

Année scolaire
2018/2019

Classes de PCSI 5, 6 et 7
option PSI

Devoir surveillé de chimie n°5

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision).

Ce devoir est constitué de trois parties indépendantes.

On donne la valeur de la constante d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

I) Oxydes d'azote

- 1) On rappelle que l'azote et l'oxygène ont respectivement 5 et 6 électrons de valence. Justifier ce fait à partir des configurations électroniques des atomes.

Selon l'environnement, l'azote peut se trouver sous des formes plus ou moins réduites ou oxydées, et sous forme de dimères ou de monomères. Les structures de Lewis de ces espèces peuvent comporter des électrons non appariés (aussi appelés électrons célibataires), qui seront représentés par un point.

Le monoxyde d'azote NO réagit avec le dioxygène pour former le dioxyde d'azote NO₂.

- 2) Proposer une structure de Lewis de NO et une de NO₂, faisant chacune apparaître un électron non apparié sur l'atome d'azote.

- 3) La molécule NO₂ est-elle polaire ? Si oui, dessiner le vecteur moment dipolaire.

Le dioxyde d'azote existe aussi en solution aqueuse sous forme de dimère : le téraoxyde de diazote N₂O₄. Ce dernier peut se dismuter en ions nitrate NO₃⁻ et nitrite NO₂⁻, ou réagir avec NO pour former du trioxyde de diazote (N₂O₃).

- 4) Expliquer pourquoi NO₂ a tendance à se dimériser.
- 5) Proposer une structure de Lewis pour chacun des ions NO₃⁻ et NO₂⁻.
- 6) Dans NO₃⁻, les trois liaisons N – O ont la même longueur ℓ_1 . Dans NO₂⁻, les deux liaisons N – O ont la même longueur ℓ_2 . La liaison NO est plus longue dans NO₃⁻ que dans NO₂⁻ ($\ell_1 > \ell_2$). Expliquer ces observations.
- 7) Trouver la géométrie de NO₃⁻ et NO₂⁻ grâce à la méthode VSEPR et commenter la valeur de l'angle ONO : 120° dans NO₃⁻ et 115° dans NO₂⁻.

II) L'iodure d'argent

L'iodure d'argent AgI présente à température ambiante deux variétés allotropiques :

- une phase cubique de type zinc-blende (phase γ) ;
- une phase hexagonale de type würtzite (phase β).

Au-dessus de 147°C, une nouvelle phase apparaît, dite phase α , où les ions I⁻ forment une structure cubique centrée, tandis que les ions Ag⁺ sont relativement délocalisés. Cette dernière phase est particulièrement intéressante, car elle présente une forte conductivité (de l'ordre de 1 S·cm⁻¹), liée à la mobilité des ions Ag⁺ dans le réseau.

Données : - numéros atomiques : $Z(\text{Ag}) = 47$; $Z(\text{I}) = 53$
 - masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\text{Ag} : 108$; $\text{I} : 127$
 - rayons ioniques couramment admis : $R(\text{Ag}^+) = 100 \text{ pm}$; $R(\text{I}^-) = 216 \text{ pm}$

Étude de la phase γ

La maille élémentaire de la phase γ est représentée sur la figure 1 ci-dessous.

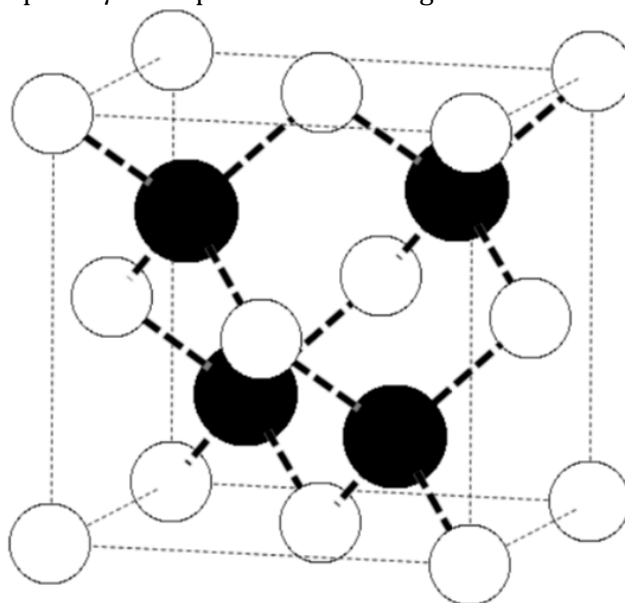


Figure 1 : maille de $\gamma - \text{AgI}$
 En blanc : Ag^+ ; en noir : I^-

- 1) D'après les numéros atomiques de l'argent et de l'iode, localiser ces éléments dans le tableau périodique des éléments en justifiant soigneusement. En déduire lequel des deux éléments a la plus forte électronégativité.
- 2) Dans l'hypothèse d'une liaison majoritairement ionique, estimer la masse volumique du cristal.
- 3) La masse volumique expérimentale de l'iodure d'argent est de $5,67 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Commenter.

