



Institut préparatoire aux études d'ingénieurs de Nabeul

المعهد التحضيري للدراسات الهندسية بنابل

Chimie Inorganique

**Examens-séries@IPEINabeul
& Concours nationaux
2018-2019**

Regroupés et présentés par :

Ridha Bren Ismail

Maitre assistant

ridha_smail@yahoo.fr



Sommaire

Série n°1	1
Série n°2	10
Série n°3	17
Série n°4	24
Série n°5	34
Série n°6	41
Série n°7	49
DS n°1	56
Examen n°1	60
DS n°2	65
Examen n°2	71
Concours SM et T.....	78
Concours SP.....	90

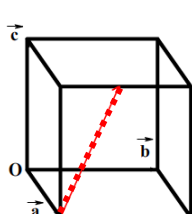
Énoncé

Questions de cours

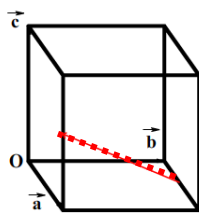
1. Quelles sont les différents types de liaisons que l'on peut trouver dans les cristaux solides ? Parmi ces liaisons quelles sont celles qui existent dans tous les types de composés, solides, liquides ou gaz ?
2. Quelle est la nature des liaisons qui assurent la cohésion du cristal dans: Fe, CsCl, CaF_2 , Ge, H_2O (glace), CO_2 (neige carbonique ou carboglace) ?
3. Définir le terme « variété allotropique ». Des variétés allotropiques possèdent-elles les mêmes propriétés physiques ?
4. Quelles sont les deux variétés allotropiques naturelles sur terre du carbone. Préciser la nature de toutes les liaisons qui assurent la cohésion du cristal et la coordinence des atomes de carbone. Citer une propriété physique remarquable de chaque variété.

Exercice n° 1:

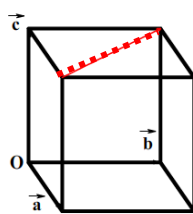
1. Déterminer les indices $[uvw]$ des rangées suivantes :



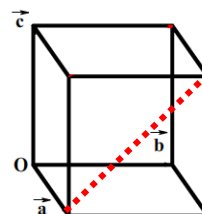
(a)



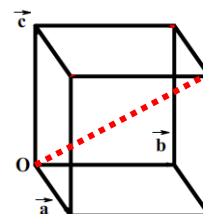
(b)



(c)

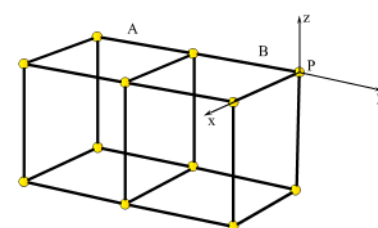


(d)

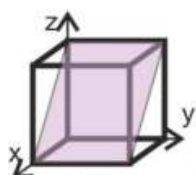


(e)

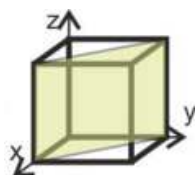
2. Représenter sur la figure ci-contre avec trois couleurs différentes Les directions cristallographiques $[1\bar{2}1]$, $[1\bar{2}0]$ et $[1\bar{1}1]$



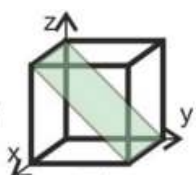
3. Déterminer les indices de Miller des plans réticulaires suivants :



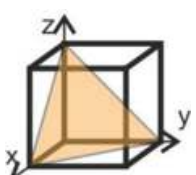
(a)



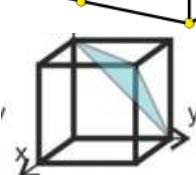
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Exercice n° 2:

Le tungstène est l'élément chimique de numéro atomique 74, de symbole W. Il cristallise dans le système cubique. Les coordonnées réduites des atomes sont $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

1. Ecrire la configuration électronique du tungstène dans son état fondamental. Quelle est sa position (ligne et colonne) dans le tableau périodique?
2. A quelle famille de cristaux appartient le tungstène.
3. Citer quelques propriétés des matériaux appartenant à cette famille.
4. De quel type de réseau s'agit-il ?
5. Quel est le groupement formulaire dans cette structure.
6. Représenter la maille et son contenu en perspective.
7. Représenter sur une autre figure de la maille en perspective, le plan (111) .
8. Représenter la projection cotée de la maille et son contenu sur le plan (111) .
9. Déterminer, en angström, le paramètre a de la maille.
10. Déterminer la densité de la structure.
11.
 - a. Déterminer l'équidistance des plans réticulaires de la famille (110) .

b. En déduire l'angle de diffraction des rayons X du premier ordre correspondant à cette famille de plans réticulaires sachant que la longueur d'onde utilisée est égale à 1,540 Å.

12. Représenter sur une autre figure de la maille en perspective, les rangées réticulaires [110] et [111]. Quelle est la distance qui sépare deux atomes consécutifs sur chacune d'entre elles ?

Données : $R_W = 141 \text{ pm}$, $M_W = 184 \text{ g mol}^{-1}$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Exercice n° 3:

Le nickel métallique présente 2 variétés allotropiques, la variété Ni_α hexagonale compacte instable et Ni_β cubique compacte la plus stable. Pour chaque variété:

1. Donner le système cristallin.
2. Donner la relation entre les paramètres de la maille.
3. Représenter une vue en perspective de la maille et son contenu.
4. Donner le mode de réseau et la multiplicité (m) de la maille.
5. Déterminer les coordonnées réduites de(des) l'atome(atomes) qui constitue(nt) le motif.
6. Déterminer la formule chimique du groupement formulaire.
7. Déterminer le nombre de groupements formulaires (Z) par maille.
8. Représenter sur la maille la direction d'empilement et indiquer la succession des plans compacts,
9. Déterminer la coordinence du nickel.
10. Donner les coordonnées réduites des atomes du nickel.
11. Déterminer la compacité de la structure.

Exercice n° 4:

Le titane pur : Le titane existe sous deux variétés allotropiques : le Ti_α et le Ti_β . La variété Ti_α , stable à température et pression ordinaires cristallise dans le mode d'empilement hexagonal compact.

1. Montrer que les paramètres de la maille c et a peuvent se mettre sous la forme $c = k \times a$, k étant une constante dont on donnera la valeur exacte.
2. Déterminer, en picomètre, le rayon de l'atome de titane à partir de la masse volumique.

On peut montrer qu'un métal est passivé (protégé de la corrosion) lorsque l'oxyde qui se développe à sa surface peut former une couche protectrice continue : il faut pour cela que le volume molaire de l'oxyde soit supérieur au volume molaire du métal.

3. Montrer que le couple TiO_2/Ti est un couple redox, puis déterminer si le titane peut être passivé par son oxyde.

Structure d'un alliage du titane $Al_xNi_yTi_z$: L'alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique a pour formule $Al_xNi_yTi_z$. Le titane y est présent sous la forme β : son réseau de Bravais est cubique à faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques et ceux de nickel occupent tous les sites tétraédriques. Le paramètre de la maille ainsi formée vaut $a = 0,589 \text{ nm}$.

4. S'agit-il d'un alliage d'insertion ou de substitution ?
5. Représenter la maille et son contenu en perspective.
6. Dessiner une projection cotée la maille et son contenu sur le plan xoy.
7. Déterminer la formule de l'alliage.
8. Représenter la trace des atomes sur le plan (110).
9. A partir du rayon atomique $R(Ti)$ du titane dans le tableau de données ci-dessous, déterminer quel serait le paramètre de maille a' si l'empilement du titane était compact. Comparer au paramètre réel a et commenter.
10. Exprimer la taille des sites octaédriques et celle des sites tétraédriques en fonction de $R(Ti)$ et du paramètre a ; faire l'application numérique. Conclusion : l'inversion de l'occupation des sites est-elle possible ? (Ni à la place et Al et inversement).
11. Calculer la compacité et la masse volumique de cet alliage.
12. Comparer les valeurs trouvées précédemment aux caractéristiques moyennes d'un acier courant : $\rho(\text{acier}) = 7800 \text{ kg m}^{-3}$, compacité $C = 0,70$. A qualités mécaniques équivalentes, expliquer en quoi l'alliage de titane présente de l'intérêt.

Données : Masses volumiques : $\rho(Ti_\alpha) = 4503 \text{ kg m}^{-3}$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $\rho(TiO_2) = 4260 \text{ kg m}^{-3}$

Atome	Ti	Al	O	Ni
Rayon atomique (nm)	0,147	0,143		0,124
Masse molaire (g mol^{-1})	47,90	26,98	16,00	58,70

https://chimie-pcsi-jds.net/exercices/cristallo_exercices.pdf (consulté le 07/09/2018, modifié)

Corrigé

Questions de cours

1. Les différents types de liaisons que l'on peut trouver dans les cristaux solides sont: les liaisons métalliques, les liaisons ioniques, les liaisons covalentes, les liaisons hydrogène et les liaisons de van der Waals. Les liaisons de van der Waals existent dans tous les types de composés, solides, liquides ou gaz.

2.

Composé(s)	Fe _(cr*)	CaF _{2(cr)} et CsCl _(cr)	Ge _(cr)	H ₂ O(glace) { H ₂ O polaire }	CO ₂ (neige carbonique)
Nature des liaisons	Métallique	Ionique	Covalente	Hydrogène + Van der Waals (Keesom + Debye + London)	van der Waals (de type London car CO ₂ est une molécule apolaire)

*cr : cristallin

3. Lorsqu'un composé chimique peut exister à l'état solide cristallin selon différents arrangements atomiques au niveau microscopique, les différentes structures obtenues sont appelées des variétés allotropiques de ce composé.

Un corps cristallin peut se présenter sous une, deux ou plusieurs formes correspondant à des arrangements différents des atomes molécules ou ions dans la maille. Ces différentes formes cristallines sont dites variétés allotropiques. C'est le cas par exemple pour le diamant et le graphite qui sont deux formes ou variétés allotropiques du carbone. Le phénomène d'allotropie correspond à un changement de structure cristalline sous l'effet de la température.

Des variétés allotropiques possèdent des propriétés macroscopiques différentes : densité, conductivité électrique et thermique, couleur...

4.

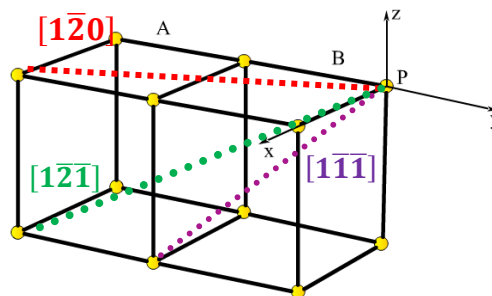
Variétés allotropiques du carbone	Diamant	Graphite
Nature des liaisons	Covalente	Covalente + van der Waals (London)
Coordination du carbone	4	3
Propriété physique	isolant	conducteur

Exercice n° 1:

1.

Rangée	a	b	c	d	e
[uvw]	[012] ou [0 $\bar{1}$ 2]	[1 $\bar{2}$ 1] ou [$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$]	[$\bar{1}$ 10] ou [$\bar{1}$ 10]	[011] ou [0 $\bar{1}$ 1]	[111] ou [$\bar{1}$ 1 $\bar{1}$]

2.

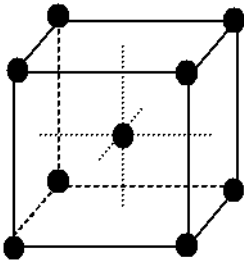


3.

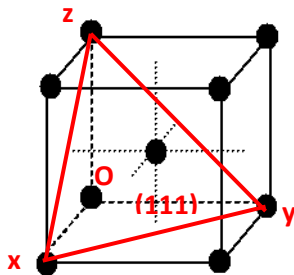
Plan	a	b	c	d	e	f
(hkl)	(101)	(110)	(011)	(111)	($\bar{1}$ 11)	($\bar{1}$ 1 $\bar{1}$)

Exercice n° 2:

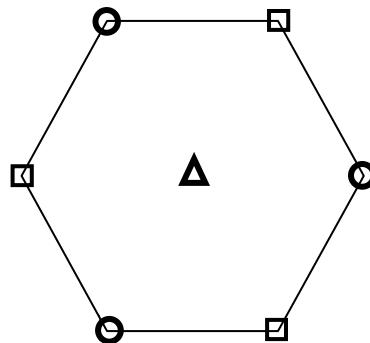
1. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^4$ ou $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^4$
Le tungstène appartient à la 6^{ème} colonne ($6s^2 5d^4$) de la classification périodique, 4^{ème} colonne du bloc d (d^4), bloc des éléments de transition et à la 6^{ème} ligne ($n_{\text{max}} = 6$).
2. Cristaux métalliques
3. Les métaux sont généralement :
 - opaques et réfléchissants ;
 - malléables et ductiles ;
 - de bons conducteurs électriques ;
 - de bons conducteurs thermiques ;
 - de bons réducteurs.
4. Réseau centré (I)
5. Le groupement formulaire dans cette structure est un atome de tungstène W
- 6.



7.



8. Projection cotée de la maille et son contenu sur le plan (111),



Δ -1/3; 1/6; 2/3

○ 0

◻ 1/3

9. Les atomes de tungstène se touchent se long de la grande diagonale du cube soit $4R = a\sqrt{3}$

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}} \quad \text{AN : } a = 3,26 \text{ \AA}$$

$$10. d_W = \frac{\rho_W}{\rho_{H_2O}} = \frac{n_W \text{ par maille} \times M(W)}{N_A \times V}$$

$$d_W = \frac{n_W \text{ par maille} \times M(W)}{\rho_{H_2O} \times N_A \times V} \quad \text{or } V = a^3$$

$$d_W = \frac{n_W \text{ par maille} \times M(W)}{\rho_{H_2O} \times N_A \times a^3} \quad \text{AN : } d_W = 17,63$$

11.

a. Système cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

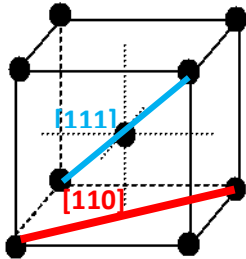
AN : $d_{110} = 2,30 \text{ \AA}$

b. $2d \sin\theta = n\lambda$

$$\theta = \arcsin\left(\frac{n\lambda}{2d}\right)$$

AN: $\theta = 19,56^\circ$

12.



Rangée [110] : $d = a\sqrt{2}$ AN : $d = 4,61 \text{ \AA}$

Rangée [111] : $d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ AN : $d = 2,82 \text{ \AA}$

Exercice n° 3:

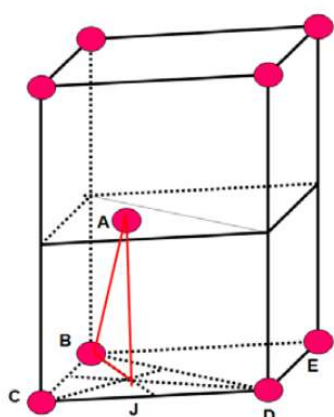
	Variété	Ni _α	Ni _β
1.	Système cristallin	Hexagonale	Cubique
2.	Relation entre les paramètres de la maille	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
3.	Vue en perspective de la maille et son contenu		
4.	Mode de réseau et Multiplicité (m)	Primitif (P) $m=1$	Toutes les faces centrées (F) $m=4$
5.	Cordonnées réduites de(des) l'atome(atomes) qui constitue(nt) le motif	$(0,0,0)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ ou $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$	$(0,0,0)$
6.	Groupement formulaire	Ni	Ni
7.	Z	2	4
8.	Direction d'empilement et Succession des plans compacts,	L'axe (Oz) 	La diagonale du cube

	Variété	Ni _α	Ni _β
9.	Coordinnence	12	12
10.	Coordonnées réduites des atomes du nickel	(0,0,0) et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ ou $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$	(0,0,0), $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ et $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
11.	Compacité	$C = \frac{n_{Ni/maille} \times \frac{4}{3}\pi R^3}{V_{maille}} \text{ avec } n_{Ni/maille} = 2$ $\text{et } V_{maille} = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$ $V_{maille} = a \times a \times \sin(120) \times c$ $= a \times a \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times a \times \sqrt{\frac{8}{3}}$ $= a^3 \sqrt{2}$ Or dans une structure hexagonale compacte, les atomes se touchent selon les arêtes de la base donc $a = b = 2R$ $V_{maille} = 8\sqrt{2} R^3$ $C = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{8\sqrt{2} R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$	$C = \frac{n_{Ni/maille} \times \frac{4}{3}\pi R^3}{V_{maille}} \text{ avec } n_{Ni/maille} = 4$ $\text{et } V_{maille} = a^3$ Or dans une structure cfc, les atomes se touchent selon les diagonales des faces donc $4R = a\sqrt{2}$ d'où $a = 2\sqrt{2} R$ $V_{maille} = 16\sqrt{2} R^3$ $C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{16\sqrt{2} R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$

Exercice n° 4: Le titane et ses alliages :

1. Alliage d'insertion
- 2.

A



$$J : AB^2 = AJ^2 + BJ^2$$

or

- $AJ = \frac{c}{2}$;
- $AB = BC = BD = CD = a$ (car ABCD est un tétraèdre régulier) ;
- BCD est un triangle équilatéral. J est son centre de gravité :

$$BJ = \frac{2}{3} BH$$

Comme BCH est un triangle rectangle en H donc $BC^2 = CH^2 + BH^2$

$$BH^2 = BC^2 - CH^2$$

$$BH^2 = a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2 = \frac{3}{4} a^2$$

$$BH = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

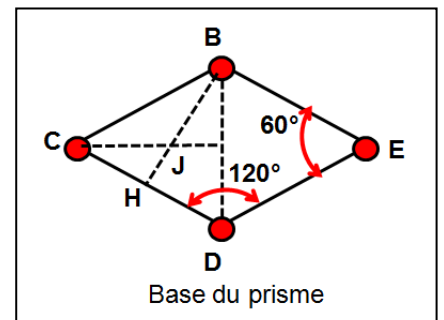
$$BJ = \frac{\sqrt{3}}{3} a$$

NB : On peut utiliser la relation $BJ = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}}{3} a$ sans démonstration car il s'agit d'une propriété du centre de gravité d'un triangle équilatéral

Il vient que

$$a^2 = \left(\frac{c}{2}\right)^2 + \left(\frac{a\sqrt{3}}{3}\right)^2$$

$$\text{d'où } c = \sqrt{\frac{8}{3}} a \quad \text{donc } k = \sqrt{\frac{8}{3}}$$



3. $\rho(Ti_\alpha) = \frac{Z M}{N_A V}$

Or $V = 8\sqrt{2} R^3$ (voir la question n° 11 de l'exercice n°3)

$$\rho(Ti_\alpha) = \frac{Z M}{N_A 8\sqrt{2} R^3}$$

$$R = \sqrt[3]{\frac{Z M}{\rho(Ti_\alpha) N_A 8\sqrt{2}}} \quad \text{AN : } R = 146 \text{ pm}$$

Remarque : Le rayon trouvé ici est alors quasiment le même que celui figurant dans le tableau en fin d'énoncé, à mieux de 1% près, l'écart s'expliquant sans doute par l'existence de défauts cristallins.

4.

Espèce	Ti	TiO ₂
Nombre d'oxydation de Ti	0	+IV

TiO₂/Ti est un couple redox

On définit le volume molaire V_m par :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{\frac{m}{\rho}}{n} = \frac{m}{\rho n} = \frac{M}{\rho}$$

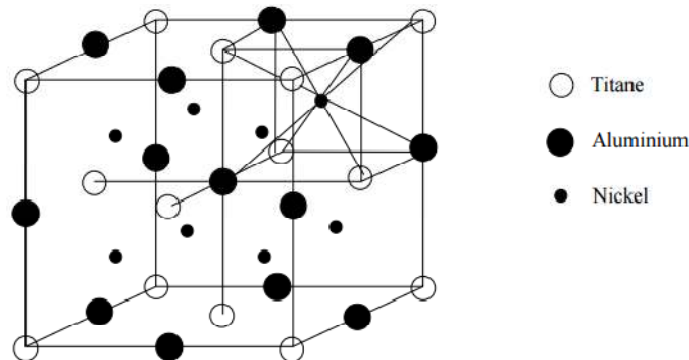
AN : $V_m(\text{TiO}_2) = 1,876 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

$V_m(\text{Ti}) = 1,064 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

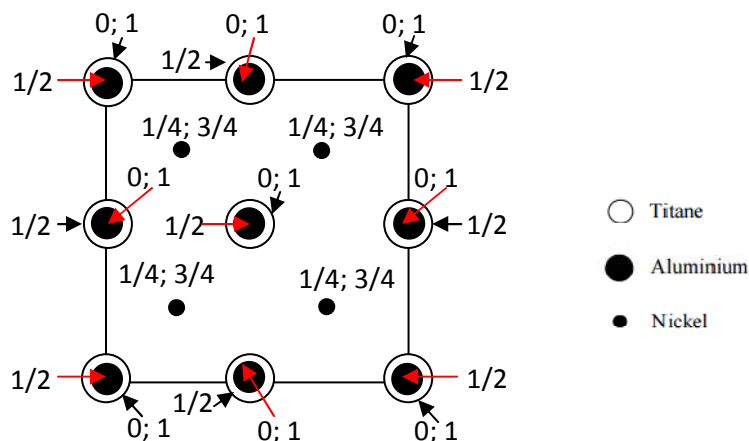
$V_m(\text{TiO}_2) > V_m(\text{Ti})$: le titane peut être passivé par son oxyde

c'est-à-dire que l'oxydation en TiO₂ en surface du métal forme une couche étanche d'oxyde qui protège le métal contre une corrosion plus avancée

5.



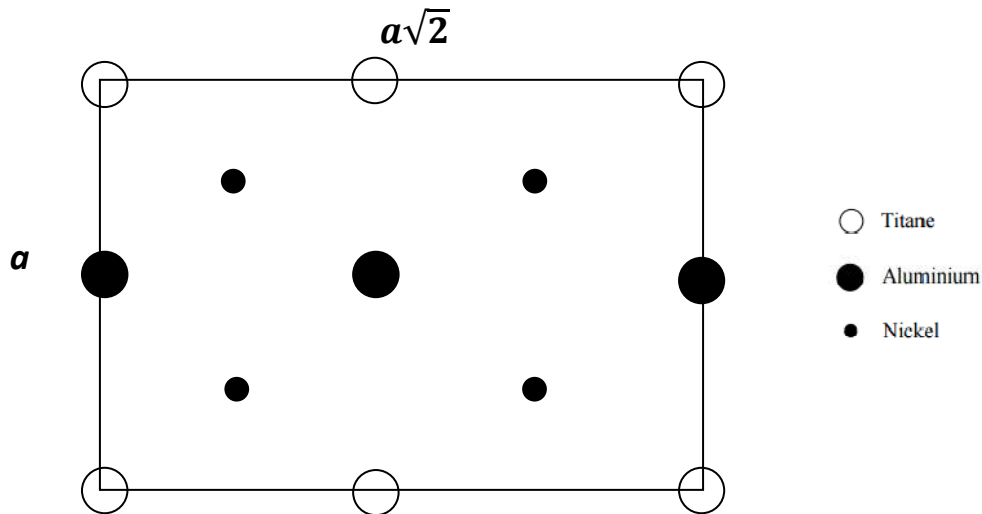
6.



7.

Nombre d'atomes de titane par maille : 4
 Nombre d'atomes d'aluminium par maille : 4
 Nombre d'atomes de nickel par maille : 8
 Formule de l'alliage : AlNi_2Ti

8.



9. Si l'empilement des atomes de titane était compact, alors les atomes de titane les plus proches seraient en contact, c'est-à-dire qu'il y aurait tangence entre les sphères de titane le long d'une diagonale de face. D'où la relation $4R = a'\sqrt{2}$. On aurait alors :

$$a' = 2\sqrt{2}R$$

AN: $a' = 0,416 \text{ nm}$

On constate que le paramètre a (0,589 nm) de la maille réelle est très supérieur à a' (0,416 nm). Ceci signifie donc que les atomes de titane ne se touchent pas le long de la diagonale de face. On aurait pu s'en douter, car on sait que le rayon d'interstice est très petit par rapport au rayon de l'atome hôte (c'est à dire l'atome du réseau d'accueil ou de base) en empilement compact, or les trois éléments chimiques sont ici des métaux et ne devraient donc pas avoir des différences de rayon aussi importantes.

10.

$$R_O = \frac{a}{2} - R \quad \text{AN: } R_O = 148 \text{ pm}$$

⇒ Il s'agit à 3% près du rayon de l'atome d'aluminium ($R_{\text{Al}} = 143 \text{ pm}$).

$$R_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R \quad \text{AN: } R_T = 108 \text{ pm}$$

⇒ Ce rayon est 15% plus petit que l'atome de nickel ($R_{\text{Ni}} = 124 \text{ pm}$). Le modèle des sphères dures utilisant les rayons usuels des atomes n'est pas très bien vérifié ici ; on peut également dire que les atomes de nickel sont un peu plus petits dans cet alliage que dans le nickel pur...

L'inversion de l'occupation des sites semble par contre impossible : il faudrait imaginer une compression très forte des rayons dans les interstices tétraédriques (l'atome d'aluminium est plus de 30% plus gros que l'interstice), alors que les atomes de nickel flotteraient dans les interstices octaédriques !

11.

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi(4R_{\text{Ti}}^3 + 4R_{\text{Al}}^3 + 8R_{\text{Ni}}^3)}{a^3}$$

AN: $C = 0,81$

Mais on a dit à la question précédente que les rayons des atomes étaient légèrement modifiés par rapport au modèle des sphères dures parfaits. On trouverait $C = 71\%$ en remplaçant R_{Al} par R_O et R_{Ni} par R_T . La compacité réelle est probablement entre 71 et 81 %...

Remarque: Ne pas s'étonner de trouver une compacité supérieure à 74% ! 74% est la compacité maximale obtenue en empilant des sphères identiques. Dans les alliages, les atomes sont justement différents, ce qui permet d'obtenir des compacités très élevées dans certains cas, ce qui se traduit souvent par des propriétés mécaniques plus intéressantes que les métaux purs.

$$\rho = \frac{4M(\text{Ti}) + 4M(\text{Al}) + 8M(\text{Ni})}{N_A a^3}$$

$$\text{AN : } \rho = 6249 \text{ kg m}^{-3}$$

- 12.** L'alliage de titane présente des propriétés mécaniques équivalentes à celles de l'acier (alliage à base de fer et de carbone) pour une masse volumique inférieure de 20%. A volume de matériau égal, on peut donc réaliser des pièces mécaniquement équivalentes aux pièces de l'acier pour une masse 20% plus faible, ce qui est extrêmement important dans l'aéronautique, pour diminuer la consommation de carburant. Si on se réfère à la question 4, on peut également penser que l'alliage de titane est également plus résistant à la corrosion que l'acier, ce qui est également un facteur crucial pour la fiabilité et la longévité des matériaux métalliques.

Énoncé

Exercice n° 1:

L'iodure cuivreux CuI est isostructural de ZnS blende. Les ions iodure occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées, les ions Cu^+ s'insérant dans les sites tétraédriques

- Indiquer les coordonnées réduites des ions iodure de la maille.
 - Préciser le nombre de cations cuivre (I) par maille.
- Le site tétraédrique intérieur à la maille, le plus proche de l'origine, est occupé par un ion Cu^+ .
 - Indiquer les coordonnées réduites des autres cations situés à l'intérieur de la maille.
 - En déduire la nature du réseau des ions Cu^+ .
 - Représenter une projection cotée de la maille élémentaire et son contenu sur le plan (xoy).
 - Représenter la trace des ions sur les plans (110) et (200).
- Rappeler la double inégalité que doit vérifier le rapport $\frac{R(\text{Cu}^+)}{R(\text{I}^-)}$ pour ce type structural
 - Évaluer le paramètre de maille théorique a de l'iodure cuivreux dans le modèle ionique.
 - Comparer cette valeur a à la valeur réelle $a' = 615 \text{ pm}$. Commenter la validité du modèle ionique.

Données : $R(\text{I}^-) = 220 \text{ pm}$; $R(\text{Cu}^+) = 96 \text{ pm}$

Exercice n° 2: (<http://www.fsr.ac.ma/cours/chimie/jouhari/> ; consulté le 19/10/2018, modifié)

Le sulfure de magnésium MgS cristallise avec une structure de symétrie cubique.

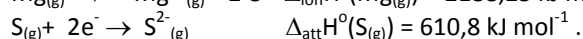
- Compte tenu des conditions de stabilité des structures ioniques prévoir le type structural de MgS ?
- Les coordonnées réduites des ions étant:

$$\text{S}^{2-}: (0, 0, 0) (1/2, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2) (0, 1/2, 1/2)$$

$$\text{Mg}^{2+}: (1/2, 1/2, 1/2) (1/2, 0, 0) (0, 1/2, 0) (0, 0, 1/2)$$
 Représenter en perspective la maille élémentaire et son contenu (on prend l'origine sur l'anion).
- Qu'elle est la nature des deux sous-réseaux (type de réseau de Bravais) anionique et cationique ?
- Déterminer le nombre d'anions S^{2-} et le nombre de cations Mg^{2+} par maille. En déduire le nombre de groupements formulaires par maille.
- Quelle est la coordinence des deux ions et la nature des sites qu'ils occupent ?
- Calculer la distance $d_{\text{Mg-S}}$.
- Déterminer l'enthalpie standard réticulaire du cristal MgS en construisant un cycle de Born-Haber.

Données :

$$\frac{R(\text{Mg}^{2+})}{R(\text{S}^{2-})} = 0,45 ; a = 5,19 \text{ \AA} ; \Delta_f H^\circ(\text{MgS}_{(s)}) = -346 \text{ kJ mol}^{-1} ; \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Mg}_{(s)}) = 147,97 \text{ kJ mol}^{-1} ; \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{S}_{(s)}) = 278,8 \text{ kJ mol}^{-1} ;$$



Exercice n° 3:

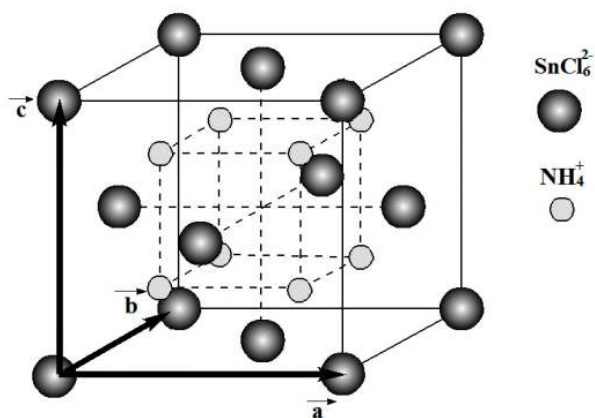
L'oxyde du zirconium (ZrO_2) cristallise dans une structure de type fluorine, avec un paramètre de maille $a = 5,51 \text{ \AA}$.

- Donner une description de la maille et son contenu
- Déterminer les coordonnées réduites des ions zirconium dans la maille et le nombre de groupements formulaires par maille.
- Quelle est l'indice de coordination de chacun des deux ions ?
- Calculer $R(\text{Zr}^{4+})$ en admettant que la structure de l'oxyde est parfaitement ionique.
- Calculer les plus courtes distances $d_{\text{Zr-Zr}}$, $d_{\text{O-O}}$ et $d_{\text{Zr-O}}$

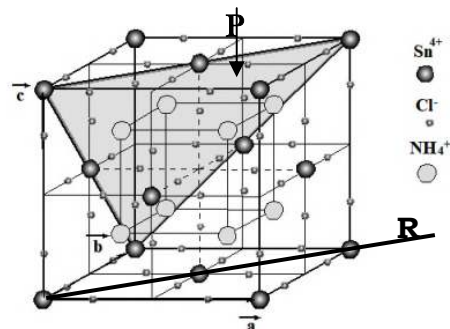
Donnée : $R(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$

Exercice n° 4: (Extrait du concours MP, 2018, modifié)

Le chlorostannate d'ammonium $(\text{NH}_4)_u[\text{SnCl}_6]_v$ peut être décrit en première approximation comme un cristal ionique cubique de paramètre de maille $a = 10,06 \text{ \AA}$. La figure ci-contre est une représentation en perspective de la maille et de son contenu



1. Donner une description de cette maille
2. Quel est le type structural du chlorostannate d'ammonium.
3. Quel est le mode de réseau cristallin de ce composé.
4. Déterminer la formule chimique du chlorostannate d'ammonium et le nombre de groupements formulaires par maille.
5. Donner l'expression puis calculer la masse volumique du chlorostannate d'ammonium.
6. Déterminer les degrés d'oxydations de l'étain (+q) et du chlore (-q') dans l'entité SnCl_6^{2-} .
7. Sur la figure ci-contre, nous avons dessiné un plan réticulaire (P) et une rangée (R)
 - a. Déterminer les indices de Miller h, k et l du plan réticulaire (P).
 - b. Déterminer les indices de la rangée R.
8.
 - a. Donner une représentation en perspective du huitième de la maille ci-contre et de son contenu.
 - b. Déterminer les coordinences de NH_4^+ et $\text{Sn}^{(+q)}$ par rapport à $\text{Cl}^{(-q')}$ dans cette structure.

**Exercice n°5 :**

L'étain gris a la structure du carbone diamant, avec un paramètre de maille $a = 6,489 \text{ \AA}$. Les coordonnées réduites des deux atomes d'étain qui constituent le motif sont $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$.

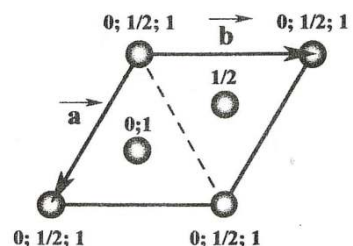
1. Dans quel système cristallin cristallise l'étain ?
2. Donner une description de la maille et son contenu
3.
 - a. Quel est le mode de ce réseau ?
 - b. En déduire le nombre de motif par maille.
4. Quelle est la formule chimique du groupement formulaire dans cette structure ?
5. Déterminer le nombre de groupements formulaires (Z) par maille.
6. Représenter une projection cotée de la maille et son contenu sur le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.
7. Déterminer les coordonnées réduites des sites vacants
8. Donner la coordinence d'étain dans cette structure.
9. Déterminer le rayon d'étain.
10. Etablir l'expression, puis calculer la compacité de l'étain gris.
11. Etablir l'expression, puis calculer la masse volumique de l'étain gris.

Données : $M(\text{Sn}) = 118 \text{ g mol}^{-1}$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Exercice n°6 :

Le graphite, variété allotropique du carbone, possède une structure constituée de feuillets hexagonaux. La figure ci-contre représente une projection cotée de la maille du graphite et son contenu sur le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.

1. Dans quel système cristallin cristallise le carbone graphite.
2. Donner le mode de réseau et la multiplicité de la maille.
3. Représenter une vue en perspective de la maille et son contenu.
4. Donner les coordonnées réduites des atomes du carbone.
5. Quelle est la coordinence du carbone dans cette structure ?



6.

- a. Calculer le rayon du carbone R_{cg} dans le graphite.
- b. Comparer les rayons du carbone diamant R_{cd} et du carbone graphite. Interpréter la différence observée.

