

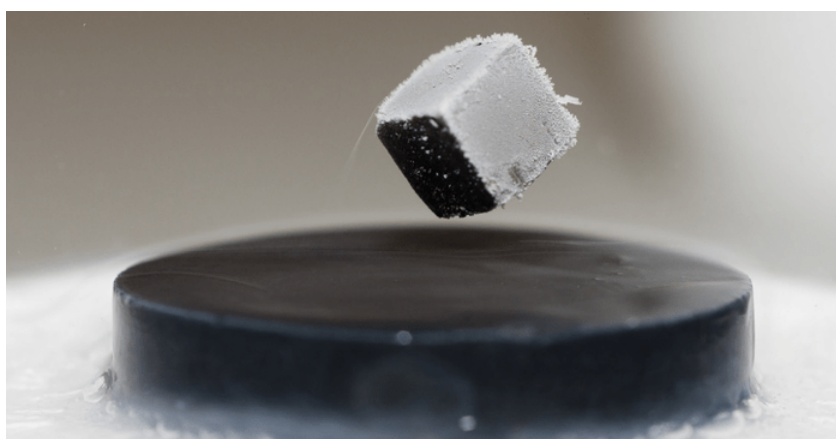


PCSI Lycée J.Dautet
2019-2020

Devoir
Surveillé n°
Vendredi 13 mars 2020

5

Cristallographie et titrage



La durée du devoir est : **2h00** -

L'usage des calculatrices est autorisé.

AVERTISSEMENT

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction**, la **clarté** et la **précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

Remarques préliminaires : il est rappelé aux candidat(e)s que

- les résultats numériques sans unité ou avec une unité fautive ne seront pas comptabilisés ;

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale d'une part au chef de salle (même si c'est votre professeur de sciences de l'ingénieur...).

EXERCICE 1

ÉTUDE D'UN CRISTAL IONIQUE

La synthèse de l'ammoniac NH_3 , au même titre que la synthèse de l'acide sulfurique, est un des procédés catalytiques les plus importants dans l'industrie chimique. À la base de l'industrie des engrais azotés, elle assure l'autosuffisance en céréales de nombreux pays. En 1909, Haber découvre l'effet catalytique du fer sur la réaction entre le diazote N_2 et le dihydrogène H_2 :

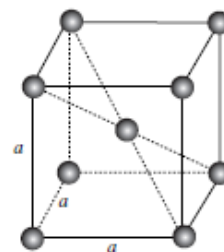


Très vite, sous l'impulsion de Bosch, le procédé est industrialisé. En 1920, un réacteur produisant 15 mille tonnes d'ammoniac par an est mis en service. Aujourd'hui, 100 millions de tonnes d'ammoniac sont produites par an par ce procédé. Le catalyseur est à base de fer.

Nature du catalyseur

DONNEES : Masse molaire du fer : $M_{Fe} = 55,85 \text{ g.mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Dans les conditions de la synthèse, le fer se présente sous une forme finement divisée déposée sur un support de silice et d'alumine ; sa grande surface de contact multiplie son activité catalytique. Il cristallise dans sa variété allotropique α , notée fer- α , selon une structure cubique centrée dont la maille conventionnelle est représentée ci-contre. Le paramètre de maille est noté a .



- 1) Déterminer la population de la maille (c'est le nombre d'atomes par maille).
- 2) Rappeler la définition de la compacité, et la calculer pour le fer Fe_α . Indiquer la coordinence d'un atome de fer.
- 3) Cette maille contient des sites octaédriques, qui sont situés au centre des faces. Dénombrer le nombre de sites octaédriques que contient une maille. Montrer que ce ne sont pas des sites octaédriques réguliers, c'est-à-dire qu'il y a deux distances différentes du centre du site aux différents atomes de fer.
- 4) Déterminer la valeur de a à partir de la masse volumique ρ du fer- α ($\rho = 7,874 \text{ g.cm}^{-3}$) puis la comparer à la valeur $a = 2,886 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ obtenue par diffraction des rayons X.

EXERCICE 2

ÉTUDE DU CHROME ET DE LA CHROMITE

Le chrome est découvert en 1797 par Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829) sous forme de chromate de plomb $PbCrO_4$ nommé à l'époque « crocoïte », signifiant « safran » en grec.