Étude de la phase α

La maille élémentaire de la phase α est représentée sur la figure 2 ci-dessous.

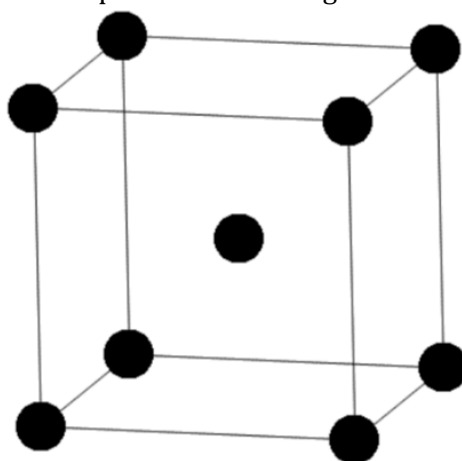


Figure 2 : maille de $\alpha - \text{AgI}$
 Seuls les ions I^- sont représentés, les ions Ag^+ étant mobiles

- 4) L'arête de la maille est de $a_\alpha = 504 \text{ pm}$. Vérifier que, si on utilise le modèle ionique, la condition de non tangence des anions est respectée.
- 5) Les cations Ag^+ occupent le plus souvent des sites interstitiels tétraédriques dans le réseau cubique centré des ions I^- . L'une de ces positions a pour coordonnées $(0; \frac{1}{2}; \frac{1}{4})$ dans la maille

élémentaire. Reproduire et compléter la figure 2, de sorte à faire apparaître un de ces sites tétraédriques interstitiels.

- 6) Déterminer la taille théorique de l'interstice tétraédrique, et comparer avec le rayon tabulé de Ag^+ : 100 pm. Commenter.
- 7) Déterminer la proportion de sites tétraédriques occupés dans cette structure. Ce résultat permet-il de comprendre la forte conductivité de cette variété allotropique de AgI ?

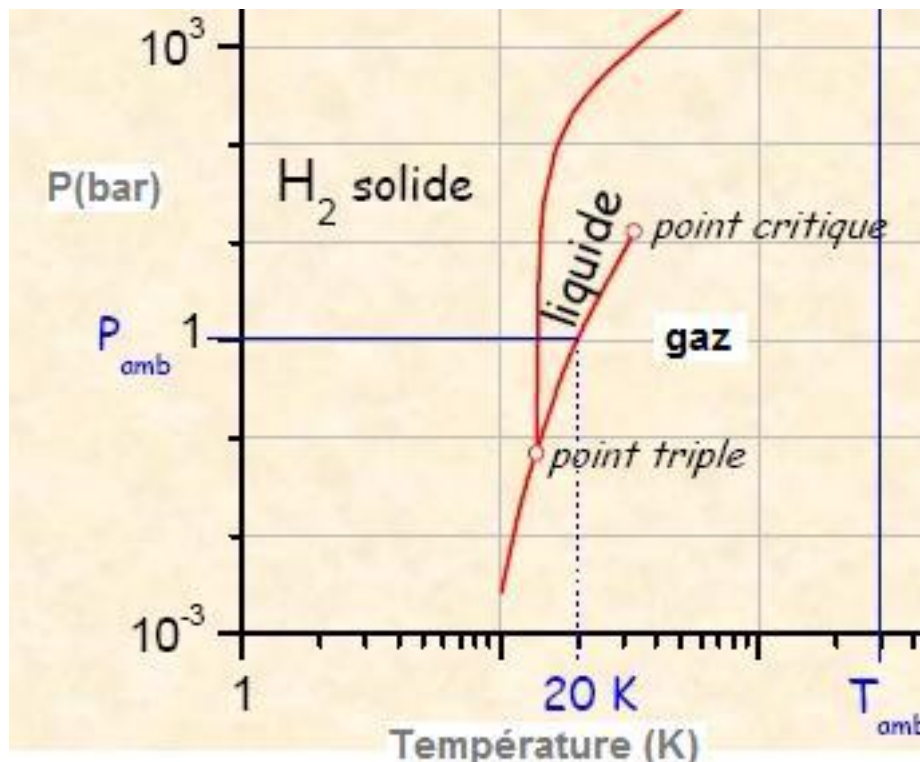
III) Stockage de dihydrogène dans un alliage fer-titane

Données : - numéros atomiques : $Z(\text{Ti}) = 22$; $Z(\text{Fe}) = 26$
- masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H : 1,0 ; Ti : 47,9 ; Fe : 55,8 ;

Le stockage du dihydrogène dans les véhicules électriques fonctionnant avec une pile à combustible est l'un des problèmes majeurs à résoudre pour permettre le développement de cette technologie.

