

EXAMEN DE CHIMIE 1

Septembre 2003

(durée: 2h 30)

Toutes les parties sont indépendantes - Calculatrices interdites

(Pour les calculs, utiliser les valeurs numériques données à la fin du sujet et simplifier au maximum avant d'effectuer un calcul à la main)

CORRIGE

L'élément Fer

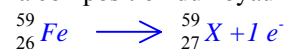
I - Le noyau – Isotopes – Désintégration radioactive

• Le numéro atomique du fer est $Z = 26$. L'isotope stable le plus abondant a pour nombre de masse $A = 56$.

I-1) Combien le noyau contient-il de neutrons et de protons ?

$Z=26$; $A=56$ d'où $N=30$; nombre de neutrons : 30 ; nombre de protons : 26

I-2) L'isotope ${}_{26}^{59}\text{Fe}$ est radioactif. Le noyau se désintègre par émission d'un électron (radioactivité β). Quelle est la composition du noyau issu de cette désintégration ?



Le noyau a perdu une charge (-) d'où $Z=27$. Le nombre de masse reste inchangé : $A=59$ et $N=32$. ($X = \text{Co}$)

I-3) Ecrire l'équation différentielle qui rend compte de la vitesse de disparition d'un échantillon de N atomes de ${}_{26}^{59}\text{Fe}$. En déduire, par intégration, la dépendance temporelle $N(t)$ du nombre d'atomes.

$$-\frac{dN(t)}{dt} = kN(t) \text{ . Loi du premier ordre.}$$

$$N(t) = N(0) e^{-kt}$$

I-4) Le temps de demi-réaction (ou période radioactive) est $t_{1/2} = 45$ jours. Déterminer la constante de vitesse de la réaction de désintégration. Préciser les unités utilisées.

$$k = \frac{\ln 2}{45 \text{ j}} \approx 1,5 \times 10^{-2} \text{ jour}^{-1}$$

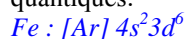
I-5) On prépare un échantillon de masse $5,9 \times 10^{-5}$ kg de ${}_{26}^{59}\text{Fe}$. Combien d'atomes de cet isotope reste-t-il après 90 jours ?

$$90 \text{ j} = 2t_{1/2} ; N = \frac{N(0)}{4} ; N(0) = \frac{5,9 \times 10^{-5} \text{ kg}}{59 \times 10^{-3} \text{ kg}} \times 6 \times 10^{23} \approx 6 \times 10^{20} \text{ atomes}$$

après 90 jours il reste $1,5 \times 10^{20}$ atomes

II - Structure électronique

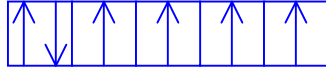
II-1) Ecrire la configuration électronique d'un atome de fer dans son état fondamental. A quel bloc d'éléments appartient-il? Préciser le remplissage des sous-couches de valence, en le justifiant à l'aide du modèle des cases quantiques.



Le fer appartient au bloc des métaux de transition



$4s^2$



$3d^5$

II-2) Utiliser la méthode de Slater pour déterminer les charges effectives auxquelles sont soumises un électron 4s et un électron 3d.

$$Z_{4s}^* = 26 - [10 \times 1 + 14 \times 0,85 + 0,35] = 3,75$$

$$Z_{3d}^* = 26 - [18 \times 1 + 5 \times 0,35 + 0] = 6,25$$

II-3) Dans le cadre de ce modèle, donner la formule permettant d'estimer l'énergie des électrons 4s et 3d. En déduire lesquels sont les plus fortement liés au sein du cortège électronique.

$$E_{n,l} = - \frac{(Z_{n,l}^*)^2}{n^2} \times 13,6 \text{ eV}$$

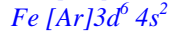
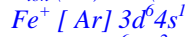
$$E_{4s} = - \frac{(3,75)^2}{16} \times 13,6 \approx 12 \text{ eV}$$

$$E_{3d} = - \frac{(6,25)^2}{9} \times 13,6 \approx -59 \text{ eV}$$

Les électrons 4s sont moins liés que les électrons 3d.

II-4) Poser le calcul pour estimer l'énergie de première ionisation de l'atome de fer en fonction des charges effectives des espèces concernées. (On ne demande pas d'effectuer le calcul numérique).

