

DS n°3 CRISTALLOGRAPHIE – SOLUTIONS AQUEUSES

Critères	Indicateurs
Lisibilité de l'écriture	L'écriture ne ralentit pas la lecture.
Respect de la langue	La copie ne comporte pas de fautes d'orthographe ni de grammaire.
Clarté de l'expression	La pensée du candidat est compréhensible à la première lecture.
Propreté de la copie	La copie ne comporte que peu de ratures, réalisées avec soin et les parties qui ne doivent pas être prises en compte par le correcteur sont clairement et proprement barrées.
Identification des questions	Les différentes parties du sujet sont bien identifiées et les réponses sont numérotées avec le numéro de la question.
Mise en évidence des résultats	Les résultats littéraux et numériques sont clairement mis en évidence.

Nombre de critères non atteints	Effet sur la note
0	aucun
1	– 3 %
2	– 6 %
3	– 9 %
4	– 12 %
5 et 6	– 15 %

Problème n°1 : Étude d'une source laser à solide: le saphir dopé titane : Ti-saphir

Les progrès récents dans la réalisation de lasers à solides performants permettent dorénavant de les utiliser dans les lidars.

1. Cristal ionique de corindon

Les saphirs incolores sont constitués d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) cristallisant en « corindon » : structure hexagonale d'ions O^{2-} dans laquelle les ions Al^{3+} occupent le centre d'une partie des sites octaédriques. La figure 1 présente la maille à base losange d'une structure hexagonale de type corindon et la position des sites octaédriques.

- 1.1. À partir de sa position dans la classification périodique, déduire quel cation très stable Al^{3+} peut se former à partir de l'aluminium.
- 1.2. Compte tenu de l'électro-neutralité du cristal ionique déterminer la valeur de p .
- 1.3. Déterminer la proportion (en pourcentage) de sites octaédriques occupée dans la structure du corindon.
- 1.4. Calculer la masse volumique d'un cristal de corindon.
- 1.5. Exprimer en fonction de a et c la plus courte distance, notée $d_{\text{Al-O}}$, entre le centre d'un anion oxyde et d'un cation aluminium. En déduire dans le cas d'un contact anion-cation le rayon ionique de l'ion Al^{3+} .

2. Source laser à solide Ti-saphir

Lorsque 0,1 % à 1 % des ions Al^{3+} sont substitués par des ions M^{q+} , les saphirs incolores peuvent devenir colorés. Dans les lasers à solide saphir dopé titane 0,2 % en masse, des ions aluminium sont remplacés par du titane. Le saphir dopé titane absorbe alors dans le visible entre 450 et 550 nm et ré-émet entre 650 et 950 nm.

- 2.1. Commenter l'évolution des rayons ioniques pour les différents cations du titane.
- 2.2. La substitution d'un cation métallique par un autre n'est possible que si la variation de rayon ionique n'excède pas 15 %. Commenter.

Données :

Numéro atomique : $Z(\text{Al}) = 13$

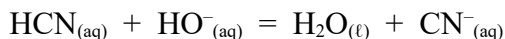
Masses molaires : $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

	O^{2-}	Ti^{2+}	Ti^{3+}	Ti^{4+}
rayon ionique (pm)	126	94	75	69

Problème n°2 : Synthèse du cyanure de potassium

L'une des synthèses les plus répandues du cyanure de potassium est réalisée en milieu aqueux tamponné à $\text{pH} = 12,0$ par traitement d'une solution aqueuse de potasse ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) considérée en excès par un volume V_a d'une solution aqueuse d'acide cyanhydrique $\text{HCN}_{(\text{aq})}$ de concentration $C_a = 1,75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ selon la transformation modélisée par la réaction d'équation chimique :



On obtient alors une solution aqueuse de cyanure de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{CN}^-_{(\text{aq})}$). Plusieurs étapes non détaillées ici permettent ensuite d'isoler le cyanure de potassium sous forme solide.

Q1. Rappeler les caractéristiques d'une solution-tampon.

Q2. Proposer un protocole opératoire permettant de synthétiser 1,0 L d'une solution tampon à $\text{pH} = 12,0$ et de concentration totale en quantité de matière d'espèces dissoutes phosphorées $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à l'aide de tout matériel de laboratoire nécessaire, d'eau distillée et des espèces solides suivantes : $\text{NaH}_2\text{PO}_{4(\text{s})}$; $\text{Na}_2\text{HPO}_{4(\text{s})}$; $\text{Na}_3\text{PO}_{4(\text{s})}$. On justifiera clairement le protocole proposé.

Q3. En considérant la transformation de la synthèse comme quantitative, estimer le volume V_a d'acide cyanhydrique aqueux nécessaire pour synthétiser une masse de 1,00 kg de cyanure de potassium. Détailler le calcul.

Données :

Masses molaires atomiques :

élément	H	C	N	O	Na	P	K
M (g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	31,0	39,1

Constantes d'acidités à 298 K :

couple	$\text{H}_2\text{PO}_4^-_{(\text{aq})} / \text{HPO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	$\text{HPO}_4^{2-}_{(\text{aq})} / \text{PO}_4^{3-}_{(\text{aq})}$
pK_a	7,2	12,3

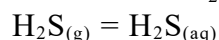
Constante d'autoprotolyse de l'eau : $\text{pK}_e = 14,0$

Problème n°3 : L'élément soufre en solution aqueuse

L'élément soufre existe en solution aqueuse, notamment au degré d'oxydation $-II$: il est présent dans l'acide sulfhydrique (H_2S), ou l'ion sulfure (S^{2-}).