Le chimiste nomme le nouvel élément « chrome », du grec qui signifie couleur. Le chrome est en effet l'élément qui fournit le plus grand nombre de couleurs dans ses composés.

Le symbole atomique du chrome est **Cr**.

L'isotope naturel le plus répandu du chrome possède un noyau constitué de 24 protons et 28 neutrons.

- 1) Donner le symbole chimique complet de cet élément.
- 2) Indiquer d'après la règle de Klechkowski la configuration électronique du chrome l'état atomique fondamental.
- 3) Dans quelle période et quelle colonne de la classification périodique, l'élément chrome se trouve-t-il ?
- 4) Le chrome fait exception à cette règle de remplissage des orbitales atomiques : en réalité, la configuration électronique du chrome dans son état fondamental se termine par $ns^1(n-1)d^5$. Justifier simplement ce comportement particulier.
- 5) Donner la configuration électronique réelle.

Le principal minerai de chrome est la chromite $Fe_xCr_yO_z$.

Le chrome s'y trouve sous la forme d'ions Cr^{3+} et l'oxygène sous la forme d'ions oxyde O^{2-} . Les ions du fer sont, quant à eux, sous la forme d'ions Fe^{q+} .

La chromite cristallise dans une structure que l'on peut décrire de la manière suivante :

- Les ions de l'oxygène forment un réseau cubique à faces centrées.
 - Ceux du chrome occupent le milieu de 4 des arêtes et le centre du cube.
 - Un ion du fer se trouve au centre de l'un des petits cubes d'arête $a/2$ contenus dans la maille cubique (a étant le paramètre de la maille).
- 6) Dénombrer les différents types d'ions contenus dans une maille.
 - 7) Quelle est la formule de la chromite ?
 - 8) En déduire la valeur de q , de l'ion Fe^{q+} dans le cristal ?

La chromite est oxydée, en milieu alcalin, en chromate de potassium et oxyde ferrique. Le chromate de potassium est séparé par dissolution dans l'eau puis précipité sous forme de dichromate de potassium qui est réduit par le carbone en oxyde de chrome (III) Cr_2O_3 qu'il s'agit de réduire en chrome métallique.

PROBLEME

CHIMIE D'UN SUPRACONDUCTEUR A BASE DE FER

Depuis la découverte du phénomène de supraconductivité, une partie de la recherche dans ce domaine vise à découvrir de nouveaux matériaux supraconducteurs à haute température critique. En effet, les matériaux actuels nécessitent d'utiliser un système de refroidissement pour obtenir ces

températures critiques au maximum de l'ordre de 130K (-140°C). Une partie de la recherche sur ces matériaux consiste à en découvrir de nouveaux qui deviennent supraconducteurs à de hautes températures proches de la température ambiante (matériaux dit à "haute" température critique). En 2008, des chercheurs ont synthétisé des supraconducteurs contenant des atomes de fer ce qui a permis de mieux comprendre ce phénomène et constitue un pas vers la découverte de matériaux hautes températures.

I / Étude cristallographique du fer

À pression ambiante, le fer peut cristalliser sous différentes formes :

- pour des températures inférieures à 912 °C : le fer, appelé fer- α , cristallise dans un système cubique centré (CC). La structure cristallographique fait l'objet du premier exercice de votre devoir ;
- pour des températures entre 912 °C et 1538 °C : le fer, appelé fer- γ , cristallise dans un système cubique faces centrées (CFC).

- 5) Représenter la maille élémentaire de type CFC. Toute maille non dessinée à la règle sera considérée comme du fer solide proche de la fusion (chimie molle) et se verra, comme une maille de dimension millimétrique, attribuée 0 point.
- 6) Dans cette structure CFC, quel est le nombre d'atomes de fer par maille ? Quelle est la coordinence d'un atome de fer ?
- 7) Dans cette structure CFC, comment s'effectue le contact entre les atomes ? En déduire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon atomique r .
- 8) En déduire la masse volumique théorique du fer- γ .