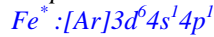
$$E_{ion}(Fe) = E(Fe^+) - E(Fe)$$



$$Z_{4s}^*(Fe^+) = 26 - [10 \times 1 + 14 \times 0,85] = 4,1$$

$$E_{ion} = E_{4s}(Fe^+) - 2 E_{4s}(Fe) = [(4,1)^2 - 2 \times (3,75)^2] \times (-13,6 / 4) \approx 9,6 \text{ eV}$$

II-5) Ecrire une configuration électronique possible du premier état excité. La longueur d'onde du rayonnement correspondant à la transition entre l'état fondamental et le premier état excité est $\lambda \approx 840 \text{ nm}$. En déduire la différence d'énergie, exprimée en eV, entre ces états. *Remarque: on recommande de poser le calcul, de simplifier l'expression au maximum et de calculer une valeur approchée.*



$$h\nu = E_{ionisation}(Fe^*) - E_{ionisation}(Fe)$$

$$h\nu = \frac{6,6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{840 \times 10^{-9} \times 1,6 \times 10^{-19}} \approx 1,5 \text{ eV} = E_{exc}(Fe^*)$$

II-6) L'énergie de première ionisation du fer est $E_i = 7,9 \text{ eV}$. L'atome, initialement dans son état fondamental, est ionisé par un photon d'énergie $E_p = 10 \text{ eV}$.

a) Calculer l'énergie cinétique de l'électron éjecté.

$$E_{cin} = h\nu - E_{ionisation} = 10 - 7,9 = 2,1 \text{ eV}$$

b) Quelle serait l'énergie cinétique de l'électron éjecté si l'atome avait été préalablement préparé dans son premier état excité ?

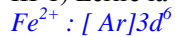
$$E_{exc} \approx 1,5 \text{ eV}$$

$$E_{ionisation}(Fe^*) = E_{ionisation}(Fe) - E_{excitation}$$

$$E_{cin}(Fe^*) = h\nu - E_{ionisation} + E_{exc}$$

III - Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+}

III-1) Ecrire la configuration électronique des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans leur état fondamental.



III-2) A l'aide du modèle de Slater, déterminer les charges effectives pour les électrons 3d dans chacun de ces ions.

$$Z_{3d}^*(Fe^{2+}) = 6,25 \text{ (cf II-2)}$$

$$Z_{3d}^*(Fe^{3+}) = 26 - [18 \times 1 + 4 \times 0,35] = 6,6$$

• Une expression approchée de la dépendance radiale d'une orbitale 3d pour l'ion Fe^{2+} est de la forme : $R_{3d}(r) = C r^2 \exp(-\alpha r)$, avec $\alpha = Z^*/(3a_0)$ où Z^* est la charge effective, a_0 est le rayon de la 1^{ère} orbite de Bohr et C est une constante de normalisation que l'on ne cherchera pas à calculer.

III-3) Définir la densité de probabilité radiale d'un électron. Donner son expression pour un électron dans l'orbitale 3d et déterminer la position du maximum de cette densité de probabilité radiale.

Densité radiale : $D(r) = r^2 R_{3d}(r)^2$ ou $D(r) = 4\pi r^2 R_{3d}(r)^2 = c^2 r^6 e^{-2\alpha r}$

$$\text{Maximum : } \frac{dD(r)}{dr} = 0 \quad \frac{dD(r)}{dr} = c^2 [6r^5 - 2\alpha r^6] e^{-2\alpha r}$$

$$\frac{dD(r)}{dr} = 0 \text{ si } 3 - \alpha r \quad r_{max} = 3/\alpha = 9a_0/Z^*$$

III-4) La position de ce maximum fournit une estimation du rayon ionique. Calculer les rayons ioniques des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} et commenter la différence observée.

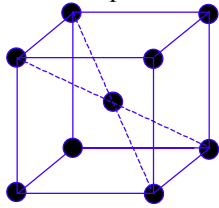
$$r(Fe^{2+}) = 9a_0/6,25 = 0,76 \times 10^{-10} m$$

$$r(Fe^{3+}) = 9a_0/6,6 = 0,72 \times 10^{-10} m$$

IV - Le fer à l'état solide

• Le fer (α -Fe) cristallise dans le système cubique centré (cc) à la température ordinaire.

IV-1) Indiquer les positions des atomes dans la maille cristalline sur le schéma ci-joint. Déterminer le nombre d'atomes par maille, la coordinence de chaque atome et la compacité du réseau.



Nombre d'atomes par maille : $8 \times (1/8) + 1 = 2$

Coordinence : atome au centre : 8 proches voisins.

Compacité : relation entre R et a : $a\sqrt{3} = 4R$

$$\text{Compacité : } \frac{\text{volumeions}}{\text{volumemaille}} = 0,68$$

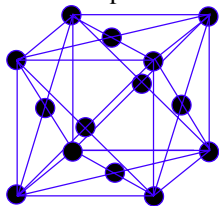
IV-2) Par des mesures de radiocristallographie, on a déterminé le rayon atomique (ou rayon métallique) de l'atome de fer $r_\alpha = 0,124$ nm. Calculer la longueur de l'arête de la maille élémentaire a_α . Poser le calcul permettant de déterminer la masse volumique du (α -Fe). En simplifiant au maximum l'expression obtenue, donner une valeur approchée de la masse volumique.

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} \times 0,124 \approx 0,29 \text{ nm}$$

$$\rho = \frac{2 \times 56 \times 10^{-3}}{6 \times 10^{23} \times (0,29 \times 10^{-9})^3} \approx 8 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

• A plus haute température ($T > 1183$ K) on observe un changement de phase et le fer (γ -Fe) cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc).