Données: Paramètres de la maille du carbone graphite : $a = 2,47 \text{ \AA}$ et $c = 6,79 \text{ \AA}$, Rayon du carbone diamant $R_{\text{cd}} = 0,77 \text{ \AA}$

Corrigé

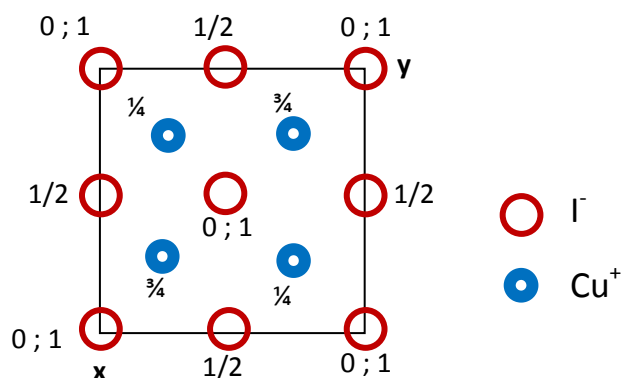
Exercice n° 1:

1.

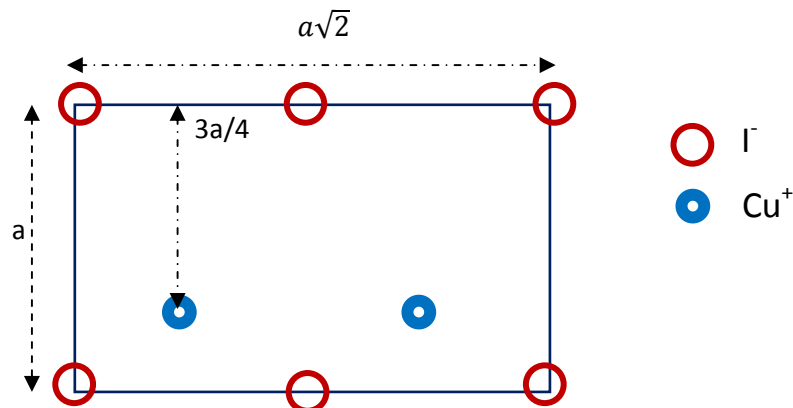
- a. Coordonnées réduites des ions iodure : $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$ et $(0, 1/2, 1/2)$.
 b. $n_{\text{Cu}^+}/\text{maille} = \text{nombre de sites tétraédriques par maille cfc} / 2 = 4$

2.

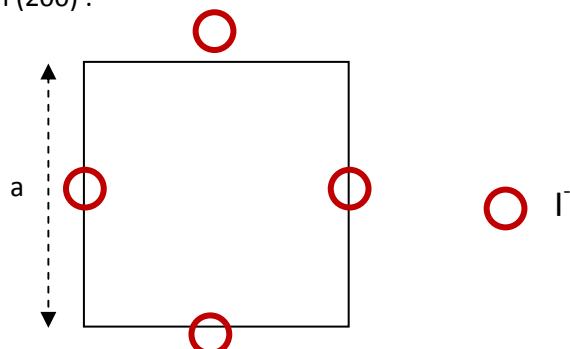
- a. $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$ et $(1/4, 1/4, 3/4)$.
 b. Pour déplacer l'origine du repère sur un ion Cu^+ , il faut faire une translation de vecteur $\frac{\vec{a}}{4} + \frac{\vec{b}}{4} + \frac{\vec{c}}{4}$, c'est-à-dire retirer $1/4$ aux trois coordonnées précédentes. On s'aperçoit alors qu'on retrouve exactement les coordonnées des ions iodure de la question 1.a). Ainsi, les ions Cu^+ forment eux aussi un réseau cubique à faces centrées. On retrouve le fait que l'on peut choisir indifféremment le cation ou l'anion comme origine lorsqu'on décrit une maille de ce type.
 c. Projection cotée de la maille élémentaire et son contenu sur le plan (xoy)



- d. Trace des ions sur le plan (110) :



Trace des ions sur le plan (200) :



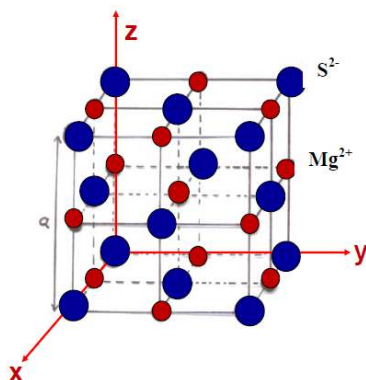
3.

- a. $\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{R(\text{Cu}^+)}{R(\text{I}^-)} < \sqrt{2} - 1$

- b. $R(\text{Cu}^+) + R(\text{I}^-) = \frac{a\sqrt{3}}{4}$
 $a = \frac{4(R(\text{Cu}^+) + R(\text{I}^-))}{\sqrt{3}}$ AN : $a = 730 \text{ pm}$
- c. $a > a' = 615 \text{ pm} \Rightarrow$ la liaison CuI n'est pas purement ionique et par conséquent le modèle ionique n'est pas valable pour cette structure

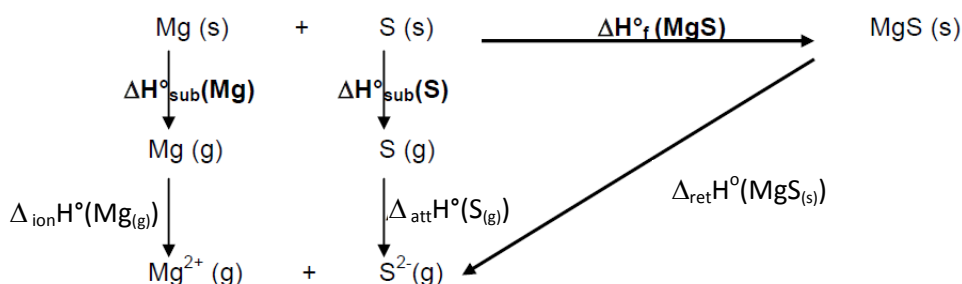
Exercice n° 2: (<http://www.fsr.ac.ma/cours/chimie/jouhari/> ; consulté le 19/10/2018, modifié)

- Le rapport $\frac{R(\text{Mg}^{2+})}{R(\text{S}^{2-})} = 0,45$ appartient au domaine de stabilité ($0,414 \leq R^+/R^- \leq 0,732$) relatif à la structure type NaCl. Le sulfure de magnésium MgS cristallise avec une structure de type NaCl.
-



Maille élémentaire de MgS
Origine sur l'anion

- Les ions Mg^{2+} et S^{2-} forment chacun un sous-réseau CFC décalé l'un par rapport à l'autre de $a/2$ selon ox , oy ou oz .
- Nombre de S^{2-} / maille = 4
 Nombre de Mg^{2+} / maille = 4
 Nombre de motifs MgS par maille = 4.
- Coordination des ions Mg^{2+} : 6
 Coordination des ions S^{2-} : 6
- $d_{\text{Mg-S}} = a/2$ AN: $a = 2,595 \text{ \AA}$
- Cycle de Born-Haber



Loi de Hess: $\Delta_{\text{ret}}H^\circ(\text{MgS}_{(s)}) = -\Delta_f H^\circ(\text{MgS}_{(s)}) + \Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{Mg}_{(s)}) + \Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{S}_{(s)}) + \Delta_{\text{ion}}H^\circ(\text{Mg}_{(g)}) + \Delta_{\text{att}}H^\circ(\text{S}_{(g)})$
 AN: $\Delta_{\text{ret}}H^\circ(\text{MgS}_{(s)}) = 346 + 147,97 + 278,8 + 2188,23 + 610,8 = 3571,8 \text{ kJ mol}^{-1} = 854,5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

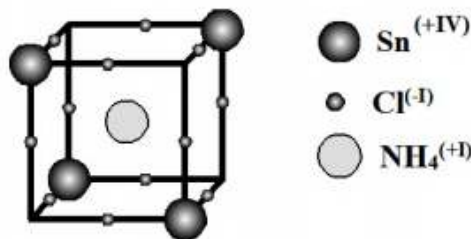
Exercice n° 3:

- Les cations Zr^{4+} forment un réseau CFC et les anions O^{2-} occupent tous les sites tétraédriques de ce réseau.
- Coordonnées réduites des ions zirconium dans la maille : $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$ et $(0, 1/2, 1/2)$
 Nombre de groupements formulaires par maille: $Z=4$.
- Coordination de Zr^{4+} : 8
 Coordination de O^{2-} : 4

4. $R(\text{Zr}^{4+}) + R(\text{O}^{2-}) = a \frac{\sqrt{3}}{4}$
 $R(\text{Zr}^{4+}) = a \frac{\sqrt{3}}{4} - R(\text{O}^{2-})$ AN : $R(\text{Zr}^{4+}) = 0,98 \text{ \AA}$
5. $d_{\text{Zr-Zr}} = a \frac{\sqrt{2}}{2}$ AN : $d_{\text{Zr-Zr}} = 3,90 \text{ \AA}$
 $d_{\text{O-O}} = \frac{a}{2}$ AN : $d_{\text{O-O}} = 2,75 \text{ \AA}$
 $d_{\text{Zr-O}} = a \frac{\sqrt{3}}{4}$ AN : $d_{\text{Zr-O}} = 2,38 \text{ \AA}$

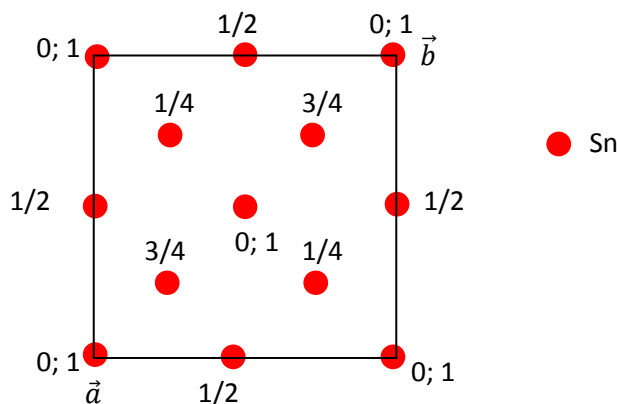
Exercice n° 4: (Extrait du concours MP, 2018, modifié)

- Les anions SnCl_6^{2-} forment un réseau CFC et les cations NH_4^+ occupent tous les sites tétraédriques de ce réseau.
- Anti-fluorine
- Réseau F
- Formule chimique : $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$
 Nombre de groupements formulaires par maille : 4
- $\rho = \frac{n(\text{SnCl}_6^{2-}/\text{maille}) \times M(\text{SnCl}_6) + n(\text{NH}_4^+/\text{maille}) \times M(\text{NH}_4)}{N_A \times a^3}$ AN : $\rho = 2,4 \text{ g cm}^{-3}$
- Nombre d'oxydation de Sn : +IV
 Nombre d'oxydation de Sn Cl : -I
- Plan P : $(-1 \ 1 \ 1)$
 - Rangée R : $[110]$
- - Coordinance de $\text{NH}_4^+ = 12$
 Coordinance de Sn(IV) = 6



Exercice n°5 :

- Système cubique
- Les atomes d'étain forment une maille cubique à faces centrées dont la moitié des huit sites tétraédriques sont occupés d'une manière alternée.
- Réseau F
 - $m = 4$
- Groupement formulaire : Sn
- Nombre de groupements formulaires par maille : $Z = 8$
-



- Coordonnées réduites des sites vacants :
 Sites tétraédriques : $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$ et $(1/4, 3/4, 1/4)$
 Sites octaédriques : $(1/2, 0, 0)$; $(0, 1/2, 0)$; $(0, 0, 1/2)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$
- Coordinance de Sn : 4

$$9. \quad 2 R(\text{Sn}) = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

$$R(\text{Sn}) = a \frac{\sqrt{3}}{8} \quad \text{AN : } R(\text{Sn}) = 1,40 \text{ \AA}$$

$$10. \quad \rho = \frac{Z M(\text{Sn})}{N_A a^3} \quad \text{AN : } \rho = 5,74 \text{ g cm}^{-3}$$

$$11. \quad C = \frac{Z \frac{4}{3} \pi R_{\text{Sn}}^3}{a^3} = \frac{4 Z \pi R_{\text{Sn}}^3}{3 a^3}$$

$$\text{or } R(\text{Sn}) = a \frac{\sqrt{3}}{8}$$

$$\text{il vient que } C = \frac{Z \pi \sqrt{3}}{128} \quad \text{AN : } C = 0,34$$

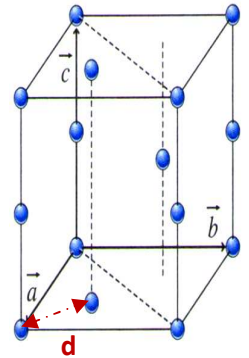
Exercice n°6:

1. Système hexagonal
2. Réseau primitif
3. Voir figure ci-contre
4. Coordonnées réduites des atomes de carbone : (0,0,0) ; (2/3,1/3,0) ; (0,0,1/2) et (1/3,2/3,1/2)
5. Coordinence du carbone : 3
- 6.

$$a. \quad d = 2 R_{\text{Cg}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$R_{\text{Cg}} = \frac{a}{2 \sqrt{3}} \quad \text{AN: } R_{\text{Cg}} = 0,70 \text{ \AA}$$

b. $R_{\text{Cg}} < R_{\text{Cd}}$ car dans le diamant la liaison C-C est simple par contre dans le graphite, elle est intermédiaire entre simple et double ($d(\text{C-C})_{\text{diamant}} > d(\text{C-C})_{\text{graphite}}$)



Énoncé

Exercice n°1 : (Extrait du DS 2013-2014)

Soit un corps pur existant à l'état solide sous deux variétés allotropiques (notées α et β). Dans les conditions standards, la différence d'entropie molaire ($S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}$) = 7,87 J K⁻¹ mol⁻¹ et la différence de volume molaire ($V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}$) = 0,8 cm³ mol⁻¹. Toutes ces grandeurs sont supposées être indépendantes de la température T et de la pression P.

1. Donner pour un corps pur, l'expression de la variation infinitésimale « dμ » du potentiel chimique, lorsque la pression varie de « dP » et la température de « dT ».
2. Quelle est l'espèce la plus stable à 20°C dans les conditions standard, sachant que dans ces conditions la température de transition est de 95,5°C.
3. Etablir la relation de Clapeyron pour cet équilibre puis calculer la variation ΔT de la température de transition lorsque la pression s'accroît de 1,0 bar.

Exercice n°2: (Extrait du Concours Technologie 2012)

Diagramme des phases de l'hexafluorure d'uranium UF₆ pur

On supposera que les gaz ont un comportement parfait et que les enthalpies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température dans les domaines considérés et que l'effet de la pression est négligeable sur les équilibres entre phases condensées.

1. Compléter le **tableau 1**.
2. Calculer la température de sublimation standard de UF₆.
3. Déterminer les conditions (p et T) pour que UF₆ coexiste sous les trois phases liquide, vapeur et solide.
4. Etablir les expressions puis calculer à la température du point triple :
 - a. l'enthalpie de vaporisation de UF₆.
 - b. l'enthalpie de fusion de UF₆ sachant que l'enthalpie de sublimation est de 48,99 kJ mol⁻¹.
5. En un point de coordonnées θ = 50 °C et p = 533,43 mmHg appartenant à la courbe de sublimation, les volumes molaires de UF₆ dans les deux phases sont :

$$V_{m,UF_6}^{sd} = 7,132 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \quad \text{et} \quad V_{m,UF_6}^{vap} = 1,81 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Considérons une mole d'UF₆ placée dans un système fermé de volume V = 0,1 litre maintenu à θ = 50 °C et p = 533,43 mmHg. Déterminer le volume de la phase solide $V_{UF_6}^{sd}$ et celui de la phase vapeur $V_{UF_6}^{vap}$.

Données : Masse molaire UF₆ = 352,02 g mol⁻¹ ; R = 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹ ; 1bar ≈ 1 atm = 760 mmHg

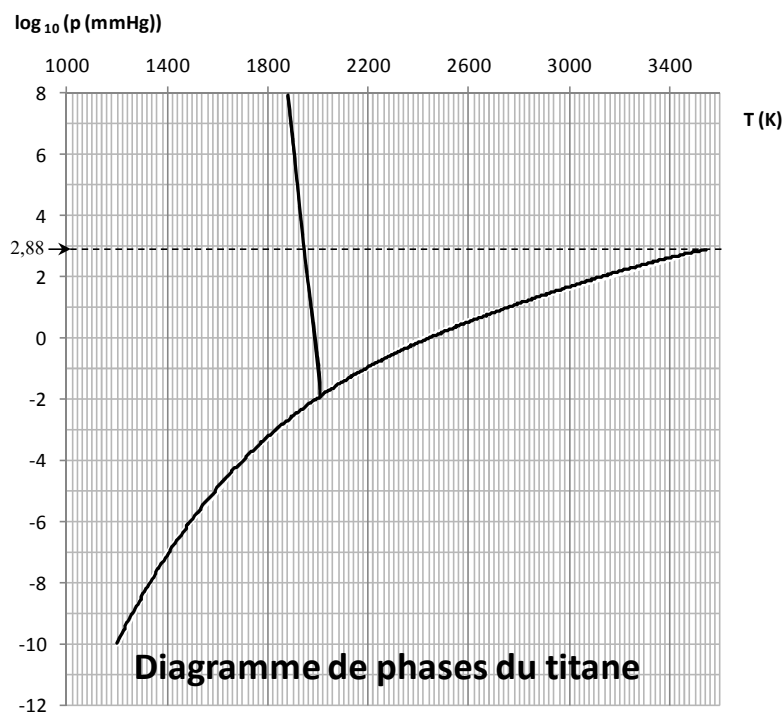
		Equilibre liquide-vapeur	Equilibre solide -vapeur
	Système	Vapeur UF ₆ ↔ UF ₆ liquide	Vapeur UF ₆ ↔ UF ₆ solide
a.	Phénomène		
b.	Fraction molaire en phase liquide ou solide	x_{UF_6}	
c.	Fraction molaire en phase vapeur	y_{UF_6}	
d.	Expression du potentiel chimique en phase liquide ou solide	$\mu_{UF_6}^{liq} =$	$\mu_{UF_6}^{sd} =$
e.	Expression du potentiel chimique en phase vapeur	$\mu_{UF_6}^{vap} =$	$\mu_{UF_6}^{vap} =$
f.	Condition d'équilibre		
	Tension de vapeur (mmHg)	$\log_{10}(p) = 7,538 - \frac{1511}{T(K)}$	$\log_{10}(p) = 10,646 - \frac{2559}{T(K)}$

Exercice n°3 (Extrait DS1 2012-2013)

Le titane solide se présente sous deux variétés allotropiques α et β . Dans ce qui suit, on va considérer la variété $Ti(\beta)$ du titane stable à haute température. On admettra aussi que les enthalpies de changement d'état sont indépendantes de la température dans les domaines considérés et que la pression intervient peu dans les équilibres entre les phases condensées.

1. Le diagramme de phases du titane est donné sur la figure ci-contre.

- Préciser la nature des phases présentes dans chaque domaine ? (on ne tiendra compte que de la phase β du titane solide)
 - Donner la nature des phases présentes sur chacune des courbes ?
 - Indiquer le nom de chaque courbe ?
2. Indiquer clairement sur le graphique la valeur de la variance :
- des systèmes situés dans chaque domaine ?
 - des systèmes situés sur chacune des courbes ?
 - du système au point triple ?



3. Donner la valeur de la température de fusion standard du titane solide ?
4. D'après le diagramme le titane liquide est-il plus dense ou moins dense que le titane solide. Justifier votre réponse ?
5. On considère une mole de titane à la température $T = 3200$ K et sous 10 mmHg.
- Préciser l'état physique du titane dans ces conditions ?
 - On réalise le refroidissement isobare ($p=10$ mmHg) de ce système jusqu'à 1400 K. Tracer dans ce cas la courbe d'analyse thermique $T = f(t)$ en précisant les températures de changement d'états physiques ainsi que les phases présentes sur chaque tronçon ?
6. On considère l'équilibre $Ti_{(sd)} \rightleftharpoons Ti_{(liq)}$
- En utilisant l'équation de Clapeyron relative à cet équilibre, déterminer la variation du volume qui accompagne la fusion d'une mole de titane sous une pression égale à $13,2$ bars.
- Donnée: $M_{Ti} = 47,9$ g mol⁻¹; $\Delta_{fus}H^\circ(Ti) = 41,380$ kJ mol⁻¹; $p^\circ = 1$ bar = 760 mmHg.

Exercice n°4 (Extrait DS1 2015-2016)

L'expression de la pression de vapeur saturante de l'ammoniac **solide** en fonction de la température T (Kelvin) est donnée par la relation (1) valable de 173 K au point triple :

$$\text{Equation (1)} \quad \ln \frac{p}{p^0} = 16,41 - \frac{3754}{T}$$

Celle de l'ammoniac **liquide**, par la relation (2) valable du point triple au point critique.

$$\text{Equation (2)} \quad \ln \frac{p}{p^0} = 12,87 - \frac{3063}{T}$$

Partie I

I-1.

- Déterminer la température d'ébullition standard de l'ammoniac.
- En vous référant à ce qui précède, déterminer l'enthalpie molaire de sublimation $\Delta_{sub}H$ et l'enthalpie molaire de vaporisation $\Delta_{vap}H$.
- Déduire l'enthalpie molaire de fusion $\Delta_{fus}H$.

I-2. Déterminer à partir des équations précédentes les coordonnées du point triple de l'ammoniac.

I-3. La valeur de la pression critique de l'ammoniac est $P_c = 115$ bar. Déterminer la valeur de la température critique T_c de l'ammoniac.

I-4. Comparer la valeur calculée de la température critique à la valeur expérimentale T_c^{exp} qui est de 405 K. Quelle(s) pourrai(en)t être la ou les raison(s) de l'écart entre ces deux valeurs.

Partie II

On donne sur la figure ci-contre une partie de l'allure du diagramme de phases de l'ammoniac déterminé expérimentalement.

II-1. Donner :

- La nature des phases dans chaque domaine du diagramme.
- Le nom de chacune des courbes du diagramme.
- Préciser la valeur de la variance dans chaque domaine et sur chacune des courbes.

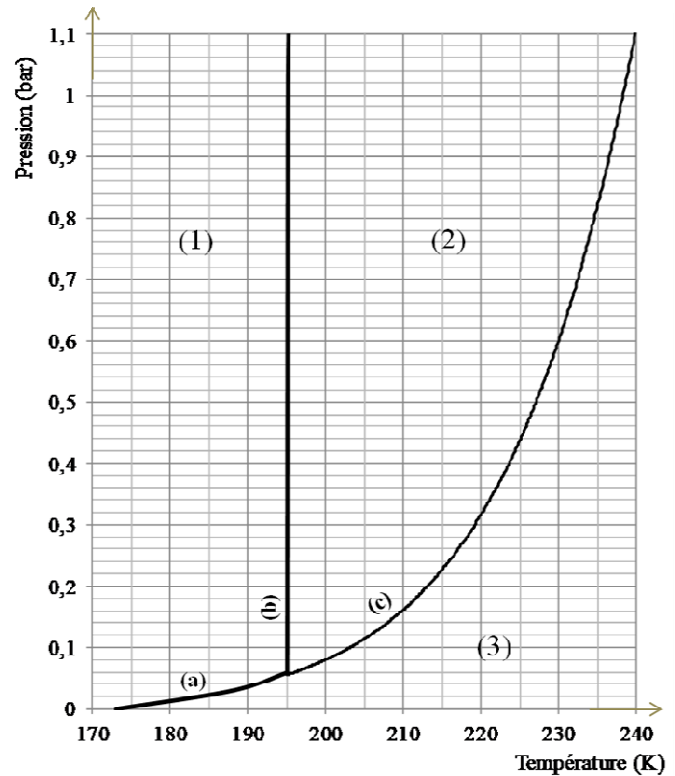
II-2. Déterminer la température de fusion standard de l'ammoniac.

II-3. Evaluer la pente de la courbe de fusion de NH_3 .

II-4. Que peut-on conclure quant à $\rho_{\text{NH}_3}^{\text{liq}}$ et $\rho_{\text{NH}_3}^{\text{sd}}$. Justifier.

II-5. On refroidit sous pression constante égale à 0,5 bar de l'ammoniac de 235 K à 180 K.

- Représenter sur le diagramme fourni le chemin suivi lors de cette opération.
- Représenter dans le plan température-temps (T, t) l'allure de la courbe de refroidissement, en précisant les températures de changements d'états physiques ainsi que les phases présentes sur chaque tronçon.



Exercice n°1: (Extrait du DS 2013-2014)

1. $d\mu = V_m dP - S_m dT$

2.
 $\mu_\alpha = H_{m,\alpha} - T S_{m,\alpha}$ et $\mu_\beta = H_{m,\beta} - T S_{m,\beta}$ ou encore
 $(\mu_\beta - \mu_\alpha) = (H_{m,\beta} - H_{m,\alpha}) - T (S_{m,\beta} - S_{m,\alpha})$ Or à la température de transition T_ϕ on a :
 $(H_\beta - H_\alpha) = T_\phi (S_\beta - S_\alpha)$; ce qui conduit à :
 $(\mu_\beta - \mu_\alpha) = (T_\phi - T) \times (S_\beta - S_\alpha)$ AN $(\mu_\beta - \mu_\alpha) = [368,5 - 293] \times 7,87 = 594,2 \text{ J mol}^{-1} > 0$: La phase la plus stable c'est celle qui a le potentiel chimique le plus bas donc c'est la phase α et ceci pour tout $\theta < 95,5^\circ\text{C}$.

3. $d\mu_\alpha = V_{m,\alpha} dP - S_{m,\alpha} dT$ et $d\mu_\beta = V_{m,\beta} dP - S_{m,\beta} dT$
 A l'équilibre : $d\mu_\alpha = d\mu_\beta \Rightarrow (V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}) dP = (S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}) dT$

Ou encore : $\frac{dP}{dT} = \frac{S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}}{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}} = \frac{H_{m,\beta} - H_{m,\alpha}}{T (V_{m,\beta} - V_{m,\alpha})}$

ou encore $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$ (Equation de Clapeyron)

Application : Calcul de la variation de la température de transition ΔT , lorsque la pression s'accroît de 1 bar.

L'égalité $[(V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}) dP = (S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}) dT]$ conduit à $dT = \frac{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}}{S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}} dP$
 $\Rightarrow \Delta T = \frac{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}}{S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}} \Delta P \Rightarrow \text{A.N. : } \Delta T = \frac{0,8 \times 10^{-6}}{7,87} \times 10^5 \Rightarrow \Delta T = 0,01 \text{ K}$

Exercice n°2 (Extrait DS1 2015-2016)

	Système	Equilibre liquide-vapeur	Equilibre solide-vapeur
		Vapeur UF₆ ↑ UF₆ liquide	Vapeur UF₆ ↑ UF₆ solide
a.	Phénomène	vaporisation	sublimation
b.	Fraction molaire en phase liquide ou solide	$x_{\text{UF}_6} = 1$	
c.	Fraction molaire en phase vapeur	$y_{\text{UF}_6} = 1$	
d.	Expression du potentiel chimique en phase liquide ou solide	$\mu_{\text{UF}_6}^{\text{liq}} = \mu_{\text{UF}_6}^{0,\text{liq}}(T)$	$\mu_{\text{UF}_6}^{\text{sd}} = \mu_{\text{UF}_6}^{0,\text{sd}}(T)$
e.	Expression du potentiel chimique en phase vapeur	$\mu_{\text{UF}_6}^{\text{vap}} = \mu_{\text{UF}_6}^{0,\text{vap}}(T) + RT \ln\left(\frac{P_{\text{UF}_6}}{P^0}\right)$	$\mu_{\text{UF}_6}^{\text{vap}} = \mu_{\text{UF}_6}^{0,\text{vap}}(T) + RT \ln\left(\frac{P_{\text{UF}_6}}{P^0}\right)$
f.	Condition d'équilibre	$\mu_{\text{UF}_6}^{\text{liq}} = \mu_{\text{UF}_6}^{\text{vap}}(T)$	$\mu_{\text{UF}_6}^{\text{sd}} = \mu_{\text{UF}_6}^{\text{vap}}(T)$
	Tension de vapeur (mmHg)	$\log_{10}(p) = 7,538 - \frac{1511}{T(K)}$	$\log_{10}(p) = 10,646 - \frac{2559}{T(K)}$

2.
 $\log_{10}(760) = 10,646 - \frac{2559}{T_{\text{sub}}^0} \Rightarrow T_{\text{sub}}^0 = 329,55 \text{ K}$

3. Détermination des conditions (T et p) pour que UF₆ coexiste sous les trois phases :
 $7,538 - \frac{1511}{T_{\text{pt}}} = 10,646 - \frac{2559}{T_{\text{pt}}} \Rightarrow \text{la température du point triple } T_{\text{pt}} = 337,19 \text{ K}$

La pression du point triple $\log_{10}(p_{pt}) = 7,538 - \frac{1511}{337,19} = 3,06 \Rightarrow p_{pt} = 1148,15 \text{ mmHg}$

4.

a. La relation de Clapeyron : $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T(V_m^{gaz} - V_m^{liq})}$ et $V_m^g - V_m^{liq} \approx V_m^g = \frac{RT}{p}$

$$\int_{P^0}^P \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{vap}H_m^0}{R} \int_{T_{vap}^0}^T \frac{dT}{T^2} \text{ d'où } \log_{10}\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{\Delta_{vap}H_m^0}{Ln(10).R} \left[\frac{1}{T_{vap}^0} - \frac{1}{T}\right]$$

Par identification : $\frac{\Delta_{vap}H_m^0}{Ln(10).R} = 1511$ d'où $\Delta_{vap}H_m^0 = 1511 \times 8,314 \times 10^{-3} Ln(10) = 28,89 \text{ kJ mol}^{-1}$

b. $\Delta_{fus}H_m^0 = \Delta_{sub}H_m^0 - \Delta_{vap}H_m^0 = 20,1 \text{ kJ mol}^{-1}$

5. $V = V_{UF_6}^{sd} + V_{UF_6}^{vap} = n_{UF_6}^{sd} V_{m,UF_6}^{sd} + n_{UF_6}^{vap} V_{m,UF_6}^{vap}$

$$n_{UF_6}^{sd} + n_{UF_6}^{vap} = 1 \text{ mol} \Rightarrow n_{UF_6}^{sd} = 1 - n_{UF_6}^{vap}$$

$$n_{UF_6}^{vap} = \frac{V - V_{m,UF_6}^{sd}}{V_{m,UF_6}^{vap} - V_{m,UF_6}^{sd}}$$

$$V_{UF_6}^{vap} = n_{UF_6}^{vap} V_{m,UF_6}^{vap} \text{ et } V_{UF_6}^{sd} = n_{UF_6}^{sd} V_{m,UF_6}^{sd}$$

$$n_{UF_6}^{vap} = \frac{0,1 \times 10^{-3} - 7,132 \times 10^{-5}}{1,81 \times 10^{-2} - 7,132 \times 10^{-5}} = 1,59 \times 10^{-3} \text{ mol et } n_{UF_6}^{sd} = 9,98 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$V_{UF_6}^{vap} = 1,59 \times 10^{-3} \times 1,81 \times 10^{-2} = 2,88 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$V_{UF_6}^{sd} = 9,98 \times 10^{-1} \times 7,132 \times 10^{-5} = 7,12 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

Exercice n°3 (Extrait DS1 2012-2013)

1.2. (voir diagramme)

3. La température de fusion standard du titane est déterminée à $p^0 = 760 \text{ mmHg}$ c'est-à-dire à $\log p^0 = 2,88$ donc $T_{fus}^0 = 1940 \text{ K}$

4.

D'après le diagramme la pente de la courbe de fusion est négative.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H}{T\Delta V_{fus}} < 0 \text{ or } \Delta_{fus}H > 0 \text{ donc}$$

$$\Delta_{fus}V = V_m^l - V_m^{sd} < 0$$

$$\text{d'où } V_m^l < V_m^{sd} \Rightarrow \frac{M}{V_m^l} > \frac{M}{V_m^{sd}}$$

c'est-à-dire que $\rho_l > \rho_{sd} \Rightarrow$ le titane liquide est plus dense que le titane β solide.

5.

a. le titane est à l'état gazeux

b.

Allure de la courbe d'analyse thermique $T = f(t)$:

6. $\Delta_{fus}V = ?$ sous 13,2 bars

En considérant l'équilibre $Ti_{(sd)} \rightleftharpoons Ti_{(liq)}$, la relation de Clapeyron conduit à :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H^0}{T\Delta_{fus}V} \text{ ou encore } \int_{P^0}^P dp = \frac{\Delta_{fus}H^0}{\Delta_{fus}V} \int_{T_{fus}^0}^T \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow P - P^0 = \frac{\Delta_{fus}H^0}{\Delta_{fus}V} \ln \frac{T}{T_{fus}^0}$$

$$\text{soit } \Delta_{fus}V = \frac{\Delta_{fus}H^0}{(P - P^0)} \ln \frac{T}{T_{fus}^0}$$

- pour $P = P^0 = 1 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg}$; donc $\log_{10}(760) = 2,88$; on peut déduire à partir de la branche de fusion la valeur de $T_{fus}^0 = 1940 \text{ K}$.
- sous 13,2 bar donc $13,2 \times 760 = 10032 \text{ mmHg}$; $\log_{10}(10032) = 4,00$; la fusion a lieu à la température $T = 1920 \text{ K}$.

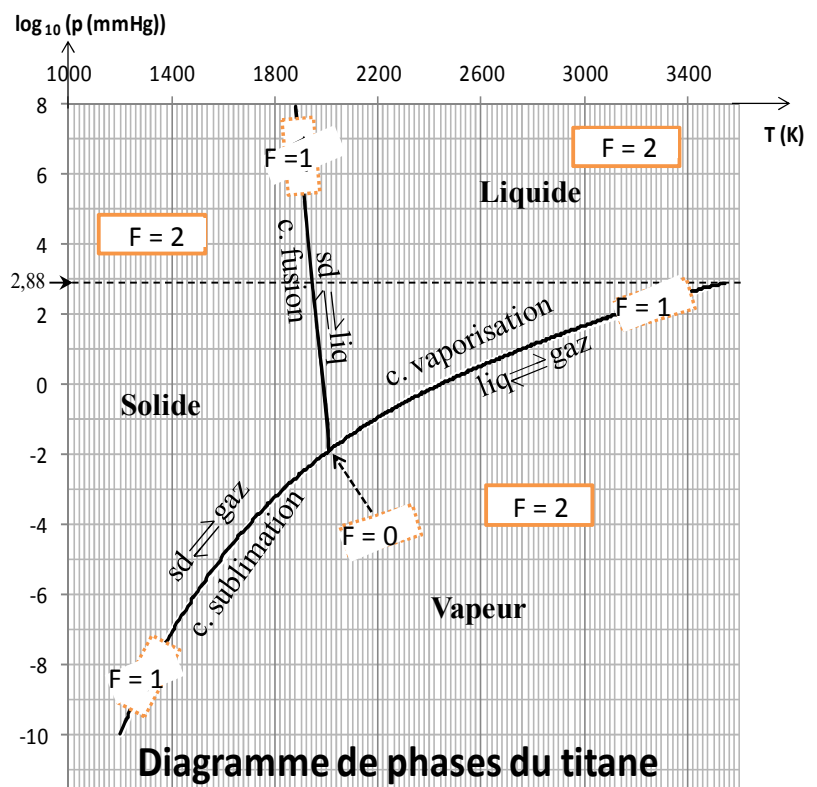
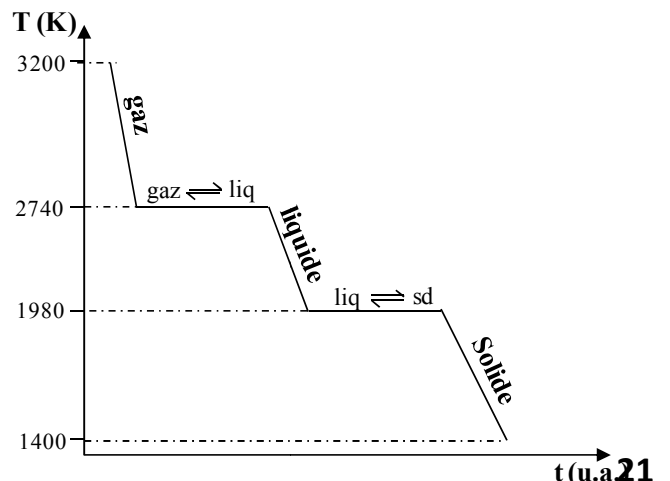


Diagramme de phases du titane



Application numérique dans le système international:

$$\Delta_{fus}H^\circ = 41380 \text{ J mol}^{-1} ; P - P^\circ = (13,2 - 1) \times 10^5 \text{ Pa} ;$$

$$T = 1940 \text{ K} \text{ et } T_{fus}^\circ = 1920 \text{ K}, \Delta_{fus}V = V_{liq} - V_{sd} = \frac{41380}{12,2 \times 10^5} \ln \frac{1920}{1940} = -351,48 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$\Delta_{fus}V = V_{liq} - V_{sd} \approx -351 \text{ cm}^3$$

$\Rightarrow V_{liq} < V_{sd}$ On retrouve bien les résultats de la réponse à la question 4/ à savoir que le titane liquide est plus dense que le titane solide.