II / Étude cristallographique d'un supraconducteur

On donne la structure d'un supraconducteur haute température contenant du fer, du baryum et de l'arsenic, de formule chimique $Ba_xFe_yAs_z$ (figure 2). On représente aussi une coupe selon la diagonale (ABCD) de la maille rectangulaire pour plus de clarté.

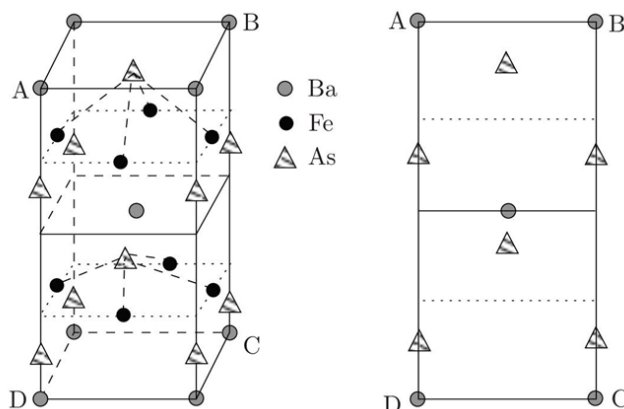


FIG. 2 - Représentation d'une maille de la structure cristallographique de $Ba_xFe_yAs_z$

et une coupe selon (ABCD).

- 9) Calculer le nombre d'atomes de baryum (Ba), de fer (Fe) et d'arsenic (As) dans une maille du supraconducteur représenté figure 2.
- 10) En déduire la formule de l'alliage du supraconducteur pour laquelle x est le plus petit entier possible.

III / Détermination expérimentale de la composition de $Ba_xFe_yAs_z$

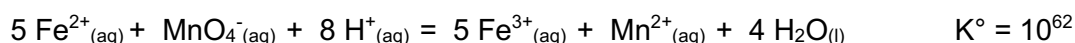
Lorsque l'on veut construire des câbles supraconducteurs pour transmettre l'énergie électrique par exemple, plusieurs phénomènes physiques et chimiques sont à prendre en compte. Par exemple, pour des supraconducteurs contenant du fer, le nombre d'atomes fer ne doit pas être trop élevé (3-4 atomes par maille), sinon ces derniers peuvent faire perdre au matériau son état supraconducteur à cause de leurs effets magnétiques.

Les supraconducteurs de formule générale $Ba_xFe_yAs_z$ contiennent des atomes de fer en proportions variables. Dans cette partie, on prendra un supraconducteur particulier où $x = 1$ et $z = 2$. La détermination expérimentale de sa composition peut s'effectuer en réalisant l'expérience suivante :

- On dissout 100 g d'une pastille supraconductrice $BaFe_yAs_2$ dans une solution d'acide chlorhydrique molaire ;
- On réalise ensuite un dosage potentiométrique des ions Fe^{2+} par une solution aqueuse de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) de concentration connue $C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH est maintenu constamment proche de 0.

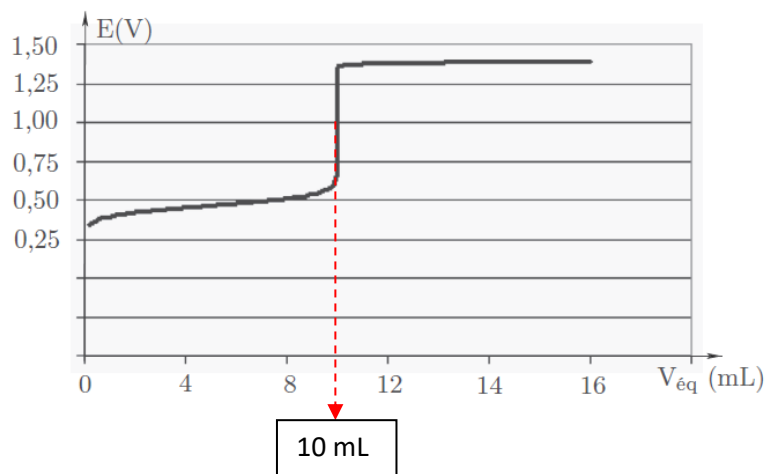
Aucune notion de potentiométrie n'est utile pour traiter cette question.

Sachons simplement que la réaction de titrage mise en jeu est :



- 11) Quelle(s) propriété(s) doit présenter une réaction si l'on souhaite l'utiliser pour un dosage ?

