

## 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.

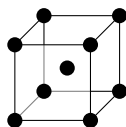
#### I – L'élément titane

1.  $[_{22}\text{Ti}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
2. L'ion  $\text{Ti}^{4+}$  est très stable car il possède la configuration électronique d'un gaz noble (Ne).
3. La masse molaire du Ti est de 47,9 g/mol soit environ 48 g/mol. Donc l'isotope majoritaire doit posséder 48 nucléons, soit 22 protons et 26 neutrons.

#### II – Le titane métallique

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

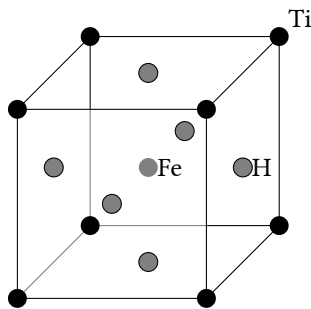
4. Maille du  $\text{Ti}-\beta$  :



5. Une maille comporte  $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$  atomes de titane.

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

6. Représenter la maille ainsi décrite.
7. Maille de  $\text{FeTiH}_n$  :



8. Dans la maille il y a :
  - 1 atome de Fe ;
  - $8 \times \frac{1}{8} = 1$  atome de Ti ;
  - $6 \times \frac{1}{2} = 3$  atome de H.
9. On obtient donc la formule  $\text{FeTiH}_3$
10. Pour stocker une masse  $m(\text{H}_2)$  de dihydrogène, on doit stocker  $n(\text{H}) = \frac{2m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)}$  moles d'hydrogène, et il faut donc  $n = \frac{n(\text{H})}{1.9}$  mailles d'alliage. La masse d'alliage nécessaire est donc

$$m(\text{FeTi}) = n \times M(\text{FeTi}) = \frac{2m(\text{H}_2)}{1.9M(\text{H}_2)} M(\text{FeTi}),$$

avec  $M(\text{FeTi}) = 103,7 \text{ g/mol}$ , on trouve  $m(\text{FeTi}) = 272,9 \text{ kg}$

11. Le volume du réservoir nécessaire est  $V = \frac{m}{\rho} = 4,2 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 42 \text{ l}$
12. La masse du "réservoir" est plus importante que la masse d'un réservoir d'essence classique, mais le volume occupé est plus faible. Les valeurs numériques obtenues sont largement acceptables pour une voiture classique.

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

1. Considérons un grain de sable de diamètre  $d_g = 0,1 \text{ mm} = 10^{-4} \text{ m}$ , son volume est de l'ordre de  $V_g \approx d^3 \approx 10^{-12} \text{ m}^3$ . La dimension d'un atome est de l'ordre de  $d_a \approx 10^{-10} \text{ m}$  et son volume  $V_a \approx 10^{-30} \text{ m}^3$ . Le nombre d'atomes dans un grain de sable est de l'ordre de :

$$n_a = \frac{V_g}{V_a} \approx 10^{18} \text{ atomes}$$

On considère d'autre part une place de 1000 m de long, 100 m de large et 10 m de profondeur, son volume est de l'ordre de  $V_p = 10^6 \text{ m}^3$ , et elle contient :

$$n_g = \frac{V_p}{V_g} \approx 10^{18} \text{ grains de sable}$$

Pour les dimensions que nous avons considérées, on en conclut qu'il y a autant d'atomes dans un grain de sable que de grains de sable dans la place.

2. Pour un médicament dilué à 30 CH, une solution pure de 1  $\ell$  produit  $V=10^{60} \ell$  de solution diluée. On considère que le médicament a la même masse volumique que celle de l'eau et que la masse  $m$  d'une molécule de médicament est du même ordre que la masse d'une molécule d'eau. Le nombre  $n$  de molécules contenues dans 1  $\ell$  de solution pure (c'est à dire 1 kg) est :

$$n = \frac{1 \text{ kg}}{m} = \frac{1}{18 \times 1,6 \times 10^{-27}} \approx 3 \times 10^{25} \text{ molécules}$$

Ces molécules étant diluées dans un volume  $V$ , on a en moyenne  $\frac{n}{V} \approx 3 \times 10^{-35} \text{ molécule}/\ell$ . Pour être sûr d'ingérer une molécule, il faudra prendre un volume  $V' = \frac{1}{3 \times 10^{-35}} \approx 3 \times 10^{34} \ell$  de solution diluée, soit  $3 \times 10^{34} \text{ kg}$ . La masse de la planète Terre étant de l'ordre de  $10^{24} \text{ kg}$ , c'est une masse équivalente à 30 milliards de fois la masse de la Terre, ou 30000 fois la masse du Soleil.