Exercice n°4 (Extrait DS1 2015-2016)

Partie I

1.

a. Température d'ébullition standard : A partir de l'équation (2) on a :

$$\text{Pour } p = p^\circ = 1 \text{ bar}, T = T_{eb}^\circ \Rightarrow \ln(1) = 12,87 - \frac{3063}{T_{eb}^\circ} ; T_{eb}^\circ = 238 \text{ K}$$

b. L'enthalpie molaire de sublimation et l'enthalpie molaire de vaporisation :

Par identification des deux expressions de $\left(\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)\right)$,

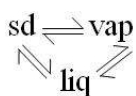
L'équation (1) :

$$\left. \begin{aligned} \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) &= 16,41 - \frac{3754}{T} \\ \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) &= \frac{\Delta_{sub}H}{R \cdot T_{sub}^\circ} - \frac{\Delta_{sub}H}{R \cdot T} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{\Delta_{sub}H^\circ}{R} = 3754 \text{ d'où}$$
$$\Delta_{sub}H = 8,31 \times 3754 \Rightarrow \Delta_{sub}H = 31,21 \text{ kJ mol}^{-1}$$

L'équation (2)

$$\left. \begin{aligned} \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) &= 12,87 - \frac{3063}{T} \\ \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) &= \frac{\Delta_{vap}H}{R \cdot T_{vap}^\circ} - \frac{\Delta_{vap}H}{R \cdot T} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{\Delta_{vap}H^\circ}{R} = 3063 \text{ d'où}$$
$$\Delta_{vap}H = 8,31 \times 3063 \Rightarrow \Delta_{vap}H = 25,46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c.



$$\Delta_{fus}H = \Delta_{sub}H - \Delta_{vap}H = 31,21 - 25,46 = 5,75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{fus}H = 5,75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

I-2. Au point triple τ , de coordonnées T_τ et P_τ , les trois états physiques de l'ammoniac sont en équilibre. Ce point vérifie les deux expressions de $\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$ précédentes (Egalité des deux équations (1) et (2)).

$$16,41 - \frac{3754}{T_\tau} = 12,87 - \frac{3063}{T_\tau} \Rightarrow \frac{691}{T_\tau} = 3,54 \Rightarrow T_\tau = 195,2 \text{ K}$$

$$\ln\left(\frac{p_\tau}{p^\circ}\right) = 16,41 - \frac{3754}{T_\tau} \Rightarrow P_\tau = P^\circ \exp(-2,82) \Rightarrow P_\tau = 0,0595 \text{ bar}$$

I-3. Le point critique appartient à la courbe de vaporisation, par conséquent les coordonnées du point critique :

$$\ln\left(\frac{p_c}{p^\circ}\right) = 12,87 - \frac{3063}{T_c} \Rightarrow \ln\left(\frac{115}{p^\circ}\right) = 12,87 - \frac{3063}{T_c} \Rightarrow T_c = \frac{3063}{12,87 - \ln\left(\frac{p_c}{p^\circ}\right)}$$

$$\Rightarrow T_c = 377 \text{ K}$$

I-4. La valeur de la température critique déterminée expérimentalement est $T_c^{\text{exp}} = 405 \text{ K}$ alors que la pression théorique calculée à partir de l'équation (2) de la courbe de vaporisation est $T_c^{\text{cal}} = 377 \text{ K}$. Les raisons de cet écart sont les suivantes :

- L'équation (2) n'est valable qu'entre la température du point triple $T_\tau = 195,2 \text{ K}$ et $T = 250 \text{ K}$, or $T_c = 405 \text{ K}$ n'appartient pas à ce domaine.
- Aussi pour aboutir aux équations exprimant la pression de vapeur saturante de l'ammoniac en fonction de la température, trois approximations ont été faites.

Partie II

II-1. a. b. c.

Domaine	Phase	Variance
(1)	Solide	F= 2
(2)	Liquide	F= 2
(3)	Vapeur	F= 2

Courbe	Nom de la courbe	Variance
(a)	Sublimation	F= 1
(b)	Fusion	F= 1
(c)	Vaporisation	F= 1

II-2. La température de fusion standard de NH_3 est déterminée à $p = p^0 = 1 \text{ bar}$ donc d'après le diagramme expérimental fourni $T_{fus}^0 = 195 \text{ K}$

II-3. Evaluation de la pente de la courbe de fusion de NH_3 : On choisit 2 points de la courbe :

$M_1 (195 \text{ K} ; 0,7 \text{ bar})$ et $M_2 (195 \text{ K} ; 1 \text{ bar})$

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} = \frac{1 - 0,7}{195 - 195} = \frac{0,3}{0} \text{ donc } \frac{\Delta P}{\Delta T} \rightarrow \infty$$

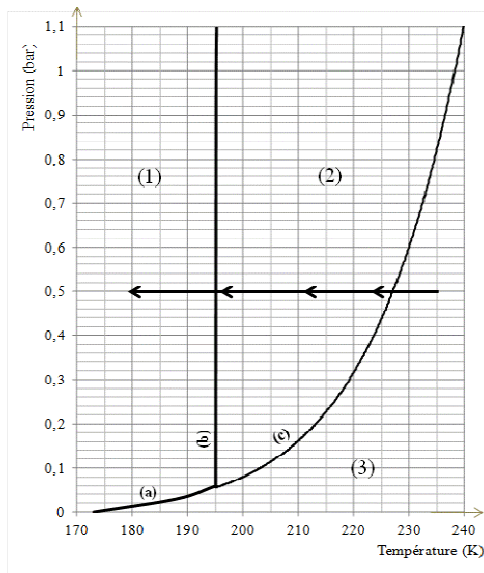
II-4. $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H}{T\Delta_{fus}V} \rightarrow \infty$ donc $T\Delta_{fus}V \rightarrow 0 \Rightarrow \Delta_{fus}V = V^l - V^{sd} \rightarrow 0 \Rightarrow V^l \text{ et } V^{sd}$

sont sensiblement égaux.

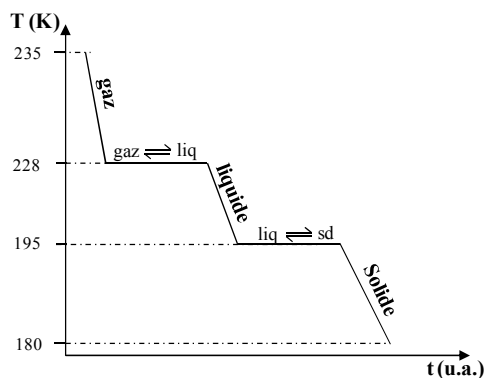
Or $\rho = \frac{M}{V}$ et puisque $V^l = V^{sd}$ donc $\rho^l = \rho^{sd}$

II-5. On refroidit sous pression constante égale à 0,5 bar de l'ammoniac de 235 K à 180K.

a.



b.



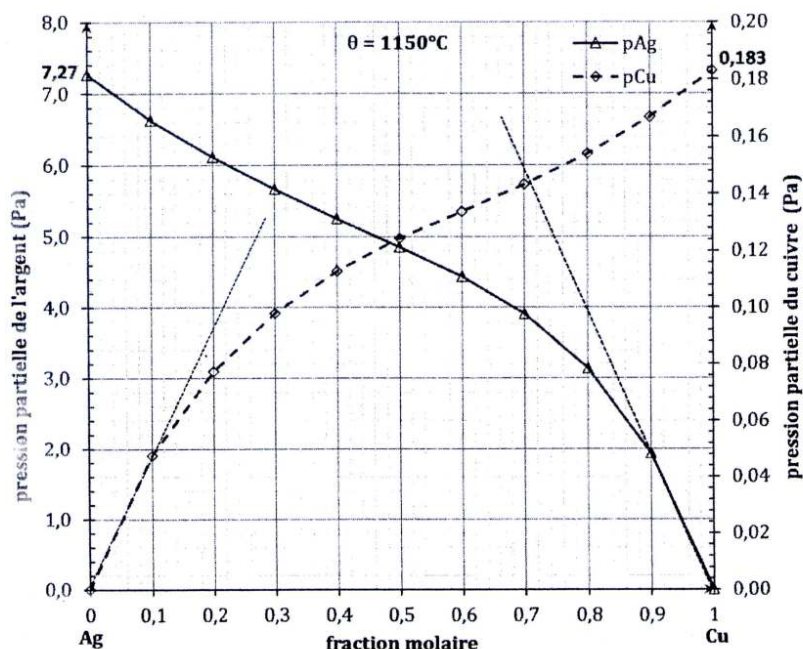
Énoncé

Exercice n° 1 (extrait concours MP- Juin 2015) :

A. Mélange idéal :

L'argent (noté A) et le cuivre (noté B) sont deux composés miscibles en phase liquide et ayant un comportement supposé idéal. En phase gazeuse, le mélange est considéré comme un gaz parfait.

- Sachant que la phase gazeuse est en équilibre avec le mélange liquide.
 - Etablir l'expression de la pression partielle p_A de (A) en fonction de la fraction molaire dans la phase liquide x_B .
 - Donner l'expression de la pression partielle de B en fonction de x_B .
 - Déduire l'expression de la courbe d'ébullition isotherme.
- Représenter sur la figure suivante, les courbe $p_A = f(x_B)$, $p_B = f(x_B)$ et celle de la pression totale $p = f(x_B)$.
- Quelle est le composé le plus volatil ? Justifier la réponse.



B. Mélange réel :

Le mélange réel s'éloigne cependant de l'idéalité et on obtient un diagramme binaire liquide vapeur isotherme à un seul fuseau mais déformé.

A l'aide des mesures expérimentales effectuées à 1150°C, on a pu construire les courbes donnant la variation des pressions de vapeur p_A et p_B en fonction de la fraction molaire en phase liquide x_B .

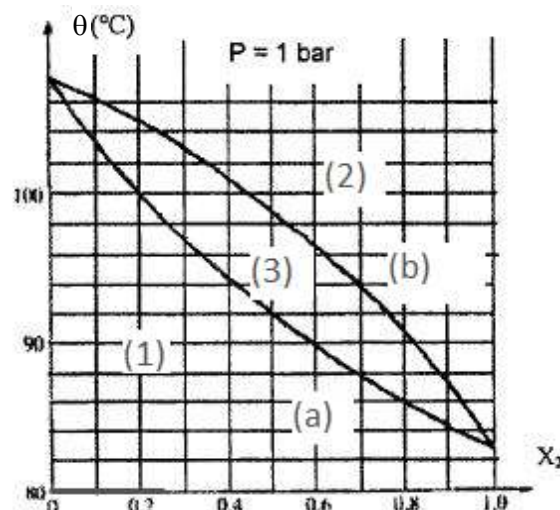
- Le mélange cuivre – argent se fait – il avec absorption ou dégagement de chaleur ? Justifier.
- Déterminer les constantes de Henry de (A) et de (B) à 1150°C.
- Une solution diluée d'argent (A) dans le cuivre (B) de fraction massique $W_A = 0,005$ est mise en équilibre avec sa vapeur à 1150°C.
 - Donner l'expression puis calculer les fractions molaires x_A et x_B dans la phase liquide.
 - Déterminer les fractions molaires y_A et y_B dans la phase gazeuse, si on considère qu'à cette composition l'argent (A) suit la loi d'Henry.
 - Est – il possible de séparer l'argent du cuivre à 1150°C ? Justifier la réponse.

Données : $M_A = 108 \text{ g mol}^{-1}$ et $M_B = 63,5 \text{ g mol}^{-1}$

Exercice n° 2:

Le diagramme de phases liquide-vapeur isobare du système binaire 2-méthylpropan-2-ol (noté 1) - propan-2-ol (noté 2) est donné ci-contre. La composition est donnée en fraction molaire (x pour la phase liquide et y pour la phase vapeur).

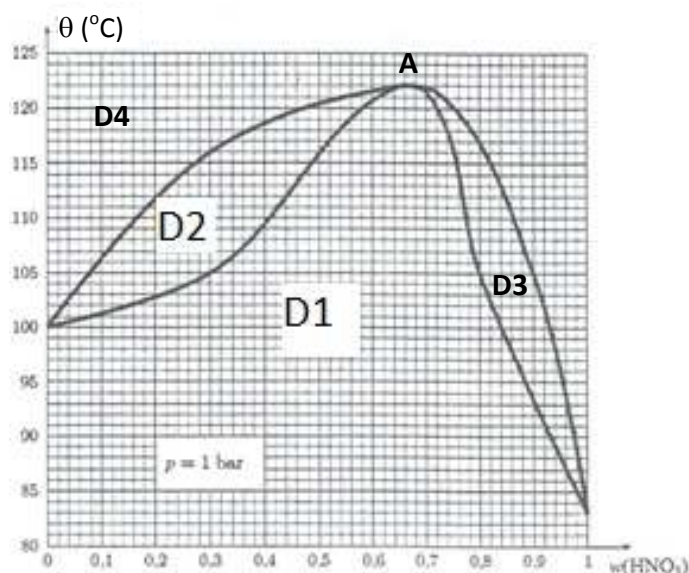
- Déterminer les températures d'ébullition de ces deux alcools. Quel est l'alcool le plus volatil ?



- 2- Déterminer la nature des phases présentes dans les domaines (1), (2) et (3).
 - 3- Identifier les courbes (a) et (b).
 - 4- On chauffe, sous 1,0 bar, un mélange A contenant 1,5 mol de (2) et 3,5 mol de (1). Déterminer :
 - a. la température à laquelle commence l'ébullition, et la composition de la première bulle de vapeur qui se forme.
 - b. la température à laquelle se termine l'ébullition, et la composition de la dernière goutte de liquide qui disparaît.
 - c. Les quantités de matière des phases en équilibre à 100 °C ainsi que le nombre de mole de chaque constituant dans chaque phase.
 - 5- Déterminer la température à laquelle commence l'ébullition et la composition de la première bulle de vapeur qui se forme lorsqu'un mélange liquide de composition, en fraction massique, $w_2 = 0,40$ est chauffé.
 - 6- On distille un mélange à $x_2 = 0,2$. Quel est la nature du distillat et résidu à la fin de la distillation fractionnée ?
 - 7- Donner l'allure du diagramme isotherme du même mélange sans changement de la volatilité relative des composés limites.
- Données : $M_1 = 74 \text{ g mol}^{-1}$; $M_2 = 60 \text{ g mol}^{-1}$.

Exercice n° 3 :

- 1- Soit le diagramme isobare liquide – vapeur du système (acide nitrique – eau) sous la pression atmosphérique ($P = 1 \text{ bar}$) sur lequel on a porté en abscisse la fraction massique, w_{HNO_3} , du mélange en acide nitrique.



- a. Indexer les différents domaines du diagramme.
 - b. Comment s'appelle le mélange dont la composition correspond à l'abscisse du maximum de température (point A)? Quelles sont ses propriétés ?
 - c. Quelle est la variance du système dans les domaines D_1 et D_2 et au point A?
- 2- Une solution aqueuse S_1 d'acide nitrique concentré a une densité de 1,33 et une concentration molaire de 11 mol L^{-1} . Quelle est le titre massique de cette solution.
- 3- Une solution aqueuse S_2 a un titre massique en acide nitrique égale à 0,4. On place une masse $m = 100 \text{ g}$ de cette solution dans un récipient fermé à l'intérieur duquel on maintient une pression constante égale à 1 bar. Quelles sont les opérations à effectuer si l'on souhaite récupérer un liquide de composition égale à 0,52 ? Quelle est la masse du liquide récupéré?
- 4- Un échantillon du mélange obtenu par la préparation industrielle, à $P = 1 \text{ bar}$ de l'acide nitrique est constitué au total de $n = 4 \text{ moles}$; il comporte 0,3 moles d'acide nitrique
 - a. Calculer la fraction massique globale w_{HNO_3} en acide nitrique.
 - b. Sous quel état physique se trouve le système à 100°C ?
 - c. A quelle température faut-il porter l'échantillon pour qu'il commence à bouillir ? Quelle est alors la fraction massique en HNO_3 dans la première bulle de vapeur ?
 - d. A quelle température l'ébullition se termine – t – elle si on opère en système fermé ? Quelle est la fraction massique en HNO_3 dans la dernière goutte de liquide ?
- 5- En opérant toujours à $P = 1 \text{ bar}$, on chauffe le système (question 4) jusqu'à 110°C. Déterminer, à cette température,
 - a- La composition du système.
 - b- La masse des phases en présence.
 - c- La masse de chaque constituant dans chacune des phases.

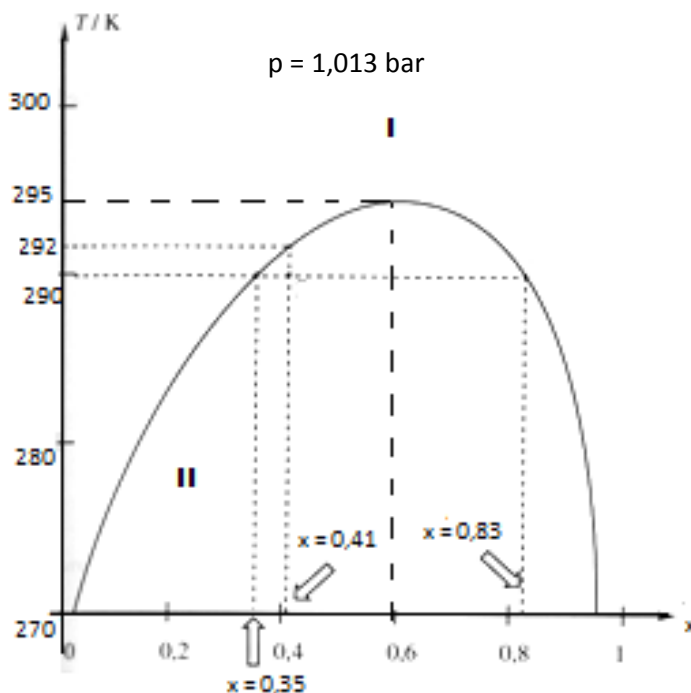
- 6- On effectue une distillation fractionnée de l'échantillon précédent. Si l'appareil est suffisamment efficace, de quoi sont constitués le distillat et le résidu.

Données : $M_{\text{acide nitrique}} = 63 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ g L}^{-1}$

Exercice n° 4 :

On dispose du diagramme de phase liquide - liquide du mélange hexane (C_6H_{14} noté A) – nitrobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ noté B) sous 1 bar. La température est indiquée en K et l'axe des abscisses correspond à la fraction molaire x_B .

- 1- Préciser la nature des phases présentes dans chacun des domaines.
- 2- Quelles sont les coordonnées du point critique.
- 3- On mélange de 50 g d'hexane et 50 g de nitrobenzène à 290 K.
 - a. Quelle est la composition des phases et dans quelles proportions se trouvent-elles ? Indiquer la quantité de matière de chaque espèce dans chacune des phases.
 - b. Considérons à nouveau le mélange à 290 K. Quelle quantité de matière en nitrobenzène faut-il ajouter pour obtenir une seule phase ?
 - c. A quelle température doit-on chauffer l'échantillon pour obtenir une seule phase ?

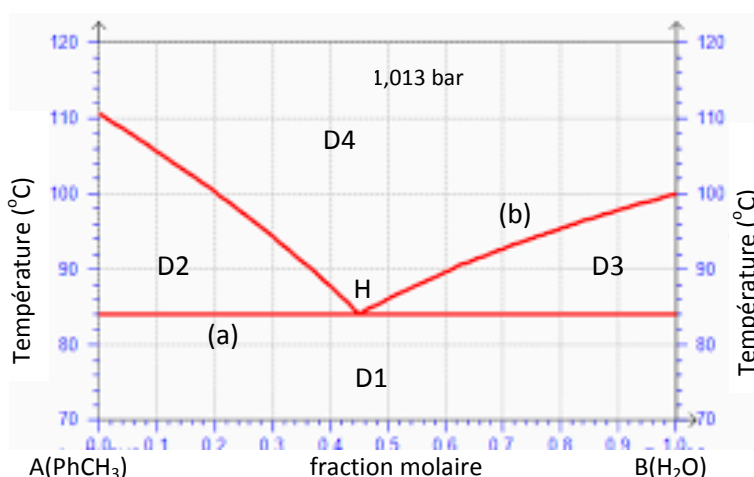


Données : Masses molaires en g mol^{-1} : 12 (C) ; 14 (N) ; 1 (H) ; 16 (O).

Exercice n° 5 :

Le diagramme binaire isobare du binaire (toluène – eau) est donné ci-dessous. La composition est donnée en fraction molaire de l'eau (x pour la phase liquide, y pour la phase vapeur).

1. Quel est le composé le moins volatil ? Donner sa température d'ébullition à la pression considérée.
2. Indexer le diagramme.
3. Quel est le nom des courbes du diagramme ?
4. Les deux liquides sont-ils miscibles ?
5. a. Donner les coordonnées du point hétéroazéotrope.
b. Calculer la variance en ce point. Interpréter physiquement la valeur trouvée.
6. a. Sous quel(s) état(s) physique(s) se trouve un mélange de fraction molaire globale 80 % en eau à 80°C ?
b. Quelle est la composition des phases en présence ?
7. a. Quelle est la composition de la première goutte de liquide en équilibre avec la vapeur lors de la liquéfaction d'une vapeur de composition initiale $y_{\text{eau}} = 0,2$?
b. A quelle température se termine cette liquéfaction ?
c. Quelle est la nature et la composition des phases obtenues à la fin de liquéfaction ?



8. Tracer la courbe de refroidissement pour les mélanges gazeux suivants: $y_{\text{eau}} = 0,2$; y_{H} et $y_{\text{eau}} = 0,6$. Vous préciserez la température au changement de pente et les phases en présence.
 9. On refroidit à 90°C 10 mol d'un mélange gazeux eau – toluène $y_{\text{eau}} = 0,7$.
 - a. Donner la composition du système à cette température.
 - b. Calculer le nombre de moles des phases en présence à l'équilibre.
 10. On dispose d'un récipient maintenu à 96°C sous une pression constante de 1 bar. On y introduit 9,2 g de toluène liquide puis progressivement de l'eau liquide.
 - a. Quelle masse m_1 d'eau liquide faut-il ajouter pour observer la disparition totale de toute phase liquide ?
 - b. Quelle masse m_2 d'eau liquide faut-il ajouter au total pour qu'il y ait une petite goutte d'eau liquide en équilibre avec la vapeur ?
- Données : $M_{\text{toluène}} = 92 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g mol}^{-1}$.

Exercice n° 6 (Extrait- DS2 - IPEIN (2017-2018)) :

Le diagramme isobare de deux liquides A et B est représenté par la figure ci-dessous. La composition est donnée en fraction molaire de l'eau (x pour la phase liquide, y pour la phase vapeur).

1. Que peut – on dire de la miscibilité des deux liquides A et B?
 2. Préciser le nom des courbes : (a) ; (b) ; (c) et (d)
 3. Indexer le diagramme en précisant les phases présentes dans les domaines numérotés de 1 à 6.
 4.
 - a. Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement d'un mélange à l'état vapeur ayant une fraction molaire $y_B = 0,20$.
 - b. Préciser les phases en présence et la variance du système pour chaque partie de la courbe d'analyse thermique de refroidissement.
 5. Que peut-on dire de la solubilité de A dans B à la température de 80°C ?
 6. Quel nom donne – t – on au point H.
 7. A 80°C , on introduit dans un ballon 37g de A(l) et suffisamment de B pour obtenir une fraction molaire initiale $x_B^0 = 0,6$. Quelle est la masse de B ajoutée ?
 8. On porte le mélange précédent ($x_B^0 = 0,6$) à 95°C , donner la composition et le nombre de moles des phases.
- Données : masses molaires en g mol^{-1} : $M(A) = 74$ et $M(B) = 18$

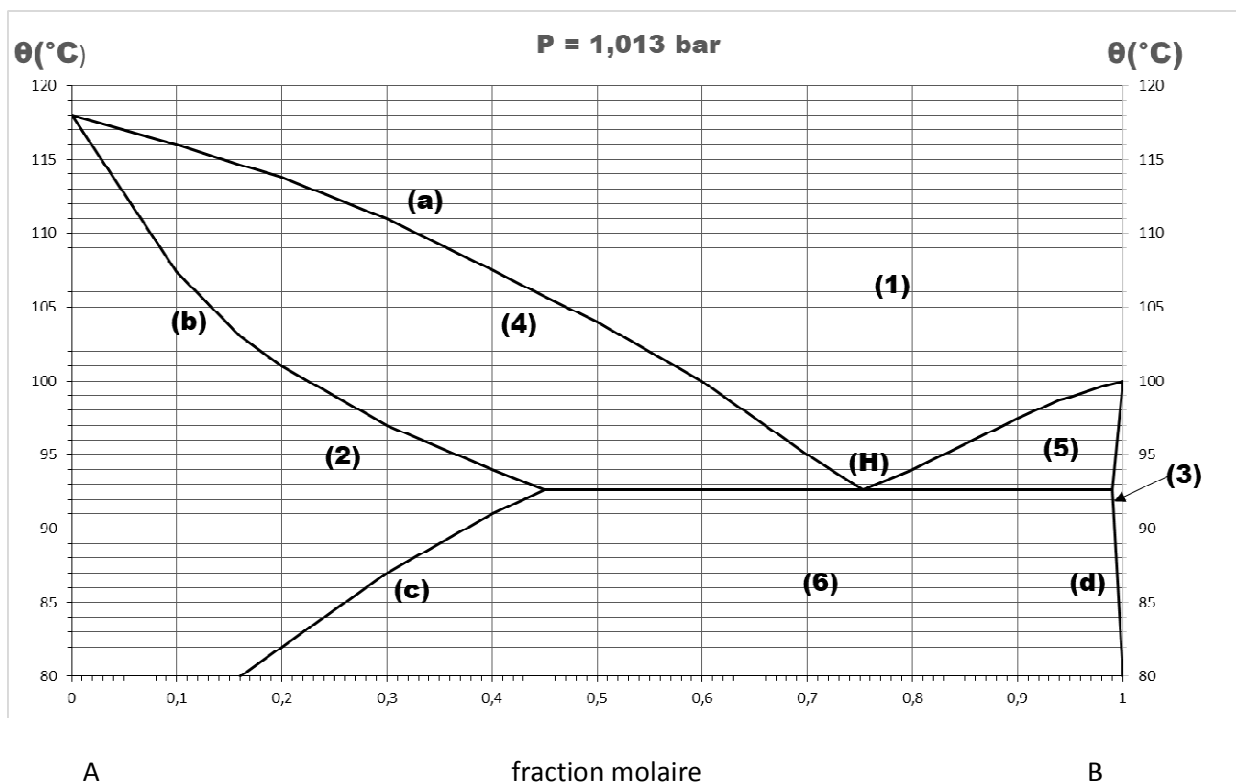


Figure 2 : Diagramme binaire liquide – vapeur de (A – B)

Corrigé

Exercice 1 : (extrait concours MP- Juin 2015)

A.

1.

$$a. \mu_A^{vap} = \mu_A^{\circ,vap}(T) + R \times T \times \ln \frac{p_A}{p^\circ}; \quad \mu_A^{liq} = \mu_A^{\circ,liq}(T) + R \times T \times \ln x_A$$

A l'équilibre : $\mu_A^{vap} = \mu_A^{liq}$

$$\mu_A^{\circ,vap}(T) + R \times T \times \ln \frac{p_A}{p^\circ} = \mu_A^{\circ,liq}(T) + R \times T \times \ln x_A$$

$$\ln \frac{p_A}{p^\circ} - \ln x_A = \frac{\mu_A^{\circ,liq}(T) - \mu_A^{\circ,vap}(T)}{R \times T}$$

$$\ln \left(\frac{p_A}{x_A \times p^\circ} \right) = \frac{\mu_A^{\circ,liq}(T) - \mu_A^{\circ,vap}(T)}{R \times T}$$

$$\frac{p_A}{x_A \times p^\circ} = \exp \left(\frac{\mu_A^{\circ,liq}(T) - \mu_A^{\circ,vap}(T)}{R \times T} \right)$$

$$\frac{p_A}{x_A} = p^\circ \times \exp \left(\frac{\mu_A^{\circ,liq}(T) - \mu_A^{\circ,vap}(T)}{R \times T} \right)$$

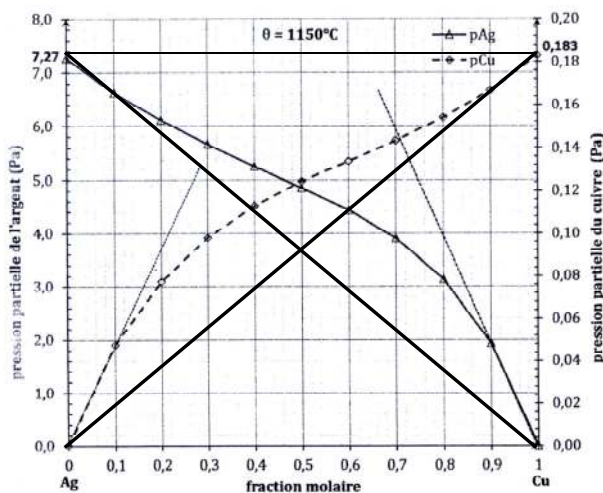
$$\frac{p_A}{x_A} = p_A^*; \quad p_A = x_A \times p_A^* = (1 - x_B) \times p_A^*$$

b. $p_B = x_B \times p_B^*$

c. $p_A = (1 - x_B) \times p_A^*; \quad p_B = x_B \times p_B^*;$

$$p = p_A + p_B = p_A^* + x_B \times (p_B^* - p_A^*)$$

2. voir figure.



3. $p_A^* \gg p_B^* \Rightarrow T_{éb}(A) \ll T_{éb}(B) \Rightarrow A$ est plus volatil que B

B.

4. Ecart positif par rapport à la loi de Raoult donc $\Delta_{mél}H > 0$; L'opération de mélange se fait avec absorption de chaleur.

5. Les constantes de Henry sont les pentes des tangentes aux courbes au voisinage de $x = 0$

$$k_{Ag}^H = \frac{6 - 0}{0,3 - 0} = 20 \text{ Pa}; \quad k_{Cu}^H = \frac{0,048 - 0}{0,1 - 0} = 0,48 \text{ Pa}$$

6.

a. $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{m_A}{m_A + \frac{M_A}{M_B} \times m_B} = \frac{w_A}{w_A + \frac{M_A}{M_B} \times (1 - w_A)} = \frac{1}{1 + \frac{M_A}{M_B} \times \frac{(1 - w_A)}{w_A}} \quad \text{AN: } x_A = 0,003;$

$x_B = 1 - x_A \quad \text{AN: } x_B = 0,997$

b. Si l'argent suit la loi d'Henry, alors le cuivre suit la loi de Raoult

$p_B = x_B \times p_B^* \quad \text{AN: } p_B = 0,182 \text{ Pa}$

$$p_A = x_A \times K_A^H \quad \text{AN: } p_A = 0,06 \text{ Pa}$$

la pression totale: $p = 0,242 \text{ Pa}$

Les fractions molaires en phase gazeuse sont :

$$y_B = \frac{p_B}{p} \quad \text{AN: } y_B = 0,75$$

$$\text{et } y_A = \frac{p_A}{p} \quad \text{AN: } y_A = 0,25$$

c. Le fuseau étant simple, la séparation des deux constituants est possible par distillation fractionnée.

Exercice 2 :

1. $\theta_{eb}^0(1) = 107^\circ\text{C}$; $\theta_{eb}^0(2) = 83^\circ\text{C}$; $\theta_{eb}^0(2) < \theta_{eb}^0(1)$ le constituant 2 est le plus volatil

2. Indexation

Domaines	1	2	3
Nature des phases	Liquide (1+2)	Vapeur (1+2)	Liquide (1+2) + vapeur (1+2)

3. Courbe (a) : courbe d'ébullition

Courbe (b) : courbe de rosée

4. Composition du mélange initial : $x_2^0 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ AN: $x_2^0 = 0,3$

a.

Température de début d'ébullition	$\theta_{eb}^0 = 97^\circ\text{C}$
Composition de la première bulle de vapeur	$y_2 = 0,6$

b.

Température de fin d'ébullition	$\theta_{eb}^0 = 103^\circ\text{C}$
Composition de la dernière goutte de liquide	$x_2 = 0,1$

c. D'après le diagramme : $x_2^0 = 0,3$; $y_2 = 0,45$; $x_2 = 0,2$

$$\text{Règle des segments inverses : } \frac{n^l}{n^v} = \frac{y_2 - x_2^0}{x_2^0 - x_2} = \frac{0,45 - 0,3}{0,3 - 0,2} = 1,5$$

$$\text{Conservation de la matière : } n = n^l + n^v = 5 \text{ mol}$$

$$\text{La résolution du système formé par ces deux équations conduit à : } n^v = 2 \text{ mol; } n^l = 3 \text{ mol}$$

La quantité de matière de chaque constituant dans chaque phase :

$$n_2^v = y_2 \times n^v \quad \text{AN } n_2^v = 0,9 \text{ mol}$$

$$n_1^v = n^v - n_2^v = y_1 \times n^v = (1 - y_2)n^v \quad \text{AN: } n_1^v = 1,1 \text{ mol}$$

$$n_2^l = y_2 \times n^l \quad \text{AN: } n_2^l = 0,6 \text{ mol}$$

$$n_1^l = n^l - n_2^l = x_1 \times n^l = (1 - x_2)n^l \quad \text{AN: } n_1^l = 2,4 \text{ mol}$$

5. $w_2 = 0,4$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{m_2}{m_2 + m_1 \times \frac{M_2}{M_1}} = \frac{\frac{m_2}{m_1 + m_2}}{\frac{m_2 + m_1 \times \frac{M_2}{M_1}}{m_1 + m_2}} = \frac{w_2}{w_2 + w_1 \times \frac{M_2}{M_1}} = \frac{1}{1 + \frac{(1-w_2)}{w_2} \times \frac{M_2}{M_1}} \quad \text{AN: } x_2 = 0,45$$

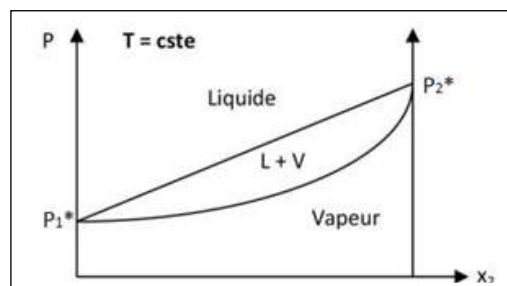
$$\theta_{eb}^0 = 93^\circ\text{C}; \quad y_2 = 0,75$$

6. Distillat : constituant 2

Résidu : constituant 1

7. Voir figure ci-contre :

Le système 2-méthylpropan-2-ol –propan 2-ol est idéal car le diagramme isobare correspondant est un diagramme à un seul fuseau symétrique.



