

**Année scolaire
2019/2020**

Classes de PCSI 5,67
option PSI

Devoir 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) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Le non-respect de ces consignes entraînera la perte de points.

Données :

Constante d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masses molaires : $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(S) = 32,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(Cl) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(Ca) = 40,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(Fe) = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(Ba) = 137,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Consignes pour ce devoir

1) Réservez un créneau de 2 heures, où vous serez seul dans une pièce ; prévenez votre entourage qu'il ne vous dérange pas.

Mettez-vous en condition de DS, avec uniquement copie double, feuilles de brouillon, trousse et calculatrice.

2) Imprimez ce sujet si possible. À défaut, affichez-le sur l'écran de votre ordinateur.

Puis composez pendant 2 heures montre en main, sur copie double comme d'habitude.

N.B. « Taper » votre devoir sur ordinateur ne sera pas accepté.

3) À l'issue des deux heures, il vous faudra produire **un fichier pdf unique** contenant toutes les pages de votre devoir.

- Pour cela, utilisez de préférence un scanner. Scannez toutes les pages dans l'ordre, en choisissant « rassembler en un pdf unique ». La plupart des pilotes de scanner permettent de faire cela.

- Pour ceux qui n'ont pas de scanner, prenez en photo chaque page (attention à ne pas bouger pour que la photo soit nette) et rassemblez les photos en un pdf unique. Si vous ne savez pas comment procéder, vous pouvez appliquer la procédure suivante, envoyée par M. Tonnelier, un collègue du lycée :

Téléchargez et installez pdfCreator: <https://www.pdfforge.org/pdfcreator/download> (version gratuite) Windows. Pour ceux qui ne peuvent avoir accès à un ordinateur windows, et qui sont sous Linux/MacOs, essayez de trouver l'équivalent, et communiquez le aux autres.

Utilisation de pdfCreator:

Vous le lancez.

Ensuite, cliquez sur "Choisissez un fichier à convertir", et sélectionnez la photo de la première page du devoir.

Une nouvelle fenêtre s'ouvre.

A partir de l'explorateur, faites glisser les autres photos, dans l'ordre, sur cette fenêtre.

Les tâches "impression de la page entière" s'ajoutent.

Une fois que toutes les pages sont ajoutées, cliquez sur "tout fusionner".

Il n'y a plus qu'une tâche avec plusieurs pages.

Cliquez sur "continuer". Choisissez le nom de fichier, le répertoire, et cliquez sur "sauvegarder".

4) Nommez le fichier « DS5_VotreNom.pdf ». Envoyez-moi ce fichier, de préférence par mail. Si la pièce jointe est trop grosse pour un envoi par mail, utilisez le Google Drive créé par M. Laguionie (pour les sup 7) : https://drive.google.com/drive/u/0/folders/1OLPbvY4zf_9MSHgEF1sUqTNEBabudByY ou déposez-le sur un autre serveur de fichiers ; envoyez-moi en même temps un mail, pour me signifier que vous venez de déposer votre copie et me donner éventuellement le lien de téléchargement.

Il est conseillé de faire ce devoir dans la journée de dimanche, mais vous pouvez le faire aussi lundi ou mardi si vous pouvez plus facilement dégager un créneau de 2 heures. Dans tous les cas, votre copie doit m'être parvenue au plus tard mardi 24 au soir. Aucune copie ne sera acceptée en retard.

Je corrigerai ensuite votre copie en annotant directement le fichier pdf, que je vous renverrai par mail ou par un autre moyen.

Comme je ne peux pas vérifier que vous avez bien fait le devoir dans les conditions d'un DS, je ne pourrai par compter votre note dans la moyenne... mais il est très important **pour vous** que vous fassiez ce devoir seul, sans aide, sans document, en temps limité de 2 heures. C'est seulement dans ces conditions que la note que vous aurez, et votre classement, vous permettront de faire le point correctement sur vos acquis.

Exercice I : supraconducteur à base de fer

Depuis la découverte du phénomène de supraconductivité, une partie de la recherche dans ce domaine vise à découvrir de nouveaux matériaux supraconducteurs à haute température critique. En effet, les matériaux actuels nécessitent d'utiliser un système de refroidissement pour obtenir ces températures critiques au maximum de l'ordre de 130K (-140°C). Une partie de la recherche sur ces matériaux consiste à en découvrir de nouveaux qui deviennent supraconducteurs à de hautes températures proches de la température ambiante (matériaux dit à "haute" température critique). En 2008, des chercheurs ont synthétisé des supraconducteurs contenant des atomes de fer ce qui a permis de mieux comprendre ce phénomène et constitue un pas vers la découverte de matériaux hautes températures.