3. Un verre contient environ  $V = 20 \text{ c}\ell = 0,2 \ell$  et une masse  $m_v \approx 0,2 \text{ kg}$ . Une molécule d'eau a une masse  $m_e \approx 18 \times 1,6 \times 10^{-27} \approx 3 \times 10^{-26} \text{ kg}$ . Un verre contient donc  $n = m_v/m_e \approx 7 \times 10^{24}$  molécules. Si toutes ces molécules sont réparties de façon homogène sur Terre, chaque litre d'eau sur Terre contient en moyenne environ  $6 \times 10^3$  molécules d'eau. Donc chaque verre d'eau contient en moyenne de l'ordre de 1000 molécules qui se trouvaient dans le dernier verre de Jules César.

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

- $\text{NO}_2$  :  $\text{O}=\ddot{\text{N}}=\text{O}$  (On ne peut pas satisfaire la règle de l'octet)
- $\text{NO}_2^-$  :  $\text{O}=\ddot{\text{N}}=\text{O}$
- $\text{NO}_3^-$  :  $\text{O}=\text{N}^+-\text{O}^-$
- $\text{NO}_2^+$  :  $\text{O}=\text{N}^+=\text{O}$

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**

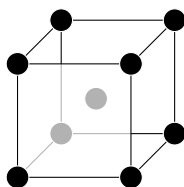
Le symbole de l'isotope de fer le plus abondant sur Terre est  $^{56}_{26}\text{Fe}$ .

1. Cet isotope contient 26 protons et 30 neutrons.
2. Des isotopes différents d'un même isotope ont le même nombre de protons mais des nombres de neutrons différents
3.  $^{56}_{26}\text{Fe} : \underbrace{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6}_{\text{électrons de cœur}} \underbrace{4s^2 3d^6}_{\text{électrons de valence}}$

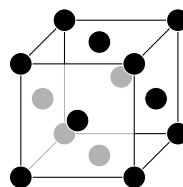
4. Le fer se trouve dans la 4ème ligne (4s) et la 6ème colonne du groupe d donc dans la 8ème colonne.

**L'état solide cristallin**

- 5.

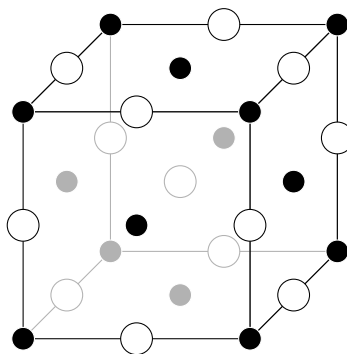


Maille CC



Maille CFC

6. Une maille CC contient  $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$  atomes en propre et une maille CFC en contient  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ .
7. La maille du sel gemme est :



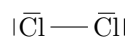
Maille CFC

La maille compte  $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$  atomes de Fer, et  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  atomes d'oxygène. Il s'agit donc de l'oxyde ferreux FeO.

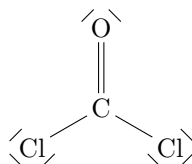
### Exercice 5 : DIMÉRISATION DU CHLORURE DE FER

#### À propos du chlore

- ${}_{17}\text{Cl}$  :  $\underbrace{1s^2 2s^2 2p^6}_{\text{électrons de cœur}} \underbrace{3s^2 3p^5}_{\text{électrons de valence}}$ . La représentation de Lewis de l'atome de chlore est :  $\cdot \overline{\text{Cl}}$ .
- Le chlore est un **halogène** comme l'iode ou le fluor.
- $\text{Cl}^-$  possède un électron de plus que Cl, sa formule de Lewis est :  $|\overline{\text{Cl}}|$ . Cet ions est très stable car il a la même configuration électronique qu'un gaz noble (Ar)
- La représentation de Lewis du dichlore est :



Et celle du phosgène :



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.

