

Architecture de la matière

Exercice 1 : Extrait de la banque PT 2011

I-Elément et cristallographie

I.1. Un des isotopes de l'élément fer a pour représentation : ${}^{56}_{26}\text{Fe}$

I.1.1 Donner la signification de chacun des nombres accolés ci-dessus au symbole Fe, pour cet isotope

I.1.2 Indiquer la configuration électronique de l'atome de fer à l'état fondamental. On indiquera quelles sont les règles classiques suivies pour effectuer cette détermination.

I.1.3 Indiquer le nombre et la localisation des électrons de valence et préciser les configurations électroniques des ions ferreux et ferrique.

I.1.4 A quel groupe appartient le fer ? Pourquoi ?

I.1.5 La masse atomique exacte du fer est de $55,847 \text{ g.mol}^{-1}$. Expliquer.

I.2. Le fer existe sous trois variétés cubiques polymorphiques. Pour des températures comprises entre 910°C et 1400°C , la variété cristalline stable (notée Fe γ ou austénite) est de structure cubique face centrée.

I.2.1 Représenter la maille élémentaire de l'austénite

I.2.2 On suppose que les atomes de fer sont des sphères indéformables et que la structure est compacte. Donner la définition et déterminer l'expression littérale de la compacité de l'austénite. Est-elle égale à $\frac{\pi\sqrt{2}}{6}$?

I.2.3 Donner le nombre et la position des sites tétraédriques présents dans cette maille.

I.2.4 Donner le nombre et la position des sites octaédriques présents dans cette maille.

I.2.5 Quelle est la relation entre le nombre de sites octaédriques et de sites tétraédriques dans cette structure ?

I.3. La variété cristalline stable à des températures inférieures à 910°C , (notée Fe α) est de structure cubique centrée.

I.3.1 Représenter la maille élémentaire du Fe α

I.3.2 Montrer que la compacité du Fe α vaut $\frac{\pi\sqrt{3}}{8}$.

I.3.3 Indiquer le nombre et la position des sites octaédriques présents dans cette maille

L'austénite peut dissoudre une proportion notable de carbone (jusqu'à 2 % en masse) et former des aciers, alors que la variété Fe α n'en accommode que 0,02 % (en masse). Les atomes de carbone sont insérés dans les sites octaédriques du fer de rayon R_C . Les paramètres de maille pour le fer α et l'austénite valent respectivement 286,6 pm et 359,1 pm. La taille des sites octaédriques en fonction du paramètre de maille a est égale à $0,147a$ pour une structure cubique à face centrée et à $0,067a$ pour une structure cubique centrée.

I.4. Pourquoi les aciers sont obtenus principalement à partir de la variété austénite ?

I.5.1 Donner l'expression littérale et numérique de la masse volumique du fer α et de l'austénite en fonction du paramètre de maille en kg.m^{-3} .

I.5.2 Les densités des variétés Fe α , Fe γ , et Fe δ , stable entre 1400°C et la température de fusion et cristallisant dans une maille cubique, sont identiques. Commenter.

Chimie de quelques composés du soufre

Le soufre est un élément engagé dans de multiples minerais métalliques (blende, pyrite...). Le traitement de ces minerais produit donc, entre autres composés secondaires, l'une ou l'autre des structures moléculaires existantes contenant l'élément soufre. On récupère ce produit secondaire qu'on introduit dans la chaîne du soufre.

Par ailleurs, le soufre est présent dans les gisements méthaniers, dans les gisements pétroliers, sous forme de sulfure d'hydrogène (H_2S) gazeux, en quantité non négligeable. Cet élément est récupéré, puis isolé sous forme de soufre solide, et oxydé d'abord en SO_2 gazeux, puis en SO_3 . Enfin, SO_3 est dissout dans des solutions concentrées d'acide sulfurique.

Ce problème a pour objectif de souligner plusieurs aspects de la chimie du soufre et de ses dérivés.