On fournit quelques documents concernant le dihydrogène :

Document 1 : diagramme de phases du dihydrogène



Document 2 : l'hydrogène métallique ?
(La recherche, mai 1996)

À une température très proche du zéro absolu, l'hydrogène est solide.

Soumis à très haute pression, de l'ordre de 1,5 à 3 mégabars, ce solide devrait selon les théoriciens devenir métallique. Reste à le prouver, un objectif que les expérimentateurs recherchent depuis longue date, et qui aurait des répercussions sur la physique des planètes géantes où l'hydrogène est un élément abondant, fortement comprimé. Trois physiciens du Lawrence Livermore National Laboratory, aux Etats-Unis, annoncent avoir obtenu la métallisation de l'hydrogène fluide à 1,4 mégabar S.T. Meir *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 1860, 1996. Dans leur expérience, une couche d'hydrogène H_2 liquide de 0,5 mm d'épaisseur est prise en sandwich entre deux disques d'alumine Al_2O_3 , un isolant électrique, eux-mêmes en contact avec des plaques d'aluminium. L'impact à grande vitesse de plaques métalliques sur ces enclumes engendre de violentes ondes de choc, donc de pression, sur l'échantillon d'hydrogène. Pour révéler une éventuelle métallisation, les chercheurs ont mesuré la résistivité électrique de l'hydrogène « choqué », pour des pressions variant entre 0,93 et 1,8 mégabar. Résultat :

une chute de presque quatre ordres de grandeur entre 0,93 et 1,4 mégabar, puis une valeur constante. Une bien meilleure conductivité qui révèle, selon les auteurs de l'expérience, l'apparition d'une phase métallique de l'hydrogène. Mais il ne faut pas aller trop vite en besogne. « *Déjà dans les années 1970 il y a eu des résultats similaires portant sur l'hydrogène liquide choqué* » rappelle Paul Loubeyre, de l'université Paris-VI. « *Mais ils ont été récemment invalidés par des mesures sous pression statique, obtenue par des enclumes en diamant.* » En outre, les prédictions théoriques sont relatives à l'hydrogène solide à très basse température, alors qu'ici les chocs s'appliquent à de l'hydrogène liquide et échauffent l'échantillon à quelque 3 000 degrés. Une valeur assez élevée : pour Paul Loubeyre, « *il faudrait être certain que la chute de résistivité électrique soit bien due à la métallisation et non à des effets plus banals comme l'ionisation* ». À elle seule, la chute de résistivité ne prouve pas la métallisation de l'échantillon. Des mesures complémentaires (...) sont nécessaires... mais difficiles étant donné la brièveté des compressions obtenues par chocs.

Document 3 : stockage de l'hydrogène pour les voitures avec pile à combustible (association « polyjoule »)

Stockage d'hydrogène solide

Nous savons tous que l'un des obstacles actuels à l'expansion de l'hydrogène est son stockage

Aujourd'hui, nous stockons l'hydrogène sous deux formes relativement contraignantes :

Sous forme gazeuse à haute pression > 200 bars, les dangers sont bien présents, les bouteilles de gaz sous haute pression doivent être manipulées avec soin, la moindre fuite pourrait être fatale.

La méthode cryogénique consiste à stocker l'hydrogène sous forme liquide à -253°C.

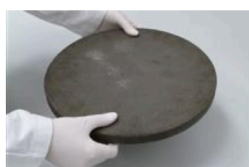
Ces deux dernières méthodes de stockage de l'hydrogène sont donc contraignantes, dangereuses et coûteuses en énergie.

Ainsi l'entreprise française McPhy a mis au point un système de stockage sous forme solide, et les avantages de cette nouvelle méthode sont nombreux.



Premièrement, moins coûteuse en énergie, cette méthode permet de stocker des quantités d'hydrogène par pains de 24kg (800kWh) à 300kg (10MWh) et plus sous forme solide à des conditions atmosphériques.

Ce système ne possède pas d'effet mémoire, nous pouvons donc effectuer le stockage/destockage autant de fois que l'on veut sans perdre de puissance, la société McPhy affirme même que l'on peut utiliser cette méthode pendant 10 ans à raison d'un stockage/destockage par jour.



Les premières validations ont eu lieu en 2011, aujourd'hui McPhy est capable de s'adapter à la demande, et commercialise depuis début 2013 des stockages de 300kg d'hydrogène, ce qui représente 10MWh !