- Oui, on peut car le fluor est un halogène.

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

- La constante d'équilibre est donnée par :

$$K = \frac{p(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)p_0}{p(\text{FeCl}_3)^2} \quad (1)$$

- Le quotient réactionnel est :

$$Q = \frac{p(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)p_0}{p(\text{FeCl}_3)^2} = \frac{n(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)n_{\text{totale}}}{n(\text{FeCl}_3)^2} \frac{p_0}{p_{\text{totale}}} \quad (2)$$

À l'instant initial, on a  $n(\text{Fe}_2\text{Cl}_6) = n(\text{FeCl}_3) = n_1$  et donc  $n_{\text{totale}} = 2n_1$ . Avec  $p_{\text{totale}} = 2 \text{ bar}$ , on trouve  $Q_i = 1$

- À l'instant initial, on a  $Q_i < K$  donc le système n'est pas à l'équilibre et il évoluera spontanément dans le sens direct ( $\longrightarrow$ ).
- On commence par établir un tableau d'avancement :

	$2 \text{ FeCl}_3$	$\longrightarrow$	$\text{Fe}_2\text{Cl}_6$
État initial	$n$		0
État final	$n - 2\xi$		$\xi$

À l'équilibre, on a :

$$K = \frac{p(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)p_0}{p(\text{FeCl}_3)^2} = \frac{n(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)n_{\text{totale}}}{n(\text{FeCl}_3)^2} \frac{p_0}{p_{\text{totale}}} \quad (3)$$

Avec  $n_{\text{totale}} = n - 2\xi + \xi = n - \xi$  on trouve

$$K = \frac{\xi(n - \xi)}{(n - 2\xi)^2} \frac{p_0}{p_{\text{totale}}} = \frac{\frac{\xi}{n} \left(1 - \frac{\xi}{n}\right)}{\left(1 - 2\frac{\xi}{n}\right)^2} \frac{p_0}{p_{\text{totale}}} \quad (4)$$

La résolution de l'équation précédente donne  $\frac{\xi}{n} \approx 0,46$  ou  $\frac{\xi}{n} \approx 0,54$ . La seconde solution est impossible car elle conduit à une quantité de matière finale négative pour  $\text{FeCl}_3$ . On retient donc la première.

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

1. Le quotient de la réaction avant toute réaction est

$$Q = \frac{[\text{Fe}^{3+}]c_0}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ag}^+]} = 0,25 < K$$

La réaction se produit donc dans le sens direct (fabrication des produits).

2. La réaction n'est pas totale car la constante d'équilibre  $K$  n'est pas trop élevée.  
3. On établit le tableau d'avancement :

	$\text{Ag}^+$	+	$\text{Fe}^{2+}$	$\longrightarrow$	$\text{Ag}$	+	$\text{Fe}^{3+}$
État initial	0,05		0,02		0,01		$5 \times 10^{-4}$
État final	$0,05 - \xi_f$		$0,02 - \xi_f$		$0,01 + \xi_f$		$5 \times 10^{-4} + \xi_f$

À l'équilibre, on a

$$Q = K = \frac{(5 \times 10^{-4} + \xi_f)c_0V}{(0,05 - \xi_f)(0,02 - \xi_f)} = 3,2$$

En résolvant cette équation, on trouve deux solutions :  $\xi_f = 2,2 \times 10^{-1} \text{ mol}$  et  $\xi_f = 4,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ . On retient la seconde solution qui est la seule compatible avec les données du problème.

4. L'avancement maximal est  $\xi_{\text{max}} = 0,02 \text{ mol}$   
5. À l'état final, on a :

- $[\text{Ag}^+] = 9,2 \times 10^{-2} \text{ mol}/\ell$
- $[\text{Fe}^{2+}] = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol}/\ell$
- $[\text{Fe}^{3+}] = 9,3 \times 10^{-3} \text{ mol}/\ell$
- $n_{\text{Ag}} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol}$