

DEVOIR SURVEILLE de CHIMIE

Année : 2000

2^{ème} année de 1^{er} cycle.

Date du D.S. : Vendredi 10 novembre 2000

Durée : 3 heures de 9h. à 12h.

*Les parties A et B sont à traiter sur des COPIES SEPARÉES.
Toutes les CALCULETTES autorisées.
Tout document autorisé.*

PARTIE A (10 points)

La production d'hydrogène à partir du charbon et de l'eau met en jeu 2 réactions. La première est totale et produit un mélange équimolaire de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Dans la suite ce mélange est appelé gaz 1.

La seconde réaction, appelée réaction de conversion, s'écrit :



et est réalisée à partir d'un **mélange de gaz 1 et de vapeur d'eau**. La vitesse de cette réaction n'est importante qu'en présence d'un catalyseur.

Un des catalyseurs utilisés est l'oxyde de fer Fe_3O_4 . Il est absolument nécessaire d'éviter la réduction de Fe_3O_4 en Fe, car le fer catalyse une autre réaction : la formation du méthane à partir de CO et H_2 .

L'objet de ce problème est une étude simplifiée de la réaction de conversion en présence de Fe_3O_4 .

- 1) Calculer la composition du mélange gazeux à l'équilibre à 800 K dans l'hypothèse où le mélange de départ contient un volume de vapeur d'eau pour deux volumes de gaz 1.
- 2) Ecrire la réaction R_3 de réduction par l'hydrogène de Fe_3O_4 en Fe ; calculer à l'équilibre à 800 K la valeur du rapport $x\text{H}_2 / x\text{H}_2\text{O}$.
- 3) Montrer que la composition à l'équilibre du gaz calculée en 1 est compatible avec l'usage du catalyseur.

Dans le mélange de départ on fait varier le ratio vapeur d'eau / gaz 1.

- 4) Calculer la quantité d'eau à utiliser, pour qu'à l'équilibre, la valeur du rapport $x\text{H}_2 / x\text{H}_2\text{O}$ soit égale à celle calculée en 2.
- 5) A quelle condition de composition doit satisfaire le mélange de départ pour qu'il n'y ait aucun risque de réduction du catalyseur une fois l'équilibre établi ?
- 6) Prévoir qualitativement le sens du déplacement des équilibres des réactions R_2 et R_3 en fonction de la température.
- 7) Calculer la quantité d'eau à utiliser, pour qu'à l'équilibre, la valeur du rapport $x\text{H}_2 / x\text{H}_2\text{O}$ à 700 K soit égale à celle calculée, à la même température, pour la réaction de réduction de Fe_3O_4 .

ANNEXE

T = 800 K p = 1 bar

Joules/mole	CO _g	CO _{2g}	Fe _{cr}	Fe ₃ O _{4 cr}	H _{2g}	H ₂ O _g	
g°	-277 193	-576 676	-29 964	-1287 418	-112 937	-402 982	
ΔfG°	-182 494	-395 527	0	-851 723	0	-203 595	
ΔfH°	-110 949	-394 198	0	-1095 071	0	-246 444	

Exercice

L'électrolyte d'un accumulateur alcalin est constitué par une solution aqueuse ($\text{H}_2\text{O} = 18.015 \text{ g.mole}^{-1}$) de potasse ($\text{KOH} = 56.11 \text{ g.mole}^{-1}$) à la concentration de 9 moles par litre.

Pour réaliser cet électrolyte on dispose des données suivantes, relatives à des solutions aqueuses de KOH à 20°C :

Solution ① à 36 g % de KOH $\rho_1 = 1.3444 \text{ g/cm}^3$

Solution ② à 38 g % de KOH $\rho_2 = 1.3661 \text{ g/cm}^3$

On demande de calculer :

- Le volume d'une mole des solutions ① et ②.
- Les valeurs moyennes, dans l'intervalle de composition envisagé ; des volumes molaires partiels de H_2O et KOH.
- Les masses de KOH et H_2O à mélanger pour préparer un litre d'un électrolyte à exactement 9 moles par litre de KOH.

PARTIE B (Etude de l'état solide cristallisé) (10 points)

Afin de vous permettre de conduire à son terme dans le temps imparti (1h30) l'étude cristallographique suivante, l'énoncé a été réduit au strict nécessaire à sa résolution. Pour ceux que cela intéresse, le contexte général dans lequel s'inscrit cette étude est reporté à la fin du texte sous le titre "lecture".

Exercice I

Un composé (I) de formule A_aB_b cristallise dans le système cristallin cubique.

On y trouve :

- 1 atome de A en $(0; 0; 0)$
- 3 atomes de B respectivement en $(0; \frac{1}{2}; 0)$, $(\frac{1}{2}; 0; 0)$, $(0; 0; \frac{1}{2})$

Un autre composé (II) de formule C_cD_d cristallise aussi dans le système cristallin cubique.

On y trouve :

- 1 atome de C en $(0.2; 0.3; 0.1)$
- 3 atomes de D respectivement en $(0.2; 0.8; 0.1)$, $(0.7; 0.3; 0.1)$, $(0.2; 0.3; 0.6)$

- 1°) Donner la formule, le nombre de motifs ayant cette formulation dans la maille des composés (I) et (II).
- 2°) Déterminer le réseau de Bravais de ces 2 composés. (une simple affirmation ne suffit pas, il faut **prouver** la réalité de votre réponse)

3°) Ces 2 composés ont ils des points communs.