IV-3) Indiquer les positions des atomes dans la maille cristalline sur le schéma ci-joint. Déterminer le nombre d'atomes par maille, la coordinence de chaque atome et la compacité du réseau.



Nombre d' atomes par maille = $8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$
 Coordinence : 12

Compacité : relation entre R et a : $a\sqrt{2} = 4R$
 Compacité : 0,74

IV-4) La longueur de l'arête de la nouvelle maille est mesurée $a_\gamma = 0,360$ nm. En déduire le rayon atomique (ou rayon métallique) du Fe dans ce cristal. Quelle peut-être l'origine de la différence entre les rayons atomiques pour le (α -Fe) et le (γ -Fe) ?

$$R = \frac{\sqrt{2}a}{4} \approx 0,126 \text{ nm}$$

Coordinence plus élevée dans le réseau cfc(12 contre 8 dans le réseau cc] d'où le rayon est légèrement plus grand.

IV-5) Utiliser l'ensemble de ces résultats (relatifs à la compacité des réseaux, aux rayons atomiques, etc.) pour prévoir laquelle des deux structures est la plus dense.

Le réseau cfc est plus compact d'où le réseau est plus dense (malgré un rayon métallique très légèrement plus élevé)

- Alliages du fer.

IV-6) Le nickel cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc) et le rayon atomique (ou rayon métallique) est: $r_{Ni} = 0,125$ nm. Quel type d'alliage peut-on réaliser entre le fer et le nickel? Justifier votre réponse.

On a :

$$\frac{r_{Ni} - r_{Fe}}{r_{Fe}} < 10\% \text{ d'où c' est un alliage de substitution.}$$

IV-7) Calculer les dimensions des sites octaédriques dans le réseau cfc du γ -Fe.

Sites octaédriques : centre cube dans réseau cfc. On peut y placer des ions de diamètre : $D < a - 2R$

Ici : $a = 0,36 \text{ nm}$ d'où $D < 0,108 \text{ nm}$

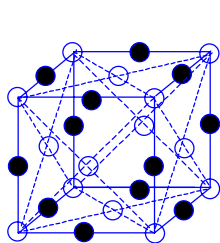
IV-8) Le rayon atomique du carbone est $r_C \approx 0,080$ nm. Sachant que l'on prépare effectivement des alliages fer-carbone (constituant l'acier), proposer une explication pour justifier l'existence de ces alliages.

$R_C > D/2$. Un alliage peut se former à condition que le réseau du Fe_γ se dilate. En fait : formation de liaisons covalentes.

V - L'oxyde de fer FeO

- L'oxyde de fer FeO cristallise dans le même système (cfc) que le composé ionique NaCl.

V-1) Représenter schématiquement la maille élémentaire du réseau cristallin. Déterminer la coordinence des ions ainsi que le nombre d'ions de chaque espèce par maille élémentaire. Etablir la relation générale qui relie la longueur de l'arête cubique de la maille aux rayons ioniques des deux espèces.



○ Cl^-

● Na^+

*Les ions Fe^{2+} remplace les ions Cl^-
 Les ions O^{2-} remplace les ions Na^+*

$A = 2R + 2r$; coordinence : 6

V-2) Les données radiocristallographiques montrent que la longueur de l'arête cubique est :

$a = 0,430$ nm. Sachant que le rayon ionique de l'ion O^{2-} est : $r(O^{2-}) = 0,140$ nm, en déduire le rayon ionique des ions Fe^{2+} .

$$r_{Fe^{2+}} = \frac{1}{2}(a - 2R_{O^{2-}}) = 0,075nm$$

V-3) Expliquer pourquoi le rayon ionique du fer dans FeO est différent du rayon atomique (ou rayon métallique) mesuré dans le fer cristallisé. Cette valeur est-elle en accord avec celle trouvée à la question III-4) ci-dessus ?

Le rayon ionique est plus petit que le rayon métallique (perte de deux électrons). Résultats voisins de ceux calculés en question III-4).

Données numériques :

1^{er} rayon de Bohr : $a_0 \approx 0,05 \text{ nm}$
Constante de Planck : $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$.
Vitesse de la lumière : $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$.
Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
Masse atomique du fer : $M_{\text{Fe}} \approx 56 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$.

Valeurs du coefficient d'écran σ_{ij} exercé par un électron "i" sur l'électron "j" :

		Etat de l'électron "i"				
		1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p
j	1s	0,31	0	0	0	0
	2s,2p	0,85	0,35	0	0	0
	3s,3p	1	0,85	0,35	0	0
	3d	1	1	1	0,35	0
	4s,4p	1	1	0,85	0,85	0,35

Valeurs approchées de constantes mathématiques :

$\sqrt{2} \approx 1,4$;
 $\sqrt{3} \approx 1,7$;
 $(0,124)^3 \approx 0,002$;
 $(0,36)^3 \approx 0,047$;
 $(0,29)^3 \approx 0,024$;
 $\pi \approx 3,14$;
 $\ln 2 \approx 0,7$.