

**DS4 : Chimie**

*Durée 4h, calculatrices autorisées. Le DS est probablement trop long pour que vous puissiez tout faire, c'est normal, faites-en le maximum.*

**Exercice 1 : LE TITANE**

Le dioxyde de titane est un solide minéral largement utilisé dans des domaines variés de l'industrie. Sa principale application (> 90 %) concerne les peintures auxquelles il apporte, comme pigment, une couleur blanche très lumineuse.

**I – L'élément titane**

1. Écrire la configuration électronique du titane.
2. Pourquoi l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  possède une grande stabilité ?
3. Compte tenu de la valeur de la masse atomique de l'élément titane, quel est le nombre de neutrons de son isotope majoritaire dans la nature ? Décrire de quoi est constitué le noyau de cet isotope.

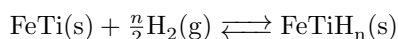
**II – Le titane métallique**

Au-dessus de 880 °C environ, le titane métallique cristallise dans le système cubique centré, noté  $\text{Ti}_\beta$ .

4. Représenter la maille de la structure du titane- $\beta$ .
5. Combien la maille comporte-t-elle en propre d'atomes de titane ?

**III – Stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrure**

On souhaite utiliser un cristal de FeTi pour stocker le dihydrogène à l'état condensé sous forme d'hydrure. Le dihydrogène est alors absorbé par un solide. Nous prendrons ici l'exemple de l'absorption du dihydrogène par l'alliage FeTi selon la réaction :



L'alliage FeTi a une maille cubique simple avec un atome de titane à chaque sommet du cube et un atome de fer au centre du cube. Les atomes d'hydrogène viennent se loger au centre de chaque face.

6. Représenter la maille ainsi décrite.
7. Dénombrer le nombre d'atomes de chaque espèce à l'intérieur de la maille.
8. En déduire la formule de l'hydrure  $\text{FeTiH}_n$  lorsqu'un atome H occupe le centre de chaque face.

Il s'agit du maximum théorique d'hydrogène que l'on peut insérer dans le réseau cristallin. En réalité, la formule de l'hydrure est  $\text{FeTiH}_{1,9}$ . Il n'y a que 1,9 atomes d'hydrogène par atome de fer.

9. Quelle masse d'alliage doit-on utiliser pour stocker les 5 kg de  $\text{H}_2$  nécessaires à rouler 500 km ?
10. La masse volumique de l'alliage FeTi est égale à  $6530 \text{ kg m}^{-3}$ . Calculer le volume de réservoir nécessaire aux 500 km d'autonomie.
11. Commenter par rapport aux solutions classiques de stockage d'essence. Que dire de la sécurité et de la praticité d'un tel dispositif par rapport aux stockages sous forme gazeuse ?

Données :

- Numéros atomiques :  $Z(\text{Ti}) = 22$ ,  $Z(\text{H}) = 1$
- Masses molaires :  $M(\text{Ti}) = 47,9 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g mol}^{-1}$
- Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

**Exercice 2 : RÉOLUTIONS DE PROBLÈMES – ORDRES DE GRANDEUR (TD7)**

1. Comparer le nombre d'atomes constituant un grain de sable au nombre de grains de sable constituant une plage.
2. Un médicament homéopathique est fabriqué à partir d'un composé actif dilué fortement (par exemple avec de l'eau). Une dilution de 1 CH correspond à une multiplication du volume de la solution par 100. Une dilution de 2 CH correspond à une multiplication du volume par  $(10^{-2})^2 = 10^{-4}$ , etc. Pour un médicament dilué à 30 CH, quelle masse de médicament faudrait-il prendre pour ingérer au moins une molécule du composé actif.
3. Il paraît que chaque verre d'eau que l'on boit contient des molécules d'eau qui étaient dans le dernier verre bu par Jules César. Discutez cette affirmation. (Le volume d'eau totale sur Terre est de l'ordre de  $1,3 \times 10^{21} \ell$ )

**Exercice 3 : OXYDES D'AZOTE (TD8)**

L'atome d'azote peut s'associer avec des atomes d'oxygène de différentes manières :

- Sous forme de dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  qui est un gaz toxique produit par les moteurs à combustion interne et les centrales thermiques. Il est responsable de la présence de l'acide nitrique dans les pluies acides.
- Sous forme d'ion nitrite  $\text{NO}_2^-$  qui sont aussi une source de pollution des cours d'eau.
- Sous forme d'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$  utilisés comme engrais et source de pollution aquatique (par *eutrophisation* : développement excessif d'algues.)
- Sous forme d'ion nitronium  $\text{NO}_2^+$  qui intervient dans la réaction de nitration (ajout d'un groupement  $\text{NO}_2$  dans une molécule).

Donner la représentation de Lewis de toutes ces molécules à base d'azote.

**Exercice 4 : ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE POUR L'ÉLÉMENT FER****L'atome et ses ions**

Le symbole de l'isotope de fer le plus abondant sur Terre est  $^{56}_{26}\text{Fe}$ .

1. Donner la composition du noyau de cet isotope.
2. Quelle est la différence entre divers isotopes d'un même élément ?
3. Donner la configuration électronique du fer dans son état fondamental en précisant quels sont les électrons de cœur et de valence.
4. Préciser la position (colonne et période) occupée par l'élément fer dans la classification périodique.

**L'état solide cristallin**

On s'intéresse à deux variétés allotropiques du fer qui existent sous la pression atmosphérique :

- pour  $T \leq 1185 \text{ K}$ , le fer  $\alpha$  noté  $\text{Fe}_\alpha$  ;
- pour  $1185 \text{ K} \leq T \leq 1811 \text{ K}$ , le fer  $\gamma$  noté  $\text{Fe}_\gamma$ .

