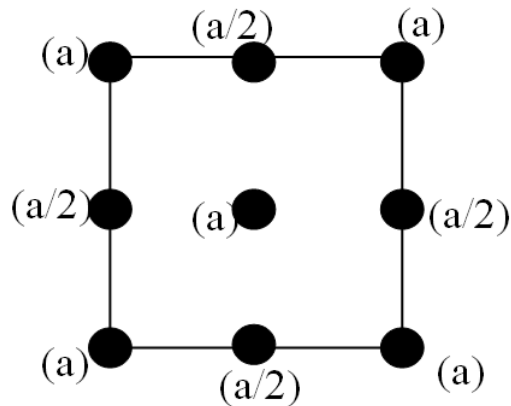


### I ) Le calcium

Le calcium métallique cristallise selon une structure de type cubique à faces centrées, notée  $\text{Ca}_\alpha$ , de paramètre de maille  $a$ .

1. Représenter les positions des centres des atomes de calcium projetées sur une des faces de la maille cubique. Préciser leur côte, exprimée en fraction du paramètre de maille  $a$ , sur un axe perpendiculaire à cette face.

**Solution:** La projection est :



2. Indiquer la coordinence et le nombre d'atomes par maille conventionnelle de la structure  $\text{Ca}_\alpha$ . Ecrire la relation entre le paramètre de maille  $a$  et le rayon métallique du calcium  $R(\text{Ca})$ .

**Solution:** La coordinence est de 12, il y a 4 atomes de calcium par maille.

Les atomes sont tangents sur la diagonale d'une face soit la relation  $4.R(\text{Ca}) = a.\sqrt{2}$  avec  $a$  le paramètre de maille.

3. Préciser la position des centres des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans la structure  $\text{Ca}_\alpha$ . Indiquer leur nombre par maille conventionnelle.

**Solution:** Il y a 4 sites octaédriques par maille. Ils sont situés au milieu des arêtes et au centre du cube. Il y a 8 sites tétraédriques par maille. Ils sont situés au centre des cubes d'arête  $a/2$ .

4. Quelle peut être la nature de l'alliage calcium-magnésium ? La réponse à cette question nécessite une argumentation qui s'appuie sur le calcul de grandeurs pertinentes réalisé à l'aide des données numériques.

**Solution:** Il y a deux possibilités d'alliage : soit par insertion, soit par substitution. La réponse nécessite le calcul des rayons des sites.

La tangence pour les sites octaédriques a lieu sur l'arrête du cube, d'où la relation :

$$R_{octa} = (\sqrt{2} - 1) \cdot R(Ca).$$

Pour les sites tétraédriques, la relation de tangence s'écrit :

$$R_{tetra} = (\sqrt{3/2} - 1) \cdot R(Ca).$$

Les deux sites sont trop petits pour accueillir un atome de magnésium donc seuls les alliages de substitution sont envisageables.

### Données numériques

Rayon métallique en pm :  $R(Mg) = 150$  ;  $R(Ca) = 200$

Paramètre de maille :  $a = 560$  pm pour la structure  $Ca_{\alpha}$

Masse molaire en g/mol : C : 12 ; O : 16 ; Mg : 24 ; Ca : 40

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

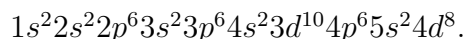
Température de fusion :  $T_{fus}(CaCO_3) = 1100 \text{ K}$  ;  $T_{fus}(CaO) = 2850 \text{ K}$

## II ) Le palladium

Le palladium est un élément chimique faisant partie des platinoïdes. Il s'agit d'un métal noble dont l'utilisation majeure aujourd'hui concerne les convertisseurs catalytiques. Le principal secteur consommateur de palladium est l'industrie automobile (56% de la production mondiale) ; le palladium intervient en effet, avec d'autres composés, dans les pots catalytiques.

5. Positionner le palladium (symbole Pd) dans la classification périodique en indiquant son numéro atomique, le numéro de la ligne, le numéro de la colonne et en explicitant la méthode utilisée.

**Solution:** Le numéro atomique du palladium  $Z = 46$  se trouve dans l'extrait de la classification périodique. En appliquant le principe de construction et en respectant le principe d'exclusion de Pauli, on trouve la configuration électronique du Pd :



Le palladium est alors un métal de transition de la cinquième période qui se situe dans la dixième colonne.