Exercice 3 :

1.

a.

Domaines	D1	D2	D3	D4
Nature des phases	Liquide ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)	Liquide ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) + vapeur ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)	Liquide ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) + vapeur ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)	Vapeur ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)

b. Le mélange correspondant au maximum de température (point A) est le mélange azéotrope.

Propriétés :

- A pression constante le mélange change d'état à température constante.

- La composition de la phase liquide est égale à la composition de la phase vapeur : $w_{HNO_3}^l = w_{HNO_3}^v$

c.

Variance :	D1	D2	A
$F = C + 1 - \varphi - k - r$	$F = 2 + 1 - 1 - 0 - 0 = 2$	$F = 2 + 1 - 2 - 0 - 0 = 1$	$F = 2 + 1 - 2 - 0 - 1 = 0$

$$2. d = \frac{\rho_{S_1}}{\rho_{eau}} = \frac{m_{S_1}}{V_{S_1} \times \rho_{eau}}; \quad c = \frac{n_{HNO_3}}{V_{S_1}} = \frac{m_{HNO_3}}{M_{HNO_3} \times V_{S_1}} \quad \text{et} \quad w_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3}}{m_{S_1}} = \frac{c \times M_{HNO_3} \times V_{S_1}}{d \times \rho_{eau} \times V_{S_1}} \quad \text{AN: } w_{HNO_3} = 0,52$$

3. On veut récupérer un mélange enrichi en acide nitrique. Puisque le titre massique en acide nitrique passe de 0,40 à 0,52, on constate sur le diagramme (voir figure ci-contre) que la droite verticale $w_{HNO_3} = 0,52$ coupe la courbe d'ébullition à la température de 117°C (point L1). A cette même température, le mélange initial de composition $w_{HNO_3} = 0,40$ est en équilibre liquide – vapeur (point M1). On peut donc envisager de chauffer le mélange de composition initiale $w_{HNO_3} = 0,40$ à une température de 117°C puis d'évacuer la phase vapeur de façon à récupérer uniquement la phase liquide, dont la composition est égale $w_{HNO_3} = 0,52$ (point L1).

En appliquant la règle des segments inverses :

$$\frac{m^l}{m} = \frac{M_1 V_1}{L_1 V_1} \Rightarrow m^l = m \times \frac{w_{HNO_3}^{M_1} - w_{HNO_3}^{V_1}}{w_{HNO_3}^{L_1} - w_{HNO_3}^{V_1}} \quad \text{AN: } m^l = 38,6 \text{ g}$$

4.

a. $n = 4 \text{ mol}$; $n_{HNO_3} = 0,3 \text{ mol}$

$$x_{HNO_3} = \frac{n_{HNO_3}}{n} \quad \text{AN: } x_{HNO_3} = 0,075$$

$$w_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3}}{m_{HNO_3} + m_{H_2O}} = \frac{x_{HNO_3} \times M_{HNO_3}}{x_{HNO_3} \times M_{HNO_3} + (1 - x_{HNO_3}) \times M_{H_2O}} \quad \text{AN: } w_{HNO_3} = 0,22$$

b. le mélange se trouve à l'état **liquide**.

c.

Température de début d'ébullition	$\theta_{eb}^o = 103^\circ\text{C}$
Composition de la première bulle de vapeur	$w_{HNO_3}^v = 0,04$

d.

Température de fin d'ébullition	$\theta_{eb}^o = 113^\circ\text{C}$
Composition de la première bulle de vapeur	$w_{HNO_3}^l = 0,46$

5.

a. $w_{HNO_3}^l = 0,41$; $w_{HNO_3}^v = 0,17$

b. $\frac{m^l}{m^v} = \frac{w_{HNO_3}^l - w_{HNO_3}^v}{w_{HNO_3}^l - w_{HNO_3}} = \frac{0,22 - 0,17}{0,41 - 0,22} = 0,263$

$m = (n - n_{HNO_3}) \times M_{H_2O} + n_{HNO_3} \times M_{HNO_3}$ et $m = m^l + m^v$
Si $m = 85,5 \text{ g}$ alors $m^v = 67,70 \text{ g}$; $m^l = 17,8 \text{ g}$

c.

$m_{HNO_3}^v = w_{HNO_3}^v \times m^v$ AN: $m_{HNO_3}^v = 11,5 \text{ g}$

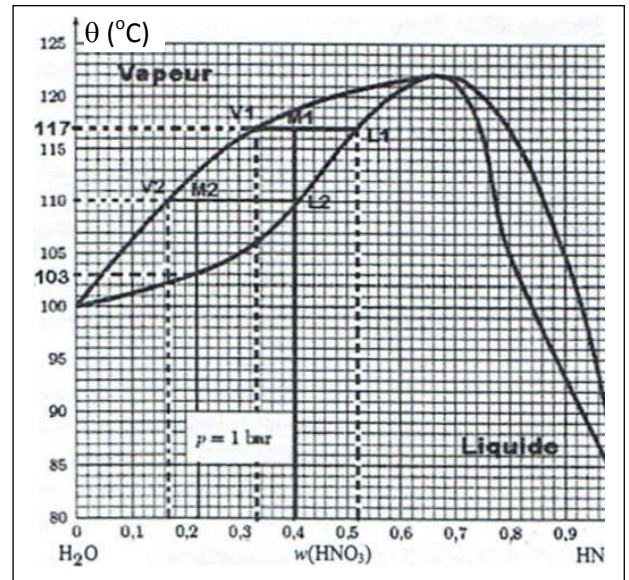
$m_{H_2O}^v = (1 - w_{HNO_3}^v) \times m^v$ AN: $m_{H_2O}^v = 56,2 \text{ g}$

$m_{HNO_3}^l = w_{HNO_3}^l \times m^l$ AN: $m_{HNO_3}^l = 7,3 \text{ g}$

$m_{H_2O}^l = (1 - w_{HNO_3}^l) \times m^l$ AN: $m_{H_2O}^l = 10,5 \text{ g}$

6. Distillat : l'eau pure

Résidu : le mélange azeotropique.



Exercice 4 :

1.

Domaine	Nature des phases
I	une seule phase liquide formé de nitrobenzène et d'hexane.
II	deux liquides non miscibles composés d'un mélange d'hexane et de nitrobenzène.

2. Le point critique (0,6 ; 295 K)

3. La fraction molaire du mélange en nitrobenzène : $x_B = 0,41$

a. Le point (0,41 ; 290 K) se trouve dans la zone II : le système contient deux phases liquides.

La composition de chacune des phases est $x_B = 0,35$ pour la phase 1 et $x_B = 0,83$ pour la phase 2.

Les proportions des deux phases sont données par application du théorème des moments chimiques :

Soient n_{liq1} et n_{liq2} : les quantités de matière des phases liquides 1 et 2.

$$\frac{n_{liq1}}{n_{liq2}} = \frac{0,83-0,41}{0,41-0,35} = 7 \quad \text{et} \quad n_{liq1} + n_{liq2} = 0,988 \text{ mol} \quad \text{d'où} \quad n_{liq1} = 0,865 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{liq2} = 0,123 \text{ mol}.$$

La phase 1 contient : $n_{\text{nitrobenzène},1} = 0,35 \times 0,865 = 0,303 \text{ mol}$ et $n_{\text{hexane},1} = 0,562 \text{ mol}$

La phase 2 contient : $n_{\text{nitrobenzène},2} = 0,83 \times 0,123 = 0,102 \text{ mol}$ et $n_{\text{hexane},2} = 0,021 \text{ mol}$

b. La température est maintenue constante, le système monophasique est obtenu lorsque la fraction molaire en nitrobenzène atteint la valeur $x_B = 0,83$. Soit n la quantité de nitrobenzène ajoutée, il vient

$$\text{alors : } 0,83 = \frac{n + \frac{50}{123}}{n + \frac{50}{123} + \frac{50}{86}} \quad \text{Soit } n = 2,43 \text{ mol}.$$

c. Par chauffage, le système monophasique est obtenu lorsque $T = 292 \text{ K}$: on obtient alors une phase liquide.

Exercice 5 :

1. Le toluène est le composé le moins volatil car $\theta_{eb}(\text{toluène}) = 111^\circ\text{C} > \theta_{eb}(\text{H}_2\text{O}) = 100^\circ\text{C}$

2.

Domaines	D1	D2	D3	D4
Nature des phases	liquide (toluène) + liquide (eau)	liquide (toluène) +vapeur (toluène + eau)	liquide (eau)+ vapeur (toluène + eau)	vapeur (toluène + eau)

3. (a) : courbe d'ébullition ; (b) : courbe de rosée

4. Les deux liquides sont totalement non miscibles.

5.

a. $H(0,45, 84^\circ\text{C})$

$$b. F = C + 1 - \varphi - k - r = 2 + 1 - 2 - 0 - 1 = 0$$

Pour une valeur fixée de la pression les coordonnées du point hétéroazéotrope sont fixées.

6.

a. Etat liquide.

$$b. x_{\text{eau}} = 1 ; x_{\text{toluène}} = 1$$

7.

$$a. x_{\text{eau}} = 0$$

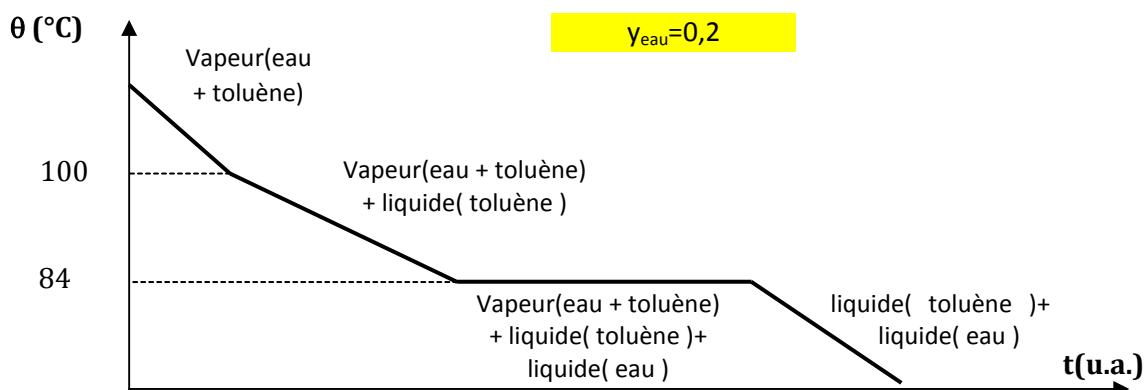
b. La liquéfaction se termine à $\theta = 84^\circ\text{C}$.

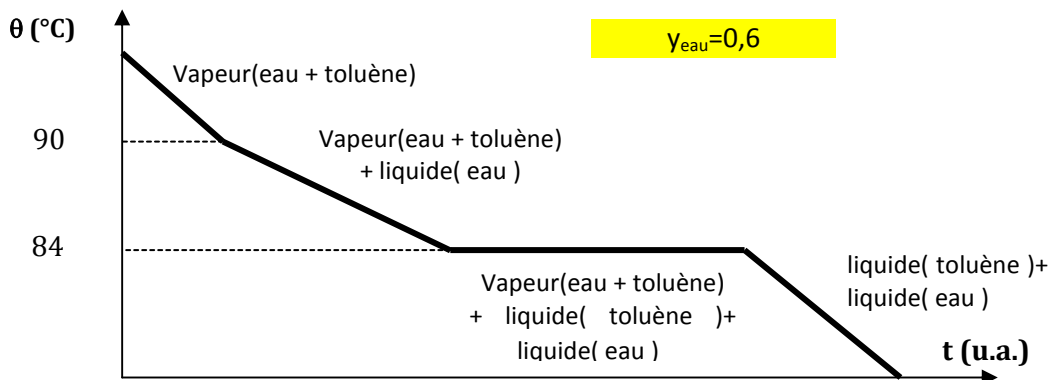
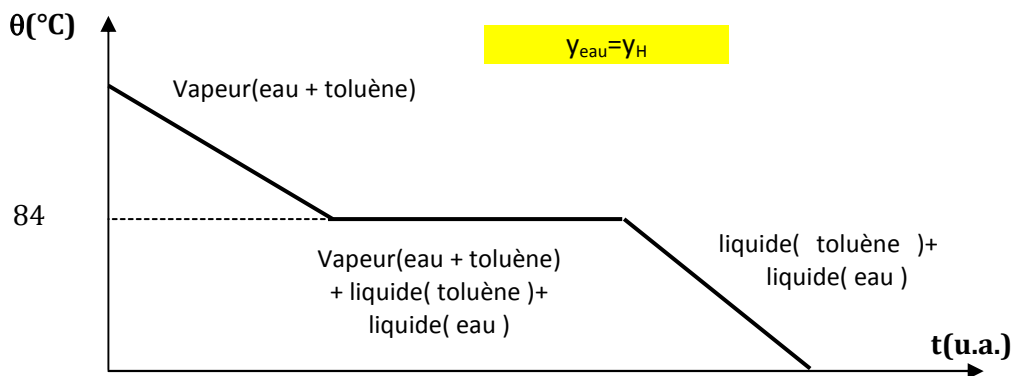
c. Les phases en présence à la fin de la liquéfaction sont :

liquide (toluène) : $x_{\text{eau}} = 0$

liquide (eau) : $x_{\text{eau}} = 1$

8.





9. $y_{eau} = 0,7 = x_{eau}^{glob}$

a. A $\theta = 90^\circ\text{C}$; $x_{eau} = 1$; $y_{eau} = 0,6$

b. $\frac{n^v}{n^l} = \frac{x_{eau} - x_{eau}^{glob}}{x_{eau}^{glob} - y_{eau}} = \frac{1 - 0,7}{0,7 - 0,6} = 3$

$n = n^l + n^v = 10 \text{ mol}$

$\Rightarrow n^l = \frac{n}{4} = 2,5 \text{ mol}$ et $n^v = 7,5 \text{ mol}$

10.

$m_{\text{toluène}} = 9,2 \text{ g} \Rightarrow n_{\text{toluène}} = \frac{m_{\text{toluène}}}{M_{\text{toluène}}} \quad \text{AN: } n_{\text{toluène}} = 0,1 \text{ mol}$

a.

A 96°C , la fraction molaire d'eau à partir de laquelle le liquide disparaît totalement est : $x_{eau} = 0,28$

$x_{eau} = \frac{n_{eau}}{n_{eau} + n_{\text{toluène}}} \Rightarrow n_{eau} = \frac{x_{eau} \times n_{\text{toluène}}}{1 - x_{eau}} \quad \text{AN: } n_{eau} = 0,039 \text{ mol}$

$m_1 = n_{eau} \times M_{eau} \quad \text{AN } m_1 = 0,702 \text{ g}$

b. A 96°C , la fraction molaire d'eau pour avoir une goutte d'eau liquide en équilibre avec la vapeur est :

$x_{eau} = 0,82$

$n_{eau} = \frac{x_{eau} \times n_{\text{toluène}}}{1 - x_{eau}} \quad \text{et } m_2 = n_{eau} \times M_{eau} \quad \text{AN: } n_{eau} = 0,46 \text{ mol}; \quad m_2 = 8,28 \text{ g}$

Exercice 6 :

1. Les deux liquides A et B sont partiellement miscibles.

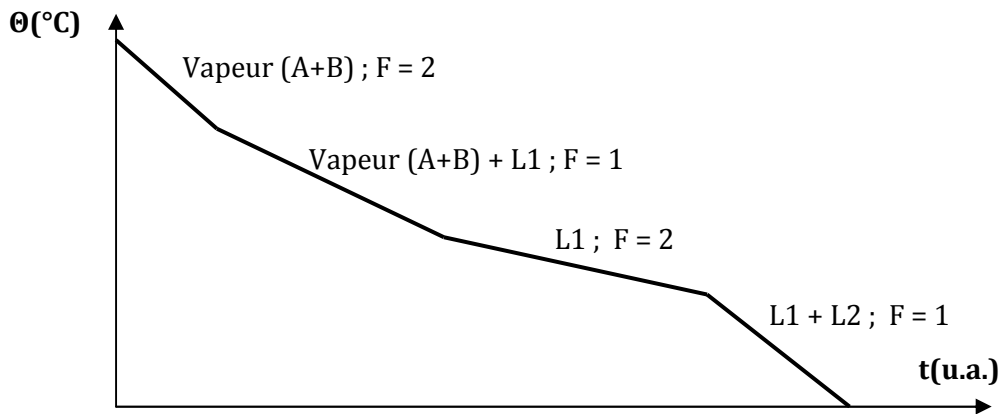
2.

Courbes	(a)	(b)	(c)	(d)
Noms	Courbe de rosée	Courbe d'ébullition	Courbe de solubilité de B dans A	Courbe de solubilité de A dans B

3.

Domaine	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Nature des phases	Vapeur (A+B)	L1: liquide riche en A	L2 : liquide riche en A	Vapeur (A+B) + L1	Vapeur (A+B) + L2	L1 + L2

4. a. b.



5. A 80°C, la solubilité de A dans B est **nulle**.

6. H : point hétéroazéotrope

7. $n_A = \frac{m_A}{M_A} = 0,5 \text{ mol}$

$$x_B^0 = \frac{n_B}{n_B + n_A} \Rightarrow n_B = \frac{x_B \times n_A}{1 - x_B} \quad \text{AN: } n_B = 0,75 \text{ mol}$$

$$m_B = n_B \times M_B \quad \text{AN: } m_B = 13,5 \text{ g}$$

8. La composition du système : $y_B = 0,7$; $x_B = 0,37$

$$\frac{n^l}{n^v} = \frac{y_B - x_B^0}{x_B^0 - x_B} = 0,43 \quad \text{et} \quad n = n^l + n^v = 0,5 + 0,75 = 1,25 \text{ mol}$$

$$n^v = 0,847 \text{ mol}; n^l = 0,376 \text{ mol}$$

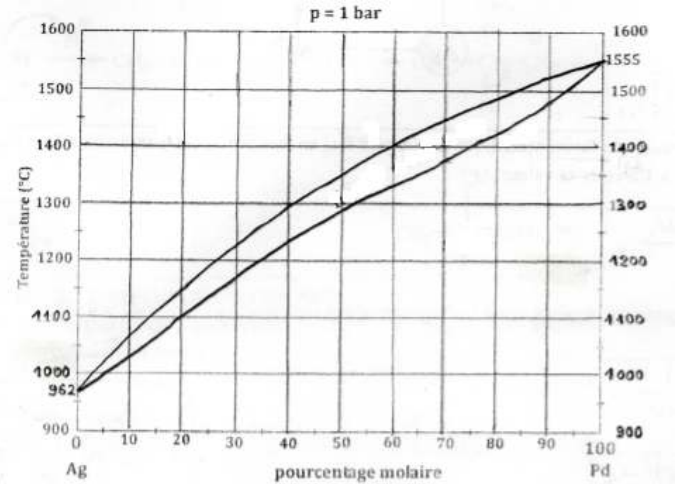
Énoncé

Exercice n° 1 (Extrait du concours PC 2015)

On donne le diagramme binaire liquide-solide du système argent (Ag)-palladium (Pd) sous la pression de 1 bar.

- indiquer sur le diagramme la nature des phases présentes dans tous les domaines.
- On considère 10 moles d'alliage à 70% (pourcentage molaire) du palladium.
 - Comment doit-on choisir la température pour avoir un système biphasé à l'équilibre.
 - On choisit une température égale à 1400 °C. Donner à l'équilibre, les quantités de matière de palladium présentes respectivement dans la phase solide et dans la phase liquide.
- A partir du diagramme binaire, déterminer les températures de fusion sous 1 bar de l'argent pur $\theta_{\text{fus}}(\text{Ag})$ et du palladium pur $\theta_{\text{fus}}(\text{Pd})$.
- Dans ce qui suit, on considère que la solution liquide argent-palladium se comporte comme une solution idéale. On note $x_{\text{Ag}}^{\text{liq}}$ la fraction molaire de l'argent dans cette solution liquide.
 - Donner l'expression du potentiel chimique $\mu_{\text{Ag}}^{\text{liq}}$ dans la solution en fonction de $x_{\text{Ag}}^{\text{liq}}$, T et $\mu_{\text{Ag}}^{*,\text{liq}}$. On rappelle que $\mu_{\text{Ag}}^{*,\text{liq}}$ désigne le potentiel de l'argent liquide pur à la température T .
 - La fraction massique de l'argent dans cette même solution est notée : $w_{\text{Ag}}^{\text{liq}}$.
 - Montrer que le potentiel chimique $\mu_{\text{Ag}}^{\text{liq}}$ s'écrit sous la forme :

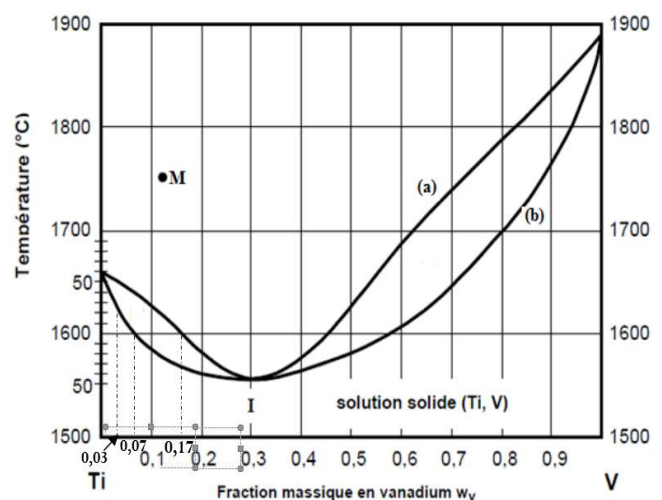
$$\mu_{\text{Ag}}^{\text{liq}} = \mu_{\text{Ag}}^{\text{liq}}(T, P) - R \times T \times \ln \left(1 + \frac{1 - w_{\text{Ag}}^{\text{liq}}}{\kappa \times w_{\text{Ag}}^{\text{liq}}} \right)$$
 - Déduire l'expression de κ en fonction des masses molaires M_{Pd} et M_{Ag} .
 - Identifier la fonction Γ^{liq} .



Exercice n° 2 (Alliage titane vanadium)

Les alliages de titane et de vanadium sont utilisés dans le secteur aéronautique, pour la réalisation des réacteurs et des trains d'atterrissage. Le diagramme binaire isobare solide-liquide simplifié et limité aux hautes températures est représenté à la figure ci-contre sous une pression $p^0 = 1$ bar.

- Quelle est la nature de la miscibilité à l'état solide.
- Nommer les courbes (a) et (b)
- Qu'appelle-t-on le point I ($w_{\text{V}} = 0,3$ et $T = 1560^\circ\text{C}$). Quelle est la caractéristique d'un mélange ayant pour composition l'abscisse du point I.
- Lors du refroidissement, à partir de 1750°C , du mélange représenté sur le diagramme par le point M, donner la température d'apparition du premier cristal de solide et déterminer sa composition en fraction massique.
- Un mélange liquide titane-vanadium est préparé à partir de 100 kg de vanadium et de 900 kg de titane. Ce mélange est porté à 1600°C . Indiquer la nature et la composition en fraction massique des phases en équilibre à cette température. Calculer les masses de titane et de vanadium dans chacune des phases.



Exercice n° 3 (Extrait du concours Techno 2011)

On se propose de compléter le diagramme solide-liquide du système molybdène (Mo)-phosphore (P), sous une pression constante ($p = 1$ bar).

On donne sur la Figure 1, les courbes d'analyse thermique de refroidissement de sept systèmes, initialement liquides pour des fractions molaire en phosphore comprises entre 0 et 0,4.

1. Compléter le diagramme ci-dessous (Fig.2).
2. Préciser la nature des phases dans chaque domaine (I), (II), (III) et (IV).
3. Que peut-on dire de la solubilité à l'état solide du phosphore dans le molybdène ?
4. Donner la température pour laquelle on obtient le mélange Mo-P le plus riche en P. Préciser sa composition.
5. a- Préciser la formule chimique du composé défini C.
b- indiquer la nature de fusion de ce composé.
6. Ecrire les équations des équilibres obtenus sur les paliers horizontaux en précisant à chaque fois la température et le nom de la transformation.
7. On refroidit 10 g d'un mélange noté M de composition 43% massique en phosphore de 2800 K jusqu'à 500 K.
 - a- donner l'expression de la fraction molaire du phosphore au point M.
 - b- Calculer sa valeur.
 - c- Représenter sur le diagramme, le trajet suivi par le point représentatif de la phase liquide au cours du refroidissement.
 - d- Calculer la masse de chacune des phases présentes lorsque la température atteint 1300 K.
 - e- A quelle température doit-on opérer pour récupérer le maximum de C solide? Justifier.

Données : $M_{Mo} = 95,94 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_P = 30,97 \text{ g.mol}^{-1}$

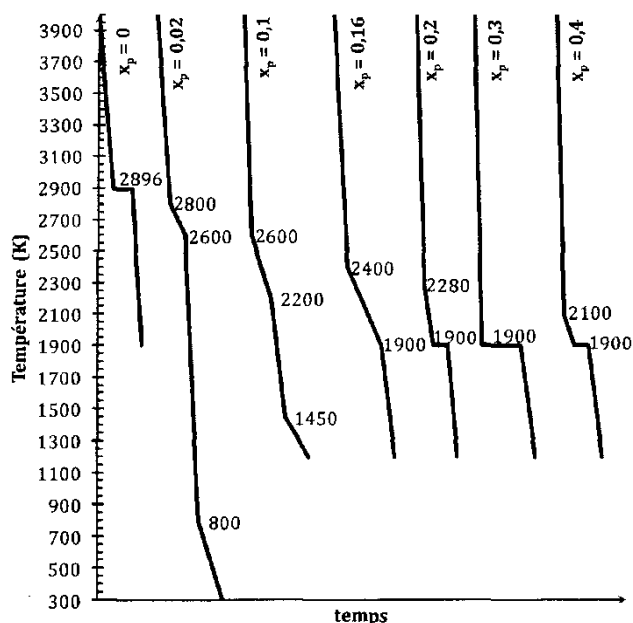


Figure 1 : courbes d'analyse thermique système Mo- P

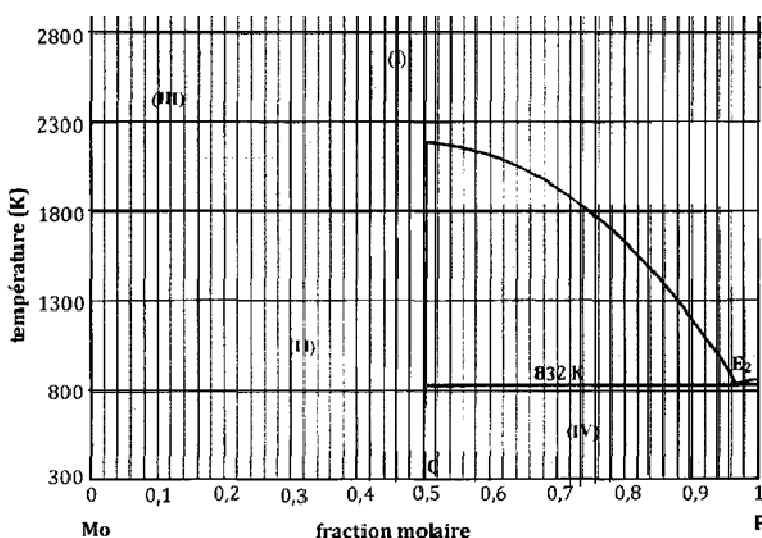
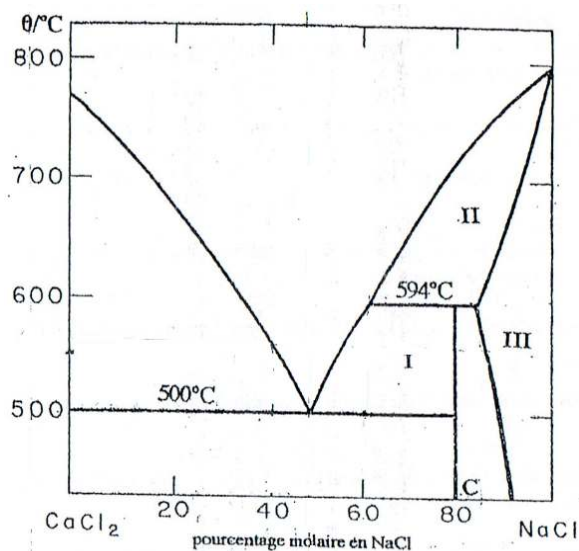


Figure 2 : Portion du diagramme binaire liquide - solide du système binaire Mo-P



Exercice n° 4 (concours PC 2000)

La figure suivante représente le diagramme d'équilibre liquide - solide du système binaire $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$.

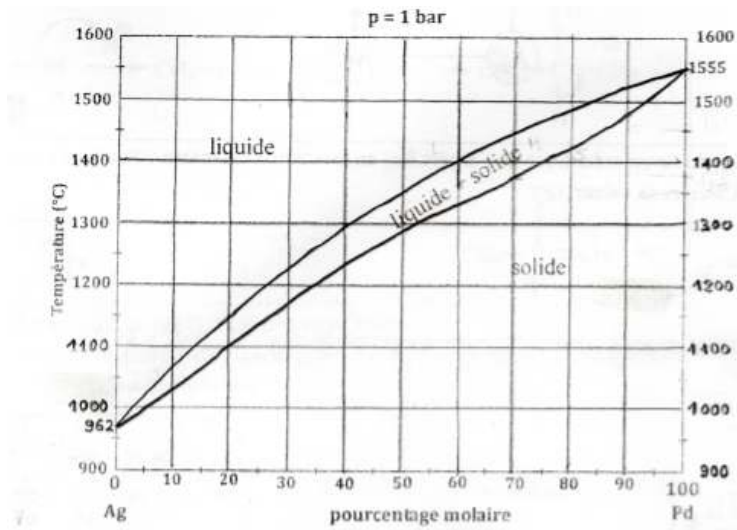
1. Donner la formule du composé C.
2. Préciser la nature des phases dans les domaines I, II, III.
3.
 - a. Préciser les températures et les domaines de composition des mélanges pour lesquels on a le maximum de phases en équilibre.
 - b. Donner la nature de ces équilibres et les équations correspondantes.

4. Quelle est la solubilité (en pourcentage molaire) de CaCl_2 dans NaCl à la température de 500°C .
5. On considère un système renfermant 0,2 mol de CaCl_2 maintenu à la température de 560°C . On ajoute progressivement à ce système du chlorure de sodium.
Déterminer la quantité minimale de NaCl à ajouter pour obtenir un mélange :
 - a. Complètement liquide.
 - b. Complètement solide. Préciser alors la nature du solide obtenu.
6.
 - a. Peut – on obtenir du chlorure de calcium à partir d’un mélange CaCl_2 – NaCl titrant 20% en mole en NaCl ? Si oui décrire brièvement et clairement le mode opératoire à suivre.
 - b. A quelle température doit – on procéder pour obtenir le maximum de CaCl_2 pur ?

Données : $M(\text{Na}) = 23 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{Ca}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$.

Exercice 1

1.



2. L'équilibre est biphasé entre 1375 et 1450 °C.

$$\text{R.S.I : } \frac{n^{sd}}{n^L} = \frac{70-60}{75-70} = \frac{10}{5} = 2$$

$$n^{sd} + n^L = 10 \text{ mol}$$

$$n^L = 3,33 \text{ mol}$$

$$n^{sd} = 6,67 \text{ mol}$$

Pour la phase liquide :

$$x_{Pd}^{sd} = \frac{n_{Pd}^{sd}}{n^{sd}} = 0,75 \Rightarrow n_{Pd}^{sd} = 0,75 \times n^{sd} = 0,75 \times 6,67 = 5 \text{ mol}$$

$$x_{Pd}^L = \frac{n_{Pd}^L}{n^L} = 0,6 \Rightarrow n_{Pd}^L = 0,6 \times n^L = 0,6 \times 3,33 = 2 \text{ mol}$$

3. $\theta_{\text{fus}}(\text{Ag}) = 962 \text{ °C}$ et $\theta_{\text{fus}}(\text{Pd}) = 1555 \text{ °C}$

4.

a. $\mu_{Ag}^{liq}(T, p) = \mu_{Ag}^{*,liq}(T, p) + R \times T \times \ln(x_{Ag}^{liq})$

b.

i. $\mu_{Ag}^{liq}(T, p) = \mu_{Ag}^{*,liq}(T, p) - R \times T \times \ln\left(\frac{1}{x_{Ag}^{liq}}\right)$

$$\text{Or } x_{Ag}^{liq} = \frac{n_{Ag}^L}{n_{Pd}^L + n_{Ag}^L} = \frac{m_{Ag}^L}{m_{Ag}^L + \frac{M_{Ag}}{M_{Pd}} \times m_{Pd}^L} = \frac{W_{Ag}^L}{W_{Ag}^L + \frac{M_{Ag}}{M_{Pd}} \times (1 - W_{Ag}^L)}$$

$$\frac{1}{x_{Ag}^{liq}} = \frac{W_{Ag}^L + \frac{M_{Ag}}{M_{Pd}} \times (1 - W_{Ag}^L)}{W_{Ag}^L} = 1 + \frac{\frac{M_{Ag}}{M_{Pd}} \times (1 - W_{Ag}^L)}{W_{Ag}^L} = 1 + \frac{(1 - W_{Ag}^L)}{\frac{M_{Pd}}{M_{Ag}} \times W_{Ag}^L}$$

D'où l'expression:

$$\mu_{Ag}^{liq}(T, p) = \mu_{Ag}^{*,liq}(T, p) - R \times T \times \ln\left(1 + \frac{(1 - W_{Ag}^L)}{\frac{M_{Pd}}{M_{Ag}} \times W_{Ag}^L}\right)$$

ii. Par identification on tire $\kappa = \frac{M_{Pd}}{M_{Ag}}$

iii. $\Gamma^{liq}(T, p) = \mu_{Ag}^{*,liq}(T, p)$

Exercice 2

1. Miscibilité totale à l'état solide

2. a : liquidus

b : solidus

3. I : Point indifférent

Le mélange de composition l'abscisse du point I se comporte comme un corps pur : Il change d'état à une température constante

4. $\theta_{début} = 1620^\circ\text{C}$ $w_V^{sd} = 0,03$

5. Le mélange à une fraction massique $w_V = 0,1$

à 1600°C , le mélange est biphasé :

- Liquide $w_V^L = 0,17$

- Solide $w_V^{sd} = 0,07$

$$\text{R.S.I : } \frac{m^{sd}}{m^L} = \frac{0,17-0,1}{0,1-0,07} = \frac{0,07}{0,03} = 2,33$$

$$m^{sd} + m^L = 1000 \text{ kg}$$

$$m^L = 300,30 \text{ kg}$$

$$m^{sd} = 699,7 \text{ kg}$$

Pour la phase liquide :

$$w_V^L = \frac{m_V^L}{m^L} = 0,17 \Rightarrow m_V^L = w_V^L \times m^L = 0,17 \times 300,30 = 51,05 \text{ kg}$$

$$m_{Ti}^L = m^L - m_V^L = 300,30 - 51,05 = 249,25 \text{ kg}$$

Pour la phase solide :

$$w_V^{sd} = \frac{m_V^{sd}}{m^{sd}} = 0,07 \Rightarrow m_V^{sd} = w_V^{sd} \times m^{sd} = 0,07 \times 699,70 = 48,98 \text{ kg}$$

$$m_{Ti}^{sd} = m^{sd} - m_V^{sd} = 699,70 - 48,98 = 650,72 \text{ kg}$$

Exercice 3

1. Voir figure

2. (I) : liquide ; (II) : C + S_α (solution solide de P dans Mo) ; (III) : liquide + S_α ; (IV) : C + P(sd)

3. La présence d'une courbe de miscibilité solide-solide du côté molybdène montre que le phosphore est partiellement soluble dans le molybdène solide Ou bien existence d'un domaine de solution riche en Mo.