On ajoute un composé E au composé (I) qui donne alors le composé (III) de formule $A_aB_bE_c$

On y trouve :

- un atome de A en $(0; 0; 0)$
- 3 atomes de B respectivement en $(0; \frac{1}{2}; 0)$, $(\frac{1}{2}; 0; 0)$, $(0; 0; \frac{1}{2})$
- 1 atome de E en $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$

4°) Donner la formule, le nombre de motifs ayant cette formulation dans la maille et le réseau de Bravais. de ce composé (III),

5°) Dessiner en perspective (dessin tridimensionnel) la maille de ce composé (III) , en déduire l'environnement de l'atome E en traçant les liaisons entre E et les atomes B les plus proches.

6°) Dessiner la maille obtenue par translation de l'origine sur l'atome E , en déduire l'environnement de l'atome A en traçant les liaisons entre A et les atomes B les plus proches.

Exercice II

Un composé de formule brute $La_xCu_yO_z$ cristallise dans le système cristallin quadratique. La maille a pour paramètres $a = 5.00\text{\AA}$, $c = 15.00\text{\AA}$.

Elément	La	Cu	O
masse molaire g mol^{-1}	139	64	16

La position générale du groupe dans lequel cristallise le composé est :

$$+ (0; 0; 0) \quad (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$$

$$16 \quad \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} -y \\ x \\ z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} y \\ -x \\ z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -y \\ x \\ -z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} y \\ -x \\ -z \end{pmatrix}$$

Les positions des atomes indépendants (en coordonnées fractionnaires : (x/a) , (y/b) , (z/c)) sont :

$$La : (0; 0; 0.35) \quad Cu : (0; 0; 0) \quad O_1 : (0; \frac{1}{2}; 0) \quad O_2 : (0; 0; 0.15)$$

1°) Quel est le réseau de cette maille.

2°) Quelle est la formule du composé et le nombre de motifs ayant cette formulation dans la maille.

3°) Quelle est la masse volumique de ce composé.

4°) Dessiner en perspective (dessin tridimensionnel, avec a horizontal et c vertical) la maille en 3 parties distinctes

- maille comprise pour $(z/c) \in [0; \frac{1}{4}]$
- maille comprise pour $(z/c) \in [\frac{1}{4}; \frac{3}{4}]$
- maille comprise pour $(z/c) \in [\frac{3}{4}; 1]$

5°) Tracer sur ces 3 dessins les liaisons entre l'atome de Cu (ou de La) se trouvant uniquement **DANS LA MAILLE** (et non sur les faces et les arêtes) aux oxygènes les plus proches.

6°) Comparer ces 3 figures à celles obtenues aux points 5 et 6 de l'exercice I.

7°) Quelle description peut on faire de cette structure en supposant connue la structure du composé III.

Lecture pour ceux qui ont le temps

$\text{La}_x \text{Cu}_y \text{O}_z$ noté [La Cu O] est un composé supraconducteur à haute température critique.

La supraconductivité est la propriété que possèdent certains matériaux de conduire le courant électrique sans résistance à condition que leur température soit inférieure à une certaine valeur appelée température critique (T_c).

Cette absence de résistivité permet d'éviter les pertes par effet Joule si néfaste pour le transport des courants électriques, que ce soit dans les lignes à haute tension (ou forte intensité) ou que se soit dans les circuits intégrés (destruction par échauffement). Pour une autre raison, ils permettent d'y produire des champs très élevés (IRM).

Malheureusement ces températures critiques sont très basses. Le travail des chercheurs en ce domaine ces dernières années a consisté à trouver de nouveaux composés possédant cette propriété à des températures critiques les plus élevées possibles.

Quelques points de repère :

1911 : découverte du phénomène sur Hg avec $T_c = 4.15\text{K}$

1911 - 1950 : exploration du tableau périodique

1950 : Nb $T_c = 9.3\text{K}$ élément à plus haute T_c

1955 : NbN $T_c = 7.3\text{K}$

1972 : Nb₃Ge $T_c = 23.3\text{K}$

1986 : La Cu O $T_c = 34.0\text{K}$

1987 : Y Ba Cu O $T_c = 92.0\text{K}$ barrière de N₂ liquide est franchie (77K)

1988 : Sr Ca Cu O $T_c = 125.0\text{K}$

1993 : Hg Ba Ca Cu O $T_c = 137.0\text{K}$

2000 : le record actuel est de $T_c = 164.0\text{K}$ (on est encore loin des 298K)

Ce sont donc les oxydes du Cu qui ouvrent "actuellement" les meilleurs perspectives. Il convient donc de tenter de trouver une explication théorique à ce phénomène. Les structures de ces composés étant complexes, on a choisi de les comparer en les faisant dériver de "structures types" imbriquées les unes dans les autres comme il vous a été demandé de le faire dans ce DS.

Toutes ces structures ont en commun des plans contenant du Cuivre et de l'oxygène disposés quasiment de manière identique entre lesquels existent des structures constituées de divers cations dont les alcalinoterreux et les terres rares dans un environnement d'oxygènes ; ces environnement dérivant de la structure NaCl, ZnS, TiO₂, ReO₃ et quelques autres qui ne vous ont pas été présentées.

Ces structures de base constituent donc les "primitives" d'un "langage de description" pour la modélisation de ces structures complexes.