Le fer  $\alpha$  cristallise dans un système cubique centré (CC) tandis que le fer  $\gamma$  cristallise dans un système cubique à faces centrées (CFC).

5. Faire un schéma des mailles de chacune de ces structures CC et CFC des variétés allotropiques respectives  $\text{Fe}_\alpha$  et  $\text{Fe}_\gamma$ .
6. Combien une maille CC puis une maille CFC comptent-elles, en propre, d'atomes de fer ?

Comme la plupart des métaux, le fer se trouve à l'état naturel sous forme d'oxydes. Les principaux oxydes du fer sont :

- l'oxyde ferreux ou wüstite  $\text{FeO}$  ;
- l'oxyde magnétique ou magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ;
- et l'oxyde ferrique ou hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

La structure de type sel gemme de l'un des trois peut être décrit par une maille cubique : les ions oxyde  $\text{O}^{2-}$  constituent un réseau CFC et les ions fer occupent le milieu des arêtes, ainsi que le centre de cette maille cubique.

7. Représenter schématiquement la maille cubique de la structure de type sel gemme et en déduire la formule de l'oxyde décrit par celle-ci.

**Exercice 5 : DIMÉRISATION DU CHLORURE DE FER**

Le chlorure de fer anhydre  $\text{FeCl}_3$ , également appelé chlorure ferrique ou perchlorure de fer est utilisé comme catalyseur dans des réactions de chimie organique. Sous l'effet de la chaleur,  $\text{FeCl}_3$  fond, puis bout au voisinage de 588 K. Le chlorure de fer gazeux produit se dimérise alors partiellement pour former  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$

**À propos du chlore**

1. Donner la configuration électronique du chlore dans son état fondamental. Combien cet atome possède-t-il d'électrons de valence ? Donner la formule de Lewis de l'atome de chlore.
2. À quelle famille d'éléments chimiques appartient le chlore ? Citer deux autres éléments appartenant à la même famille.
3. Donner la formule de Lewis de l'ion chlorure  $\text{Cl}^-$  ? Justifier la stabilité de cet ion.
4. Donner la formule de Lewis du dichlore  $\text{Cl}_2$  et du phosgène  $\text{COCl}_2$  (l'atome de carbone est central).

Le chlore peut former de nombreux composés avec les autres atomes d'halogènes comme par exemple  $\text{ICl}_3$  et  $\text{ICl}_4^+$ , l'iode étant l'atome central.

5. Peut-on obtenir le même type de composés en remplaçant l'iode par un atome de fluor ?

**Équilibre de dimérisation du perchlorure de fer  $\text{FeCl}_3$** 

On étudie, en phase gazeuse, l'équilibre de dimérisation de  $\text{FeCl}_3$  de constante  $K_1(T)$  à la température  $T$ .



La réaction se déroule sous une pression totale constante  $p_{\text{total}} = 2 \text{ bar}$ . À la température  $T_1 = 650 \text{ K}$ , la constante d'équilibre vaut  $K_1(T_1) = 175,5$  et à la température  $T_2 = 750 \text{ K}$ , elle vaut  $K_1(T_2) = 20,8$ . Initialement, le système, maintenu à la température  $T_2$  contient  $n_1$  moles de  $\text{FeCl}_3$  et  $n_1$  moles de  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ . Soit  $n_{\text{totale}}$  la quantité de matière totale d'espèces dans le système.

- Donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de  $p_0 = 1 \text{ bar}$ .
- Exprimer le quotient de réaction  $Q$  en fonction de la quantité de matière de chacune des constituants, de la pression totale  $p_{\text{totale}}$ , de  $p_0$ , et de  $n_{\text{totale}}$ . Déterminer la valeur  $Q_i$ , à l'instant initial.
- Initialement, le système est-il à l'équilibre ? Justifier la réponse. Si ce n'est pas le cas, donner, en le justifiant, le sens d'évolution spontané du système.

On considère maintenant une enceinte indéformable, thermostatée à  $750 \text{ K}$ , initialement vide. On y introduit une quantité  $n$  de chlorure de fer gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenue constante et égale à  $p = 2p_0$ . On désigne par  $\xi_1$  l'avancement de la réaction 1.

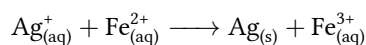
- Calculer à l'équilibre la valeur du rapport  $\frac{\xi_1}{n}$  en supposant que la seule réaction qui se produit dans le milieu est la dimérisation.

Données :

- Numéros atomiques :  $Z(\text{Cl}) = 17$ ,  $Z(\text{C}) = 6$ ,  $Z(\text{O}) = 8$

**Exercice 6 : ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE**

Une solution aqueuse de volume  $V = 500 \text{ mL}$  contient, entre autre, des ions argent (I)  $\text{Ag}^+$ , fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$  et fer (III)  $\text{Fe}^{3+}$  et un dépôt d'argent en poudre ; elle peut être le siège de la réaction d'équation :



La constante d'équilibre de la réaction est  $K = 3,2$ .

Le système est tel que, initialement,  $[\text{Ag}^+] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol } \ell^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$  et  $n(\text{Ag}) = 10 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

- Calculer le quotient de réaction avant toute réaction et en déduire le sens d'évolution du système.
- La réaction est-elle totale ?
- Déterminer l'avancement à l'équilibre  $\xi_{\text{eq}}$ .
- Déterminer l'avancement maximal  $\xi_{\text{max}}$ . Il s'agit de l'avancement atteint si la réaction était totale.
- Déterminer la composition du système à l'état final.

**Rappel :** On rappelle que pour  $n$  mol de gaz parfait à la pression  $p$  (Pa) et à la température  $T$  (K) contenus dans un volume  $V$  ( $\text{m}^3$ ) on a :

$$pV = nRT$$

avec  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits.