I) Hydrure de zirconium ZrH_x [CCINP PC 2024 - normal mode]

Le dihydrogène H_2 constitue un combustible de choix dans les propergols destinés aux fusées spatiales. Son stockage, problématique, peut être toutefois envisagé sous forme atomique au sein de divers matériaux : métaux et alliages par exemple. Ainsi, l'action directe du dihydrogène H_2 sur le zirconium métallique engendre un hydrure, de formule ZrH_x, avec x entier naturel à déterminer. La structure cristalline du zirconium métallique est de type cubique faces centrées (CFC). Dans la structure cristalline de l'hydrure ZrH_x, les atomes d'hydrogène H s'insèrent dans des sites interstitiels du réseau CFC du zirconium métallique.

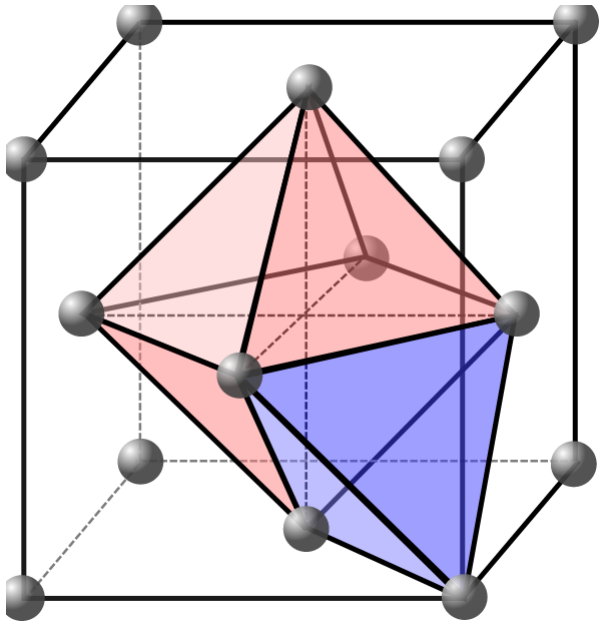
1. Quelle est la nature de la réaction conduisant à la formation d'hydrure de zirconium ZrH_x à partir de dihydrogène et de zirconium métallique ?

Solution: Il s'agit d'une oxydation du zirconium :

$$\mathrm{Zr} + \frac{x}{2}\,\mathrm{H_2} = \mathrm{Zr}^{x+} + \mathrm{x\ H^-} = \mathrm{ZrH}_x$$

2. Représenter la maille conventionnelle du réseau CFC du zirconium métallique. Situer explicitement les centres des sites interstitiels de type octaédrique, notés O, et de type tétraédrique, notés T, du réseau CFC du zirconium métallique.

Solution:



On note r_O et r_T le rayon d'un atome assimilé à une sphère, et $r(Zr)$ le rayon du zirconium métallique. Les indices O et T représentant respectivement les sites octaédriques et tétraédriques, dans lesquels peuvent s'insérer l'atome sans déformation du réseau CFC du zirconium métallique.

3. Déterminer les rapports $r_O/r(Zr)$ et $r_T/r(Zr)$.

Solution: On a tangence selon la diagonale d'une face pour le Zr :

$$4r(Zr) = a.\sqrt{2}$$

On a tangence selon les arêtes pour les sites octaèdriques :

$$a = 2r(Zr) + 2r_O$$

On a donc : $\dfrac{4r(Zr)}{\sqrt{2}} = 2r(Zr) + 2r_O$

Donc : $\dfrac{2}{\sqrt{2}} = 1 + \dfrac{r_O}{r(Zr)}$

Finalement : $\dfrac{r_O}{r(Zr)} = \sqrt{2} - 1$

On a tangence selon la grande diagonale du cube pour les sites tétraèdriques :

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r(Zr) + r_T$$

On a donc : $\dfrac{4r(Zr)\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} = r(Zr) + r_T$

Finalement : $\dfrac{r_T}{r(Zr)} = \sqrt{\dfrac{3}{2}} - 1$

Les atomes d'hydrogène H se situent dans la totalité des sites interstitiels tétraédriques, l'occupation de ces sites assurant à l'hydrure de zirconium ZrH_x une meilleure cohésion.

4. En déduire la formule brute de l'hydrure ZrH_x.

Solution: Il y a 4 Zr par maille et 8 H par maille, d'où la formule simplifiée ZrH_2.

L'aptitude au stockage du dihydrogène par un métal, noté Met, s'exprime par sa capacité volumique d'absorption, notée $C_{va}(Met)$. Celle-ci est définie comme le rapport $m(H)/V$

, avec $m(H)$ la masse d'atomes d'hydrogène H absorbés dans la maille conventionnelle du métal Met et V le volume de la maille conventionnelle du métal Mét pur.

5. Exprimer la capacité volumique d'absorption $C_{va}(Met)$ du zirconium métallique, en fonction de la masse molaire de l'hydrogène $M(H)$ et du rayon du zirconium métallique $r(Zr)$.

Solution: Par définition :

$$C_{va}(Met) = \frac{m(H)}{V} = \frac{n(H).M(H)}{a^3} = \frac{8.M(H)}{N_A.(\frac{4.r(Zr)}{\sqrt{2}})^3} = \frac{M(H).\sqrt{2}}{N_A.4.r(Zr)^3}$$

II) Structure cristallographique du chlorure de sodium [CCINP PSI 2024 - easy mode]

Le chlorure de sodium NaCl est un cristal ionique dans lequel les ions Na^+ forment un réseau de type cubique face centrée (cfc) de paramètre de maille a, représenté figure 3. Les ions Cl^- , quant à eux, se logent dans les sites octaédriques. On note r le rayon d'un cation Na^+ et R le rayon d'un anion Cl^-.

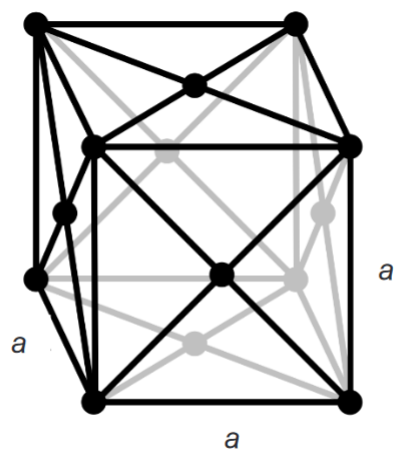


Figure 3 - Structure de type cubique face centrée

6. Combien y a-t-il d'ions sodium par maille ?

Solution:

Il y a 4 ions sodium par maille.

7. Préciser la position des centres des sites octaédriques. Combien y en a-t-il par maille ? Sont-ils tous occupés par les atomes de chlore ?

Solution: Ils sont situés au mileu des arêtes et au centre du cube. Il y en a 4 par maille. Ils sont tous occupés par des atomes de chlore.

On donne $r = 97$ pm, $R = 181$ pm et $a = 556$ pm.

8. Préciser si les ions Na^+ sont tangents entre eux et si oui, préciser suivant quel alignement. Préciser si les ions Na^+ et Cl^- sont tangents entre eux et si oui, préciser suivant quel alignement.

Solution: Les ions sodium se repoussent.

Les anions et cations sont tangents entre eux selon les arêtes.

9. Exprimer, en fonction de r et de R, la compacité du cristal de NaCl.

Solution: La compacité est :

$$C = \frac{V_{ions}}{V_{maille}} = \frac{\frac{16.\pi(r^+ + R^3)}{3}}{(2r + 2R)^3}$$

10. Exprimer la masse volumique ρ_{NaCl} du chlorure de sodium en fonction de r et de R ainsi que des masses molaires $M(Na)$ et $M(Cl)$. Indiquer ensuite la valeur numérique correcte parmi les valeurs suivantes :

$$\rho_{NaCl} = 2,16 \text{ g.cm}^{-3} \text{ ; } \rho_{NaCl} = 216 \text{ g.dm}^{-3} \text{ ; } \rho_{NaCl} = 21,6 \text{ kg.m}^{-3}.$$

Solution: La masse volumique est :

$$\rho = \frac{m_{ions}}{V_{maille}} = \frac{4.(M(Na) + M(Cl)).10^{-3}}{N_A.(2r + 2R)^3} \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

L'ordre de grandeur est 1 kg/m^3 soit 1 g/cm^3.

La bonne valeur est $\rho_{NaCl} = 2,16$ g.cm^{-3}