ pm}$
 $d_{O-H} = 96 \text{ pm}$

4. Liaisons hydrogène.



4.1. La liaison hydrogène est une liaison faible ($\approx 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ce qui explique la très faible température de la glace (273 K à l'atmosphère)

4.2. Plus proches voisins :



Donc : $d_{O-H} + l = \frac{3c}{8} \Leftrightarrow l = \frac{3c}{8} - d_{O-H}$

A.N. : $l = 179 \text{ pm}$

Ron : $l \gg d_{O-H}$ ce qui est cohérent avec la faiblesse de la liaison hydrogène par rapport à la liaison covalente O-H.