Nous pouvons donc encore une fois constater que la route de l'hydrogène se trace, une grande partie du monde scientifique et du monde industriel est convaincu que l'hydrogène sera l'une des énergies phares de demain !

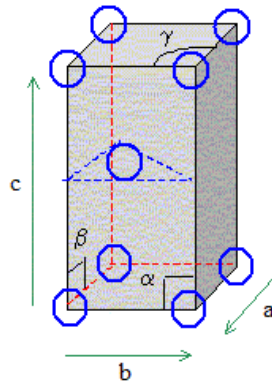
Le corps simple hydrogène

- 1) Quelle est la température de fusion approximative du dihydrogène solide sous pression atmosphérique, en kelvins et en °C ?
- 2) Sous pression atmosphérique, à quelle famille de cristaux appartient-il (métallique, ionique, macrocovalent ou moléculaire) ? Citer deux propriétés physiques caractéristiques de ce type de cristaux.
- 3) Proposer un exemple de cristal de la même famille, mais ayant une température de fusion beaucoup plus élevée. Interpréter cette différence en termes d'interactions au niveau microscopique.
- 4) De par la position de l'hydrogène dans le tableau périodique et par comparaison avec d'autres éléments, discuter de l'éventualité d'un caractère métallique pour l'hydrogène, envisagé dans le document 2.

- 5) En utilisant une échelle adaptée, représenter l'allure du diagramme de phases où figurerait l'hydrogène métallique.
- 6) Expliquer pourquoi les mesures de conductivité évoquées dans le document 2 peuvent être considérées comme un indice du caractère métallique pris par l'hydrogène lors de l'expérience, mais pas une preuve absolue. Quelles autres propriétés de l'hydrogène pourraient confirmer son caractère métallique ?

Le fer et le titane

Dans les conditions normales de température et de pression, le titane cristallise selon un réseau dont une maille élémentaire est schématisée ci-dessous (avec $a = b = 0,295 \text{ nm}$; $c = 0,468 \text{ nm}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$) :



Le fer, quant à lui, cristallise dans le système cubique centré, la maille ayant pour paramètre $a' = 285 \text{ pm}$.

- 7) Lequel du fer ou du titane cristallise selon un empilement compact ? En termes d'empilements de sphères, qualifie-t-on cet empilement de ABA ou de ABC ? Justifier brièvement.
- 8) Déterminer le rayon des sphères modélisant les atomes de fer et de titane dans ces structures.
- 9) Le fer et le titane sont-ils susceptibles de donner entre eux des alliages d'insertion ou de substitution ? Argumenter.

Stockage de l'hydrogène dans un alliage fer-titane

- 10) Visualiser sur le document 1 (*le recopier ou joindre le sujet complété à la copie*) les deux conditions de stockage du dihydrogène qualifiées de « contraignantes » au début du document 3. Pourquoi de telles conditions ont-elles néanmoins été utilisées dans les premiers prototypes de voitures à pile à combustible à hydrogène ? (autrement dit, pourquoi ne stocke-t-on pas l'hydrogène dans les conditions normales de température et de pression ?)

Afin de stocker le dihydrogène en l'incorporant dans un solide, on étudie maintenant un alliage de fer et de titane. La structure de cet alliage est cubique : le fer occupe les sommets de la maille et le titane son centre. Les sites octaédriques de la structure sont situés au milieu de chaque arête et au centre de chaque face.

- 11) Représenter la maille de cet alliage. Quelle est sa formule brute macroscopique ? Quel est le nombre de sites octaédriques par maille ?
- 12) Si on admet que les rayons atomiques calculés à la question 8 sont toujours applicables, en déduire le paramètre de maille a'' idéal de cette structure.
- 13) Combien de types de sites interstitiels de géométrie octaédrique peut-on distinguer si on tient compte de la nature des atomes aux sommets pour les différencier ? Calculer l'habitabilité (taille) de chacun. Quels sont leurs nombres respectifs par maille ?

- 14) L'hydrogène a un rayon atomique de 37 pm. Il occupe l'un des types de sites octaédriques de la structure. Justifier le type de site qui vous semble le plus apte à l'insertion d'hydrogène en considérant une déformation minimale de la maille lors de l'insertion.
- 15) Quelle est la formule de l'hydrure idéal correspondant à l'occupation totale d'un des types de sites octaédriques ? Estimer la masse volumique de ce matériau.
- 16) Estimer l'ordre de grandeur de la quantité d'énergie en kWh capable de délivrer le « pain » représenté sur la photo du document 3 à une pile à combustible, en supposant qu'il est constitué de l'alliage fer-titane rempli d'hydrogène que l'on a étudié à la question précédente.