I. Premier exemple de chaîne de transformation : le minerai de zinc

I.1. Cristallographie de la Blende, minerai de ZnS

Le sulfure de zinc cristallise, dans la blende, selon un système cubique à faces centrées d'ions S^{2-} , dans lequel les ions zinc Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques.

I.1.1. Dessiner la maille correspondante. Indiquer le nombre d'ions de chaque espèce par maille.

I.1.2. Déterminer l'indice de coordination (coordinence, ou nombre des plus proches voisins de signe contraire) de chaque ion, ainsi que la distance correspondante

I.1.3. Le paramètre de maille vaut : $a = 541$ pm. Déterminer la masse volumique de ZnS , en $kg.m^{-3}$.

I.1.4. Montrer que le rapport des rayons ioniques vérifie l'inégalité $R^+/R^- > \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1$. On pourra étudier les contacts éventuels entre ions. Conclusion ?

I.1.5. Calculer la taille des sites tétraédriques de ce système. Quelle conclusion peut-on en tirer ?

Masses molaires : $M(S) = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(Zn) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$. $R(S^{2-}) = 184$ pm ; $R(Zn^{2+}) = 74,0$ pm.
Nombre d'Avogadro : $6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Exercice 3 : Extrait de la banque PT 2009

A PROPRIÉTÉS ATOMIQUES (10 % du barème)

A-1 Le calcium a pour numéro atomique $Z = 20$. Quelle est sa configuration électronique à l'état fondamental?

Sous quelle forme ionique le rencontre-t-on habituellement?

A quelle famille appartient-il ?

A-2 Donner les numéros atomiques des trois éléments voisins de la même colonne, des deux lignes précédentes et de la ligne suivante de la classification périodique des éléments, en justifiant les règles utilisées en 3-4 lignes maximum.

B CRISTALLOGRAPHIE (14 % du barème)

Le calcium Ca existe sous deux formes cristallines qu'on notera Ca_α et Ca_β . Ca_α correspond à un arrangement cubique à faces centrées et Ca_β cristallise dans un système cubique centré.

B-1 Représenter une maille conventionnelle du calcium α . Quelle est la coordinence d'un atome dans cette structure?

Le paramètre de la maille pour le Ca_α est 559 pm. Calculer le rayon de l'atome de calcium, ainsi que la masse volumique du cristal, en $kg.m^{-3}$.

B-2 En supposant que le calcium garde le même rayon dans la forme β , calculer le paramètre de la maille cubique centrée.

La valeur expérimentale est de 448 pm. Qu'en concluez-vous?

Calculer, en $kg.m^{-3}$, la masse volumique du calcium β à partir de cette valeur expérimentale.

Exercice 4 : Extrait de la 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 3 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.

I.2.1- Le zirconium se situe dans la classification périodique dans la colonne du titane, directement en dessous de cet élément. Indiquer à quelle famille d'éléments appartient le zirconium.

I.2.2-Indiquer la configuration électronique fondamentale du titane et celle du zirconium.

I.2.3-Enoncer les deux règles utilisées pour établir ces configurations électroniques.

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 face centrée cfc.

I.2.4-Représenter la maille conventionnelle d'une structure de cations cfc. Indiquer le nombre de cations par maille.

I.2.5- Donner sans démonstration la compacité d'une telle structure dans le cas d'une maille métallique. Commenter.

I.2.6-Indiquer où se situent les sites tétraédriques de cette maille. Combien y en a-t-il ?

I.2.7-Exprimer le rayon maximal r^- 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.

I.2.8-Déterminer le nombre d'anions O^{2-} contenus dans cette maille.

I.2.9-Indiquer alors la formule de la zircone.

I.2.10-Donner la coordinence d'un anion par rapport au cation, et des cations par rapport aux anions.

I.2.11-Exprimer la masse volumique de la zircone en fonction du paramètre de la maille a , de la masse molaire M_{Zr} du zirconium et de la masse molaire M_O de l'oxygène et du nombre d'Avogadro N_A .

I.3-Dopage par l'oxyde d'yttrium

La formule de l'oxyde d'yttrium est Y_2O_3 .

I.3.1-En déduire la charge du cation yttrium.

I.3.2-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.

