

TD Préparation DS1
CRISTALLOGRAPHIE – SOLUTIONS AQUEUSES

Problème n°1 : Analyse cristallographique de TiO_2

Des pigments à structure nano-particulaire, tels que le dioxyde de titane TiO_2 ou l'oxyde de zinc ZnO , sont utilisés comme filtres inorganiques anti UV dans les crèmes solaires.

Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallographiques : l'anatase, la brookite et le rutile, de masses volumiques respectives $3880 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $4120 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $4260 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

On fait l'analyse cristallographique d'un échantillon de dioxyde de titane entrant dans la composition d'une crème solaire. Une expérience de diffraction de rayons X a permis de déterminer que la structure cristalline correspond à la maille parallélépipédique représentée en figure 1, avec pour paramètres de maille $a = b = 459 \text{ pm}$ et $c = 296 \text{ pm}$.

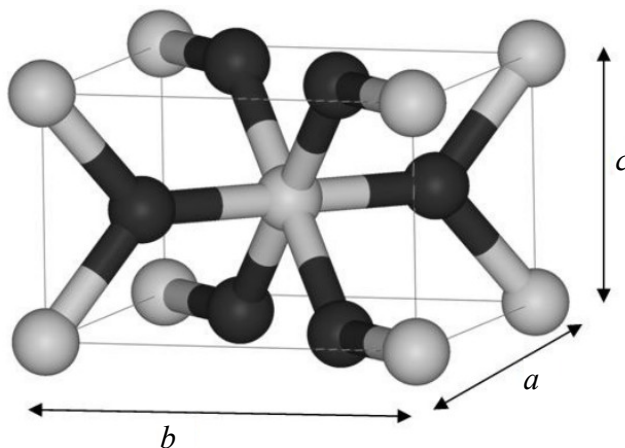


Figure 1 : Maille de TiO_2 , en gris foncé ion O^{2-} et en gris clair ion Ti^{4+} .

- Q1.** Combien de motifs TiO_2 la maille représentée en figure 1 contient-elle ?
- Q2.** Identifier la forme cristallographique de cet échantillon parmi les trois formes proposées.
- Q3.** Indiquer la coordinence des ions Ti^{4+} ainsi que celle des ions O^{2-} .

On donne les coordonnées réduites des ions O^{2-} dans la maille en figure 2.

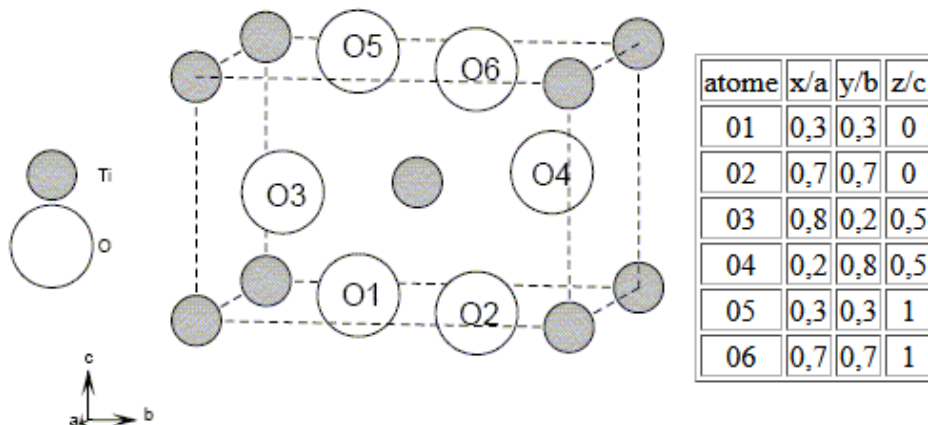


Figure 2 : Coordonnées réduites des ions O^{2-}

Q4. Les ions Ti^{4+} sont dans un environnement octaédrique légèrement déformé. Calculer la longueur moyenne de la liaison Ti-O définie comme la moyenne des deux longueurs de liaison Ti-O de la structure.

Q5. La longueur de liaison calculée précédemment est-elle en accord avec les rayons ioniques tabulés ?

Q6. Calculer la compacité de cette structure.

Données :

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

Masse molaire :

Élément	O	Ti
M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	16,0	47,9

Rayons ioniques (pm) :

ion	coordinance	rayon (pm)	ion	coordinance	rayon (pm)
O^{2-}	2	135	Ti^{4+}	4	42
O^{2-}	3	136	Ti^{4+}	5	51
O^{2-}	4	138	Ti^{4+}	6	60
O^{2-}	6	140	Ti^{4+}	8	74
O^{2-}	8	142			

Problème n°2 : Des anti-oxydants dans les crèmes solaires (CCINP MP 2024)

Un anti-oxydant est une substance réductrice qui défend les cellules contre les molécules instables nommées radicaux libres générées par l'action des rayonnements UV.

