

# PCSI option PSI 2015/2016

## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

### Partie 2 : Le palladium

1) Au niveau **macroscopique**, les métaux simples sont généralement :

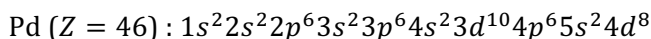
- opaques et réfléchissants ;
- malléables et ductiles ;
- de bons conducteurs électriques ;
- de bons conducteurs thermiques ;
- de bons réducteurs.

Au niveau **microscopique**, ils sont cristallisés, le plus souvent par empilements compacts (maille CFC ou HC) ou pseudo-compacts (maille CC) d'atomes. Les électrons de valence sont délocalisés en une mer d'électrons libres.

Les caractéristiques notables du palladium sont, d'après le document fourni :

- une grande inertie dans l'eau, même acide, et dans l'air, ce qui lui donne une apparence de métal noble, alors que les métaux sont généralement de bons réducteurs ;
- une capacité rare d'absorption du dihydrogène.

2) On écrit la configuration électronique du palladium dans son état fondamental en suivant la règle de Madelung-Klechkowski :



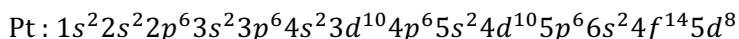
On remarque que le nombre quantique principal le plus élevé de cette configuration est  $n_{max} = 5$  : le palladium est donc dans la 5<sup>ème</sup> période de la classification.

La configuration électronique se terminant par  $4d^8$ , le palladium est dans la 8<sup>ème</sup> colonne du bloc  $d$ . Ce bloc étant précédé des 2 colonnes du bloc  $s$ , il s'agit de la 10<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique.

Le palladium est situé (période 5 ; colonne 10) dans le tableau périodique des éléments.

*Remarque : en réalité, le palladium est une exception à la règle de Madelung-Klechkowski et sa configuration électronique est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$  dans l'état fondamental. Ceci ne joue aucun rôle dans la position du palladium dans la classification.*

3) Le platine étant situé sous le palladium dans la classification, on en déduit que sa configuration électronique se termine par  $5d^8$ . On applique donc la règle de Madelung-Klechkowski jusqu'à  $5d^8$  et on obtient :



On compte 78 électrons dans cette configuration. Un atome étant neutre, ceci correspond aussi au nombre de proton dans le noyau, donc au numéro atomique :

Le platine a pour numéro atomique :  $Z = 78$ .

4) L'antimoine étant un non-métal, il est d'électronégativité supérieure aux métaux. Les solides ioniques antimoine-métal peuvent donc être modélisés par l'empilement d'**anions de l'antimoine** avec des **cations métalliques**.

Comme on sait en outre que l'antimoine est dans la colonne n°15 du tableau périodique, il lui manque trois électrons pour compléter sa couche de valence. On peut donc prévoir :

L'ion courant de l'antimoine dans les minerais métalliques est l'anion  $\text{Sb}^{3-}$ .

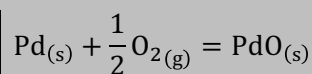
On sait que la formule de la stibiopalladinite est  $\text{Pd}_5\text{Sb}_2$ . Par électroneutralité, on en déduit que 5 cations du palladium doivent posséder une charge +6... Ceci suggère une charge moyenne de +1,2 par ion du palladium, ce qui est probablement obtenu par association de 4 ions  $\text{Pd}^+$  avec 1 ion  $\text{Pd}^{2+}$ .

La stibiopalladinite  $\text{Pd}_5\text{Sb}_2$  peut être modélisée par l'empilement d'anions  $\text{Sb}^{3-}$  et de cations  $\text{Pd}^+$  (en proportion 4/5) et  $\text{Pd}^{2+}$  (en proportion 1/5).

5) À très hautes températures, le palladium est oxydable en surface par le dioxygène, ce qui conduit à la formation d'un oxyde noir. Pour écrire l'équation de cette réaction, il faut déterminer la formule de cet oxyde  $\text{Pd}_x\text{O}_y$ . L'oxygène étant beaucoup plus électronégatif que le palladium et situé en colonne 16, il est modélisable par l'**ion  $\text{O}^{2-}$**  dans l'oxyde. Par contre, on ne peut pas deviner quel est le cation du palladium, parmi les 3 possibilités mentionnés dans l'énoncé ( $\text{Pd}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  ou  $\text{Pd}^{4+}$ ).

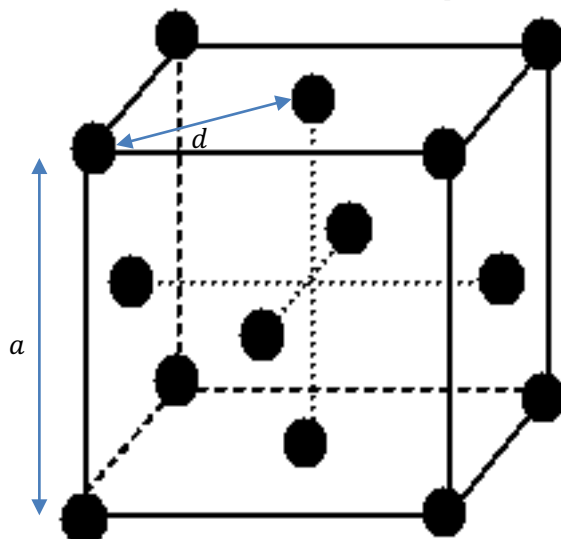
En consultant la littérature, on constate que la formule de l'oxyde est **PdO** : il s'agit donc de l'**ion  $\text{Pd}^{2+}$** . Mais on pouvait aussi faire l'hypothèse qu'étant donné le caractère très oxydant de l'oxygène, on obtiendrait plutôt  $\text{Pd}^{4+}$ , et donc un oxyde de formule  $\text{PdO}_2$ ... Il fallait en tout cas expliquer votre raisonnement !