4. A 1900K on obtient le maximum de solubilité de P dans Mo à $x_p = 0,16$

5.

a. Composé défini C de formule Mo_uP_v

$$x_C = \frac{v}{u+v} \Rightarrow \frac{u}{v} = \frac{1-x_C}{x_C} = \frac{1-0,5}{0,5} = 1 \Rightarrow u = 1 \text{ et } v = 1$$

Le composé C a pour formule MoP

b. fusion congruente

6. A 1900 K , $\text{Liquide}(E_1) = S_\alpha + C$: transformation eutectique

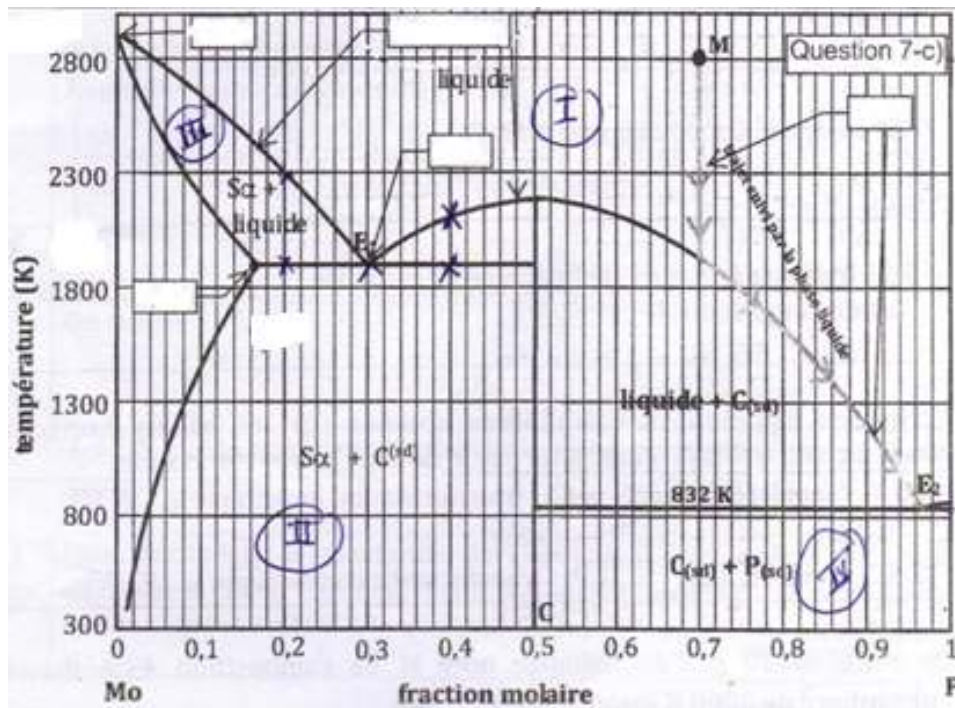
à 832 K , $\text{Liquide}(E_2) = P_{sd} + C$: transformation eutectique

7.

$$\text{a. } x_p = \frac{n_p}{n_p + n_{Mo}} = \frac{\frac{m_p}{M_p}}{\frac{m_p}{M_p} + \frac{m_{Mo}}{M_{Mo}}} = \frac{\%W_p}{\%W_p + (100 - W_p) \times \left(\frac{M_p}{M_{Mo}}\right)}$$

$$\text{b. } x_p = 0,7$$

c. Voir figure



- d. A 1300 K les phases en équilibre à cette température sont : liquide et C(sd)

$$W_P = \frac{x_P}{x_P + x_{Mo} \times \frac{M_{Mo}}{M_P}}$$

On aura alors :

$$x_P^L = 0,88 \Rightarrow W_P^L = 0,7$$

$$x_P^{sd} = 0,5 \Rightarrow W_P^{sd} = 0,24$$

A l'échelle des fractions massiques:

Règle des segments inverses :

$$\begin{cases} \frac{m^C}{m^L} = \frac{ML}{SM} = \frac{W_P^L - (W_P^{glob})}{(W_P^{glob}) - W_P^{sd}} = \frac{0,7 - 0,43}{0,43 - 0,24} = 1,42 \\ m^C + m^L = 10g \end{cases}$$

On trouve $m^C = 5,87 g$
 $m^L = 4,13 g$

- e. Pour récupérer le maximum de C solide, il faut opérer à la température $(832+\epsilon)$ K car on a : $m^C = \frac{ML}{SM} \times m^L$ et en se rapprochant de la température $(832+\epsilon)$ K la distance ML augmente alors que SM reste constante.

Exercice 4

1. Le composé défini C est à fusion non congruente. Soit $(NaCl)_u(CaCl_2)_v$ sa formule.

$$x_{NaCl} = 0,8 = \frac{4}{5}$$

La formule de C est : $(NaCl)_4(CaCl_2)_1$; Na_4CaCl_6 .

2. Domaine I : liquide $(CaCl_2, NaCl)$ + composé défini C.

Domaine II : liquide $(CaCl_2, NaCl)$ + β solution solide de $CaCl_2$ dans $NaCl$

Domaine III : β .

3. a- Le maximum de phases en équilibre est rencontré sur les paliers invariants :

- à $500^\circ C$: liquide $(CaCl_2, NaCl)$ + $CaCl_2(s)$ + composé défini C. Domaine de composition s'étale de $x_{NaCl} = 0$ jusqu'à $x_{NaCl} = 0,8$.
- à $594^\circ C$: liquide $(CaCl_2, NaCl)$ + β + C. Le Domaine de composition s'étale de $x_{NaCl} = 0,6$ jusqu'à $x_{NaCl} = 0,85$.

b-

- à 500°C : équilibre eutectique : liquide eutectique = $\text{CaCl}_2(\text{s}) + \text{composé C}(\text{s})$
- à 594°C : équilibre péritectique : $\text{C}(\text{s}) = \text{liquide péritectique} + \beta$
- 4. à 500°C la limite de solubilité de CaCl_2 dans NaCl correspond à $x_{\text{NaCl}} = 0,86$ donc $x_{\text{CaCl}_2} = 0,14$.
- 5. $n_{\text{CaCl}_2} = 0,2 \text{ mol}$; $\theta = 560^\circ\text{C}$

a- mélange complètement liquide : $x_{\text{NaCl}} = 0,4 = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{NaCl}} + n_{\text{CaCl}_2}}$;

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{0,4 \times n_{\text{CaCl}_2}}{1 - 0,4} = 0,133 \text{ mol}$$

b- mélange complètement solide : $x_{\text{NaCl}} = 0,8 = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{NaCl}} + n_{\text{CaCl}_2}}$;

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{0,8 \times n_{\text{CaCl}_2}}{1 - 0,8} = 0,8 \text{ mol}$$

6. **a-** Pour un mélange $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ titrant 20 % en mole de NaCl , la fusion débute à 500°C et se termine à 675°C. Les phases présentes sont $\text{CaCl}_2(\text{s})$ et $\text{liq}(\text{CaCl}_2, \text{NaCl})$. $\text{CaCl}_2(\text{s})$ peut être obtenu à partir d'un tel mélange par filtration.
- b-** Pour que la quantité de $\text{CaCl}_2(\text{s})$ soit maximale, il faut se situer à $\theta = 500 + \varepsilon$, ε est très faible.

Énoncé

Données :

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

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

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

Pression standard : $p^\circ = 1 \text{ bar}$

À 298K, Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$ et $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log_{10}(x)$ en V

Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (s) pour solide.

Tous les ions sont considérés dans la phase aqueuse.

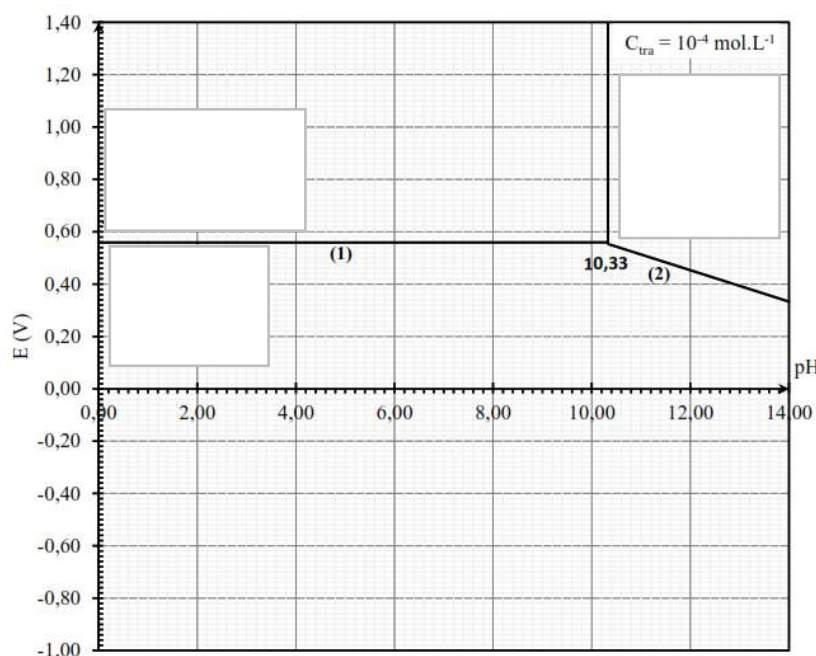
Exercice n°1 : Diagramme E-pH de l'Argent

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'argent à 298 K. Pour cela, on va considérer les espèces suivantes : $\text{Ag}_{(s)}$, Ag^+ et $\text{AgOH}_{(s)}$.

Les conventions adoptées pour tracer ce diagramme sont :

- La concentration totale en élément dissous est égale à la concentration du tracé : $C_{\text{tra}} = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.
- À la frontière séparant les domaines des deux espèces dissoutes, les concentrations atomiques en élément sont égales.
- Les demi-équations redox sont écrites en milieu acide.

Potentiels standards à 298K et à pH=0	
Couple Redox	$E^\circ(\text{V})$
$\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$	0,799
$\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$	0,000
$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$	1,230



Partie A :

A-1. Schématiser la cellule électrochimique qui permet de déterminer le potentiel standard d'électrode $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)})$, en précisant les concentrations et en indiquant la polarité des électrodes.

A-2. Écrire l'équation de la réaction-bilan associée à cette cellule ?

A-3. Quelle est la réaction possible spontanément dans cette cellule ?

A-4. Quelle sera la valeur du potentiel d'électrode $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)})$ quand la concentration $[\text{Ag}^+] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$?

Partie B :

B-1.

a. Donner le nombre d'oxydation de l'élément argent dans les espèces chimiques suivantes : $\text{Ag}_{(s)}$, $\text{Ag}^+_{(aq)}$ et $\text{AgOH}_{(s)}$. Présenter les résultats dans un tableau ordonné par valeurs croissantes du nombre d'oxydation.

b. attribuer, sur le diagramme, à chaque espèce son domaine de stabilité.

c. Préciser à chaque fois si le domaine considéré est un domaine d'existence ou de prédominance.

B-2. Déterminer à partir du diagramme, le produit de solubilité $K_s(\text{AgOH})$,

B-3. Établir la relation qui permet de calculer la valeur du potentiel standard redox du couple $\text{Ag}(\text{OH})_{(sd)}/\text{Ag}_{(sd)}$ à partir de $K_s(\text{AgOH})$, K_e et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$. Calculer sa valeur.

B-4. Donner les équations des frontières (1) et (2) sur le diagramme.

B-5. Écrire la demi-équation de réduction du dioxygène $O_{2(g)}$ en H_2O et en déduire le potentiel E_a du couple correspondant en fonction du pH et pour $P(O_2)=1\text{bar}$.

B-6. Écrire la demi-équation de réduction de H_2O en $H_{2(g)}$ et en déduire le potentiel E_b du couple correspondant en fonction du pH et pour $P(H_2)=1\text{bar}$.

B-7. Représenter sur le diagramme ci-dessous, les droites qui donnent les variations des potentiels redox en fonction du pH pour les couples $H_2O/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O$.

B-8. Dans un cristalliseur rempli d'eau pure, on place un petit morceau d'argent métallique. Le métal Ag réagit-il avec l'eau ? Justifier.

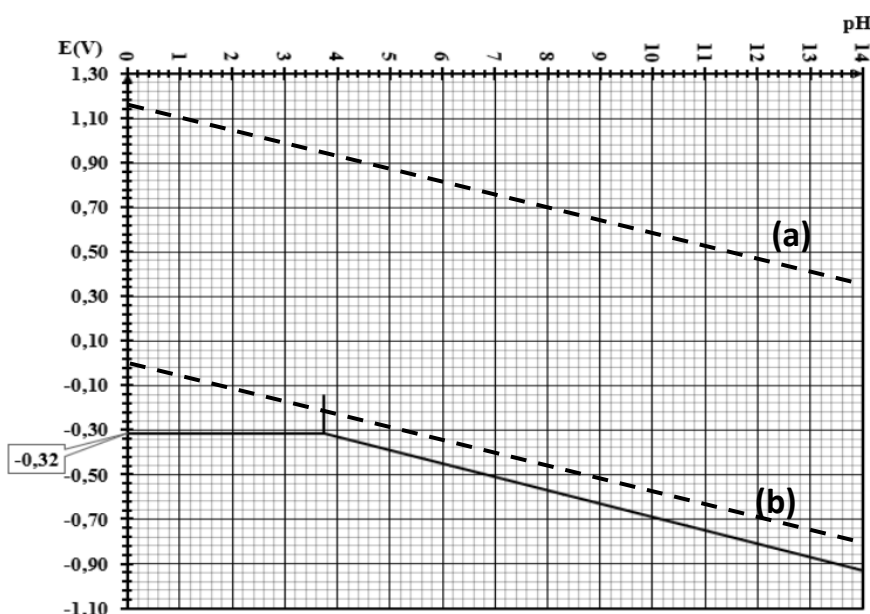
Exercice n°2 : Diagramme E-pH de l'étain (extrait du concours MP Juin 2018)

On se propose de compléter la construction du diagramme E-pH de l'étain en se limitant aux entités chimiques suivantes : $Sn_{(s)}$, Sn^{4+} , Sn^{2+} , $Sn(OH)_{2(s)}$ et $Sn(OH)_{4(s)}$.

Le diagramme est tracé à 298 K, avec les conventions suivantes :

- La concentration totale de l'étain à l'état dissous est égale à $C_{\text{tra}}=10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$.
- Sur une droite frontière séparant les domaines de deux entités dissoutes, les concentrations en élément étain dans chacune de ces deux entités sont égales.

Potentiels standards à 298K et à pH=0	
Couple Redox	$E^\circ(\text{V})$
Sn^{4+}/Sn^{2+}	0,15
$Sn^{2+}/Sn_{(s)}$	-0,14
$Sn(OH)_{4(s)}/Sn^{2+}$	0,12
$Sn(OH)_{4(s)}/Sn(OH)_{2(s)}$	0,08
$H^+/H_{2(g)}$	0,00
$O_{2(g)}/H_2O$	1,23



Entités	$Sn(OH)_{2(s)}$	Sn^{2+}	OH^-
$\mu^\circ \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	-491,57	-26,22	-157,15

- Déterminer la valeur de la grandeur pK_{s1} associée au produit de solubilité K_{s1} de $Sn(OH)_{4(s)}$ sachant qu'à l'équilibre, la concentration de Sn^{4+} s'écrit sous la forme : $\log_{10}[Sn^{4+}] = -1,02 - 4\text{ pH}$
- Déterminer la valeur de la grandeur pK_{s2} associée au produit de solubilité K_{s2} de $Sn(OH)_{2(s)}$ en utilisant les valeurs ci-dessus des potentiels chimiques standard à 298 K.
- Donner l'expression puis calculer le pH de début de précipitation de chacun des hydroxydes : $Sn(OH)_{2(s)}$ et $Sn(OH)_{4(s)}$.
- Classer les entités prises en compte par nombre d'oxydation croissant en fonction de pH.
- Déterminer les équations des frontières manquantes dans le diagramme ci-dessus.
- Compléter le diagramme de Pourbaix de l'étain et attribuer à chaque entité son domaine de stabilité.
- Déduire du diagramme les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation du l'étain.
- Sur le même diagramme sont portées en traits pointillés, les droites (a) et (b) délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.
 - Indexer le diagramme E-pH de l'eau.
 - Que dire de la stabilité de l'étain « Sn » vis-à-vis de l'eau, pour des valeurs de pH < 7 ? Écrire les équations-bilans des réactions éventuelles.

Exercice n°3 : diagramme présentant le cas d'une dismutation : Diagramme E-pH du cuivre

On présente ci-dessous le diagramme potentiel-pH du cuivre à 25°C. On a supposé qu'au niveau d'une frontière, toute espèce en solution avait une concentration égale à $c \text{ mol L}^{-1}$.

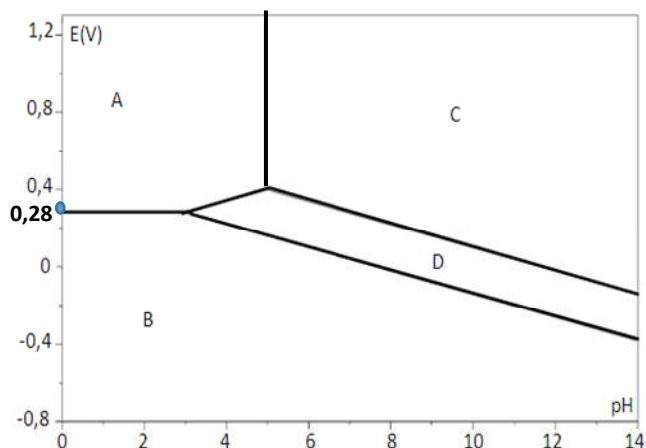
Données : Potentiels standard à $\text{pH} = 0$ et $\theta = 25^\circ\text{C}$:

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) = 0,52 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}.$$

1. Attribuer chacun des domaines à l'une des espèces suivantes : $\text{Cu}_{(s)}$, Cu^{2+} , $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. Qualifier les différents domaines : immunité, passivation ou corrosion.
2. En étudiant les potentiels standard des couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}$, montrer que l'ion Cu^+ est instable sous forme libre. Ecrire l'équation de sa dismutation et calculer sa constante d'équilibre K°_1 .
3. A l'aide du diagramme, déterminer la concentration totale du tracé (c).



Exercice 4 : Diagramme potentiel-pH de l'élément chlore

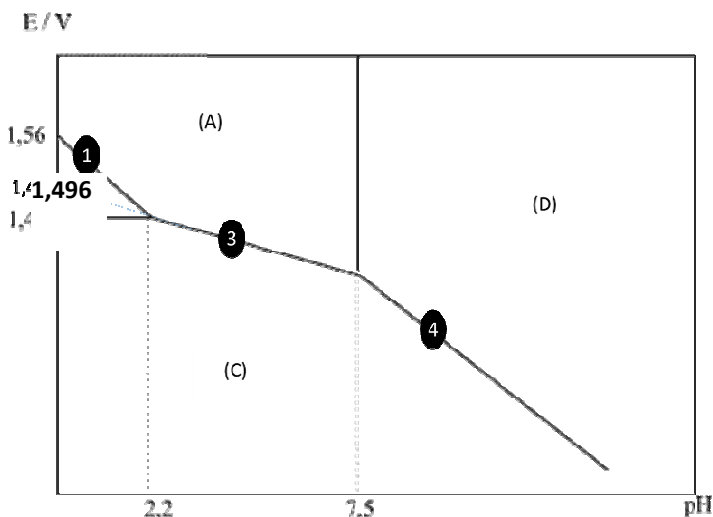
Le diagramme potentiel-pH de l'élément chlore est tracé pour une concentration totale en élément chlore dans la solution aqueuse de $c = 0,10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

Les espèces mises en jeu dans ce diagramme sont le dichlore en solution aqueuse Cl_2 , les ions chlorure Cl^- et hypochlorite ClO^- ainsi que l'acide hypochloreux HClO . Toutes les espèces sont en solution.

La frontière entre espèces correspond à l'égalité des concentrations molaires en élément chlore de part et d'autre de cette frontière.

Dans tout le problème on ne tiendra pas compte des réactions sur l'eau susceptibles d'intervenir.

1. Identifier les espèces A, C, D.
2. Déterminer, à partir du diagramme et en justifiant la méthode utilisée :
 - a. le potentiel standard du couple HClO/Cl^-
 - b. le pK_a du couple HClO/ClO^- .
3. Calculer les pentes des différentes frontières du diagramme.
4.
 - a. Le dichlore (Cl_2) appartient aux deux couples HClO/Cl_2 et Cl_2/Cl^- . Comment appel-t-on ce composé ?
 - b. Écrire l'équation de réaction modélisant la dismutation du dichlore en milieu acide. Calculer sa constante d'équilibre thermodynamique (K°).

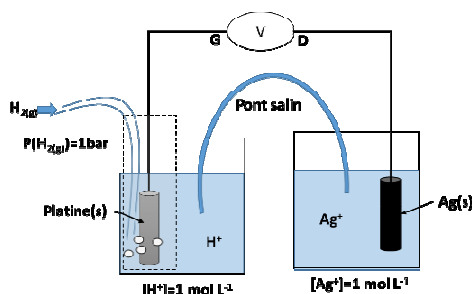


Données : Potentiels standard à $\text{pH} = 0$ et 25°C ; $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,59 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,38 \text{ V}$

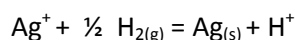
Exercice n°1 : Diagramme E-pH de l'Argent

Partie A :

A-1.



A-2.



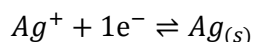
A-3.

$$\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -nF(E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})})} - E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})})})$$

$$\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -nFE^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})})} < 0$$

La réaction est spontanée dans le sens direct.

A-4.



$$E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})})} + 0,06 \log_{10}[\text{Ag}^+] \quad \text{AN: } E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})})} = 0,559 \text{ V}$$

Partie B :

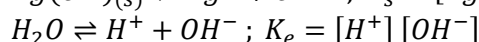
B-1.

a.

n.o(Ag)	Espèces correspondantes	
+I	Ag^+	$\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{s})}$
0	$\text{Ag}_{(\text{s})}$	

b-c. Voir diagramme.

B-2.



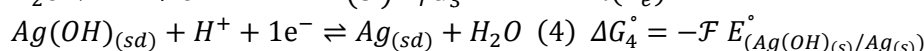
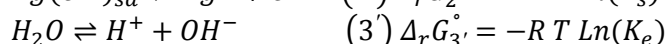
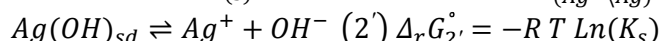
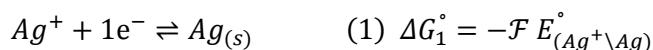
$$K_s = [\text{Ag}^+] \frac{K_e}{[\text{H}^+]}$$

$$pK_s = -\log_{10} K_s = -\log_{10}[\text{Ag}^+] - \text{pH} + pK_e$$

$$\text{Or } [\text{Ag}^+] = C_{\text{tra}} = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{AN: } pK_s = 7,67 \Rightarrow K_s = 10^{-7,67}$$

B-3.

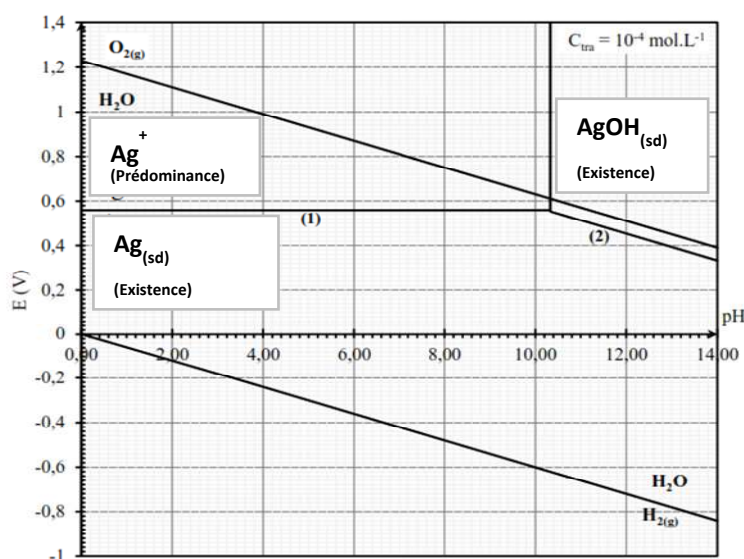


On remarque que (4) = (1) + (2') - (3')

$$\Delta_r G_4^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_{2'}^\circ - \Delta_r G_{3'}^\circ$$

$$-F E^\circ_{(\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}/\text{Ag}_{(\text{s})})} = -F E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - RT \ln(K_s) + RT \ln(K_e)$$

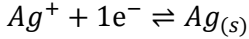
$$E^\circ_{(\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{K_s}{K_e}\right)$$



$$E_{(Ag(OH)_{(s)}/Ag_{(s)})}^{\circ} = E_{(Ag^{+}/Ag_{(s)})}^{\circ} + 0,06 \log_{10} \left(\frac{K_s}{K_e} \right) \quad \text{AN : } E_{(Ag(OH)_{(s)}/Ag_{(s)})}^{\circ} \approx 1,18 \text{ V}$$

B-4.

Frontière (1) : $Ag^{+}/Ag_{(s)}$

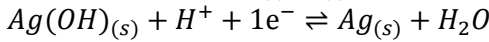


$$E_{(Ag^{+}/Ag_{(s)})} = E_{(Ag^{+}/Ag_{(s)})}^{\circ} + 0,06 \log_{10}[Ag^{+}]$$

$$\text{avec } [Ag^{+}] = C_{\text{tra}} = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{AN : } E_{(Ag^{+}/Ag)} = 0,559 \text{ V}$$

Frontière (2) : $Ag(OH)_{(s)}/Ag_{(s)}$

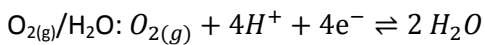


$$E_{(Ag(OH)_{(s)}/Ag_{(s)})} = E_{(Ag(OH)_{(s)}/Ag_{(s)})}^{\circ} + 0,06 \log_{10}[H^{+}]$$

$$E_{(Ag(OH)_{(s)}/Ag_{(s)})} = E_{(Ag(OH)_{(s)}/Ag_{(s)})}^{\circ} - 0,06 \text{ pH}$$

$$E_{(Ag(OH)_{(s)}/Ag_{(s)})} = 1,18 - 0,06 \text{ pH (volt)}$$

B-5.

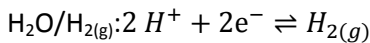


$$E_{(a)} = E_{(a)}^{\circ} + \frac{0,06}{4} \log_{10}[H^{+}]^4$$

$$E_{(a)} = E_{(a)}^{\circ} - 0,06 \text{ pH}$$

$$E_{(a)} = 1,23 - 0,06 \text{ pH (volt)}$$

B-6.



$$E_{(b)} = E_{(b)}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log_{10}[H^{+}]^2$$

$$E_{(b)} = E_{(b)}^{\circ} - 0,06 \text{ pH}$$

$$E_{(b)} = -0,06 \text{ pH (volt)}$$

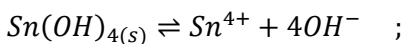
B-7. Voir sur diagramme

B-8.

$Ag_{(s)}$ et H_2O ont des domaines communs donc $Ag_{(s)}$ est stable thermodynamiquement dans l'eau donc il ne va pas réagir. C'est un métal noble

Exercice n°2 : Diagramme E-pH de l'étain

1.



$$K_{s1} = [Sn^{4+}][OH^{-}]^4 = [Sn^{4+}] \left(\frac{K_e}{[H^{+}]} \right)^4$$

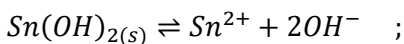
$$pK_{s1} = -\log_{10}[Sn^{4+}] + 4 pK_e - 4 \text{ pH}$$

$$\text{Or } \log_{10}[Sn^{4+}] = -1,02 - 4 \text{ pH}$$

$$pK_{s1} = +1,02 + 4 \text{ pH} + 4 pK_e - 4 \text{ pH}$$

$$pK_{s1} = +1,02 + 4 pK_e \quad \text{AN : } pK_{s1} = 57,02$$

2.

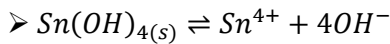


$$\Delta_r G^{\circ} = \sum_i \nu_i \mu_i^{\circ} = -RT \ln(K_s)$$

$$pK_s = \frac{\sum_i \nu_i \mu_i^{\circ}}{2,3 R T}$$

$$pK_{s2} = \frac{2 \mu_{OH^{-}}^{\circ} + \mu_{Sn^{2+}}^{\circ} - \mu_{Sn(OH)_{2(s)}}^{\circ}}{2,3 R T} \quad \text{AN : } pK_{s2} = 26,51$$

3.



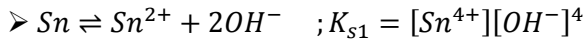
$$K_{s1} = [\text{Sn}^{4+}][\text{OH}^-]^4 = [\text{Sn}^{4+}] \left(\frac{K_e}{[\text{H}^+]} \right)^4$$

$$pK_{s1} = -\log_{10}[\text{Sn}^{4+}] + 4 pK_e - 4 pH$$

Au début de la précipitation :

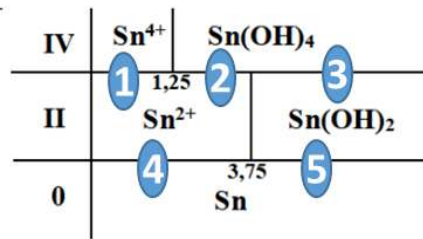
$$pH = pH1 \text{ et } \log_{10}[\text{Sn}^{4+}] = \log_{10} C_T$$

$$pH1 = -\frac{1}{4}(pK_{s1} + \log_{10} C_T) + pK_e \quad \text{AN : } pH1 = 1,25$$



$$\text{De même } pH2 = -\frac{1}{2}(pK_{s2} + \log_{10} C_T) + pK_e \quad \text{AN : } pH2 = 3,75$$

4.



5.

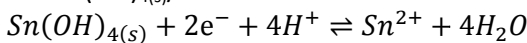
Les frontières manquantes pour compléter le diagrammes sont : ①, ② et ③ ① : $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$:

$$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} \Rightarrow E_1 = E^\circ_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})} + \frac{0,06}{2} \log_{10} \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

Sur la frontière :

$$[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Sn}^{4+}] \Rightarrow E_1 = E^\circ_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})} = 0,15 \text{ V}$$

② : $\text{Sn}(\text{OH})_{4(s)}/\text{Sn}^{2+}$:



$$\Rightarrow E_2 = E^\circ_{(\text{Sn}(\text{OH})_4/\text{Sn}^{2+})} + \frac{0,06}{2} \log_{10} \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow E_2 = E^\circ_{(\text{Sn}(\text{OH})_4/\text{Sn}^{2+})} - 0,12 pH - 0,03 \log_{10} [\text{Sn}^{2+}]$$

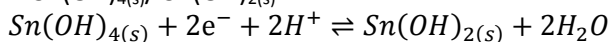
Sur la frontière : $[\text{Sn}^{2+}] = C_{tra} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

$$\Rightarrow E_2 = E^\circ_{(\text{Sn}(\text{OH})_4/\text{Sn}^{2+})} - 0,12 pH - 0,03 \log_{10} C_{tra}$$

$$\Rightarrow E_2 = 0,12 - 0,12 pH - 0,03 \times (-6) = 0,30 - 0,12 pH \text{ (volt)}$$

On peut utiliser les deux points : (1,25 ; 0,15) et (3,75 ; -0,15)

③ : $\text{Sn}(\text{OH})_{4(s)}/\text{Sn}(\text{OH})_{2(s)}$:



$$\Rightarrow E_3 = E^\circ_{(\text{Sn}(\text{OH})_4/\text{Sn}(\text{OH})_2)} + \frac{0,06}{2} \log_{10} [\text{H}^+]^2$$

$$\Rightarrow E_3 = E^\circ_{(\text{Sn}(\text{OH})_4/\text{Sn}(\text{OH})_2)} - 0,06 pH$$

$$\Rightarrow E_3 = 0,08 - 0,06 pH \text{ (volt)}$$

On peut utiliser les deux points :

(3,75 ; -0,15) et (10 ; -0,52)

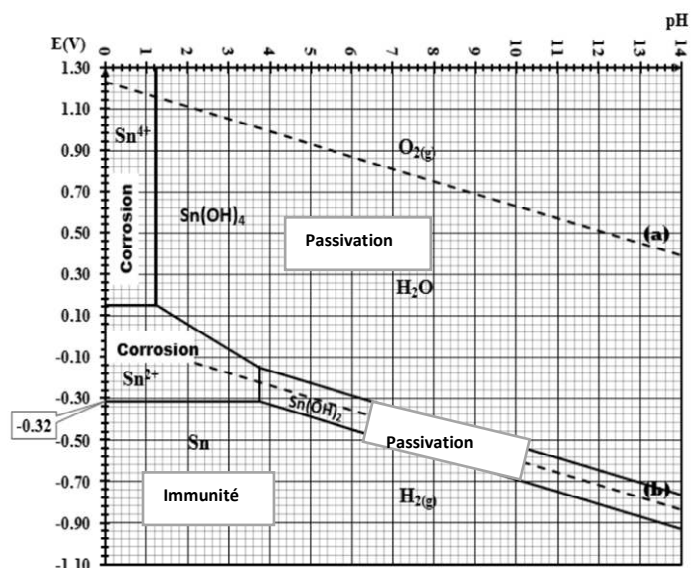
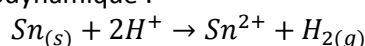
Pour compléter le diagramme, il suffit de tracer les segments de droites correspondants à chaque frontière.

(La continuité du tracé peut être vérifiée)

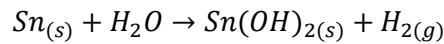
6.7.8-a. voir diagramme.

8-b.

Pour $pH < 3,75$, l'étain a un domaine disjoint de celui de l'eau. Il doit être attaqué du point de vue thermodynamique :



Pour $3,75 < \text{pH} < 7$ l'étain a un domaine disjoint de celui de l'eau. Il doit être attaqué de pont de vue thermodynamique :



Exercice n°3 : diagramme présentant le cas d'une dismutation : Diagramme E-pH du cuivre

1.

B: $\text{Cu}_{(s)}$; A: Cu^{2+} ; D: $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$; C: $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

Domaine d'immunité : $\text{Cu}_{(s)}$ (B);

Domaine de corrosion: Cu^{2+} (A);

Domaine de passivation: $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ (D et C).

