Chimie | Chapitre 9 | Correction TD (C9)

Exercice n°1 • L'aluminium ★☆☆

1) Expression de la masse volumique :

$$\rho = \frac{Z_{\text{Al}} M_{\text{Al}}}{\mathcal{N}_A V_{maille}}$$

Or, pour une structure CFC : $Z_{\text{Al}} = 4$ et $V_{maille} = a^3$. Ainsi,

$$\boxed{a = \left(\frac{4M_{\text{Al}}}{\mathcal{N}_A \rho}\right)^{1/3} = 405 \text{ pm}}$$

2) Sur la diagonale d'une face :

$$a\sqrt{2} = 4r_{\text{Al}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{r_{\text{Al}} = 143 \text{ pm}}$$

3) Voir la démonstration du cours :

$$\boxed{r_{\text{T}} = r_{\text{Al}}\left(\sqrt{3/2} - 1\right) = 32,3 \text{ pm}} \qquad \boxed{r_{\text{O}} = r_{\text{Al}}\left(\sqrt{2} - 1\right) = 59,2 \text{ pm}}$$

Exercice n°2 • La fluorine ★☆☆

1) Le cristal CaF_2 est formé d'ions Ca^{2+} et F^-. D'après l'énoncé, Ca^{2+} se trouve sur les nœuds et réseau CFC. On a donc $Z_{\text{Ca}^{2+}} = 4$. De plus, d'après la formule brute, il y a deux fois plus de F^- que de Ca^{2+}. On a donc $Z_{\text{F}^-} = 4$.

Il y a contact entre les cations et les anions. Ils se touchent le long une grande diagonale du cube. Ainsi,

$$\boxed{r_{\text{Ca}^{2+}} + r_{\text{F}^-} = \frac{a\sqrt{3}}{4}}$$

2) Compacité :

$$\boxed{C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{Ca}^{2+}}^3 + 8 \times \frac{4}{3}\pi r_{\text{F}^-}^3}{a^3} = 0,62}$$

Exercice n°3 • Stockage du dihydrogène ★★☆

1) Il y a 8 sites tétraédriques.

2) Le titane se trouve aux nœuds du réseau CFC : il y a 4 atomes de titane par maille. L'hydrogène occupent tous les sites tétraédriques de ce réseau : il y a 8 atomes d'hydrogène par maille. Il y a donc deux fois plus d'atome d'hydrogène que d'atome de titane. On en déduit la formule brute : TiH_2.

3) Taille du site tétraédrique :

$$r_{\text{T}} = \left(\sqrt{3/2} - 1\right) r_{\text{Ti}} = 32,8 \text{ pm} > r_{\text{H}}$$

L'insertion se fait sans déformation.

4) Les atomes de titane se touchent le long de la diagonale d'une face du cube, on a donc :

$$4\, r_{\text{Ti}} = a\sqrt{2} \quad \Rightarrow \quad \boxed{a = 413 \text{ pm}}$$

5) Chaque maille occupe un volume a^3 et possède 8 atomes d'hydrogène. Dans 1 m^3, il y a donc :

$$N = \frac{1 \times 8}{a^3} = 1,136 \cdot 10^{29} \text{ atomes}$$

Soit, une masse de :

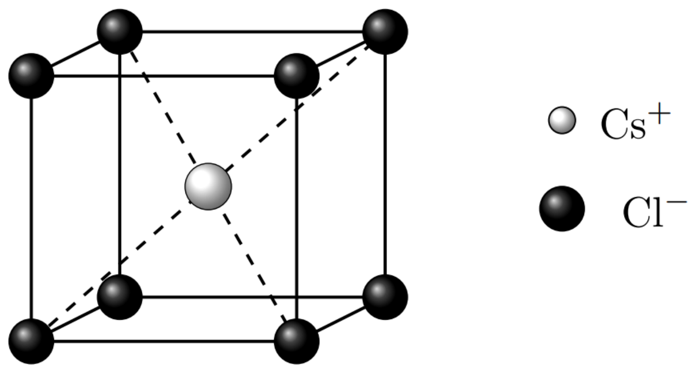
$$\boxed{m = \frac{N M_{\text{H}}}{\mathcal{N}_A} = 189 \text{ kg}}$$

6) Cela nécessite un volume :

$$\boxed{V = \frac{3}{189} = 16 \text{ L}}$$

Exercice n°4 • Cristaux ioniques ★★☆

1)



Population : $\boxed{Z_{\text{Cs}^+} = Z_{\text{Cl}^-} = 1}$

Coordinence : $\boxed{\text{Cs}^+/\text{Cl}^- = 8}$

Contact entre les ions le long de la grande diagonale du cube :

$$\boxed{r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{Cl}^-} = \frac{a\sqrt{3}}{2}}$$

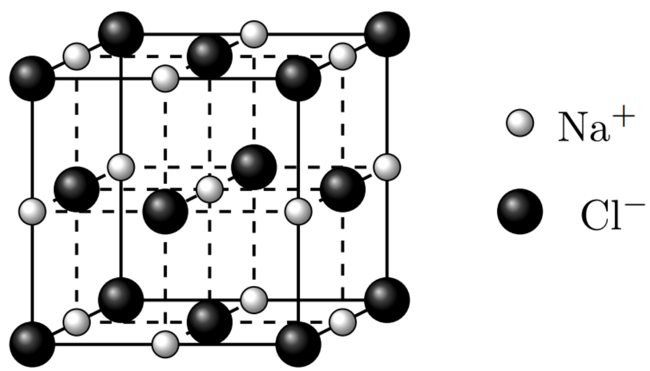
Non contact entre les anions :

$$\boxed{r_{\text{Cl}^-} < \frac{a}{2}}$$

2) On en déduit :

$$r_{\text{Cl}^-} < \frac{a}{2} = \frac{r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{Cl}^-}}{\sqrt{3}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\alpha > \sqrt{3} - 1}$$