L'atome de fer et ses ions

Pour étudier en détails ces supraconducteurs ferriques, il faut se concentrer sur la structure électronique de l'élément fer.

- 1) Donner la configuration électronique de l'atome de fer (Fe , $Z = 26$) dans son état fondamental, et en déduire son nombre d'électrons de valence.
- 2) Déterminer le nombre d'électrons célibataires d'un atome de fer. Énoncer la règle utilisée.
- 3) Rappeler le nom des quatre nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ et m_s caractérisant un électron dans un atome. Indiquer quelles valeurs peuvent prendre ces nombres pour les électrons célibataires du fer identifiés à la question précédente.
- 4) Comment peut-on justifier, au moins partiellement, que les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont des ions parmi les plus courants du fer ? Quelle est la configuration électronique de ces ions ?

Étude cristallographique du fer

À pression atmosphérique, le fer peut cristalliser sous différentes formes :

- pour des températures inférieures à 912°C : le fer, appelé fer α , cristallise dans un système cubique centré (CC). La structure cristallographique est donnée sur la figure 1, ci-dessous :

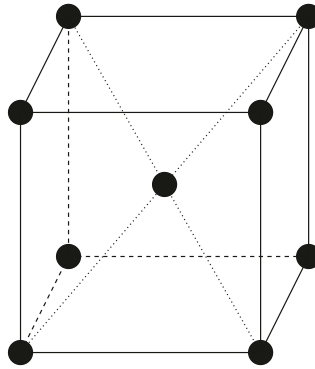


Fig. 1 – Structure cubique centré (CC)

- pour des températures entre 912°C et 912°C : le fer, appelé fer γ , cristallise dans un système cubique faces centrées (CFC).

- 5) Représenter la maille élémentaire de type CFC.
- 6) Pour les deux structures, quel est le nombre d'atomes de fer par maille ?
- 7) Dans chaque structure, comment s'effectue le contact entre les atomes ? En déduire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon atomique r . Calculer la valeur de la compacité dans chaque cas.
- 8) Calculer les masses volumiques théoriques du fer α et du fer γ .

Structure d'un supraconducteur

On donne la structure d'un supraconducteur haute température contenant du fer, du baryum et de l'arsenic, de formule chimique $Ba_xFe_yAs_z$ (figure 2). On représente aussi une coupe selon la diagonale (ABCD) de la maille rectangulaire pour plus de clarté.

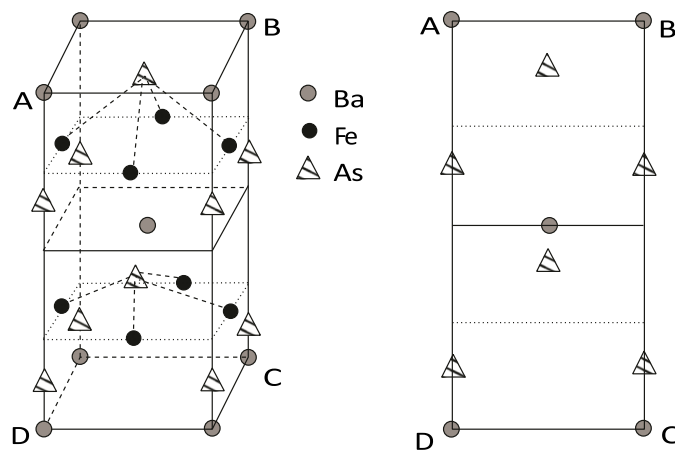


Fig. 2 – Représentation d'une maille de la structure cristallographique de $Ba_xFe_yAs_z$ et une coupe selon (ABCD).

- 9) L'arsenic As, en tant que corps simple, est un métalloïde. Qu'est-ce qu'un métalloïde ? Comment le distinguer d'un métal ? Où sont situés les métalloïdes dans la classification périodique (faire un schéma simplifié du tableau périodique et indiquer aussi la position des métaux et des non-métaux).
- 10) Calculer le nombre d'atomes de baryum (Ba), de fer (Fe) et d'arsenic (As) dans une maille du supraconducteur représenté figure 2.
- 11) En déduire la formule de l'alliage du supraconducteur pour laquelle x est le plus petit entier possible.

Exercice II : expériences mettant en jeu le chlore

Propriétés du chlore et du brome

On rappelle que le chlore, de symbole Cl, est l'élément de numéro atomique $Z = 17$.

- 1) Déterminer la configuration électronique du chlore, puis en déduire celle du brome, qui est l'élément situé juste en-dessous dans le tableau périodique.
- 2) Dans quelle colonne de la classification périodique sont situés les éléments chlore et brome ? Comment nomme-t-on les éléments de cette famille ? Combien ont-ils d'électrons de valence ? Justifier qu'à l'état de corps simples, ils s'associent en molécules Cl_2 et Br_2 .
- 3) En faisant l'hypothèse simplificatrice que les électrons de cœur masquent chacun une charge nucléaire aux électrons de valence, estimer la valeur du numéro atomique effectif Z^* ressenti par les électrons de valence d'un atome de chlore et par les électrons de valence d'un atome de brome. En déduire lequel du chlore ou du brome est l'élément le plus électronégatif.
- 4) Entre le dichlore et le dibrome, quel est a priori le meilleur oxydant ? Proposer une expérience en tube à essais permettant de mettre en évidence qualitativement ce résultat. On rappelle que le dichlore et le dibrome sont légèrement solubles dans l'eau et qu'en solution aqueuse, le dichlore est quasiment incolore et le dibrome est orange. On dispose aussi de solutions aqueuses de NaCl et NaBr, toutes deux incolores.

Lorsqu'on manipule des solutions de dichlore et de dibrome, il faut toujours mettre des gants, travailler sous hotte, et placer à proximité une pissette contenant une solution de thiosulfate de sodium. Justifier ces précautions.

- 5) Sous pression atmosphérique, les températures de fusion du dichlore et du dibrome sont respectivement de -101°C et de -7°C . De quelle catégorie de cristaux (métallique, macrocovalent, moléculaire ou ionique) font partie le dichlore et le dibrome solides ? Interpréter cette différence de température de fusion.

Combustion du calcium dans le dichlore

On dispose d'un flacon rempli de dichlore gazeux, placé sous la hotte en raison de la très haute toxicité de ce gaz. Par ailleurs, on place dans un têt de combustion en petit morceau de calcium. Le morceau de calcium est enflammé au moyen d'un bec bunsen, puis placé dans le flacon de dichlore. Une flamme très vive est alors observée, et une fumée blanche est produite.

- 6) Le calcium (Ca) a pour numéro atomique $Z = 20$. En déduire à quelle famille d'éléments il appartient et son nombre d'électrons de valence.
- 7) La fumée blanche produite lors de cette combustion est constituée de particules d'un solide ionique nommé chlorure de calcium. En raisonnant à partir des ions prévisibles dont est constitué ce solide ionique, déterminer sa formule brute. Écrire l'équation de la réaction de combustion observée.
- 8) Le chlorure de calcium produit dans la réaction précédente est étudié par diffraction des rayons X, et on constate qu'il adopte une maille orthorhombique, schématisée ci-dessous, les paramètres de maille étant :

$$a = 625,9 \text{ pm} ; b = 644,4 \text{ pm} ; c = 417,0 \text{ pm} ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Déterminer la nature de chacun des deux types d'ions qui apparaissent sur le schéma : la formule brute établie à la question précédente est-elle confirmée ?

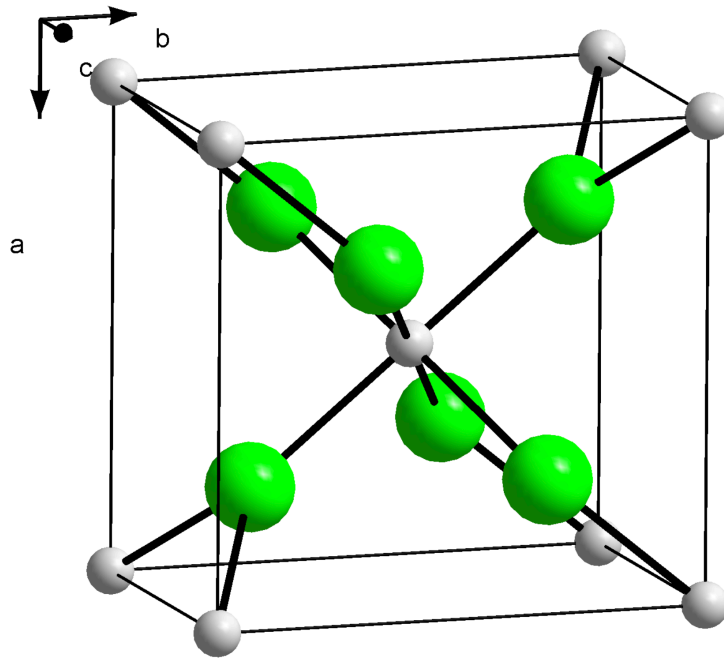


Schéma : Maille cristalline du chlorure de calcium

- 9) Déterminer la coordinence de chacun des ions dans cette structure.
- 10) Estimer la valeur de la masse volumique du chlorure de calcium.

Préparation de l'eau de Javel

- 11) Déterminer le nombre d'oxydation du chlore dans les espèces Cl_2 , Cl^- et ClO^- . Comment nomme-t-on l'ion ClO^- ?
- 12) Pour préparer l'eau de Javel, on introduit du dichlore dans une solution de soude en excès (rappel : la soude est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium : Na^+ , HO^-). Dans ces conditions, le dichlore se dismute quasi-totalement en Cl^- et ClO^- . Rappeler la définition d'une réaction de dismutation ; identifier les deux couples Ox/Red mis en jeu dans cette réaction ; écrire les demi-équations électronique appropriées pour chaque couple, puis l'équation de dismutation du dichlore conduisant à l'eau de Javel.

Exercice III : Sulfate de baryum

Document :

Pour l'imagerie du tube digestif, le composé utilisé se trouve sous forme de suspension de sulfate de baryum en solution ingérée ou administrée par le rectum. Ce composé, proposé en 1910, se présente sous la forme de microparticules insolubles dans l'eau. Il possède un bon contraste en raison de sa densité, du numéro atomique élevé du baryum ($Z = 56$) et il dispose d'une très faible toxicité associée à une très faible solubilité du sulfate de baryum dans l'eau.

Le sulfate de baryum, nommé aussi barytine, cristallise dans un système de type orthorhombique (Figure). Les paramètres de maille sont $a = 8,896 \text{ \AA}$; $b = 5,462 \text{ \AA}$, $c = 7,171 \text{ \AA}$. La longueur moyenne de liaison S---O est de $1,48 \text{ \AA}$, la longueur moyenne de liaison Ba---O est de $2,96 \text{ \AA}$. L'angle moyen de liaison O---S---O est de $109,5^\circ$. On évalue le rayon de l'oxygène à 57 pm et celui du baryum à 196 pm .

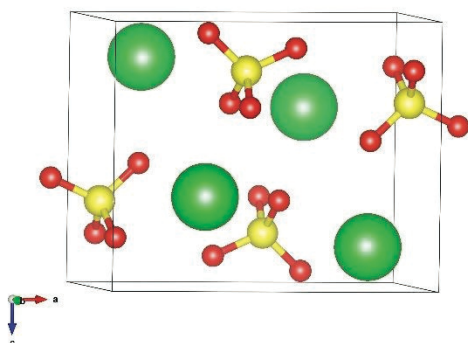


Figure : Maille conventionnelle (parallélépipède rectangle) de la barytine (sulfate de baryum).

- 1) Trouver la période et la colonne du baryum dans la classification périodique.
- 2) Commenter la valeur de $109,5^\circ$ obtenue pour l'angle moyen O---S---O dans la barytine.
- 3) Comparer la longueur de la liaison S---O dans la barytine avec celle de $1,43 \text{ \AA}$ obtenue dans la molécule de dioxyde de soufre.
- 4) Interpréter de manière quantitative et/ou qualitative que les propriétés recherchées pour l'agent de contraste, forte densité et faible solubilité, sont bien vérifiées par le sulfate de baryum.

Cette question nécessite des prises d'initiative. Tout engagement dans une démarche de résolution sera valorisé.