

Architecture de la matière**Extrait de la banque PT 2011****I-Élément et cristallographie**

I.1. Un des isotopes de l'élément fer a pour représentation : ${}^{56}_{26}\text{Fe}$

I.1.1 Donner la signification de chacun des nombres accolés ci-dessus au symbole Fe, pour cet isotope

I.1.2 Indiquer la configuration électronique de l'atome de fer à l'état fondamental. On indiquera quelles sont les règles classiques suivies pour effectuer cette détermination.

I.1.3 Indiquer le nombre et la localisation des électrons de valence et préciser les configurations électroniques des ions ferreux et ferrique.

I.1.4 A quel groupe appartient le fer ? Pourquoi ?

I.1.5 La masse atomique exacte du fer est de $55,847 \text{ g.mol}^{-1}$. Expliquer.

I.2. Le fer existe sous trois variétés cubiques polymorphiques. Pour des températures comprises entre 910°C et 1400°C , la variété cristalline stable (notée Fe γ ou austénite) est de structure cubique face centrée.

I.2.1 Représenter la maille élémentaire de l'austénite

I.2.2 On suppose que les atomes de fer sont des sphères indéformables et que la structure est compacte. Donner la définition et déterminer l'expression littérale de la compacité de l'austénite. Est-elle égale à $\frac{\pi\sqrt{2}}{6}$?

I.2.3 Donner le nombre et la position des sites tétraédriques présents dans cette maille.

I.2.4 Donner le nombre et la position des sites octaédriques présents dans cette maille.

I.2.5 Quelle est la relation entre le nombre de sites octaédriques et de sites tétraédriques dans cette structure ?

I.3. La variété cristalline stable à des températures inférieures à 910°C , (notée Fe α) est de structure cubique centrée.

I.3.1 Représenter la maille élémentaire du Fe α

I.3.2 Montrer que la compacité du Fe α vaut $\frac{\pi\sqrt{3}}{8}$.

I.3.3 Indiquer le nombre et la position des sites octaédriques présents dans cette maille

L'austénite peut dissoudre une proportion notable de carbone (jusqu'à 2 % en masse) et former des aciers, alors que la variété Fe α n'en accommode que 0,02 % (en masse). Les atomes de carbone sont insérés dans les sites octaédriques du fer de rayon R_i . Les paramètres de maille pour le fer α et l'austénite valent respectivement 286,6 pm et 359,1 pm. La taille des sites octaédriques en fonction du paramètre de maille a est égale à $0,147a$ pour une structure cubique à face centrée et à $0,067a$ pour une structure cubique centrée.

I.4. Pourquoi les aciers sont obtenus principalement à partir de la variété austénite ?

I.5.1 Donner l'expression littérale et numérique de la masse volumique du fer α et de l'austénite en fonction du paramètre de maille en kg.m^{-3} .

I.5.2 Les densités des variétés Fe α , Fe γ , et Fe δ , stable entre 1400°C et la température de fusion et cristallisant dans une maille cubique, sont identiques. Commenter.

Extrait de la banque PT 2012

Chimie de quelques composés du soufre

Le soufre est un élément engagé dans de multiples minerais métalliques (blende, pyrite...). Le traitement de ces minerais produit donc, entre autres composés secondaires, l'une ou l'autre des structures moléculaires existantes contenant l'élément soufre. On récupère ce produit secondaire qu'on introduit dans la chaîne du soufre.

Par ailleurs, le soufre est présent dans les gisements méthaniers, dans les gisements pétroliers, sous forme de sulfure d'hydrogène (H_2S) gazeux, en quantité non négligeable. Cet élément est récupéré, puis isolé sous forme de soufre solide, et oxydé d'abord en SO_2 gazeux, puis en SO_3 . Enfin, SO_3 est dissout dans des solutions concentrées d'acide sulfurique.

Ce problème a pour objectif de souligner plusieurs aspects de la chimie du soufre et de ses dérivés.

I. Premier exemple de chaîne de transformation : le minerai de zinc

I.1. Cristallographie de la Blende, minerai de ZnS

Le sulfure de zinc cristallise, dans la blende, selon un système cubique à faces centrées d'ions S^{2-} , dans lequel les ions zinc Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques.

I.1.1. Dessiner la maille correspondante. Indiquer le nombre d'ions de chaque espèce par maille.

I.1.2. Déterminer l'indice de coordination (coordinance, ou nombre des plus proches voisins de signe contraire) de chaque ion, ainsi que la distance correspondante

I.1.3. Le paramètre de maille vaut : $a = 541$ pm. Déterminer la masse volumique de ZnS , en $kg.m^{-3}$.

I.1.4. Montrer que le rapport des rayons ioniques vérifie l'inégalité $R^+/R^- > \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1$. On pourra étudier les contacts éventuels entre ions. Conclusion ?

I.1.5. Calculer la taille des sites tétraédriques de ce système. Quelle conclusion peut-on en tirer ?

Masses molaires : $M(S) = 32,1$ $g.mol^{-1}$; $M(Zn) = 65,4$ $g.mol^{-1}$. $R(S^{2-}) = 184$ pm ; $R(Zn^{2+}) = 74,0$ pm.
Nombre d'Avogadro : $6,02.10^{23}$ mol^{-1} .

Extrait de la banque PT 2009

A PROPRIÉTÉS ATOMIQUES (10 % du barème)

A-1 Le calcium a pour numéro atomique $Z = 20$. Quelle est sa configuration électronique à l'état fondamental?

Sous quelle forme ionique le rencontre-t-on habituellement?

A quelle famille appartient-il ?

A-2 Donner les numéros atomiques des trois éléments voisins de la même colonne, des deux lignes précédentes et de la ligne suivante de la classification périodique des éléments, en justifiant les règles utilisées en 3-4 lignes maximum.

B CRISTALLOGRAPHIE (14 % du barème)

Le calcium Ca existe sous deux formes cristallines qu'on notera Ca_α et Ca_β . Ca_α correspond à un arrangement cubique à faces centrées et Ca_β cristallise dans un système cubique centré.

B-1 Représenter une maille conventionnelle du calcium α . Quelle est la coordiance d'un atome dans cette structure?

Le paramètre de la maille pour le Ca_α est 559 pm. Calculer le rayon de l'atome de calcium, ainsi que la masse volumique du cristal, en $kg.m^{-3}$.

B-2 En supposant que le calcium garde le même rayon dans la forme β , calculer le paramètre de la maille cubique centrée.

La valeur expérimentale est de 448 pm. Qu'en concluez-vous?

Calculer, en $kg.m^{-3}$, la masse volumique du calcium β à partir de cette valeur expérimentale.