I.3.3-Proposer une modification de la formule chimique impliquant le nombre d'anions O^{2-} présents dans la zircone dopée à l'oxyde d'yttrium, au moyen de x , pour rétablir cette électroneutralité.

Exercice 5 : Extrait de la banque PT 2019

AUTOUR DU CALCIUM

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium CaCO_3 . Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents... Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur des fluorures d'uranium notamment, de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures. Dans la métallurgie du plomb, les alliages calcium-magnésium sont utilisés afin d'éliminer les impuretés de bismuth.

PARTIE A : abondance et propriétés de l'élément calcium (environ 30% du barème)

1. Citer et nommer les deux règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de calcium puis à l'atome de magnésium situé juste au-dessus dans la classification périodique. Le numéro atomique du calcium est $Z=20$.
2. Justifier la stabilité du degré d'oxydation +II pour ces éléments. Préciser la configuration électronique de l'ion Ca^{2+} .
3. Comparer les pouvoirs réducteurs respectifs du calcium et du magnésium, justifier.

Dans un cristallisoir rempli d'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes de phénolphthaléine, on dépose un petit morceau de calcium métallique. Le métal réagit vivement avec l'eau et la solution contenue dans le cristallisoir rosit. On admet que la réaction s'accompagne d'un dégagement de dihydrogène gazeux. On précise les caractéristiques de la phénolphthaléine :

- ✓ zone de virage : pH = 8 à 10
- ✓ coloration forme acide : incolore
- ✓ coloration forme basique : rose

4. Quelle est la nature (acide, neutre ou basique) de la solution finale ? Justifier votre réponse.
5. Montrer que la transformation étudiée est une réaction d'oxydo-réduction en écrivant les demi-équations électroniques, puis l'équation de la réaction globale. On fera attention à écrire l'équation globale de la réaction en tenant compte de la nature (acide, neutre ou basique) de la solution finale. Un précipité apparaît.

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

6. Dessiner soigneusement la maille de ce cristal.
7. Indiquer la coordinence et établir 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_{Ca} .
8. Préciser la position des centres des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans la structure $\text{Ca}_{(\alpha)}$. Justifier leur nombre par maille conventionnelle.
9. Calculer le rayon de chaque type de site interstitiel en fonction de R_{Ca} .
On donne $\sqrt{2} \approx 1,4$ et $\sqrt{3/2} \approx 1,2$
Paramètre de maille : $a = 560 \text{ pm}$ pour la structure $\text{Ca}_{(\alpha)}$
Rayon métallique en pm : $R_{\text{Ca}} \approx 200$; $R_{\text{Mg}} \approx 150$
10. Quelle peut être la nature de l'alliage calcium-magnésium ?

Le squelette d'un homme adulte a une masse moyenne $m = 12,0 \text{ kg}$. Les os sont constitués par de l'eau (50% en masse), des composés organiques (25 % en masse) et des composés minéraux (25 % en masse). En première approximation, on peut admettre que le phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ est l'unique composé minéral présent dans les os.

On donne :

Masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

Ca : 40 ; P : 31 ; O : 16

11. En négligeant toute présence de calcium hors des os, estimer la masse m_{Ca} totale de calcium présente chez un adulte.
12. Bien que présentant un aspect fortement minéral, les os sont des tissus vivants. Le calcium du squelette est en renouvellement permanent, 20 % de la masse totale de calcium se trouvant remplacée en environ une année (on considérera 360 jours). Sachant qu'un litre de lait apporte 1110 mg de calcium, estimer quel volume de lait devrait boire un adulte quotidiennement s'il voulait couvrir complètement, avec ce seul aliment, ses besoins en calcium ?

Exercice 6 : Extrait de la banque PT 2022

Le baryum de symbole ${}_{56}\text{Ba}$ ($M = 137 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) est utilisé pour piéger les gaz résiduels dans les tubes à vide, lors de la désoxydation de la fonte ou encore pour former des alliages. Les composés ioniques du baryum sont utilisés dans diverses fabrications industrielles : céramiques, peinture, verres, caoutchouc... En médecine, le sulfate de baryum est également une substance de marquage en radiographie.

