

## Chimie | Chapitre 9 | TD (C9)

Donnée :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

### Exercice n°1 • L'aluminium



La masse volumique de l'aluminium, qui cristallise dans le système CFC, est de  $2,70 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

- 1) Évaluer le paramètre  $a$  de la maille de l'aluminium.
- 2) En déduire la valeur de son rayon atomique  $r_{\text{Al}}$ .
- 3) Déterminer les rayons des sites tétraédriques  $r_{\text{T}}$  et des sites octaédriques  $r_{\text{O}}$ .

Donnée :  $M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Exercice n°2 • La fluorine



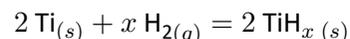
La fluorine  $\text{CaF}_2$  a la structure suivante : réseau CFC pour les cations et tous les sites tétraédriques occupés par les anions. Il y en contact entre les ions.

- 1) Déterminer le nombre d'ions dans la maille ainsi que les relations entre les rayons ioniques.
- 2) Calculer la compacité sachant que  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 99 \text{ pm}$  et  $r_{\text{F}^-} = 132 \text{ pm}$ .

### Exercice n°3 • Stockage du dihydrogène



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



L'hydrure métallique  $\text{TiH}_x$  présente la structure suivante : les atomes de titane sont décrits par une structure CFC 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 CFC.
- 2) Donner la formule de l'hydrure métallique.
- 3) Montrer que l'insertion des atomes d'hydrogène se fait sans déformation du réseau formé par le titane.
- 4) Calculer la valeur du paramètre de maille  $a$ .
- 5) Calculer la masse d'hydrogène contenu dans  $1 \text{ m}^3$  d'hydrure métallique.

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.

### Exercice n°4 • Cristaux ioniques



Dans tout l'exercice, on notera  $r_-$  le rayon des anions,  $r_+$  le rayon des cations,  $\alpha = r_+/r_-$  le rapport des rayons des ions et  $a$  le paramètre de maille. On supposera que les anions sont toujours plus gros que les cations, ainsi :  $\alpha < 1$ .

Données :

$$\begin{array}{llll} r_{\text{Zn}^{2+}} = 74 \text{ pm} & r_{\text{Ca}^{2+}} = 100 \text{ pm} & r_{\text{Na}^+} = 102 \text{ pm} & r_{\text{O}^{2-}} = 140 \text{ pm} \\ r_{\text{Cs}^+} = 167 \text{ pm} & r_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm} & r_{\text{S}^{2-}} = 184 \text{ pm} & \end{array}$$

#### Le chlorure de césium CsCl

Les ions chlorures  $\text{Cl}^-$  occupent les sommets d'un cube de côté  $a$  et un ion césium  $\text{Cs}^+$  est au centre du cube.

- 1) Faire un schéma de la maille. Calculer la population pour chacun des ions. Calculer la coordinence anion/cation. Écrire la relation de contact entre les anions et les cations. Écrire la condition de non contact entre anions.
- 2) En déduire que :  $\alpha > \sqrt{3} - 1$ .

#### Le chlorure de sodium NaCl

Les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  occupent un réseau CFC de côté  $a$  et les ions sodium  $\text{Na}^+$  occupent tous les sites octaédriques.

- 3) Faire un schéma de la maille. Calculer la population pour chacun des ions. Calculer la coordinence anion/cation. Écrire la relation de contact entre les anions et les cations. Écrire la condition de non contact entre anions.
- 4) En déduire que :  $\alpha > \sqrt{2} - 1$ .

#### Le sulfure de zinc ZnS

Les ions sulfure  $\text{S}^{2-}$  occupent un réseau CFC de côté  $a$  et les ions zincique  $\text{Zn}^{2+}$  occupent la moitié des sites tétraédriques.

- 5) Faire un schéma de la maille. Calculer la population pour chacun des ions. Calculer la coordinence anion/cation. Écrire la relation de contact entre les anions et les cations. Écrire la condition de non contact entre anions.
- 6) En déduire que :  $\alpha > \sqrt{3/2} - 1$ .

#### Prédiction de la structure de cristaux ioniques

On admet qu'un solide ionique cristallise selon l'une des trois structures ci-dessus,

et pour des questions de stabilité, il cristallise en maximisant la coordinence anion/cation.

7) Expliquer qualitativement pourquoi une plus grande coordinence anion/cation engendre une plus grande stabilité.