A. Solubilité de H_2S en solution aqueuse

L'équilibre physico-chimique qui régit la solubilisation de H_2S dans l'eau est le suivant :



A1. À l'équilibre, il est décrit par la relation $[H_2S] = k_H \cdot P(H_2S)$ (dite loi de Henry), dont la valeur de la constante est : $k_H = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ à 298 K.

- Calculer la concentration en $H_2S_{(aq)}$ pour une solution saturée en H_2S sous P° .
- Comment la pression en H_2S influence-t-elle cet équilibre ? Justifier votre réponse.

A2. Déterminer le pH et la composition d'une solution aqueuse saturée en H_2S sous P° . Pour cela calculer la concentration de toutes les espèces en solution.

A3. Pour une solution saturée en H_2S , sous P° , exprimer la concentration en ion sulfure dissous, en fonction de $[H^+]$, K_{a1} , K_{a2} , k_H et P° ; en déduire l'expression de $\log([S^{2-}])$ en fonction du pH .

B. Précipitation de sulfures métalliques

Les cations métalliques forment, avec les ions sulfure, des composés très peu solubles. Ce fait expérimental permet donc de détecter leur présence en solution. Ce test (dit « des sulfures ») a été longuement utilisé en analyse minérale qualitative.

On considère une solution aqueuse contenant du cuivre, du fer et du nickel, sous forme d'ions $Cu^{2+}_{(aq)}$, $Fe^{2+}_{(aq)}$ et $Ni^{2+}_{(aq)}$.

On fait barboter, dans la solution aqueuse contenant ces ions, un courant de sulfure d'hydrogène H_2S , jusqu'à saturation de la solution.

On cherche à faire précipiter séparément les sulfures de fer, de nickel et de cuivre, sachant que les concentrations initiales des cations métalliques sont dans les rapports : $R_1 = [Cu^{2+}]_0 / [Fe^{2+}]_0 = 1$, et $R_2 = [Cu^{2+}]_0 / [Ni^{2+}]_0 = 10$ et $[Cu^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La précipitation est considérée comme totale si 99 % du cation est engagé dans le précipité.

B1. Exprimer la constante de solubilité d'un sulfure métallique MS , K_s , en fonction des concentrations en ion sulfure et en cation : $[S^{2-}]$ et $[M^{2+}]$. En déduire l'expression du pK_s en fonction de pH , $\log([M^{2+}])$, pK_{a1} , pK_{a2} , k_H et P° .

B2. Pour chaque sulfure, calculer le pH d'apparition du précipité et le pH pour lequel on peut considérer la précipitation totale. Indiquer, sur un axe, les valeurs de ces intervalles de pH .

B3. Montrer qu'il est possible de faire précipiter (et de récupérer) séparément chacun des sulfures, en modifiant le pH des solutions.

B4. Comment peut-on fixer le pH d'une solution aqueuse ?

Données à 298 K :

constantes d'acidité : $pK_{a1}(H_2S/HS^-) = 7,0$; $pK_{a2}(HS^-/S^{2-}) = 13,0$

constante de solubilité : $pK_s(NiS) = 24$; $pK_s(FeS) = 17$; $pK_s(CuS) = 35$.

Problème n°4 : Étude de l'alimentation électrique de Philae

L'année 2014 a été marquée par la mission Rosetta au cours de laquelle la sonde du même nom est entrée en orbite autour de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, surnommée Tchouri, après un voyage de 10 ans. Une fois sur orbite la sonde Rosetta a largué l'atterrisseur Philae qui s'est posé sur la surface de la comète afin de l'étudier.

L'énergie électrique nécessaire à Philae est fournie par un accumulateur au lithium comprenant 32 cellules utilisant le couple lithium-chlorure de thionyle (Li-SOCl₂). L'ensemble doit fournir 1000 W·h au moment du déploiement de Philae.

On s'intéresse dans un premier temps au couple redox faisant intervenir le chlorure de thionyle, SOCl₂. C'est une espèce liquide qui joue aussi le rôle de solvant pour le soufre, S, et le dioxyde de soufre, SO₂.
Demi-équation redox incomplète : SOCl_{2(l)} + ... = SO_{2(solvaté)} + S_(solvaté) + ...

1. À l'aide de la classification périodique, déterminer le nombre d'électrons de valence des molécules de chlorure de thionyle, SOCl₂, et de dioxyde de soufre, SO₂, puis proposer une formule de Lewis pour ces molécules, le soufre étant l'atome central.
2. Comparer l'électronégativité du soufre et de l'oxygène d'une part, du soufre et du chlore d'autre part.
3. À l'aide des deux questions précédentes, déterminer le nombre d'oxydation de l'élément soufre dans les trois espèces sulfurées intervenant dans la demi-équation redox incomplète. En déduire le couple redox mis en jeu et équilibrer la demi-équation redox incomplète avec des ions chlorure Cl⁻ et des électrons.
4. Écrire la demi-équation redox qui se produit à l'autre électrode, puis donner l'équation de fonctionnement de la pile (sachant qu'il se forme du chlorure de lithium, LiCl, solide).
5. Compléter le document donné en annexe en indiquant :
 - les différents porteurs de charges dans les flèches symbolisant leur sens de déplacement ;
 - les termes anode et cathode ;
 - les termes électrode Li_(s), SOCl_{2(l)}, électrode collectrice, séparateur ;
 - la demi-équation redox ayant lieu dans chaque compartiment.
6. Estimer qualitativement la force électromotrice, f.e.m., de la cellule. Pour la suite du problème, on prendra la valeur réelle qui est de 3 V.
7. Préciser quelle énergie (en J) est disponible dans chaque cellule. En déduire la quantité d'électricité, puis les masses minimales de chlorure de thionyle et de lithium contenues dans chaque cellule.