Partie A. Propriétés du baryum

- Q1.** Donner la configuration électronique du baryum dans son état fondamental.
- Q2.** En déduire l'ion ou les ions le(s) plus courant(s) de cet élément.
- Q3.** Dans quelle période et quelle colonne du tableau périodique se situe le baryum (justifier)?
- Q4.** A quelle famille appartient les éléments de cette colonne ?
- Q5.** Le baryum est-il un métal ou un non métal ? En déduire au moins deux propriétés générales de ces éléments.
- Le baryum, en brûlant dans le dioxygène, donne lieu à la formation d'un oxyde de baryum solide BaO dont le paramètre de maille est égal à 0,554 nm. La maille élémentaire est de symétrie cubique. Les ions oxyde O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC). Le rayon ionique de l'ion oxyde est égal à 0,140 nm.
- Q6.** Combien existe-t-il de motifs par maille ? Justifier.
- Q7.** Combien y-a-t-il de sites interstitiels tétraédriques (T) et octaédriques (O) dans la maille CFC formée par les anions ? Justifier.
- Q8.** Sachant que les cations occupent soit 100% des sites T, soit 100% des sites O, établir quel type de site interstitiel occupent les ions baryum.
- Q9.** Placer les différents ions dans la maille que l'on dessinera.
- Q10.** Calculer le rayon ionique de l'ion Ba^{2+} .

Exercice 7 : Extrait de la banque PT 2023

Les métaux de transition occupent la partie centrale de la classification périodique, le bloc d. Ce sont de bons conducteurs électriques, ils sont solides, sauf le mercure, dans les conditions normales de température et de pression, avec une masse volumique et une température de fusion élevées. Dans ce problème nous allons nous intéresser à quelques métaux de transition. Les différentes parties sont indépendantes.

Partie A : étude cristallographique d'un composé du chrome (environ 20% du barème)

Le trioxyde de chrome est un oxydant fort, très utilisé au laboratoire. Il est obtenu industriellement à partir de la chromite de formule $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$ qui est le principal minerai du chrome. Nous nous intéressons à la structure de la chromite pour déterminer x, y et z ainsi que le degré d'oxydation (t) du chrome dans le minerai.

La chromite $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$ cristallise dans une structure que l'on peut décrire de la façon suivante : les ions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (cfc), les ions Fe^{2+} occupent certains sites tétraédriques et les ions Cr^{t+} occupent certains sites octaédriques.

1. Représenter la maille conventionnelle du réseau cubique à faces centrées formé par les anions O^{2-} . Indiquer la position des sites tétraédriques et des sites octaédriques dans un réseau cubique à faces centrées. Préciser sur le schéma la position d'un site tétraédrique et d'un site octaédrique.
2. Déterminer le nombre d'ions O^{2-} par maille.
3. Déterminer le nombre de sites tétraédriques et le nombre de sites octaédriques par maille. Sachant que les ions Fe^{2+} occupent 1/8 des sites tétraédriques et les ions Cr^{t+} occupent la moitié des sites octaédriques, déterminer le nombre d'ions Fe^{2+} par maille et le nombre d'ions Cr^{t+} par maille.
4. En déduire la formule de la chromite $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$. Quelle est la formule de l'ion du chrome dans le cristal ?
5. Le paramètre de la maille vaut $a = 420 \text{ pm}$, le rayon ionique de l'ion O^{2-} vaut $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$. Dans l'hypothèse où les cations sont tangents aux anions, calculer le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site octaédrique. Calculer de même le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site tétraédrique. (On précise que dans la structure les ions O^{2-} ne sont pas tangents).
6. En réalité, les rayons ioniques sont les suivants : $r(\text{Fe}^{2+}) = 76 \text{ pm}$ $r(\text{Cr}^{t+}) = 61,5 \text{ pm}$. Comparer ces valeurs aux valeurs calculées à la question précédente. Commenter.
7. Établir la formule de la masse volumique de la chromite.