On donne ci-dessous la courbe potentiométrique obtenue expérimentalement. La grandeur mesurée est notée E, aucune connaissance sur celle-ci n'est nécessaire, son relevé en fonction du volume v permet simplement de repérer la valeur du volume équivalent noté v_E .



- 12) Comment aurait-on pu repérer l'équivalence visuellement sachant que les ions MnO_4^- sont violets en solution aqueuse et les ions Mn^{2+} incolores (comme les ions du fer).
- 13) À l'équivalence, quelle est la relation entre la quantité de permanganate versé et celle d'ions Fe^{2+} dosés ?
- 14) En déduire la quantité de matière d'ions Fe^{2+} dosés.
- 15) Un autre dosage non décrit ici permet d'obtenir la quantité de matière d'ions Baryum dans la pastille : $n(Ba^{2+}) = 0,025 \text{ mol}$. En déduire la valeur de y .

DONNÉES

- Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- Élément fer :
 - Masse molaire : $M_{Fe} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$;
 - Rayon atomique : $r_{Fe} = 124 \text{ pm}$;
- Masses molaires :
 - Baryum : 137 g.mol^{-1} ;
 - Arsenic : 75 g.mol^{-1} .

EXERCICE S'IL VOUS RESTE DU TEMPS

STRUCTURE DU RUTILE

L'oxyde de titane TiO_2 se comporte comme un photocatalyseur. Cette propriété peut être mise à profit pour détruire des polluants présents dans l'atmosphère. TiO_2 existe essentiellement sous deux formes allotropiques : rutile et anatase.

IV.A – Étude de la structure du rutile

On s'intéresse dans un premier temps à la structure du rutile, dont la maille élémentaire est représentée figure 4 (elle s'inscrit dans un parallélépipède). Les ions Ti^{4+} sont situés aux coins et au centre du parallélépipède et représentés en gris clair.

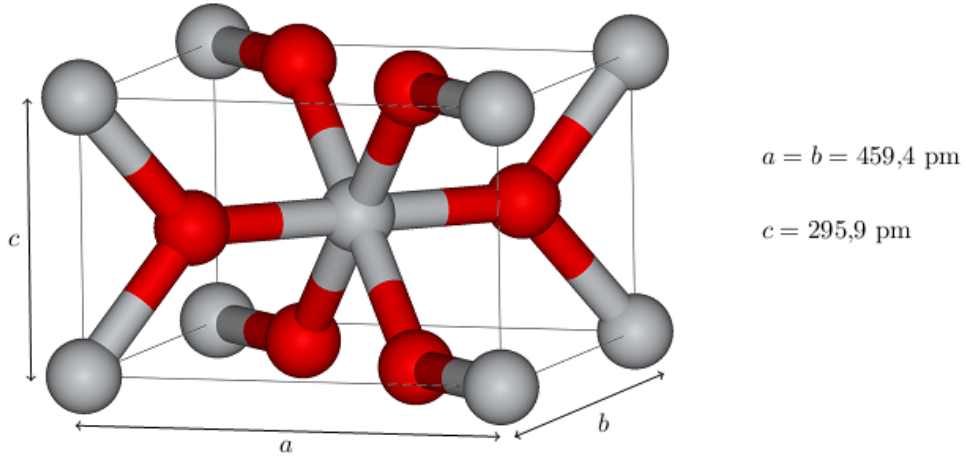


Figure 4

- 1) Indiquer les coordinences Ti^{4+}/O^{2-} et O^{2-}/Ti^{4+} .
- 2) Déterminer la masse volumique du rutile, notée μ_{rutile} .
- 3) On prend comme hypothèse de travail qu'il y a contact entre les ions O^{2-} des plans horizontaux. En considérant les ions O^{2-} des plans supérieur et inférieur entourant l'ion Ti^{4+} central, déterminer le rayon des sites (occupés par Ti^{4+}), puis justifier la stabilité de l'empilement.

Quelques constantes Constante d'Avogadro $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Rayons ioniques Rayon ionique du titane : 74 pm Rayon ionique de O^{2-} : 126 pm

Masses molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) Ti : 47,9 O : 16,0