2. $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) < E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)})$

⇒ Cu^+ est à la fois l'oxydant fort et le réducteur fort : l'ion Cu^+ est instable sous forme libre. Cu^+ réagit sur lui-même par une réaction favorable thermodynamiquement (dismutation) :



Calcul de K_T° :



$$\Delta_r G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ$$

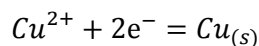
$$-RT \ln K_T^\circ = F (E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) - E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}))$$

$$\frac{RT}{F} \ln K_T^\circ = E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$$

$$0,06 \log K_T^\circ = E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$$

$$K_T^\circ = 10^{\frac{1}{0,06}(E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+))} \quad \text{AN: } K_T^\circ = 10^6$$

3. Sur la frontière correspondant au couple : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$: $[\text{Cu}^{2+}] = c$



$$E_f = E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})} + \frac{0,06}{2} \log_{10} [\text{Cu}^{2+}]$$

$$E_f = E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})} + 0,03 \log_{10}(c)$$

$$\log_{10}(c) = \frac{E_f - E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})}}{0,03} \quad \text{AN: } \log_{10}(c) = -2 \Rightarrow c = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

Exercice 4 : Diagramme potentiel-pH de l'élément chlore

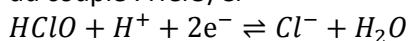
1) Si on classe les entités selon leurs nombre d'oxydation croissant

n.o	entité	
+I	HClO	ClO^-
0	Cl_2	
-I	Cl^-	

Au degré I : l'équilibre acido-basique $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$ intervient. HClO est un acide faible, ClO^- est sa base conjuguée.

On identifie alors les différentes espèces : A : HClO ; C : Cl^- ; D : ClO^- ;

2) La droite frontière entre les domaines A (HClO) et C (Cl^-) va nous permettre de déterminer le potentiel standard du couple : HClO/ Cl^-



$$E_{A/C} = E^\circ_{(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} + \frac{0,06}{2} \log_{10} \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]}$$

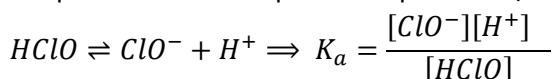
or sur la frontière $[\text{HClO}] = [\text{Cl}^-]$

$$E_{A/C} = E^\circ_{(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} - 0,03 \text{ pH}$$

Sur le diagramme, cette frontière correspond au segment de droite délimitant les domaines A et C. En prolongeant ce segment de droite, on trouve une ordonnée à l'origine voisine de 1,48 V. On en déduit :

$$E^\circ_{(\text{HClO}/\text{Cl}^-)} \approx 1,48 \text{ V}$$

La droite frontière entre les domaines A (HClO) et D (ClO⁻) va nous permettre de déterminer constante d'équilibre acido-basique du couple : HClO/ClO⁻



or sur la frontière $[HClO] = [ClO^-]$

$$\Rightarrow K_a = [H^+] \text{ et } pK_a = pH = 7,5$$

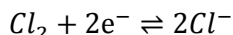
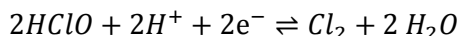
- 3) Pour déterminer les pentes des différentes frontières, il suffit d'écrire dans les lois de Nernst uniquement le terme qui dépend de $[H^+]$

frontière	Ox/red	Demi-équation	Loi de Nernst sur la frontière	Pente (V)
1	HClO/Cl ₂	$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2.H_2O$	$E_1 = \dots - 0,06 \text{ pH}$	-0,06
2	Cl ₂ /Cl ⁻	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	$E_2 = \dots$	0
3	HClO/Cl ⁻	$HClO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + 1.H_2O$	$E_3 = \dots - 0,03 \text{ pH}$	-0,03
4	ClO ⁻ /Cl ⁻	$ClO^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + 1.H_2O$	$E_4 = \dots - 0,06 \text{ pH}$	-0,06

4.

a. Cl₂ est un Ampholyte redox.

b. La réaction de dismutation du dichlore en milieu acide met en jeu les couples rédox HClO/Cl₂ et Cl₂/Cl⁻



L'équation de réaction qui modélise la transformation s'écrit :



Soit la K° constante thermodynamique de cet équilibre.

À l'équilibre, les potentiels de Nernst des deux couples mis en jeu sont égaux.

$$E^\circ_{(HClO/Cl_2)} + \frac{0,06}{2} \log_{10} \frac{[HClO]^2 [H^+]^2}{[Cl_2]} = E^\circ_{(Cl_2/Cl^-)} + \frac{0,06}{2} \log_{10} \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}$$

$$E^\circ_{(Cl_2/Cl^-)} - E^\circ_{(HClO/Cl_2)} = \frac{0,06}{2} \log_{10} \frac{[HClO]^2 [H^+]^2 [Cl^-]^2}{[Cl_2][Cl_2]}$$

$$E^\circ_{(Cl_2/Cl^-)} - E^\circ_{(HClO/Cl_2)} = \frac{0,06}{2} \log_{10} K^{\circ 2}$$

$$E^\circ_{(Cl_2/Cl^-)} - E^\circ_{(HClO/Cl_2)} = \frac{0,06}{2} \log_{10} K^{\circ 2}$$

$$\log_{10} K^\circ = \frac{E^\circ_{(Cl_2/Cl^-)} - E^\circ_{(HClO/Cl_2)}}{0,06} = \frac{1,38 - 1,59}{0,06} \text{ AN: } \log_{10} K^\circ = -3,5 \text{ et } K^\circ = 10^{-3,5}$$

On trouve $K^\circ \ll 1$, en toute logique puisqu'en milieu acide, Cl₂ est stable.

Énoncé

Données :

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

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

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

Pression standard : $p^\circ = 1 \text{ bar}$

À 298K, Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$ et $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log_{10}(x)$ en V

Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (s) pour solide.

Tous les ions sont considérés dans la phase aqueuse.

Exercice 1 : Courbes intensité-potentiel de l'eau :

- Tracer, à 298 K, la courbe intensité-potentiel pour les systèmes électrochimiques suivants :
 - Eau à pH=1 et en absence de l'oxygène dissous.
 - Eau à pH=1 et en présence d'une quantité significative d'oxygène dissous.
- Comment peut-on éviter l'effet de la présence de l'oxygène dissous dans le solvant sur les courbes intensité-potentiel?

Les électrodes sont en platine platinée.

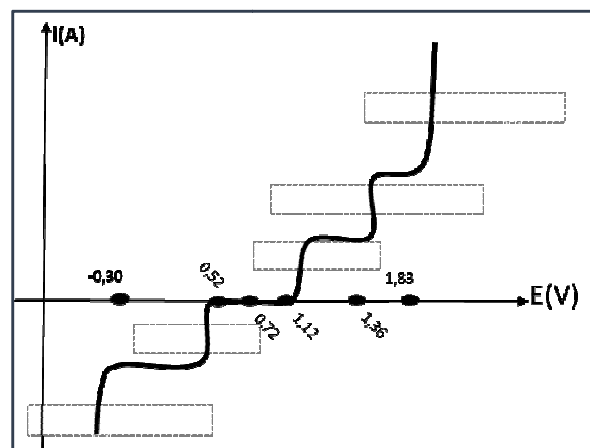
La surtension associée à la réduction du proton ($\eta_{c,0}$) est de l'ordre de -70 mV et celle associée à l'oxydation de l'eau ($\eta_{A,0}$) de l'ordre de +770 mV.

La surtension associée à la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau ($\eta'_{c,0}$) est de l'ordre de -100 mV

$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0,000 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_{2(\text{g})}) = 1,230 \text{ V}$ et $P(\text{O}_2) = P(\text{H}_2) = P^\circ = 1 \text{ bar}$

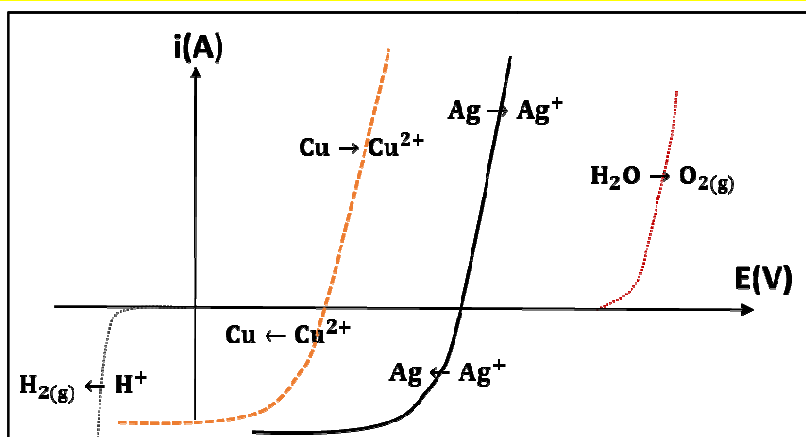
Exercice 2 : Tracé de courbes intensité-potentiel.

- Qu'appelle-t-on système électrochimique lent ? Système électrochimique rapide ? Donner l'allure des courbes intensité-potentiel dans chacun des cas.
- Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel pour les systèmes électrochimiques suivants (ne pas oublier les couples du solvant (l'eau)).
 - Couple 1 : $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-$; Électrode en platine, le système est lent ; $[\text{I}_2] = [\text{I}^-] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,69 \text{ V}$; $\eta_{a,1} = 0,4 \text{ V}$ et $\eta_{c,1} = -0,2 \text{ V}$
 - Couple 2 : $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$; Électrode en platine, le système est rapide ; $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,40 \text{ V}$; $[\text{Ce}^{4+}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{Ce}^{3+}] = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$
 - On se placera à pH = 0 et on prendra une surtension anodique à vide ($\eta_{A,0}$) de +0,6 V pour le couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$ et une surtension cathodique à vide ($\eta_{c,0}$) de -0,30 V pour le couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$.
 - On supposera que les ions Ce^{4+} et les ions Ce^{3+} ont la même diffusivité dans le milieu (même coefficient de diffusion). On supposera de même pour le couple $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-$.
- Lorsque la solution aqueuse (acidifiée à pH = 0) contient comme espèces électroactives : H^+ , I^- , I_2 et Ce^{3+} (en concentrations comparables pour les trois dernières), l'allure de la courbe intensité-potentiel est présentée à la figure suivante. Interpréter l'allure de cette courbe. (On n'identifiera que les réactions électrochimiques mises en jeu.)



Exercice 3 : Action d'un cation métallique sur un métal

Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent. Les courbes intensité – potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées sur la figure suivante.



1. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. Déterminer sa constante d'équilibre à 298 K. Commenter la valeur obtenue.
2. Comment appelle-t-on l'effet du cuivre ($\text{Cu}_{(s)}$) sur l'ion Argent (Ag^+) ?
3. À l'aide des courbes intensité-potentiel, prévoir si cette réaction est rapide ou lente (un schéma est souhaité).

On donne à 298 K et $\text{pH}=0$:

$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0,80\text{V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34\text{V}$; $E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0\text{V}$ et $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}_{(s)}) = -0,13\text{V}$

Exercice 4 : Action des acides sur les métaux (Extrait du concours MP 2018)

L'expérience montre, qu'une lame d'étain ne se corrode pratiquement pas en solution acide (ne contenant pas d'autres oxydants que l'ion H^+), à $\text{pH} = 1$.

1. Donner l'allure des courbes intensité-potentiel qui permettent d'expliquer pourquoi l'étain n'est pas attaqué par cette solution.
2. Que se passe-t-il, si on touche la lame d'étain de la question précédente, par un fil de platine ? Indiquer pour chaque électrode les réactions qui ont lieu. Justifier la réponse.

On suppose que le système $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}(s)$ est rapide et que le potentiel d'équilibre à $\text{pH}=1$ est $E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}(s)) = -0,32\text{V}$.

Sur tension cathodique sur l'étain : $\eta_{c,0}(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) = -0,40\text{V}$

Sur tension cathodique sur platine : $\eta'_{c,0}(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) = -0,10\text{V}$

Exercice 5 : étude d'une pile :

On considère, à 298 K, une pile constituée :

- d'une électrode (1) de zinc plongeant dans 100 mL d'une solution de ZnSO_4 à $0,10\text{mol L}^{-1}$;
- d'une électrode (2) de cuivre plongeant dans 100 mL d'une solution de CuSO_4 à $0,10\text{mol L}^{-1}$.

(à 298 K, les systèmes sont rapides ; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(s)) = -0,76\text{V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(s)) = +0,34\text{V}$). On supposera que les coefficients de diffusion des deux cations métalliques dans l'eau sont équivalents.

Partie A : étude thermodynamique :

A-1. Écrire les demi-équations associées aux couples redox mis en jeu dans cette pile.

A-2. Calculer le potentiel de chaque électrode (E_{Cu} et E_{Zn})

A-3. En justifiant votre réponse, indiquer l'anode, la cathode et donner les demi réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu dans chacune de ces électrodes.

A-4. Donner le schéma de la pile en question, en précisant la polarité de chaque électrode et le sens du courant si cette pile débite.

A-5. Donner le symbole de cette pile.

A-6. Déterminer la valeur de la fem de cette pile.

A-7. Écrire la réaction globale de la pile et dresser le tableau d'avancement de cette réaction.

A-8. Calculer la constante d'équilibre de la réaction associée à cette pile. Commenter

Partie B : étude cinétique et exploitation des courbes $i(E)$:

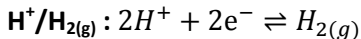
B-1. Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel. (On ne tiendra pas compte des couples de l'eau)

B-2. Repérer sur la courbe la fem de la pile ainsi que l'intensité maximale i_{Max} qui peut être débitée.

B-3. La pile a débité la moitié de sa charge. Par rapport à la question 2, quelle grandeur a le plus varié : la fem ou i_{Max} ?

Exercice 1 : Courbes intensité-potential de l'eau :

1. Pour l'eau, il y a deux couples redox : $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})}$ (ou encore $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$) et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$, la courbe totale sera donc l'addition des deux courbes intensité-potential pour chaque couple.

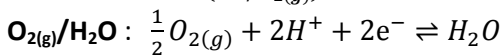


$$\Rightarrow E_{(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})})} = E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})})} + \frac{0,06}{2} \log_{10}[\text{H}^+]^2$$

$$\Rightarrow E_{(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})})} = 0 - 0,06 \text{ pH} \text{ or } \eta^\circ_{\text{C}} = E_{\text{red}} - E_{\text{éq}} = E_{\text{red}} - E_{(\text{ox/red})}$$

$$\text{donc } E_{\text{red}} = E_{(\text{ox/red})} + \eta_{\text{C},0}$$

$$E_{\text{red}} = \eta_{\text{C},0} + E_{(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})})}$$



$$\Rightarrow E_{(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O})} = E^\circ_{(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O})} + \frac{0,06}{2} \log_{10}[\text{H}^+]^2$$

$$\Rightarrow E_{(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O})} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \text{ or } \eta^\circ_{\text{A}} = E_{\text{Ox}} - E_{\text{éq}} = E_{\text{Ox}} - E_{(\text{ox/red})}$$

$$\text{donc } E_{\text{Ox}} = E_{(\text{ox/red})} + \eta_{\text{A},0}$$

$$E_{\text{Ox}} = \eta_{\text{A},0} + E_{(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O})}$$

- en absence de l'oxygène dissous.

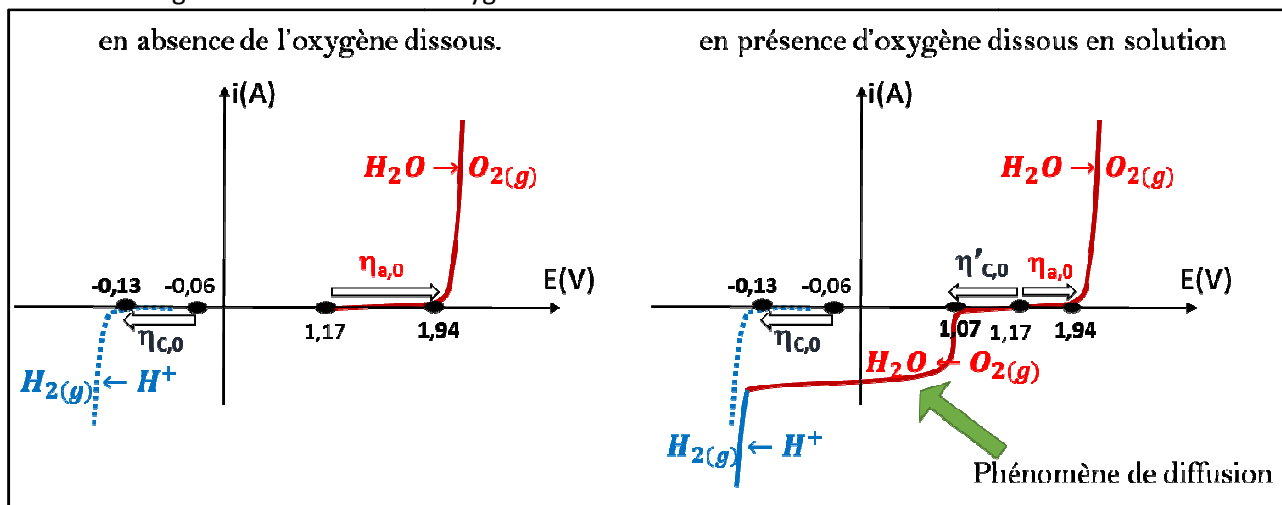
Pour une électrode de platine platiné, Pour une solution de pH égal à 1,

Le potentiel pour lequel il y a réduction est $E_{\text{red}} = -0,13\text{V}$.

L'oxydation a lieu pour un potentiel égal à $E_{\text{ox}} = 1,94\text{V}$.

- En présence d'une quantité significative d'oxygène dissous.

S'il y a du dioxygène dissous en solution, un phénomène de diffusion peut avoir lieu et donc ... il est possible d'observer la vague de réduction du dioxygène dissous dans l'eau.



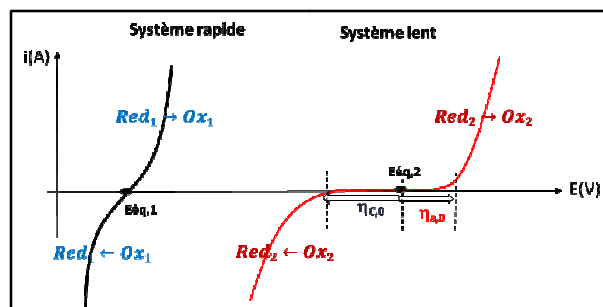
2. Pour éviter d'observer la réduction du dioxygène, il est possible de faire barboter un gaz inerte (exemple : le diazote, l'argon,...) pendant une dizaine de minutes dans la solution. La concentration en dioxygène devient alors très faible et la vague de réduction n'est plus observée.

Il faut également conserver ce barbotage lors de la mesure afin d'empêcher la re-dissolution du dioxygène.

Exercice 2 : Tracé de courbes intensité-potential.

1. Pour un système rapide, on observe un courant (anodique ou cathodique) dès que le potentiel est différent du potentiel d'équilibre.

Pour un système lent, il est nécessaire d'imposer une surtension η (anodique η_{a} ou cathodique η_{c}) par rapport au potentiel d'équilibre pour observer le passage d'un courant.



2. Les couples du solvant (l'eau) :

$H^+/H_{2(g)}$: $E_s = -0,06 \text{ pH} + \eta_{C,0}$ AN : $E = -0,30 \text{ V}$ à $\text{pH}=0$

$O_{2(g)}/H_2O$: $E_s = 1,23 - 0,06 \text{ pH} + \eta_{A,0}$ AN : $E = 1,83 \text{ V}$ à $\text{pH}=0$

Couple 1: $I_{2(aq)}/I^-$: système lent

On commence par déterminer le potentiel d'équilibre à l'aide de la formule de Nernst : $I_{2(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$

$$E_{\text{éq1}} = E^\circ_{(I_2/I^-)} + \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right)$$

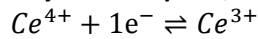
AN : $E_{\text{éq1}} = 0,72 \text{ V}$

$E_{\text{red1}} = E_{\text{éq1}} + \eta_{c,1}$ et $E_{\text{ox1}} = E_{\text{éq1}} + \eta_{a,1}$

AN: $E_{\text{red1}} = 0,52 \text{ V}$ et $E_{\text{ox1}} = 1,12 \text{ V}$

Compte tenu des surtensions à vide et de la présence des paliers de diffusion des deux espèces électroactives (qui ont la même concentration et le même coefficient de diffusion) on obtient l'allure suivante de la courbe intensité potentiel :

Couple 2 : Ce^{4+}/Ce^{3+} : système rapide ;

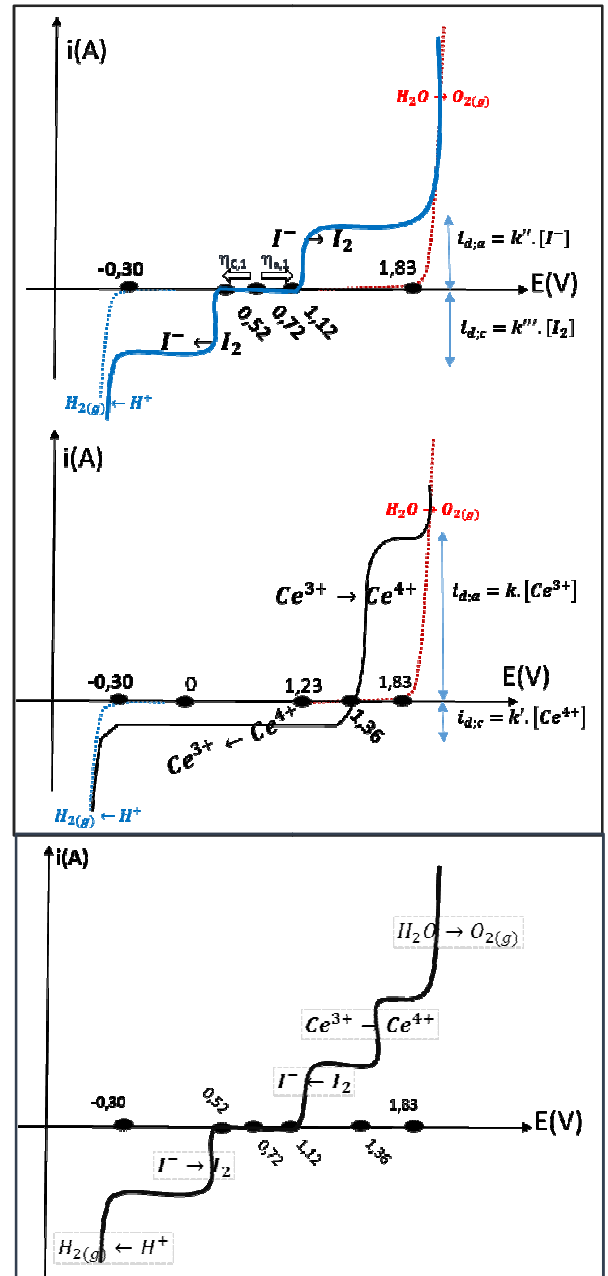


$$E_{\text{éq2}} = E^\circ_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})} + \frac{0,06}{1} \log_{10} \left(\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}\right)$$

AN : $E_{\text{éq2}} = 1,36 \text{ V}$

Pour la valeur du palier de saturation, on tient compte du fait que la concentration en Ce^{3+} est cinq fois supérieure à celle en Ce^{4+} (la hauteur du palier de diffusion des ions Ce^{3+} est cinq fois plus importante que celle des ions Ce^{4+})

3. Compte-tenu des données thermodynamiques et des espèces présentes, les réactions sont indiquées sur la courbe.



Exercice 3 : Action d'un cation métallique sur un métal

1. La réaction qui a lieu s'écrit : $Cu_{(s)} + 2Ag^+ = Cu^{2+} + 2Ag_{(s)}$



On remarque que : (3) = 2 × (1) - (2) donc $\Delta_r G^\circ = 2 \times \Delta_1 G^\circ - \Delta_2 G^\circ$

A 298 K;

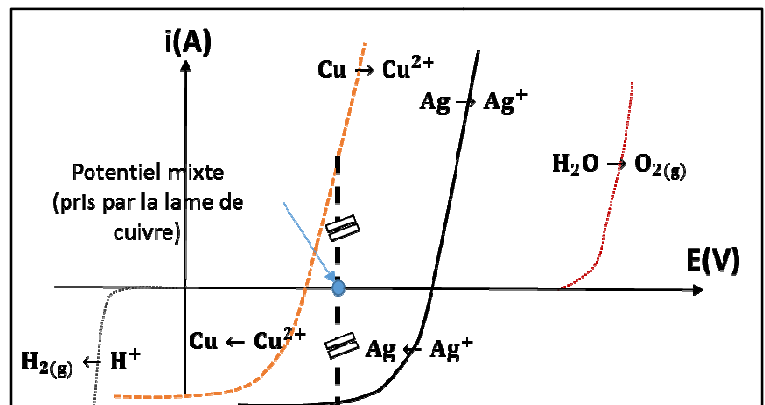
$$\log_{10} K = - \frac{2(E^\circ_{(Cu^{2+}/Cu_{(s)})} - E^\circ_{(Ag^+/Ag_{(s)})})}{0,06}$$

$$K = 10^{\left(- \frac{2(E^\circ_{(Cu^{2+}/Cu_{(s)})} - E^\circ_{(Ag^+/Ag_{(s)})})}{0,06} \right)}$$

AN: $K = 2,2 \cdot 10^{15}$ (réaction quasi totale).

2. Cémentation de l'argent par le cuivre

3. On recherche un potentiel unique (potentiel mixte), tel que l'intensité anodique soit égale à l'intensité cathodique.

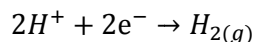


Ce potentiel est placé à la figure suivante. Il résulte une réaction rapide : on assiste à une oxydation du cuivre et à une réduction des ions argent à une intensité significative, et donc à une vitesse significative.

Exercice 4 : Action des acides sur les métaux (Extrait du concours MP 2018)

1. Tracé de l'allure des diagrammes i-E pour le système électrochimique étudié :

À la cathode (Sn) il y'aura réduction de H^+ (seul oxydant en solution) :



$$\Rightarrow E_{(H^+/H_{2(g)})} = E^\circ_{(H^+/H_{2(g)})} + \frac{0,06}{2} \log_{10}[H^+]^2$$

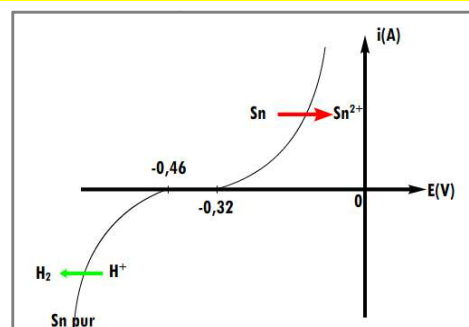
$$\Rightarrow E_{(H^+/H_{2(g)})} = 0 - 0,06 \text{ pH}$$

$$\text{or } \eta_{C,0} = E_{red} - E_{eq} = E_{red} - E_{(ox/red)}$$

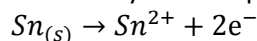
$$\text{donc } E_{red} = E_{(ox/red)} + \eta_{C,0}$$

$$\text{d'où } E_{red1} = \eta_{C,0}(\text{étain}) + E_{(H^+/H_{2(g)})}$$

$$\text{AN: } E_{red1} = -0,46 \text{ V}$$



À l'anode (Sn), il y'aura oxydation de l'étain : c'est un système rapide et $E(Sn^{2+}/Sn(s)) = -0,32 \text{ V}$



La réaction est cinétiquement défavorable La réduction de $H^+/H_{2(g)}$ sur l'étain « Sn » permet d'éviter l'existence d'un potentiel mixte.

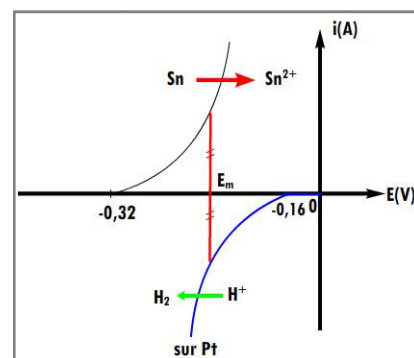
2.

À l'anode (Sn), il y'aura oxydation de l'étain : $Sn_{(s)} \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$

À la cathode (Pt) il y'aura réduction : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$

$$E_{red2} = \eta_{C,0}(\text{platine}) + E_{(H^+/H_{2(g)})}$$

$$\text{AN: } E_{red2} = -0,16 \text{ V}$$

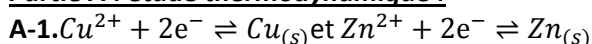


La réaction est cinétiquement favorable. La réduction de $H^+/H_{2(g)}$ sur le platine permet d'avoir un potentiel mixte.

La lame d'étain sera attaquée et le dégagement de dihydrogène aura lieu sur la lame de platine.

Exercice 5 : étude d'une pile :

Partie A : étude thermodynamique :



A-2.

$$E_{Zn} = E^\circ_{(Zn^{2+}/Zn_{(s)})} + \frac{0,06}{2} \log_{10}[Zn^{2+}]$$

$$\text{AN: } E_{Zn} = -0,79 \text{ V}$$

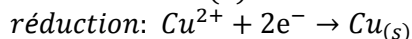
$$E_{Cu} = E^\circ_{(Cu^{2+}/Cu_{(s)})} + \frac{0,06}{2} \log_{10}[Cu^{2+}]$$

$$\text{AN: } E_{Cu} = +0,31 \text{ V}$$

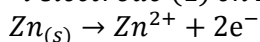
A-3.

$$E_{Cu} > E_{Zn} \Rightarrow$$

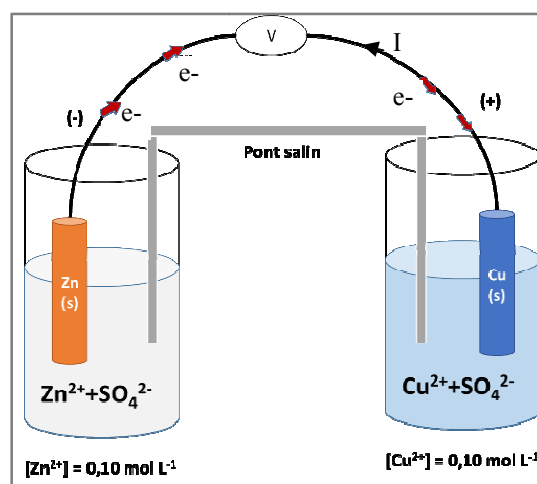
l'électrode (2) en cuivre est la cathode: borne (+):

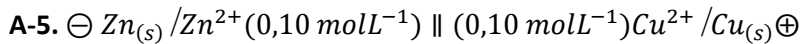


l'électrode (1) en zinc est l'anode: borne (-): oxydation:



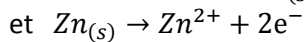
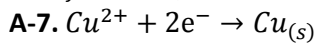
A-4 .voir figure ci-contre.





A-6. $fem = E_{cathode} - E_{anode} = E_{Cu} - E_{Zn}$

AN : $fem = 1,10 \text{ V}$



La réaction globale de la pile : $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}$

	$\text{Zn}_{(s)}$	$+$	Cu^{2+}	$\rightarrow$	$\text{Cu}_{(s)}$	$+$	Zn^{2+}
$t=0$	-		$n_0 = C_0 \cdot V_0$ $0,10 \times 0,10$ $= 10^{-2} \text{ moles}$		-		$n'_0 = C'_0 \cdot V'_0$ $0,10 \times 0,10$ $= 10^{-2} \text{ moles}$
$t=t_{eq}$	-		$10^{-2} - x \text{ (moles)}$		-		$10^{-2} + x \text{ (moles)}$

A-8. $K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$

A l'équilibre $E_{cathode} = E_{anode} \Rightarrow E_{Cu} = E_{Zn}$

$E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})} + 0,03 \log_{10} [\text{Cu}^{2+}] = E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)})} + 0,03 \log_{10} [\text{Zn}^{2+}]$

$\frac{E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})} - E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)})}}{0,03} = \log_{10} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \log_{10} K$

$K = 10^{\left(\frac{E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})} - E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)})}}{0,03} \right)}$ **AN : $K = 4,64 \cdot 10^{36}$**

$K \gg 1$: réaction est quantitative (quasi-totale)

Partie B : étude cinétique et exploitation des courbes $i(E)$:

B-1. l'allure des courbes intensité-potential est tracée en tenant compte des données suivantes :

- Les systèmes sont considérés comme rapides.

- les courbes contiennent chacune un palier de diffusion dû à la présence d'espèces électro-active en solution. Ces paliers sont localisés dans le domaine de réduction ($i < 0$)

- les paliers de diffusion sont pratiquement de même intensité (même coefficient de diffusion et même concentration).

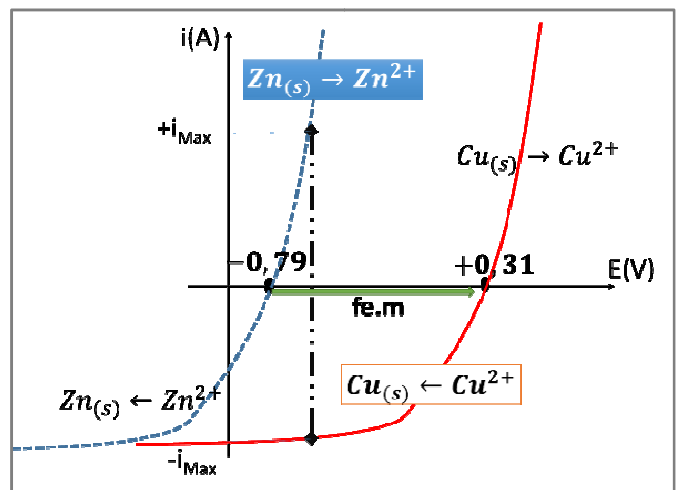
- les couples du solvant (eau) n'interviennent pas dans le processus.

- Les potentiels d'équilibres sont calculés selon la loi de Nernst (A-2) :

$E_{Zn} = E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)})} + \frac{0,06}{2} \log_{10} [\text{Zn}^{2+}]$ **AN : $E_{Zn} = -0,79 \text{ V}$**

$E_{Cu} = E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})} + \frac{0,06}{2} \log_{10} [\text{Cu}^{2+}]$ **AN : $E_{Cu} = 0,31 \text{ V}$**

B-2. voir figure :



B-3.

La pile a débité la moitié de sa charge selon la transformation :

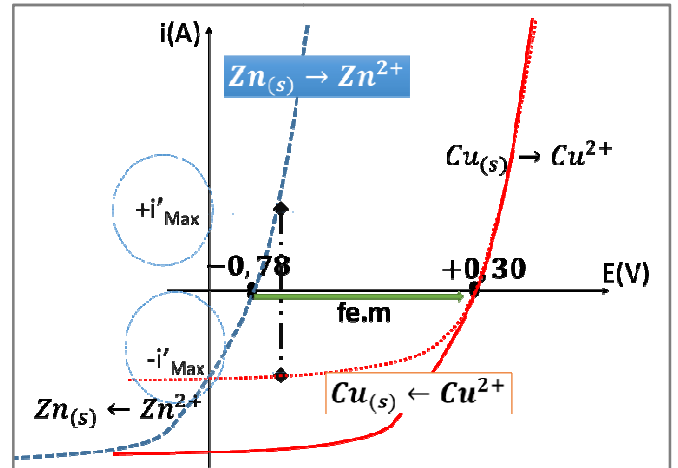
	$\text{Zn}_{(s)}$	$+$	Cu^{2+}	$\rightarrow$	$\text{Cu}_{(s)}$	$+$	Zn^{2+}
t=0	-		10^{-2} moles		-		10^{-2} moles
t(1/2)	-		$5 \cdot 10^{-3} \text{ (moles)}$		-		$15 \cdot 10^{-3} \text{ (moles)}$
	-		$C_1 : 0,05 \text{ mol L}^{-1}$		-		$C'_1 : 0,15 \text{ mol L}^{-1}$

$E'_{Zn} = E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)})} + \frac{0,06}{2} \log_{10} [\text{Zn}^{2+}]$ **AN : $E'_{Zn} = -0,78 \text{ V}$**

$$E'_{Cu} = E^{\circ}_{(Cu^{2+}/Cu_{(s)})} + \frac{0,06}{2} \log_{10}[Cu^{2+}] \quad \text{AN :} \quad E'_{Cu} = 0,30 \text{ V}$$

La fem de la pile a donc très peu varié, passant de 1,10 V à 1,08 V.