8) À l'aide des rayons ioniques fournis, vérifier que les cristaux CeCl, NaCl et ZnS possèdent bien la structure décrite plus haut.

9) Prévoir quelle sera la structure du cristal CaO.

### Exercice n°5 • Les piles à combustibles à oxyde solide



Les piles à combustible à oxyde solide permettent d'avoir en contact deux phases : solide et gazeuse, ce qui supprime les problèmes liés à la gestion de 3 phases, notamment la corrosion. Les électrodes sont poreuses de façon à permettre un transport rapide des gaz. Un matériau de choix pour l'électrolyte est l'oxyde de zirconium, appelé zircone, stabilisé à l'yttrium.

La zircone peut être assimilée à un cristal ionique formé de cations  $Zr^{4+}$  et d'anions  $O^{2-}$  assimilés à des sphères dures de rayons respectifs  $r_+$  et  $r_-$ . Les cations sont distribués aux nœuds d'un réseau cubique face centrée CFC.

1) Représenter la maille conventionnelle d'une structure de cations CFC. Indiquer le nombre de cations par maille.

2) Donner sans démonstration la compacité d'une telle structure.

3) Situer et dénombrer les sites tétraédriques de cette maille.

4) Exprimer le rayon maximal  $r_-$  de la particule sphérique pouvant s'insérer dans ces sites sans induire de déformation en fonction de  $a$ , le paramètre de la maille et de  $r_+$ .

Les anions occupent tous les sites tétraédriques de la maille formée par les cations.

5) Déterminer le nombre d'anions  $O^{2-}$  contenus dans cette maille.

6) Indiquer alors la formule de la zircone.

7) Donner la coordinence d'un anion par rapport au cation, et des cations par rapport aux anions.

8) Exprimer la masse volumique de la zircone en fonction du paramètre de la maille  $a$ , de la masse molaire  $M_{Zr}$  du zirconium et de la masse molaire  $M_O$  de l'oxygène et du nombre d'Avogadro  $N_A$ .

La formule de l'oxyde d'yttrium est  $Y_2O_3$ .

9) En déduire la charge du cation yttrium.

10) Le dopage consiste à substituer dans la maille élémentaire de l'oxyde de zirconium

une fraction molaire  $x$  des cations  $Zr^{4+}$  par des cations yttrium. Expliquer pourquoi l'électroneutralité de la structure n'est alors pas respectée.

11) On note  $x \in [0, 1]$  la fraction d'yttrium dans l'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium. Proposer une formule chimique de l'alliage en fonction de  $x$ .

### Éléments de correction

① 1)  $a = 405$  pm. 2)  $r_{Al} = 143$  pm. 3)  $r_T = 32,3$  pm et  $r_O = 59,2$  pm ② 1)

$Z_{Ca^{2+}} = 4, Z_{F^-} = 4$  et  $r_{Ca^{2+}} + r_{F^-} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ . 2)  $C = 0,62$  ③ 1) 8. 2)  $TiH_2$ . 3)  $r_T =$

$32,8$  pm  $> r_H$ . 4)  $a = 413$  pm. 5)  $m = 189$  kg. 6)  $V = 16$  L. ④ 1) Population 1.

Coordinence 8. Contact :  $r_{Cs^+} + r_{Cl^-} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ . Non contact :  $r_{Cl^-} < \frac{a}{2}$ . 3) Population 4. Coordinence 6. Contact :  $r_{Na^+} + r_{Cl^-} = \frac{a}{2}$ . Non contact :  $r_{Cl^-} < \frac{a}{2\sqrt{2}}$ . 5)

Population 4. Coordinence 4. Contact :  $r_{Zn^{2+}} + r_{S^{2-}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ . Non contact :  $r_{S^{2-}} < \frac{a}{2\sqrt{2}}$ . 7) Augmentation du nombre de liaisons ioniques. 8) OK. 9) Même structure

que NaCl. ⑤ 1) 4. 2)  $C = 0,74$ . 3) 8. 4)  $r_- \leq \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_+$ . 5) 8. 6)  $ZrO_2$ . 7) 4 et 8.

8)  $\rho = \frac{8M_O + 4M_{Zr}}{N_A a^3}$ . 9)  $Y^{3+}$ . 10) La structure se charge négativement. 11)

$Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ .