

Année scolaire
2023/2024

Classes de PCSI 3
et de PCSI 1 et 2 option PSI

Devoir surveillé de chimie n°7 (option PSI) et n°8 (option PC)

Durée de l'épreuve : 45 minutes

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.

Les deux exercices sont indépendants.

Des données utiles à chaque exercice sont rassemblées à la fin de l'énoncé.

Partie I) Structure cristalline du fer

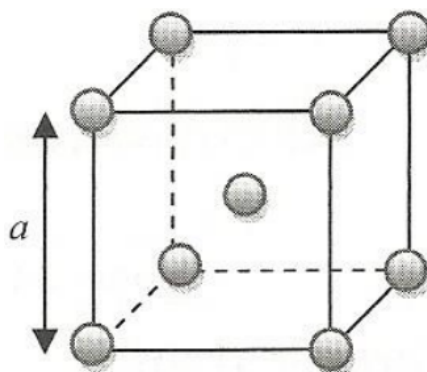
Le fer est un élément chimique connu par l'Homme depuis des siècles. Il s'agit d'un métal de transition, utilisé pour fabriquer des outils durant l'âge de fer (1 000 av. J.-C.). Il est le constituant principal du noyau terrestre et représente le quatrième constituant de la croûte terrestre, qu'on retrouve sous forme d'oxydes cristallisés (Fe_2O_3 et Fe_3O_4).

Le fer est également un oligo-élément indispensable que l'on retrouve dans certains aliments et qui a de nombreuses fonctions biochimiques, notamment le transport et le stockage de O_2 .

Les ions courants du fer sont les ions Fe^{2+} et les ions Fe^{3+} .

- 1) Le numéro atomique du fer est $Z = 26$. Écrire la configuration électronique du fer et préciser quels sont ses électrons de valence.
- 2) Quelles sont les entités constitutives des solides de formule Fe_2O_3 , d'une part, et Fe_3O_4 , d'autre part ? Comment nomme-t-on la liaison chimique qui unit ces entités ?

À l'état de corps simple, dans les conditions normales de température et de pression, le fer cristallise dans le système cubique centré (CC), dont la maille élémentaire est dessinée ci-dessous.



- 3) Combien y a-t-il d'atomes de fer par maille ?
- 4) Comment est défini le rayon métallique du fer que l'on trouve dans les données ? Déduire de cette donnée la valeur du paramètre a de cette maille élémentaire.
- 5) Calculer la masse volumique du fer métallique.
- 6) Calculer la compacité du fer métallique. Commenter le terme de structure « pseudo-compacte » pour cette maille.
- 7) L'acier possède une compacité légèrement supérieure à celle du fer pur. Expliquer pourquoi.

Partie II) Importance de la structure et de la morphologie pour des batteries au lithium

Le stockage de l'énergie est un enjeu critique pour de nombreuses applications, en particulier pour les appareils électroniques comme les ordinateurs ou les smartphones. La plupart des batteries actuellement utilisées exploitent le lithium. Dans tous les matériaux utilisés, le lithium est capable de s'insérer de manière renversible pour former un accumulateur. Pour mieux comprendre les propriétés de ces batteries, il est important de connaître le mécanisme de déplacement des ions dans la structure et donc d'être capable d'identifier les états de transition lors de la migration des ions au sein du matériau.

Parmi les différentes structures présentant un intérêt, l'oxyde mixte de titane et de niobium TiNb_2O_7 est très prometteur. Il peut accepter jusqu'à 5 ions lithium par unité TiNb_2O_7 . Cela permet d'envisager une très haute densité volumique d'énergie. La maille cristalline est monoclinique avec un seul angle non droit, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ et les paramètres de maille a , b et c valent respectivement 20,8 ; 12,2 et 3,8 Å. La maille conventionnelle est représentée figure 19.

Dans cette structure, les polyèdres délimités par les atomes d'oxygène forment deux types de canaux selon l'axe Oz, appelés T1 et T2. Ils sont représentés sur la figure 20 et quelques distances caractéristiques sont également données. Ces canaux sont suffisamment grands pour que les ions lithium puissent s'y déplacer.

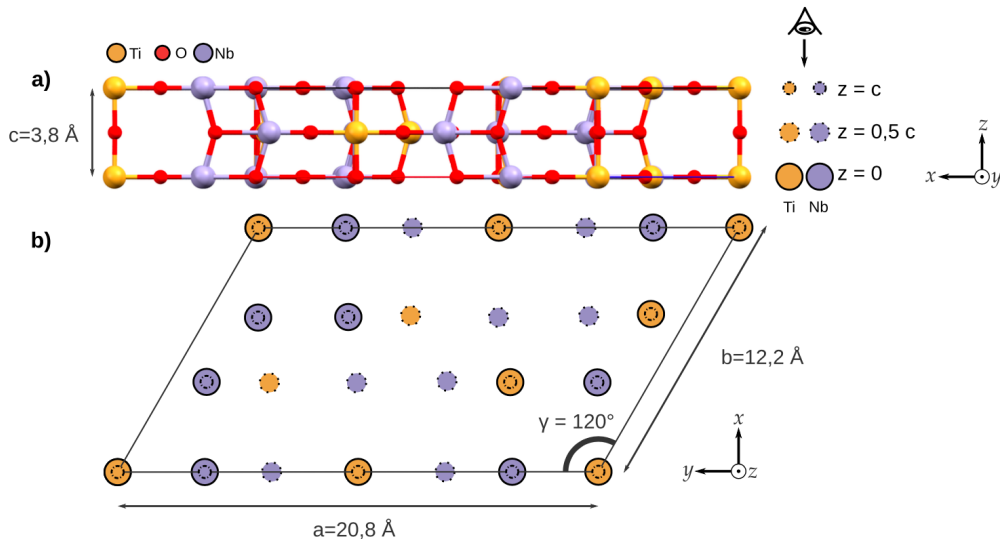


FIGURE 19 – a) Vue latérale de la maille où tous les atomes à l'intérieur ou aux bords d'une maille conventionnelle sont représentés. b) Vue simplifiée avec uniquement les atomes de titane en orange et les atomes de niobium en violet. La vue du bas correspond à une vue selon l'axe z de la maille représentée en haut. Les dessins sont représentés à la même échelle.

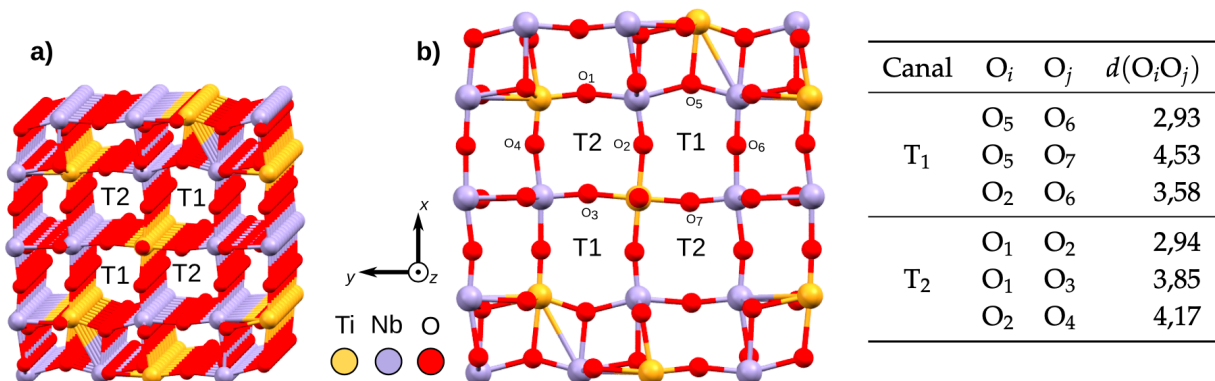


FIGURE 20 – a) Représentation tridimensionnelle des canaux de TiNb_2O_7 dans lesquels le lithium peut s'insérer. b) Représentation des canaux selon l'axe Oz avec certains atomes d'oxygène indiqués. Tous ces atomes sont dans le même plan et les distances interatomiques sont données dans le tableau. Ce dernier donne quelques distances entre atomes d'oxygène représentés en b), exprimées en Å.

- 1) Donner les populations en atomes Ti, Nb et O pour la maille représentée figure 19.
- 2) Estimer la masse volumique du matériau, à partir de la maille représentée figure 19.

En 2019, une étude a identifié les sites d'insertion possibles pour le lithium dans les différents canaux. Trois sites d'insertion ont été caractérisés :

- dans le canal T1 : un site d'insertion T1_A où le lithium est au centre de la cavité ;
- dans le canal T2 : deux sites d'insertion distincts appelés T2_B et T2_C.

Les chercheurs ont ensuite pu calculer l'énergie d'un ion lithium progressant le long de chacun des canaux selon l'axe Oz afin de les comparer (figure 21). L'extraction du lithium étant difficile et son utilisation dangereuse, ils ont également étudié d'autres cations pour faire des batteries de nouvelle génération. Dans tous les cas, l'état de transition correspond au passage de l'intérieur de la cavité aux plans des atomes d'oxygène représentés figure 20 b).

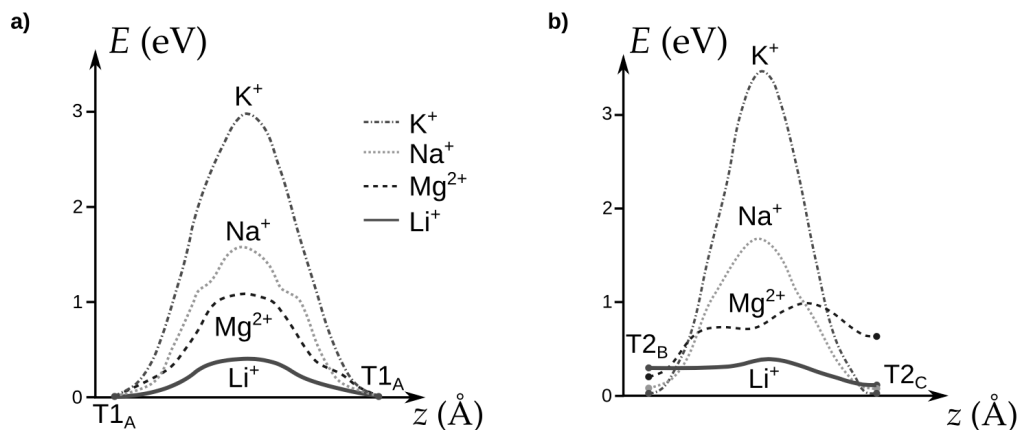


FIGURE 21 – Profils énergétiques pour la progression des cations dans les différents canaux. Les indices A, B, C font référence aux minimums énergétiques décrits dans le texte. Les énergies sont exprimées en électron-volt et les coordonnées de réactions en abscisse correspondent à la progression du cation selon l'axe Oz de la maille. La référence en énergie correspond au site T1_A.

- 3) À l'aide de la figure 21, comparer la migration dans les canaux T1 et T2 pour le cation lithium sur le plan cinétique et thermodynamique.
- 4) Commenter les profils énergétiques pour les différents cations étudiés dans la figure 21 puis conclure sur la possibilité d'utiliser TiNb₂O₇ avec des ions autres que du lithium.
- 5) Interpréter les résultats de la figure 21 en vous basant sur des considérations géométriques.

Données

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

Définition de l'ångström (Å) : $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$

Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

O : 16,0 Ti : 47,9 Fe : 55,8 Nb : 92,9

Rayon métallique en pm :

Fe : 124

Rayons ioniques en pm :

Li⁺ : 76 Na⁺ : 102 K⁺ : 140 Mg²⁺ : 72 O²⁻ : 140