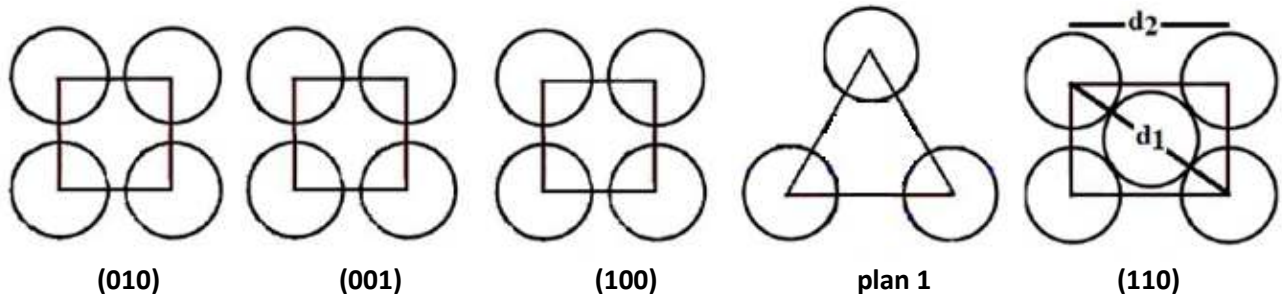
Par contre, la concentration en Cu^{2+} étant réduite de moitié, la hauteur du palier de diffusion est deux fois moins importante. Les courbes en pointillés sur le graphe représentent l'allure des courbes intensités potentiel lorsque la moitié des ions cuivrique ont été réduits. La valeur de l'intensité maximale i'_{Max} que la pile peut débiter dans ces conditions est alors nettement plus petite que la valeur initiale i_{Max} .



Énoncé

Exercice n°1: (7 pts)

Le sodium métallique possède un rayon atomique égal à $1,86 \text{ \AA}$. Le plan (110) ainsi que les faces d'une maille élémentaire de sodium sont représentés sur les figures suivantes :

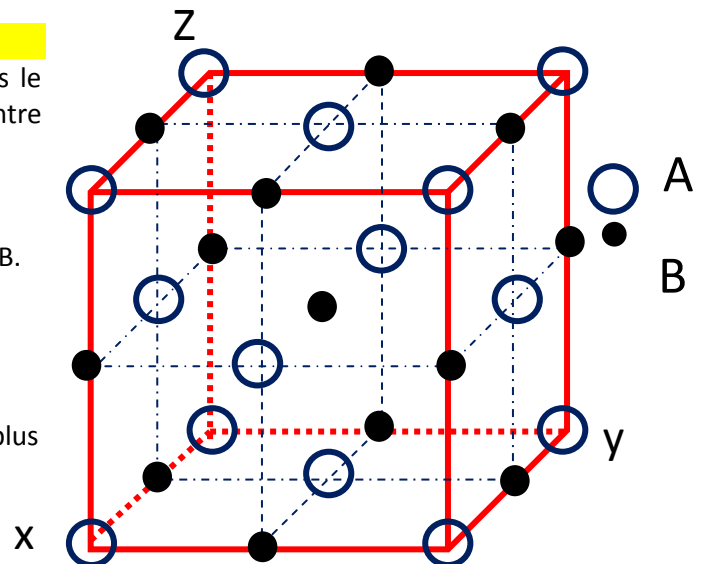


1. Dans quel système cristallin cristallise le sodium? Justifier.
2. Quel est le mode de réseau (donner le nom et le symbole) ?
3. Calculer les distances d_1 et d_2 .
4. Quelle est la distance qui sépare deux nœuds consécutifs de la rangée $[111]$?
5. Déterminer le paramètre de la maille élémentaire.
6. Donner les indices de Miller du plan 1.
7. Une étude par diffraction des rayons X du premier ordre est réalisée (anticathode de Cuivre : $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).
 - a. Rappeler la loi de Bragg et donner la signification de chaque terme.
 - b. Lister les deux premières familles de plans réticulaires (hkl) susceptibles de diffracter (inutile de lister les indices négatifs ni de donner toutes les permutations de position possibles) et calculer, en degrés, les angles de diffraction θ correspondants.

Exercice n°2: (5 pts)

Un solide intermétallique de formule A_xB_y cristallise dans le système cubique de paramètre a . La figure ci-contre représente la maille en perspective.

1. Donner la projection cotée de cette maille et son contenu sur le plan (002).
2. Donner les coordonnées réduites des atomes A et B.
3. Quel est le mode de réseau (donner le nom et le symbole) de ce composé ?
4. Calculer le nombre d'atomes de A et de B dans la maille. En déduire la formule chimique.
5. Exprimer en fonction du paramètre de maille a la plus courte distance d_{A-A} , d_{A-B} et d_{B-B} .



Exercice n°3: (8 pts)

Le cobalt est un métal qui cristallise suivant l'empilement compact de type ABAB....

1. Dans quel système cristallin cristallise le cobalt ?
2. Quel est le mode de réseau de ce composé ?
3. Donner les coordonnées réduites des atomes de cobalt.
4. Représenter une projection cotée de la maille élémentaire et son contenu sur le plan (xoy).
5. Déterminer le nombre de groupements formulaires par maille élémentaire.

6. Calculer la distance $d_{\text{Co-Co}}$ entre deux atomes de cobalt voisins
7. Calculer les paramètres a et c de la maille élémentaire.
8. Calculer, en kg m^{-3} , la masse volumique ρ du cobalt.
9. Quel serait le paramètre a de la maille dans le cas où les atomes de cobalt s'empileraient suivant la séquence ABCABC...

Données : $M(\text{Co}) = 58,93 \text{ g mol}^{-1}$; Rayon de Co : $R = 1,25 \text{ \AA}$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Corrigé

Exercice n°1: (7 pts)

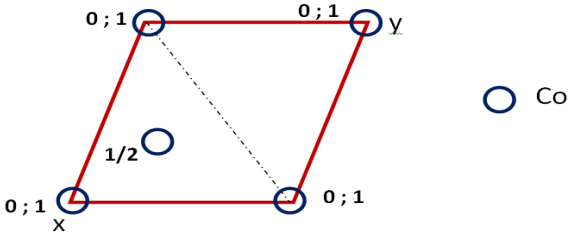
1 pt	1. Système cubique car les faces (100), (010) et (001) de la maille élémentaire sont des carrés donc $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
1 pt	2. Réseau centré, symbole I
1 pt	3. $d_1 = 4R$ AN : $d_1 = 7,44 \text{ \AA}$ $d_2 = a\sqrt{2}$ comme $d_1 = a\sqrt{3}$ Il vient que $d_2 = d_1 \sqrt{\frac{2}{3}}$ AN: $d_2 = 6,07 \text{ \AA}$
0.5 pt	4. $d = \frac{d_1}{2}$ AN: $d = 3,72 \text{ \AA}$
0.5 pt	5. $a = \frac{d_2}{\sqrt{2}} = \frac{d_1}{\sqrt{3}}$ AN: $a = 4,29 \text{ \AA}$
	6. Plan 1 : (111) ou $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ou $(\bar{1}11)$ ou $(1\bar{1}1)$ ou $(11\bar{1})$ ou $(1\bar{1}\bar{1})$ ou $(\bar{1}1\bar{1})$ ou $(\bar{1}\bar{1}1)$
1 pt	7. a. $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$ d_{hkl} : distance interréticulaire θ : angle de diffraction n : ordre de diffraction λ : longueur d'onde des RX
1 pt 1 pt	b. Familles (110) {ou (101) ou (011)} et (200) {ou (020) ou (002)} $2 d \sin \theta = n \lambda$ donc $\theta = \arcsin \left(\frac{n \lambda}{2 d_{hkl}} \right)$ or $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ il vient que $\theta = \arcsin \left(\frac{n \lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 a} \right)$ AN : Famille (110) : $\theta = \arcsin \left(\frac{1 \times 1,54 \times \sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}}{2 \times 4,29} \right) = 14,70^\circ$ Famille (200) : $\theta = \arcsin \left(\frac{1 \times 1,54 \times \sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2}}{2 \times 4,29} \right) = 21,04^\circ$

Exercice n°2: (5 pts)

1 pt	1. Projection cotée de la maille et son contenu sur le plan (002) :
-------------	---

1 pt	2.	B : (1/2, 0, 0) ; (0, 1/2, 0) ; (0, 0, 1/2) et (1/2, 1/2, 1/2) A : (0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) et (0, 1/2, 1/2)
1 pt	3.	Réseau toutes les faces centrées Symbole : F
1 pt	4.	$n_{A/\text{maille}} = 4$ $n_{B/\text{maille}} = 4$ Formule chimique: AB
1 pt	5.	$d_{A-A} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ $d_{A-B} = \frac{a}{2}$ $d_{B-B} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$

Exercice n°3: (8 pts)

0,5 pt	1.	Système hexagonal
0,5 pt	2.	Réseau primitif
1 pt	3.	Coordonnées réduites des atomes de cobalt: (0, 0, 0) et (2/3, 1/3, 1/2)
1 pt	4.	
1 pt	5.	$Z = 2$
1 pt	6.	$d_{Co-Co} = 2R$ AN : $d_{Co-Co} = 2,5 \text{ \AA}$
1 pt	7.	$a = 2 R$ $c = \sqrt{\frac{8}{3}} a$ AN : $a = 2,5 \text{ \AA}$ et $c = 4,08 \text{ \AA}$
1 pt	8.	$\rho_{Co} = \frac{Z \times M(Co)}{N_A \times V}$ $\rho_{Co} = \frac{Z \times M(Co)}{N_A \times a \times a \times c \times \sin 120}$ AN : $\rho_{Co} = 8862 \text{ kg m}^{-3}$
1 pt	9.	$4R = a\sqrt{2}$ $a = 2 \sqrt{2} R$ AN : $a = 3,53 \text{ \AA}$

Énoncé

Exercice n°1: (5,5 pts)

Na_2O cristallise dans une structure de type « anti-fluorine ». Le paramètre de la maille est $a = 5,55\text{\AA}$. (La fluorine est le fluorure de calcium, CaF_2)

1. Dans quel système cristallin cristallise Na_2O ?
2. Quel est le mode de réseau (donner le nom et le symbole) de cette structure?
3. Donner une description de la maille élémentaire et son contenu.
4. Représenter la projection cotée de cette maille et son contenu sur le plan (xoy).
5. Donner les coordonnées réduites des ions dans cette structure.
6. Quel est le motif périodique ? Justifier.
7. Quelle est la nature des sites vacants (vides) dans cette structure ? donner leurs coordonnées réduites
8. Représenter la trace des ions sur le premier plan après l'origine de la famille (004).
9.
 - a. Déterminer la distance la plus courte entre les cations et les anions.
 - b. Les rayons ioniques du cation Na^+ et de l'anion O^{2-} sont respectivement $0,98\text{\AA}$ et $1,32\text{\AA}$. La liaison Na-O est elle purement ionique ? Justifier.

Exercice n°2: (5 pts)

Le trioxyde de tungstène solide WO_3 est, en première approximation, un oxyde ionique. Il présente une structure cubique telle que les ions tungstène W^{6+} occupent les sommets de la maille et les ions oxyde O^{2-} le milieu des arêtes.

1. Dessiner une vue en perspective de la maille élémentaire et son contenu.
2.
 - a. Quelle est la coordinence de l'ion tungstène et le nom du polyèdre de coordination de cet ion ?
 - b. Quelle est la coordinence de l'ion oxyde ?
3. Déterminer le nombre de groupements formulaires par maille
4. On admet une tangence anion-cation.
 - a. Déterminer, en angström, le paramètre a de la maille.
 - b. Calculer la compacité du cristal WO_3 .
 - c. Calculer, en g cm^{-3} , la masse volumique de ce solide.
5. Le centre du cube et le centre des faces de la maille dessinée à la **QUESTION 1.** sont vides.
 - a. Calculer, en angström, le rayon maximal des cations M^+ qui pourraient s'insérer dans ces deux sites sans déformation de la structure.
 - b. On observe expérimentalement que les cations M^+ avec $\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ peuvent s'insérer dans le cristal et qu'ils s'insèrent tous dans le même type de site. En déduire le type de site occupé.

Données :

Rayons ioniques (pm) : $\text{H}^+ = 10^{-5}$; $\text{Li}^+ = 78$; $\text{Na}^+ = 98$; $\text{K}^+ = 133$; $\text{O}^{2-} = 132$; $\text{W}^{6+} = 62$.
 Masse molaire de WO_3 : $M = 231,84\text{ g mol}^{-1}$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$

Exercice n°3: (9,5 pts)

Le germanium (Ge) est l'élément chimique de numéro atomique $Z = 32$. Il cristallise avec une structure cubique de type diamant.

1.
 - a. Ecrire la configuration électronique du germanium dans son état fondamental.
 - b. Quelle est sa position (ligne et colonne) dans le tableau périodique? Justifier
2. A quelle famille de cristaux appartient le germanium cristallisé?
3. Donner une description du contenu de la maille élémentaire du germanium.
4. Quelle est la multiplicité (m) de la maille ?
5. Déterminer les coordonnées réduites de(des) l'atome(atomes) qui constitue(constituent) le motif.

6. Déterminer le nombre de groupements formulaires (Z) par maille élémentaire.
7. Quelle est la coordinence de l'atome de germanium et le nom de son polyèdre de coordination?
8. Calculer la compacité de la structure. Commenter, par comparaison à la structure cubique faces centrées compacte des métaux.

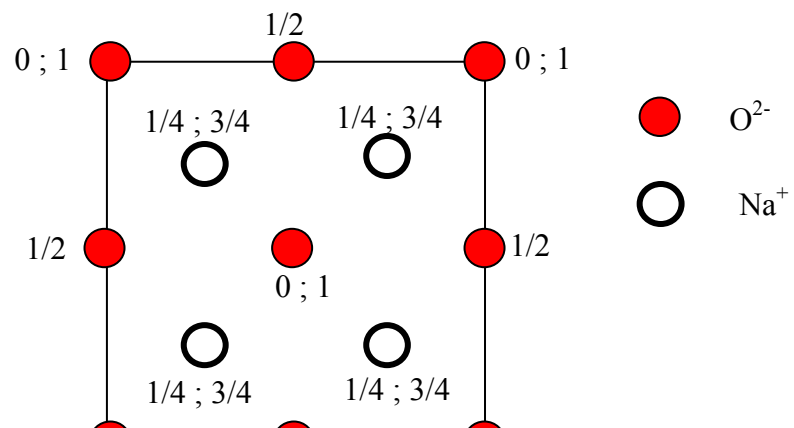
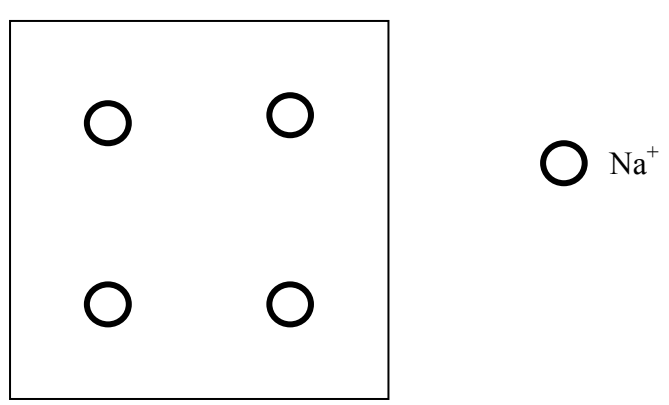
On bombarde un cristal de germanium par un faisceau de rayons X de longueur d'onde $\lambda = 154$ pm. On observe un faisceau diffracté au premier ordre sous un angle θ de $26,87^\circ$ pour la famille de plans réticulaires (311).

9. Déterminer, en angström, le paramètre a de la maille du germanium.
10. En déduire le rayon du germanium.
11. Calculer la masse molaire du germanium.

Données : $\rho(\text{Ge}) = 5,32 \text{ g cm}^{-3}$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Corrigé

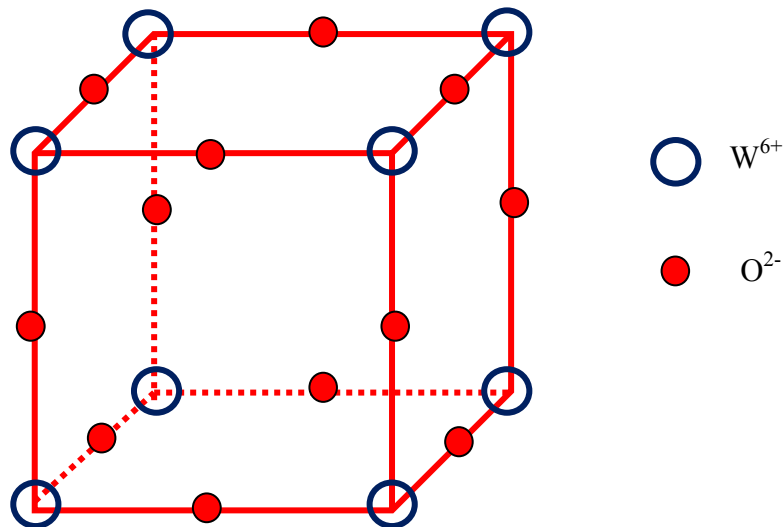
Exercice n°1: (5,5 pts)

0,5 pt	1.	Système cubique
0,5 pt	2.	Réseau toutes les faces centrées, F
0,5 pt	3.	Les anions O^{2-} forment un réseau cfc et les cations Na^+ occupent tous les sites tétraédriques de ce réseau.
0,5 pt	4.	
0,5 pt	5.	$O^{2-} : (0, 0, 0) ; (0, 1/2, 1/2) ; (1/2, 0, 1/2) ; (1/2, 1/2, 0)$ $Na^+ : (1/4, 1/4, 1/4) ; (1/4, 1/4, 3/4) ; (1/4, 3/4, 1/4) ; (1/4, 3/4, 3/4) ; (3/4, 1/4, 1/4) ; (3/4, 1/4, 3/4) ; (3/4, 3/4, 1/4) ; (3/4, 3/4, 3/4)$
0,5 pt	6.	$n_{O^{2-}}/maille = 4$ $n_{Na^+}/maille = 8$ Réseau F $\Rightarrow$ multiplicité de la maille (ou nombre de motif par maille) $m = 4$ $Na_8O_4 \cong 4 Na_2O \Rightarrow$ le motif périodique est Na_2O
1 pt	7.	Les sites vacants dans cette structure sont les sites octaédriques du réseau anionique Coordonnées réduites : $(1/2, 1/2, 1/2) ; (1/2, 0, 0) ; (0, 1/2, 0)$ et $(0, 0, 1/2)$
0,5 pt	8.	
0,5 pt	9. a.	$d_{Na-O} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ AN: $d_{Na-O} = 2,38 \text{ \AA}$
0,5 pt	b.	$R_{O^{2-}} + R_{Na^+} = 2,30 \text{ \AA}$ La liaison Na-O est purement ionique car la distance Na-O la plus courte est pratiquement égale à la somme des rayons ionique

Exercice n°2: (5 pts)

0,5 pt

1.



0,5 pt

2.

a. La coordénence de l'ion tungstène est 6. Le polyèdre de coordination est un octaèdre

0,5 pt

b. La coordénence de l'ion oxyde est 2

3.

$$n O^{2-}/\text{maille} = 12 \times 1/4 = 3$$

$$n W^{6+}/\text{maille} = 8 \times 1/8 = 1$$

$$Z = n WO_3 / \text{maille} = 1$$

0,5 pt

4.

a. $a = 2 (R(W^{6+}) + R(O^{2-}))$ AN : $a = 3,88 \text{ \AA}$

0,5 pt

b.

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi R_{W^{6+}}^3 + 3 \times \frac{4}{3}\pi R_{O^{2-}}^3}{a^3} \quad \text{AN: } C = 0,51$$

0,5 pt

c.

$$\rho = \frac{Z \times M}{N_A \times V} = \frac{Z \times M}{N_A \times a^3} \quad \text{AN: } \rho = 6,59 \text{ g cm}^{-3}$$

1pt

5.

a. Cas du site situé au centre du cube : $2 R_{max}^+ + 2 R_{O^{2-}} = a\sqrt{2}$

$$R_{max}^+ = \frac{a\sqrt{2}}{2} - R_{O^{2-}} \quad \text{AN: } R_{max}^+ = 1,42 \text{ \AA}$$

Cas du site situé au centre d'une face : $2 R_{max}^{+'} + 2 R_{O^{2-}} = a$

$$R_{max}^{+'} = \frac{a}{2} - R_{O^{2-}} \quad \text{AN: } R_{max}^{+'} = 0,62 \text{ \AA}$$

b. Le seul site pouvant accueillir des cations de rayon compris entre 10^{-5} pm et 133 pm est le site au centre du cube.

Exercice n°3: (9,5 pts)

0,5 pt

1.

a. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$

1 pt

b. Le germanium appartient à la 14^{ème} colonne ($4s^2 3d^{10} 4p^2$) de la classification périodique et à la 4^{ème} ligne ($n_{max} = 4$)

0,5 pt

2. Cristaux covalents

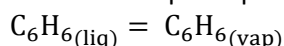
0,5 pt	3. Les atomes de germanium forment une maille cubique à faces centrées dont la moitié des huit sites tétraédriques sont occupés d'une manière alternée.
0,5 pt	4. Réseau toutes les faces centrées, $F \Rightarrow m = 4$
0,5 pt	5. $Z = n_{\text{Ge/maille}} = 8$
0,5 pt	6. Le motif est formé de deux atomes de germanium situés respectivement à $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$
1 pt	7. La coordinence de l'atome Ge est 4. Le polyèdre de coordination est un tétraèdre
1,5 pts	8. $C = \frac{8 \times \frac{4}{3} R^3}{a^3}$ Dans cette structure les atomes de germanium sont tangents selon les diagonales des petits cubes d'arêtes $a/2$ $\text{Soit } 2R = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow a = \frac{8R}{\sqrt{3}}$ $C = \frac{8 \times \frac{4}{3} R^3}{\left(\frac{8R}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34$ Compacité inférieure aux cristaux métalliques compacts pour lesquels $C=0,74$.

2 pts	9. Loi de Bragg : $2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$ or $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ donc $\frac{2a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \sin\theta = n \lambda$ Il vient que $a = \frac{n \lambda \sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2 \sin\theta}$ AN : $a = 5,65 \text{ \AA}$
0,5 pt	10. $2R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ $R = \frac{a\sqrt{3}}{8} \quad \text{AN: } R = 1,22 \text{ \AA}$
	11. $\rho = \frac{Z \times M}{N_A \times V} = \frac{Z \times M}{N_A \times a^3}$ $M = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{Z} \quad \text{AN : } M = 72,63 \text{ g mol}^{-1}$

Énoncé

Exercice n°1:

On considère l'équilibre de changement d'état du benzène pur représenté par :



On a mesuré la pression de vapeur saturante du benzène liquide pour deux températures différentes (p^* exprimée en bar et T en Kelvin), les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

$T \text{ (K)}$	343	363
$p^* \text{ (bar)}$	0,72	1,34

- Montrer, en utilisant la relation de Clapeyron et en précisant clairement toutes les approximations utilisées, que l'expression de la pression de vapeur saturante du benzène liquide pur peut s'écrire sous la forme :

$$\ln\left(\frac{p^*}{p^0}\right) = A - \frac{B}{T} \quad (p^* \text{ en bar, } T \text{ en Kelvin})$$

- Déterminer les constantes A et B .
- En déduire :
 - L'enthalpie molaire de vaporisation du benzène liquide, notée $\Delta_{\text{vap}} H_m$.
 - La température d'ébullition standard, $T_{\text{éb}}^\circ$.
- Lorsque le benzène se solidifie à 278,5 K sous 1 bar, sa densité passe de 0,879 à 0,891.
 - Déterminer le signe de la pente de la courbe de fusion.
 - Calculer la valeur de l'enthalpie molaire de fusion, notée $\Delta_{\text{fus}} H_m$.
- Donner l'allure du diagramme de phases du benzène.
- Indexer le diagramme en précisant :
 - L'état du benzène dans chaque domaine.
 - Les noms des courbes qui séparent les différents domaines.
 - Les points particuliers.
- Sous une pression $p = 1$ bar, on refroidit du benzène gazeux à partir d'une température T_1 jusqu'à une température T_2 pour laquelle le benzène est à l'état solide.
 - Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique au cours de ce refroidissement.
 - Préciser sur chaque tronçon la ou les phase(s) présente(s) et donner la valeur de la variance.

Données : $R = 8,32 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg L}^{-1}$

Enthalpie molaire de sublimation	$\Delta_{\text{sub}} H_m = 44,4 \text{ kJ mol}^{-1}$
Coordonnées du point critique	$(T_c = 562 \text{ K} ; p_c = 48,9 \text{ bar})$
Coordonnées du point triple	$(T_{\text{pt}} = 278 ; p_{\text{pt}} = 0,048 \text{ bar})$

Exercice n°2:

La figure ci-après représente le diagramme isobare solide-liquide d'un système A-B (composition en pourcentage massique).

- Etablir la relation donnant pour le composé B, la fraction molaire (x_B) en fonction de la fraction massique (w_B).
- Comment appelle-t-on les composés C_1 et C_2 . Décrire leurs comportements à la fusion.
- Déterminer la formule chimique de chaque composé.
- Que peut-on dire de la miscibilité mutuelle de A et B à l'état solide. Préciser la signification des points C et D.
- Donner la nature des phases présentes dans les domaines numérotés de 1 à 7.
- Donner les noms et les équations des transformations ayant lieu sur les paliers de température à 1317 et 1340 °C.

7. On refroidit un mélange liquide à 30% en masse de B. Tracer la courbe de refroidissement de ce mélange en précisant la nature des phases en présence et la variance sur chaque tronçon de la courbe.
8. Un mélange liquide constitué de 40 g de B et 60 g de A est refroidi jusqu'à 1400 °C.
 - a. Quelles sont les phases présentes à 1400 °C.
 - b. Donner leurs compositions en B (pourcentage massique).
 - c. Quelle est la masse de chacune des phases.
9. On considère un mélange à 35 % en masse en B et appartenant au domaine (4). Déterminer graphiquement pour cette composition la température T à laquelle on aurait 50 g de solide pour une masse totale du mélange égale à 100 g.

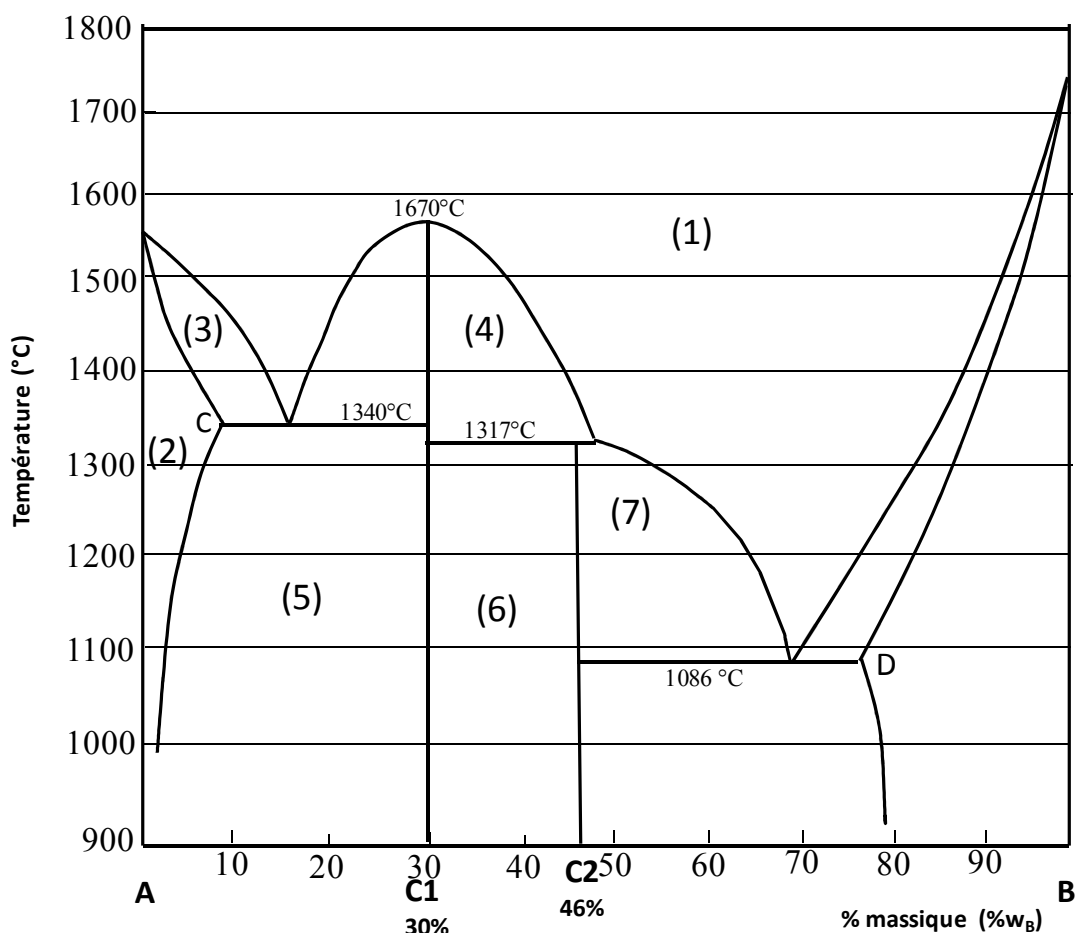


Diagramme d'équilibre solide-liquide du système A-B

Données : $M_A = 55,9 \text{ g mol}^{-1}$; $M_B = 47,9 \text{ g mol}^{-1}$

Corrigé

Exercice 1 : (8pts)

0,25 pt	1. La relation de Clapeyron : $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{T\Delta_{\text{vap}}V_m^*}$; avec $\Delta_{\text{vap}}H_m = (H_m^g - H_m^{\text{liq}})$ et $\Delta_{\text{vap}}V_m^* = (V_m^g - V_m^{\text{liq}})$ Approximations : - le volume de la phase liquide V_m^{liq} est négligeable devant celui de la phase gazeuse : $\Delta_{\text{vap}}V_m^* \approx V_m^g$ - les gaz sont supposés parfaits : $p \times V = n \times R \times T \rightarrow V_m^* = \frac{V}{n} = \frac{R \times T}{p}$ la relation de Clapeyron s'écrit : $\frac{dp^*}{p^*} = \frac{(\Delta_m H)}{RT^2} dT$ -De plus, en admettant que $\Delta_{\text{vap}}H_m$ est indépendante de la température, l'intégration de l'équation différentielle précédente conduit à :
0,25 pt	
0,25 pt	
0,25 pt	$\int_{p^\circ}^p \frac{dp^*}{p^*} = \int_{T_{\text{éb}}^\circ}^T \frac{(\Delta_{\text{vap}}H_m)}{RT^2} dT = \frac{(\Delta_{\text{vap}}H_m)}{R} \int_{T_{\text{éb}}^\circ}^T \frac{dT}{T^2} \Rightarrow$ $\ln\left(\frac{p^*}{p^\circ}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \left[\frac{1}{T_{\text{éb}}^\circ} - \frac{1}{T}\right]$
0,5 pt	$\ln\left(\frac{p^*}{p^\circ}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \times \frac{1}{T_{\text{éb}}^\circ} - \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \times \frac{1}{T} = A - \frac{B}{T}$ avec $A = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \times \frac{1}{T_{\text{éb}}^\circ}$; $B = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R}$
Valeur 0,25 pt	2. en utilisant les valeurs du tableau : $\ln\left(\frac{p_1^*}{p^\circ}\right) = A - \frac{B}{T_1} ; \ln\left(\frac{p_2^*}{p^\circ}\right) = A - \frac{B}{T_2} ; \quad \ln\left(\frac{p_1^*}{p_2^*}\right) = B \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$
unité 0,25 pt	$B = \frac{\ln\left(\frac{p_1^*}{p_2^*}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{T_1 \times T_2 \times \ln\left(\frac{p_1^*}{p_2^*}\right)}{T_1 - T_2} = \frac{343 \times 363 \times \ln\left(\frac{0,72}{1,34}\right)}{343 - 363} = \mathbf{3867 \text{ K}}$
0,25 pt	$A = \ln\left(\frac{p_1^*}{p^\circ}\right) + \frac{B}{T_1} = \ln\left(\frac{0,72}{1}\right) + \frac{3867}{343} = \mathbf{10,9}$
0,5 pt	3. a. $B = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R}$; $\Delta_{\text{vap}}H_m = B \times R = 3867 \times 8,32 = \mathbf{32173 \text{ J mol}^{-1}} = \mathbf{32,17 \text{ kJ mol}^{-1}}$
0,5 pt	b. $T_{\text{éb}}^\circ = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \times \frac{1}{A} = \frac{32173}{8,32 \times 10,95} = \mathbf{353,15 \text{ K}}$ Ou bien $\ln\left(\frac{p^*}{p^\circ}\right) = A - \frac{B}{T} ; \text{ pour } p^* = 1 \text{ bar } T = T_{\text{éb}}^\circ = \frac{B}{A} = \frac{3867}{10,95} = \mathbf{353,15 \text{ K}}$

0,5 pt	4.
0,5 pt	
1 pt	
0,5 pt	
Allure 0,25 pt	7.
Axes + phases 0,25 pt	
Variance 0,25 pt	

4.
a.