La réaction de formation de l'oxyde est alors :



## Cristallographie

6) Le palladium cristallise selon une maille cubique à faces centrées compacte :



7) On mesure le paramètre  $a$  du cube par la technique de **diffraction des rayons X**. On en déduit la plus courte distance  $d = \frac{a\sqrt{2}}{2}$  entre deux centres d'atomes.

Selon la modélisation des sphères dures en tangence, le rayon d'une sphère est alors défini par :

$$R_{\text{Pd}} = \frac{d}{2} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

8) Dans le modèle du cristal parfait, un cristal est un monocristal infini exempt de tout défaut, c'est-à-dire qu'il est constitué d'une maille parallélépipédique qui se reproduit par translation à l'infini dans les trois directions de l'espace.

Dans ce cadre, la masse volumique  $\rho$  du matériau est identique à la masse volumique de la maille. On trouve donc :

$$\rho = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}}$$

Une maille contient  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{4} = 4$  atomes, donc sa masse est de  $4 \times \frac{M_{Pd}}{N_a}$  ; son volume est de  $a^3$ , donc :

$$\rho = \frac{4M_{Pd}}{N_a a^3}$$

En utilisant la relation de maille rappelée question 7), on en déduit :

$$\rho = \frac{4M_{Pd}(\sqrt{2})^3}{N_a(4R_{Pd})^3} = \frac{M_{Pd}}{4\sqrt{2}N_a R_{Pd}^3}$$

On prévoit donc une masse volumique de valeur :

$$\rho = 11,39 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

Cette valeur est inférieure de 5% à la valeur expérimentale donnée dans le document ( $\rho_{Pd} = 12,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Il y a donc un assez bon accord, l'écart étant probablement dû à l'existence de défauts cristallins dans le cristal réel.

9) Le volume occupé par 1,00 kg de palladium est de :

$$V_{Pd} = \frac{1,00 \text{ kg}}{\rho_{Pd}}$$

Le document indique que le palladium peut absorber 900 fois son propre volume de dihydrogène, ce qui représente un volume de dihydrogène de :

$$V_{H_2} = 900V_{Pd} = \frac{900 \text{ kg}}{\rho_{Pd}}$$

En utilisant la loi des gaz parfaits sous  $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  et  $T = 298 \text{ K}$  (température ambiante prise à 25°C), on en déduit la quantité de matière de dihydrogène, puis sa masse en multipliant par sa masse molaire  $M_{H_2} = 2,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :

$$m_{H_2} = M_{H_2} \times \frac{pV_{H_2}}{RT} = (900 \text{ kg}) \times \frac{M_{H_2} p}{\rho_{Pd} RT}$$

L'application numérique donne :

$$m_{H_2} = 6,1 \text{ g}$$

1,00 kg de palladium peut absorber 6,1 g de dihydrogène.

10) Il existe deux types de sites interstitiels dans la maille CFC :

- les interstices **tétraédriques**, situés au **centre de chaque petit cube** obtenu en divisant la maille principale en 8 cubes de même taille ;
- les interstices **octaédriques**, situés au **centre du cube** et au **milieu de chaque arête**.

Ces interstices sont au nombre de 8 pour les tétraédriques et de  $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$  pour les octaédriques, soit un total de **12 interstices par maille**. Or la maille contient  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  **atomes de palladium**.

Pour connaître la proportion de sites occupés, il faut donc déterminer le rapport entre le nombre d'atomes de palladium présents et le nombre d'atomes d'hydrogène absorbés. On utilise pour cela le résultat de la question précédente :

$$1,00 \text{ kg de palladium contient } n_{\text{Pd}} = \frac{1,00 \text{ kg}}{M_{\text{Pd}}} = 9,4 \text{ mol d'atomes Pd.}$$

$$\text{Cette masse de palladium a absorbé } n_{\text{H}} = 2n_{\text{H}_2} = 2 \left( \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} \right) = 2 \left( \frac{6,1 \text{ g}}{M_{\text{H}_2}} \right) = 6,1 \text{ mol d'atomes H.}$$

Pour 9,4 atomes Pd, 6,1 atomes H sont absorbés. Donc dans une maille, qui contient 4 atomes Pd, cela correspond à une insertion de  $\frac{4}{9,4} \times 6,1 = 2,6$  atomes H.

Comme il y a 12 sites interstitiels par maille, on en déduit :

$$\text{La proportion de sites interstitiels occupés par des atomes H est de } \frac{2,6}{12} = 22\%.$$

**11)** On peut citer deux applications majeures pour cette absorption :

- le palladium peut être utilisé comme matériau de **stockage du dihydrogène** (afin de contenir une grande quantité d'atomes H dans un petit volume solide, pour éviter d'avoir à comprimer fortement le gaz  $\text{H}_2$ ) ; il peut ainsi servir de réservoir d'hydrogène pour les piles à combustible (mais de petite taille, vu le prix prohibitif du palladium !) ;
- le palladium est un excellent **catalyseur** pour les réactions d'hydrogénation (les molécules  $\text{H}_2$  tendent à se dissocier en atomes H au contact du métal, celui-ci pouvant en outre adsorber d'autres molécules...).