

**TD 1 – Cristallographie**

## I Oxyde de zirconium solide

*D'après Banque PT 2015.*

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 trois 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. Le zirconium se situe dans la classification périodique dans la colonne du titane ( $Z = 22$ ), immédiatement en dessous de cet élément.

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 faces centrées cfc.

1. Représenter la maille conventionnelle d'une structure de cations cfc. Indiquer le nombre de cations par maille.
2. Donner sans démonstration la valeur de la compacité d'une telle structure dans le cas d'une maille métallique. Commenter.
3. Indiquer où se situent les sites tétraédriques de cette maille. Combien y en a-t-il ?
4. Exprimer le rayon maximal  $r_{-,max}$  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 cfc formée par les cations.

5. Déterminer le nombre d'anions contenus dans cette maille.
6. Indiquer alors la formule chimique de la zircone.
7. Donner la coordinence des anions par rapport aux cations, et des cations par rapport aux anions.
8. Exprimer la masse volumique de la zircone en fonction du paramètre de maille  $a$ , de la masse molaire  $M_{Zr}$  du zirconium, de la masse molaire  $M_O$  de l'oxygène et du nombre d'Avogadro.
9. La formule de l'oxyde d'yttrium est  $Y_2O_3$ . 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. Proposer une modification de la formule chimique impliquant le nombre  $y$  d'anions  $O^{2-}$  présents dans la zircone dopée à l'oxyde d'yttrium, au moyen de  $x$ , pour rétablir cette électroneutralité.

## II Sulfure de plomb ou galène PbS

La galène cristallise dans une structure de type NaCl (chlorure de sodium) : les ions chlorure occupent un réseau c.f.c. et les ions sodium occupent les sites octaédriques de ce réseau.

1. Représenter la maille conventionnelle du réseau cristallin de la galène.
2. Définir le terme « coordinence » et donner la coordinence de chacun des ions de cette structure vis à vis des autres ions.
3. Montrer que la connaissance de la masse volumique  $\rho$  de ce solide permet la détermination du paramètre de maille : on établira pour l'expression de  $a$  en fonction de  $\rho$  et d'autres caractéristiques du galène.  
On donne  $\rho = 7,20 \text{ g cm}^{-3}$  : calculer le paramètre de maille  $a$  et comparer avec la valeur obtenue en considérant la tangence entre les anions et les cations.
4. Expliquer comment on aurait pu prévoir que la structure serait de type NaCl à partir de la valeur des rayons ioniques.

Données :

$$R(\text{Pb}^{2+}) = 118 \text{ pm} ; R(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}.$$

$$M(\text{S}^{2-}) = 32,1 \text{ g mol}^{-1} ; M(\text{Pb}^{2+}) = 207,2 \text{ g mol}^{-1}.$$