3)



Population : $\boxed{Z_{\text{Na}^+} = Z_{\text{Cl}^-} = 4}$

Coordinence : $\boxed{\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 6}$

Contact entre les ions le long d'une arrête du cube :

$$\boxed{r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-} = \frac{a}{2}}$$

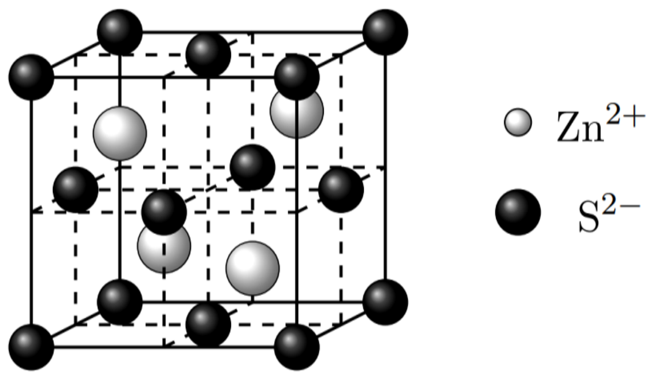
Non contact entre les anions :

$$\boxed{r_{\text{Cl}^-} < \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{a}{2\sqrt{2}}}$$

4) On en déduit :

$$r_{\text{Cl}^-} < \frac{a}{2\sqrt{2}} = \frac{r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}}{\sqrt{2}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\alpha > \sqrt{2} - 1}$$

5)



Population : $\boxed{Z_{\text{Zn}^{2+}} = Z_{\text{S}^{2-}} = 4}$

Coordinence : $\boxed{\text{Zn}^{2+}/\text{S}^{2-} = 4}$

Contact entre les ions le long de la diagonale d'un petit cube :

$$\boxed{r_{\text{Zn}^{2+}} + r_{\text{S}^{2-}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}}$$

Non contact entre les anions :

$$\boxed{r_{\text{S}^{2-}} < \frac{a}{2\sqrt{2}}}$$

6) On en déduit :

$$r_{\text{S}^{2-}} < \frac{a}{2\sqrt{2}} = \frac{r_{\text{Zn}^{2+}} + r_{\text{S}^{2-}}}{\sqrt{3/2}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\alpha > \sqrt{3/2} - 1}$$

7) Si on augmente la coordinence anion/cation, on augmente le nombre de liaisons ioniques et donc, toute chose égale par ailleurs, la stabilité du cristal.

8) On donne :

$$\sqrt{3} - 1 = 0,732 \qquad \sqrt{2} - 1 = 0,414 \qquad \sqrt{3/2} - 1 = 0,225$$

Or, on a :

$$\alpha_{\text{CsCl}} = 0,922 \qquad \alpha_{\text{NaCl}} = 0,564 \qquad \alpha_{\text{ZnS}} = 0,402$$

Cela est cohérent avec les structures observées.

9) On a : $\alpha_{\text{CaO}} = 0,714$. On en déduit que CaO possède la même structure que NaCl.

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

1) Cf. cours. Population des cations : $Z_{\text{Zr}^{4+}} = 4$.

2) La structure CFC est compacte et atteint la compacité maximale de $C = 0,74$.

3) Un site tétraédrique est un interstice à égale distance de 4 cations qui sont les sommets d'un tétraèdre. Dans la structure CFC, il s'agit du centre des 8 cubes d'arête $a/2$. Il y en a donc 8 par maille.

4) Le contact anion se fait sur la grande diagonale d'un cube d'arête $a/2$:

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} \geq 2\,(r_+ + r_-) \quad \Rightarrow \quad \boxed{r_- \leq \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_+}$$

5) Il y a 8 anions par maille puisqu'il y a 8 sites tous occupés et n'appartenant qu'à une seule maille.

6) Il y a donc deux fois moins de Zn^{4+} que d'anions O^{2-}. La formule la plus simple qui convient est donc ZrO_2. On peut aussi remarquer que cette formule donne un composé neutre.

7) La coordinence est le nombre de plus porches voisins.

Un anion au centre d'un tétraèdre formé par les cations a 4 plus proches voisins. La coordinence d'un anion par rapport aux cations est donc 4.

Un cation à un sommet de la maille est entouré de 8 anions dans les 8 sites tétraédriques l'entourant. La coordinence d'un cation par rapport aux anions est 8.

8) On a :

$$\rho = \frac{8\,M_{\text{O}} + 4\,M_{\text{Zr}}}{\mathcal{N}_A\,a^3}$$

9) En supposant que l'oxygène est toujours sous forme d'anions O^{2-}, et vu que la molécule Y_2O_3 est neutre, l'yttrium est sous forme de cations Y^{3+}.

10) On remplace un Zn^{4+} pour un Y^{3+} donc la structure se charge négativement.

11) La formule de l'oxyde devient $Y_x Zr_{1-x} O_y$. On cherche x en fonction de y. On utilise la neutralité de l'édifice :

$$3x + 4\,(1-x) - 2y = 0 \quad \Rightarrow \quad y = 2 - x/2$$

Ainsi :

$$Y_x Zr_{1-x} O_{2-x/2}$$

Remarque : on retrouve bien les deux cas limites étudiés $x = 0$ et $x = 1$.