Une consultation du site Wikipédia donne ces indications concernant le palladium métallique :

*Le palladium appartient au groupe 10 du tableau périodique des éléments mais il possède une configuration très atypique de ses couches électroniques périphériques par rapport au reste des éléments du groupe mais aussi par rapport à tous les autres éléments. Le palladium est un métal blanc argenté mou semblable au platine. Il est le moins dense des éléments du groupe du platine (ruthénium, rhodium, osmium, iridium et platine). Les états d'oxydation usuels du palladium sont 0, +1, +2 et +4. [...] Ce métal possède la capacité rare d'absorber jusqu'à 900 fois son propre volume de dihydrogène à température ambiante.*

6. Apporter une analyse critique détaillée des indications données sur le site wikipédia.

**Solution:** On peut imaginer que si le palladium possède une structure atypique, elle n'est pas en accord avec les règles de construction habituelles. On peut proposer  $[Kr]4d^{10}5s^0$  en accord avec la mention du groupe 10. Les couches électroniques périphériques regroupent les OA  $5s$  et  $4d$  : on peut noter un manque de rigueur dans le vocabulaire utilisé car ces deux OA n'ont pas le même nombre quantique principal. Par ailleurs la notion de groupe du platine semble très vague puisqu'elle inclut des éléments de la même colonne Pt (sans Ni) aussi bien que des éléments de la même période Ru et Rh ou de la période suivante Os Ir.

L'article mentionne des propriétés du Pd caractéristiques d'un métal :

- Eclat métallique.
- Divers états d'oxydation positifs correspondant à la perte logique d'électrons de valence pour un métal conducteur et réducteur; les degrés d'oxydation +I et +IV sont difficilement justifiables au vu des configurations électroniques proposées.
- Structure cristallographique la plus compacte possible cfc compacité 0,74.

Il mentionne également des propriétés spécifiques du palladium :

- Absorption du dihydrogène : les rayons des sites interstitiels sont sans doute adaptés à la taille de l'atome d'hydrogène d'où les propriétés d'absorption.

– Faible densité (notion relative).

7. Évaluer la masse volumique du palladium ; commenter le résultat.

**Solution:**

La masse volumique se déduit de la structure cristallographique de type cfc :

$$\rho = \frac{4.M}{N_A \cdot a^3}$$

On obtient numériquement  $\rho = 11,3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

On ne retrouve pas la valeur de densité 12,0 donnée dans l'extrait de classification périodique. On peut s'interroger sur la pertinence du modèle cfc (on signale que le palladium est un métal mou) ou remettre en cause la valeur du rayon atomique proposée par l'extrait de wikipédia.

8. En déduire la masse de dihydrogène qui peut être absorbée par 1 kg de palladium à la température ambiante.

**Solution:** 1,0 kg de palladium équivaut à  $8,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$  de métal. Ce métal absorbant jusqu'à 900 fois son propre volume de dihydrogène, il peut absorber  $0,079 \text{ m}^3$  de dihydrogène ce qui correspond à une quantité de 3,2 mol sous 1 bar à 298 K et donc à une masse de 6,4 g en dihydrogène.

9. Citer une application du palladium en lien avec cette propriété d'absorption citée dans l'extrait de Wikipedia.

**Solution:** On peut citer les pots catalytiques (adsorption et transformation des NOx et autres polluants), certains systèmes de stockage de H<sub>2</sub> dans les piles à combustibles.

**Données :**

- Rayon atomique : 140 pm ;
- structure cristalline : cubique à faces centrées.

Numéro atomique	1	6	7	8	12	30	53
Symbole	H	C	N	O	Mg	Zn	I
Masse molaire	1,01	12,0	14,0	16,0	24,3	65,4	127
Masse volumique					1,74	7,13	

26	27	28	29
Fe	Co	Ni	Cu
55,8	58,9	58,7	63,5
7,9	8,9	8,9	8,9
44	45	46	47
Ru	Rh	Pd	Ag
101	103	106	108
12,1	12,4	12,0	10,5
76	77	78	79
Os	Ir	Pt	Au
190	192	195	197
22,6	22,6	21,5	19,3