La vitamine E (ou α – tocophérol, de formule brute $C_{29}H_{50}O_2$) et la vitamine C (ou acide ascorbique, de formule brute $C_6H_8O_6$) sont de puissants antioxydants : en neutralisant les radicaux libres, ces molécules contribuent à protéger la peau d'un vieillissement prématuré et à lutter efficacement contre l'apparition de mélanomes.

On propose d'étudier le titrage iodométrique de l'acide ascorbique contenu dans une poudre (p) intervenant comme matière première dans la fabrication d'une crème solaire.

Pour ce faire, on prépare les trois solutions ci-dessous :

- une solution (a) obtenue par dissolution de 500 mg de (p) dans 100 mL d'eau ;
- une solution (i) obtenue par dissolution de 1,250 g de cristaux de diiode dans 100 mL d'eau ;
- une solution (t) obtenue par dissolution de 1,500 g de cristaux de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ dans 100 mL d'eau.

Dans un erlenmeyer, on introduit un volume $V_a = 20,0$ mL de solution (a). On note n_a la quantité d'acide ascorbique inconnue contenue dans ce prélèvement. On verse ensuite un volume $V_i = 30,0$ mL de solution (i).

L'erlenmeyer est bouché, le mélange est agité puis laissé au repos pendant 15 min. On dose ensuite le diiode en excès par la solution (t). Le volume obtenu à l'équivalence est égal à $V_t = 19,4$ mL.

Q1. Calculer les concentrations en quantité de matière C_i et C_t des solutions (i) et (t) en diiode et en ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

Q2. Écrire l'équation bilan de la réaction (supposée totale) se produisant dans l'erlenmeyer avant l'étape de dosage, puis écrire l'équation bilan de la réaction de dosage.

Q3. Exprimer n_a en fonction de C_i , V_i , C_t et V_t .

Q4. Déterminer le degré de pureté de (p) défini par la fraction massique de (p) en acide ascorbique.

Données :

Couple d'oxydoréduction	$C_6H_6O_6 / C_6H_8O_6$	I_2 / I^-	$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$
Potentiel standard E° (en V)	0,13	0,54	0,08

Masse molaire :

Élément	H	C	O	Na	S	I
M ($g \cdot mol^{-1}$)	1,0	12,0	16,0	23,0	32,0	126,9

Problème n°3 : La pile aluminium-air

Depuis quelques années, les piles aluminium-air sont des sources d'énergie à l'étude pour la propulsion des véhicules électriques. Cette technologie repose sur l'association en série de plusieurs dizaines de cellules. Chaque cellule peut être décrite de façon simplifiée :

Le pôle – correspond à l'anode, en aluminium métallique $\text{Al}_{(s)}$

Le pôle + correspond à la cathode en platine où se produit la réduction du dioxygène $\text{O}_{2(g)}$ de l'air ($P(\text{O}_2) = 0,20 \text{ bar}$).

Un électrolyte aqueux basique à $\text{pH} = 14,0$ assure la jonction entre les deux compartiments.

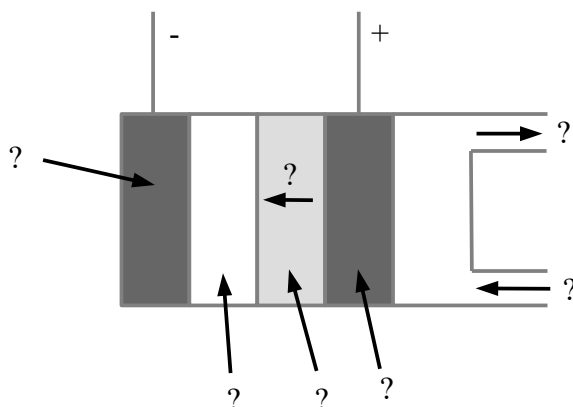
Q1. Exprimer puis calculer le potentiel de l'anode et celui de la cathode.

Q2. Donner l'équation de fonctionnement de la pile et calculer sa constante thermodynamique.

Q3. Calculer la fem à vide de la pile.

Q4. Le milieu de la pile est basique, écrire les demi-équations redox en milieu basique qui se produisent à chaque électrode en précisant le sens réel.

Q5. Recopier et compléter la figure suivante.



Q6. Le compartiment de l'anode contient initialement 25 g d'aluminium. Calculer l'avancement maximal de la réaction.

En réalité, l'avancement maximal n'est pas atteint. En moyenne, une cellule délivre une quantité d'électricité $Q = 2,1 \cdot 10^5 \text{ C}$ ainsi qu'une intensité de 6,5 A.

Q7. En déduire la durée de fonctionnement du dispositif et le pourcentage d'aluminium non consommé.

Q8. Calculer le volume d'air nécessaire à 25 °C et la masse d'eau de l'électrolyte consommée.

Données :

Potentiel standard à 25 °C et $\text{pH} = 0$:

$$E^\circ(\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}_{(s)}) = -1,46 \text{ V} \quad E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} \quad E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse molaire de l'aluminium $M = 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse molaire de l'eau $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$