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}, \quad \rho_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{liq}} = 0,879 \text{ kgL}^{-1}; \quad \rho_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{sd}} = 0,891 \text{ kgL}^{-1}$$

$$\rho_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{liq}} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_6}}{V_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{liq}}} = \frac{M_{\text{C}_6\text{H}_6}}{V_{m,\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{liq}}}; \quad \rho_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{sd}} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_6}}{V_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{sd}}} = \frac{M_{\text{C}_6\text{H}_6}}{V_{m,\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{sd}}}$$

D'après les données :

$$\rho_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{liq}} < \rho_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{sd}} \Rightarrow \frac{M_{\text{C}_6\text{H}_6}}{V_{m,\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{liq}}} < \frac{M_{\text{C}_6\text{H}_6}}{V_{m,\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{sd}}} \Rightarrow V_{m,\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{liq}} > V_{m,\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{sd}}$$

L'expression de la pente de la courbe de fusion est donnée par la loi de Clapeyron :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{fus}} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{T\Delta_{\text{fus}}V_m^*}$$

$$\Delta_{\text{fus}}H_m > 0; \quad T(K) > 0;$$

le signe de la pente ne dépend que du signe de

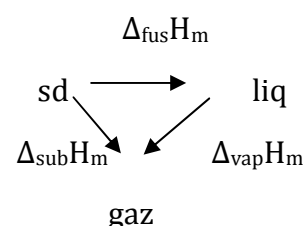
$$\Delta_{\text{fus}}V_m^* = V_{m,\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{liq}} - V_{m,\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{sd}} > 0$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{fus}} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{T\Delta_{\text{fus}}V_m^*} > 0$$

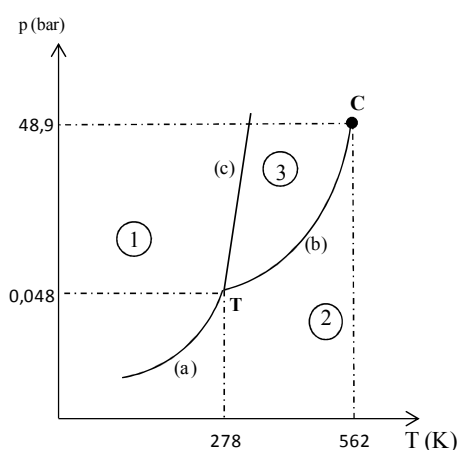
- b. En supposant que les enthalpies de changement d'état ne dépendent pas de la température, on peut calculer leur valeur au point triple où coexistent les trois phases en équilibre.

$$\Delta_{\text{fus}}H = \Delta_{\text{sub}}H - \Delta_{\text{vap}}H$$

$$= 44,4 - 32,17 = 12,23 \text{ kJmol}^{-1}$$



5.



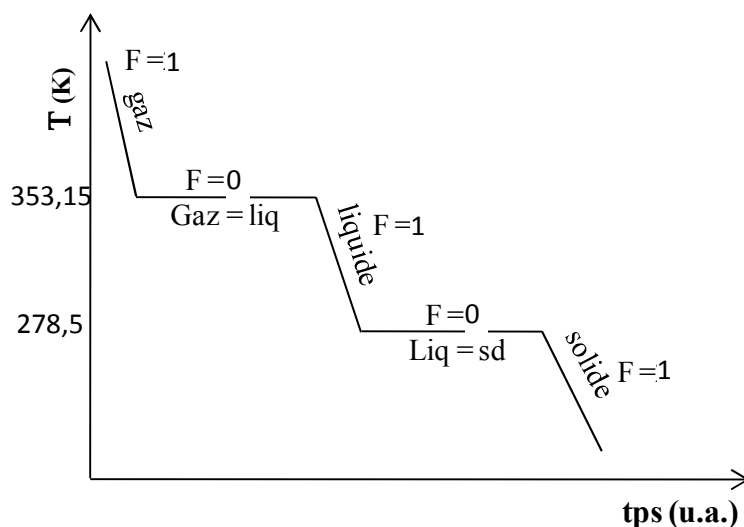
0,5
pt
0,5
pt
0,5
pt
0,5
pt

6.

- a.
b.
c.

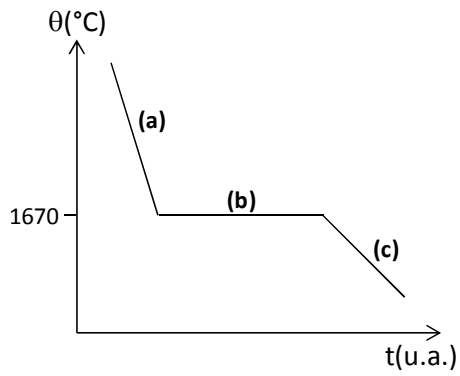
Domaine	Phase
(1)	Solide
(2)	Vapeur
(3)	Liquide
Courbe	Nom
(a)	Sublimation
(b)	Vaporisation
(c)	Fusion
C	Point critique
T	Point triple

7.



Exercice 2 : (12 pts)

0,5 pt	1.	$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} = \frac{m_B}{m_B + m_A \times \frac{M_B}{M_A}} = \frac{\frac{m_B}{m_A + m_B}}{\frac{m_B + m_A \times \frac{M_B}{M_A}}{m_A + m_B}} = \frac{w_B}{w_B + w_A \times \frac{M_B}{M_A}}$ $x_B = \frac{w_B}{w_B + (1 - w_B) \times \frac{M_B}{M_A}} = \frac{1}{1 + \frac{(1 - w_B)}{w_B} \times \frac{M_B}{M_A}}$																
0,25 pt 2 x 0,25	2.	C ₁ et C ₂ : Composés intermédiaires définis C ₁ composé défini à fusion congruente/ C ₂ composé défini à fusion non congruente.																
1 pt	3.	Pour C ₁ (A _u B _v) : w _B (C ₁) = 0,3 $x_B(C_1) = \frac{w_B(C_1)}{w_B(C_1) + (1 - w_B(C_1)) \times \frac{M_B}{M_A}} = 0,33$ $\frac{u}{v} = \frac{1 - x_B(C_1)}{x_B(C_1)} = \frac{0,67}{0,33} = 2 \Rightarrow \text{La formule de } C_1 \text{ est : } A_2B$																
1 pt		Pour C ₂ (A _{u'} B _{v'}) : w _B (C ₂) = 0,46 $x_B(C_2) = \frac{w_B(C_2)}{w_B(C_2) + (1 - w_B(C_2)) \times \frac{M_B}{M_A}} = 0,5$ $\frac{u'}{v'} = \frac{1 - x_B(C_2)}{x_B(C_2)} = \frac{0,5}{0,5} = 1 \Rightarrow \text{La formule de } C_2 \text{ est : } AB$																
0,5 pt	4.	- La miscibilité de B dans A est partielle à l'état solide avec formation d'une solution solide (riche en A). Pareillement, la miscibilité de A dans B est partielle aussi avec formation d'une solution solide (riche en B). - Point C : Solubilité maximale de B dans A. - Point D : Solubilité maximale de A dans B.																
0,5 pt 0,5 pt																		
2,5 pts	5.	<table><tr><th>Domaine</th><th>Nature des phases</th></tr><tr><td>(1)</td><td>Liquide (A + B)</td></tr><tr><td>(2)</td><td>Solution solide de B dans A (ou riche en A) notée S_α</td></tr><tr><td>(3)</td><td>Liquide (A + B) + S_α</td></tr><tr><td>(4)</td><td>Liquide (A + B) + sd (C₁)</td></tr><tr><td>(5)</td><td>sd (C₁) + Solution solide S_α</td></tr><tr><td>(6)</td><td>sd (C₁) + sd (C₂)</td></tr><tr><td>(7)</td><td>Liquide (A + B) + sd (C₂)</td></tr></table>	Domaine	Nature des phases	(1)	Liquide (A + B)	(2)	Solution solide de B dans A (ou riche en A) notée S _α	(3)	Liquide (A + B) + S _α	(4)	Liquide (A + B) + sd (C ₁)	(5)	sd (C ₁) + Solution solide S _α	(6)	sd (C ₁) + sd (C ₂)	(7)	Liquide (A + B) + sd (C ₂)
Domaine	Nature des phases																	
(1)	Liquide (A + B)																	
(2)	Solution solide de B dans A (ou riche en A) notée S _α																	
(3)	Liquide (A + B) + S _α																	
(4)	Liquide (A + B) + sd (C ₁)																	
(5)	sd (C ₁) + Solution solide S _α																	
(6)	sd (C ₁) + sd (C ₂)																	
(7)	Liquide (A + B) + sd (C ₂)																	
2x 0,5pt	6.	<table><tr><th>Température (°C)</th><th>Palier</th><th>Equilibre</th></tr><tr><td>1340</td><td>Eutectique (E₁)</td><td>$\begin{array}{c} \Delta H < 0 \\ \text{Liquide (E}_1\text{)} \rightleftharpoons S_\alpha + \text{sd (C}_1\text{)} \\ \Delta H > 0 \end{array}$</td></tr><tr><td>1317</td><td>Péritectique (P)</td><td>$\begin{array}{c} \Delta H < 0 \\ \text{Liquide (P) + sd (C}_1\text{)} \rightleftharpoons \text{sd (C}_2\text{)} \\ \Delta H > 0 \end{array}$</td></tr></table>	Température (°C)	Palier	Equilibre	1340	Eutectique (E ₁)	$\begin{array}{c} \Delta H < 0 \\ \text{Liquide (E}_1\text{)} \rightleftharpoons S_\alpha + \text{sd (C}_1\text{)} \\ \Delta H > 0 \end{array}$	1317	Péritectique (P)	$\begin{array}{c} \Delta H < 0 \\ \text{Liquide (P) + sd (C}_1\text{)} \rightleftharpoons \text{sd (C}_2\text{)} \\ \Delta H > 0 \end{array}$							
Température (°C)	Palier	Equilibre																
1340	Eutectique (E ₁)	$\begin{array}{c} \Delta H < 0 \\ \text{Liquide (E}_1\text{)} \rightleftharpoons S_\alpha + \text{sd (C}_1\text{)} \\ \Delta H > 0 \end{array}$																
1317	Péritectique (P)	$\begin{array}{c} \Delta H < 0 \\ \text{Liquide (P) + sd (C}_1\text{)} \rightleftharpoons \text{sd (C}_2\text{)} \\ \Delta H > 0 \end{array}$																

1 pt**7.**

(a) : liq et la variance $F=2$
 (b) : liq + C_1 (sd) et la variance $F=0$
 (c) : sd et la variance $F=1$

0,25 pt**8.****a.**

$$\% w_B = \frac{40}{60 + 40} \times 100 = 40$$

Le domaine est biphasé et les phases présentes à 1400 °C sont : sd (C_1) + liq

2×0,25**b.**

Composition de la phase solide en B : 30%

Composition de la phase liquide en B : 45%

1 pt**c.**

$$\frac{m^{C_1}}{m^L} = \frac{ML}{SM} = 0,5 \text{ avec } m^{C_1} + m^L = 100 \text{ g}$$

$$\Rightarrow m^{C_1} = 33,33 \text{ g et } m^L = 66,67 \text{ g}$$

1 pt**9.**

Le domaine (4) est un domaine biphasé (Liq + C_1 (sd)).

$$m^{C_1} = 50 \text{ g et on a } m^{C_1} + m^L = 100 \text{ g d'où } \frac{m^{C_1}}{m^L} = \frac{M'L}{SM'} = 1 \Rightarrow SM' = M'L$$

$$\text{or } SM' = cte = 0,5$$

Donc graphiquement on aura $\theta \approx 1450 \text{ °C}$

Énoncé

L'usage de calculatrices est autorisé pour cette épreuve.

La feuille annexe est à compléter et à rendre avec la copie.

Données :

Pression standard : $p^\circ = 1 \text{ bar}$

À 298K, Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$ et $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log_{10}(x)$ en V

Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (s) pour solide.

Tous les ions sont considérés dans la phase aqueuse.

Potentiels standards à 298K et à pH=0

Couple Redox	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{(s)}$	$\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$
$E^\circ(\text{V})$	-0,25	0	+1,23	+0,80

Partie A : L'élément Nickel (02 points)

Le Nickel est l'élément chimique de numéro atomique 28, de symbole Ni.

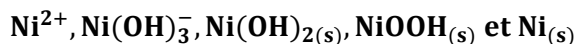
A.1. Donner la structure électronique à l'état fondamental de l'atome de Nickel.

A.2. Préciser la position du Nickel dans le tableau périodique (ligne et colonne).

A.3. A quelle famille appartient cet élément ?

Partie B : Diagramme E-pH du Nickel (10 points)

Le diagramme potentiel-pH simplifié du Nickel (à 298 K) est présenté dans l'annexe. Il a été tracé en ne considérant que les espèces suivantes :



Les conventions suivantes ont été prises en considération :

- La concentration totale de Nickel à l'état dissous est égale à $C_{\text{trac}} = c \text{ mol L}^{-1}$.
- Sur une droite frontière séparant les domaines de deux entités dissoutes, les concentrations en élément Nickel dans chacune de ces deux entités sont égales.

B.1. Donner le nombre d'oxydation de l'élément Nickel dans les espèces chimiques suivantes : Ni^{2+} , $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{NiOOH}_{(s)}$ et $\text{Ni}_{(s)}$. Présenter les résultats dans un tableau ordonné par valeurs croissantes du nombre d'oxydation et du pH.

B.2. Attribuer, sur le diagramme, à chaque espèce le domaine qui lui convient en précisant s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'existence. **(Répondre sur l'annexe)**

B.3. Déterminer la concentration totale du Nickel (c) utilisée pour ce tracé.

B.4. Déterminer, à partir du diagramme, le produit de solubilité K_s de $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$.

B.5. Justifier le parallélisme des courbes délimitant les domaines E/C et C/A.

B.6. Indiquer les zones d'immunité, de corrosion et de passivation. **(Répondre sur l'annexe)**

B.7. Écrire les demi-équations électroniques correspondant aux couples de l'eau : $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$. En déduire l'expression des potentiels $E(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)})$ et $E(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O})$ en fonction du pH pour $P(\text{O}_2) = P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$.

B.8. Représenter sur le diagramme, les droites qui donnent les variations des potentiels redox en fonction du pH pour les couples de l'eau. Indexer ce diagramme. **(Répondre sur l'annexe)**

B.9. Quelle réaction peut se produire a priori lorsqu'une électrode de Nickel est plongée dans une solution aqueuse acide ($\text{pH} < 6,5$) aérée ? Même question dans une solution désaérée ?

Remarque : une solution aérée est une solution contenant de l'oxygène dissous ($[\text{O}_{2(aq)}] \neq 0 \text{ mol L}^{-1}$)

Partie C : Pile Nickel-Argent (05points)

On considère, à 298 K, une pile constituée :

- d'une électrode (1) de Nickel plongeant dans une solution de Ni^{2+} à $0,10 \text{ mol L}^{-1}$;
- d'une électrode (2) d'argent ($\text{Ag}_{(s)}$) plongeant dans une solution de Ag^+ à $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

(à 298 K, les systèmes sont rapides. On supposera que les coefficients de diffusion des deux cations métalliques dans l'eau sont égaux).

Pendant la décharge de la pile, on observe la formation d'un dépôt d'argent métallique et la corrosion de l'électrode en Nickel.

- C.1.** En justifiant votre réponse, indiquer l'anode, la cathode et donner les demi-réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu dans chacune de ces électrodes.
- C.2.** Écrire l'équation chimique globale correspondant au fonctionnement de la pile.
- C.3.** Calculer le potentiel de chaque électrode (E_{Ni} et E_{Ag}).
- C.4.** Tracer l'allure des courbes intensité-potential des couples mis en jeu (Ni^{2+}/Ni et Ag^+/Ag). (On ne tiendra pas compte des couples de l'eau)
- C.5.** Repérer sur la courbe la fem de la pile ainsi que l'intensité maximale i_{Max} qui peut être débitée.

Partie D : Corrosion du Nickel dans l'eau (03points)

L'expérience montre, qu'une lame de Nickel se corrode en solution acide (ne contenant pas d'autres oxydants que l'ion H^+), à $\text{pH} = 1$.

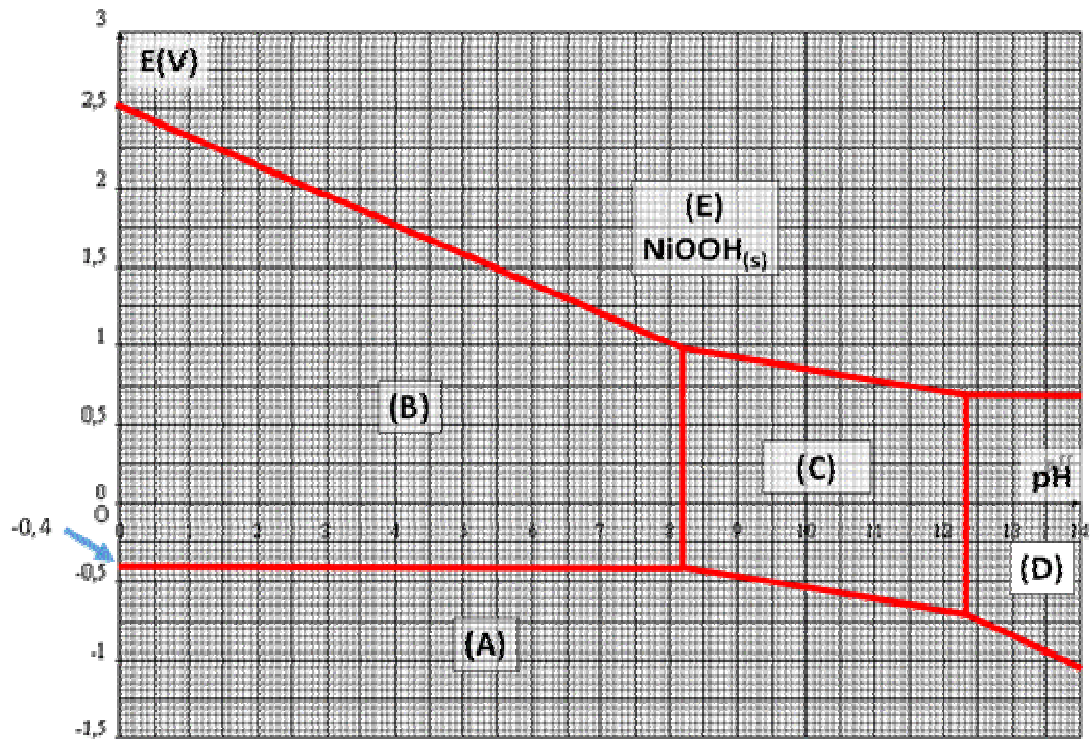
On admettra que la surtension du couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$ est nulle sur le nickel. ($\eta_{\text{C},0}(\text{nickel}) = 0 \text{ V}$)

On suppose que le système $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{(s)}$ est rapide et que le potentiel d'équilibre à pH compris entre 0 et 8 est $E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{(s)}) = -0,40 \text{ V}$.

- D.1.** Donner l'allure des courbes intensité-potential qui permettent d'expliquer pourquoi le nickel est attaqué par cette solution.
- D.2.** Définir et schématiser, sur les courbes tracées, le potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'électrode de nickel dans un milieu corrosif.
- D.3.** Que se passe-t-il, si on augmente le pH de la solution jusqu'à 7 ? Justifier la réponse.

Annexe

(À remettre obligatoirement avec la copie)



Compléter le tableau suivant pour répondre aux questions : (B-2 et B-6)

Domaine	Espèce correspondante	Existence ou prédominance	Immunité, passivation ou corrosion
A			
B			
C			
D			
E	$\text{NiOOH}_{(s)}$		

Corrigé

Partie A : L'élément Nickel (02 points)

1 pt	A.1.	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ (ou [Ar] $3d^8 4s^2$)
0,5 pt	A.2.	4 ^{ème} ligne et 10 ^{ème} colonne.
0,5 pt	A.3.	c'est un métal de transition (la 8 ^{ème} colonne du bloc d)

Partie B : Diagramme E-pH du Nickel (10points)

1 pt	B.1.	<table><tr><td>n.o(Ni)</td><td>Espèces correspondantes</td></tr><tr><td>+III</td><td>NiOOH_(s)</td></tr><tr><td>+II</td><td>Ni²⁺, Ni(OH)_{2(s)} et Ni(OH)₃⁻</td></tr><tr><td>0</td><td>Ni_(s)</td></tr></table>	n.o(Ni)	Espèces correspondantes	+III	NiOOH _(s)	+II	Ni ²⁺ , Ni(OH) _{2(s)} et Ni(OH) ₃ ⁻	0	Ni _(s)
n.o(Ni)	Espèces correspondantes									
+III	NiOOH _(s)									
+II	Ni ²⁺ , Ni(OH) _{2(s)} et Ni(OH) ₃ ⁻									
0	Ni _(s)									
	B.2.	Voir annexe.								
1 pt	B.3.	on peut utiliser la frontière B/A: Ni²⁺/Ni_(s) : Ni²⁺ + 2e⁻ ⇌ Ni_(s) $E_{(Ni^{2+}/Ni(s))} = E^{\circ}_{(Ni^{2+}/Ni(s))} + \frac{0,06}{2} \log_{10}[Ni^{2+}]$ Sur la frontière [Ni²⁺]=c mol L⁻¹ et E_{B/A}=-0,40 V $E_{(B/A)} = E^{\circ}_{(Ni^{2+}/Ni(s))} + 0,03 \log_{10} c$ $-0,40 = -0,25 + 0,03 \log_{10} c \Rightarrow c = 10^{-5} \text{mol L}^{-1}$								
1 pt	B.4.	$Ni(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2 OH^{-} K_s = [Ni^{2+}][OH^{-}]^2$ Sur la frontière C/B on peut déterminer le produit de solubilité K_s de Ni(OH)_{2(s)} : $K_s = [Ni^{2+}][OH^{-}]^2 = [Ni^{2+}] \left(\frac{K_e}{[H^{+}]} \right)^2$ $pK_s = -\log[Ni^{2+}] + 2 pK_e - 2 pH$ Sur la frontière [Ni²⁺]=10⁻⁵ mol L⁻¹ et pH=8,2 AN: pK_s = 16,6 ⇒ K_s=2,510⁻¹⁷								
1 pt	B.5.	E/C :NiOOH_(s) /Ni(OH)_{2(s)} : NiOOH_(s) + 1 H⁺ + 1e⁻ ⇌ Ni(OH)_{2(s)} $E_{E/C} = E^{\circ}_{(NiOOH(s)/Ni(OH)_{2(s)})} - 0,06 \text{ pH}$ C/A:Ni(OH)_{2(s)} /Ni_(s) : Ni(OH)_{2(s)} + 2H⁺ + 2e⁻ ⇌ Ni_(s) + 2 H₂O $E_{F/A} = E^{\circ}_{(Ni(OH)_{2(s)}/Ni(s))} - 0,06 \text{ pH}$ Les deux droites sont parallèles (même coefficient directeur).								
	B.6.	voir annexe								
0,5 pt	B.7.	P(H₂) = P(O₂) = 1 bar H₂O/H_{2(g)}: 2H⁺ + 2e⁻ ⇌ H_{2(g)} $E(H^{+}/H_{2(g)}) = E^{\circ}(H^{+}/H_{2(g)}) + \frac{0,06}{2} \log_{10} \frac{[H^{+}]^2}{P(H_2)}$ E(H⁺/H_{2(g)}) = 0 - 0,06 pH O_{2(g)}/H₂O: O_{2(g)} + 4H⁺ + 4e⁻ ⇌ 2 H₂O $E(O_{2(g)}/H_2O) = E^{\circ}(O_{2(g)}/H_2O) + \frac{0,06}{4} \log_{10} P(O_2) \times [H^{+}]^4$ E(O_{2(g)}/H₂O) = 1,23 - 0,06 pH								
	B.8.	voir annexe								
1 pt	B.9.	Il n'existe pas de domaine commun de stabilité de Ni(s) et de l'eau pour pH<6,5. Ainsi le Nickel solide est instable, il réagit avec l'eau en s'oxydant. Dans les deux cas (aérée ou non), la seule espèce stable dans une solution aqueuse acide est Ni²⁺. Il y aura oxydation de Ni en Ni²⁺ : Ni(s) + 2 H⁺ = Ni²⁺ + H_{2(g)}								

Partie C : Pile Nickel-Argent (05 points)

1 pt	C.1.	au cours de l'expérience on observe : - une formation d'un dépôt d'argent métallique : $Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag_{(s)}$: réduction : Cathode (électrode(2)) - une corrosion de l'électrode en Nickel : $Ni_{(s)} \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$: oxydation : anode (électrode(1)).
1 pt	C.2.	$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag_{(s)}$ et $Ni_{(s)} \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$ $Ni_{(s)} + 2 Ag^+ \rightarrow Ni^{2+} + 2 Ag_{(s)}$
1 pt	C.3.	$Ni^{2+}/Ni_{(s)} : Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni_{(s)}$ $E_{Ni} = E_{(Ni^{2+}/Ni_{(s)})} = E^\circ_{(Ni^{2+}/Ni_{(s)})} + \frac{0,06}{2} \log_{10}[Ni^{2+}]$ AN: $E_{Ni} = -0,28 V$ $Ag^+/Ag_{(s)} : Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$ $E_{Ag} = E_{(Ag^+/Ag_{(s)})} = E^\circ_{(Ag^+/Ag_{(s)})} + \frac{0,06}{1} \log_{10}[Ag^+]$ AN: $E_{Ag} = +0,74 V$
1 pt 1 pt	C.4. C.5.	Allure, fem et i_{max}

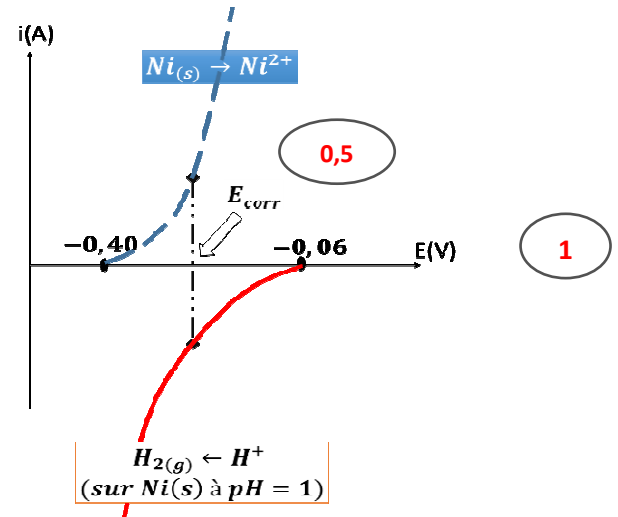
Partie D : Corrosion du Nickel dans l'eau (03 points)

1 pt	D.1.	À la cathode il y'aura réduction de H^+ (seul oxydant en solution) : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ $\Rightarrow E_{(H^+/H_{2(g)})} = 0 - 0,06pH$ $E_{red1} = \eta_{C,0}(\text{nickel}) + E_{(H^+/H_{2(g)})}$ $E_{red1} = 0 - 0,06 \times 1 = -0,06 V$ À l'anode (Ni), il y'aura oxydation du nickel : $Ni_{(s)} \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$ C'est un système rapide et $E(Ni^{2+}/Ni_{(s)}) = -0,40 V$ D'après les courbes intensité-potentiel obtenues, on peut dire que la réaction est cinétiquement favorable. La réduction de $H^+/H_{2(g)}$ sur le nickel permet d'avoir un potentiel mixte. La lame de nickel sera attaquée et un dégagement de dihydrogène aura lieu.
------	------	---

D.2.

Le potentiel de corrosion est défini comme le **potentiel auquel le courant d'oxydation du métal est égal à l'opposé du courant de réduction de l'oxydant présent dans le milieu corrosif**. Il s'agit d'un potentiel d'équilibre (potentiel mixte).

Position (voir sur le graphe)



0,5 pt

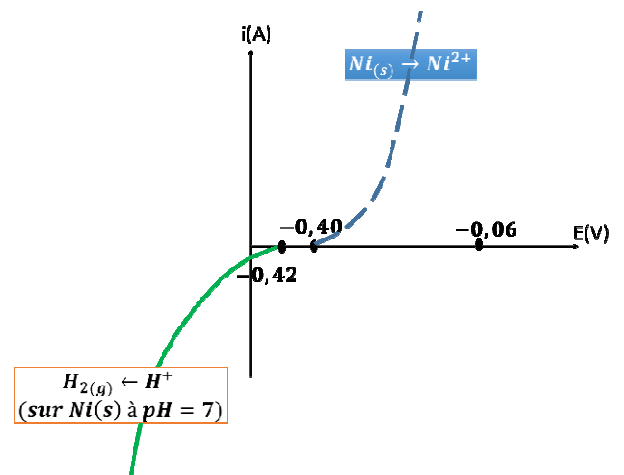
D.3.

La lame de Nickel n'est pas attaquée à pH=7.

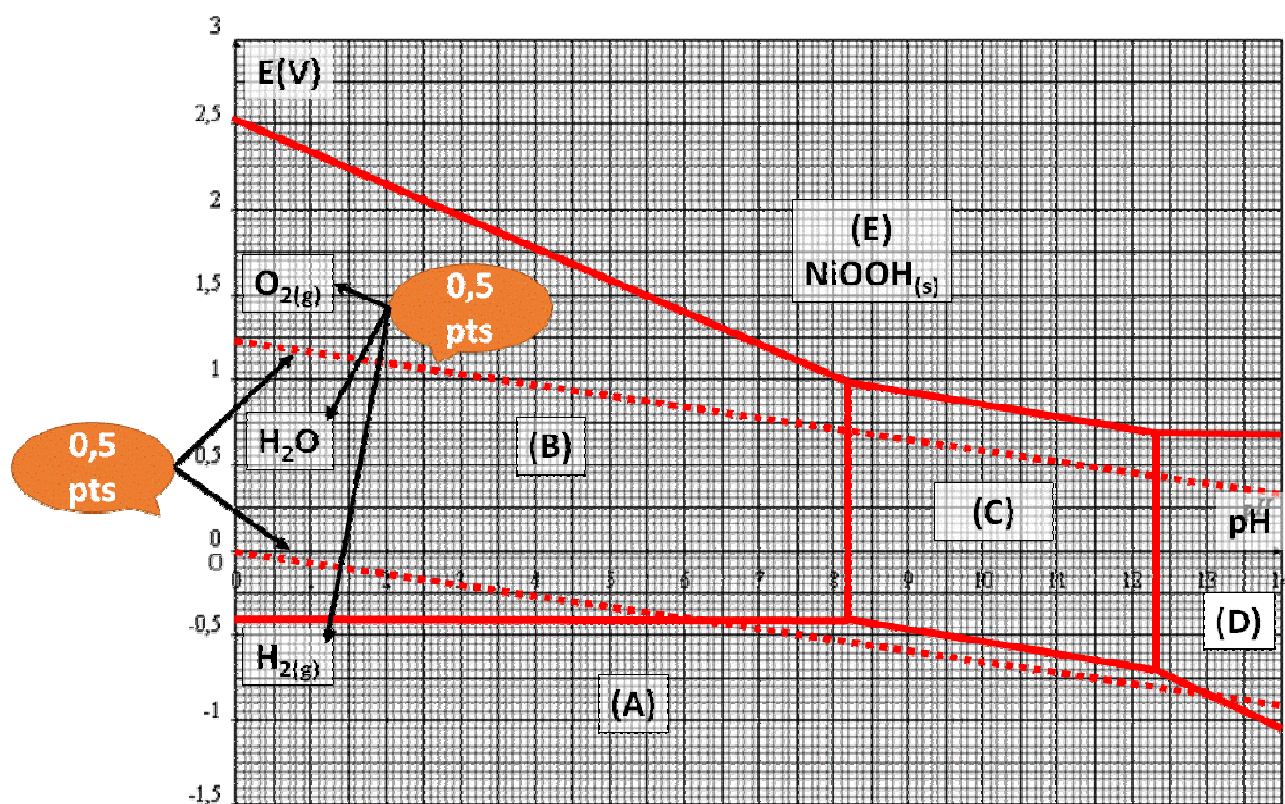
En effet, si le pH devient égal à 7, le potentiel d'équilibre de la cathode devient :

$$E_{red2} = 0 - 0,06 \times 7 = -0,42 \text{ V}$$

D'après la nouvelle allure des courbes $i=f(E)$ on **remarque une absence d'un potentiel mixte**. La réaction de corrosion devient ainsi cinétiquement défavorable.



Annexe



Compléter le tableau suivant

1 pts

ordre au

1 pts

(B-2)

1 pts

Domaine	Espèce correspondante	Existence ou prédominance	Immunité, passivation ou corrosion
A	$\text{Ni}_{(s)}$	Existence	Immunité
B	Ni^{2+}	prédominance	Corrosion
C	$\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$	Existence	Passivation
D	$\text{Ni}(\text{OH})_3^-$	prédominance	Corrosion
E	$\text{NiOOH}_{(s)}$		

Instructions

- *Cette épreuve comporte 11 pages + 1 page vide.*
- *Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.*
- *L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.*
- *Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.*
- *Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.*
- *Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.*
- *En cas de besoin utiliser la page vide en fin de cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.*
- *Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.
--

Concours Mathématiques et physique

Notations et données numériques

États des constituants physicochimiques :

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.

Les gaz sont considérés comme parfaits.

Notations :

- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- L'exposant * signifie corps pur.
- ESH : électrode standard à hydrogène.
- ECS : électrode au calomel saturé.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

- Masses molaires (en g.mol^{-1}) de : $\text{Bi}_2\text{Te}_3 : 800,8$; $\text{Bi}_2\text{Se}_3 : 654,9$; $\text{K}_2\text{Te} = 205,8$.
- Rayons ioniques (pm) : $\text{Te}^{2-} = 221$; $\text{K}^+ = 138$.
- Enthalpie molaire standard de fusion de Bi_2Te_3 solide : $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus (\text{Bi}_2\text{Te}_3) = 120,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ supposée indépendante de la température.
- Enthalpie molaire standard de sublimation de Te solide : $\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus (\text{Te, sd}) = 131,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Enthalpie molaire standard de sublimation de K solide : $\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus (\text{K, sd}) = 64,00 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Énergie de 1^{ère} ionisation de K : $EI_1 = 419 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Affinités électroniques :



- L'enthalpie standard de formation de K_2Te solide : $\Delta_f H_m^\ominus (\text{K}_2\text{Te, sd}) = -1539,34 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

À 298K,

- Potentiels rédox standard à $\text{pH} = 0$:

Couple	$\text{Te}^{4+}/\text{Te}_{(\text{sd})}$	$\text{HTeO}_2^+/\text{Te}_{(\text{sd})}$	$\text{TeO}_{2(\text{sd})}/\text{Te}_{(\text{sd})}$
$E^\ominus$ (en V / ESH)	0,568	0,551	0,521

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- $\text{Te}_{(\text{aq})}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HTeO}_{2(\text{aq})}^+ + 3\text{H}_{(\text{aq})}^+ : pK^\ominus = -1,11$.
- La constante d'acidité du couple $(\text{HTeO}_{2(\text{aq})}^+ / \text{TeO}_{2(\text{sd})}) : K_A = 10^{2,07}$
- $\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$ (en V).

Conversion :

- $T(K) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$

La recherche autour du tellure a souvent été freinée par l'odeur caractéristique d'ail pourri que possède cet élément. Malgré cela, les applications du tellure ne manquent pas. Sous forme de suboxyde, le tellure est utilisé dans le revêtement des DVD et autres disques réinscriptibles. Des couches minces des panneaux photovoltaïques sont composées de tellure de cadmium. Sa capacité à transformer la chaleur en électricité, quand il est sous forme de tellure de bismuth, est employée dans les systèmes de réfrigération portables.

Problème I : étude structurale

Le soufre, le sélénium, le tellure et le polonium font partie de la même famille (groupe) de l'oxygène dans la classification périodique.

$M = 16,00 \text{ g.mol}^{-1}$ $Z = 8$  O Oxygène $\chi(\text{Pauling}) = 3,4$	$M = 19,00 \text{ g.mol}^{-1}$ $Z = 9$  F Fluor $\chi(\text{Pauling}) = 4,0$
$M = 32,00 \text{ g.mol}^{-1}$ $Z = 16$  S Soufre $\chi(\text{Pauling}) = 2,6$	
$M = 78,96 \text{ g.mol}^{-1}$ $Z = 34$  Se Sélénium $\chi(\text{Pauling}) = 2,6$	
$M = 127,6 \text{ g.mol}^{-1}$ $Z = 52$  Te Tellure $\chi(\text{Pauling}) = 2,1$	

1) Qu'appelle-t-on cette famille ?

Chalcogène

2) Donner la configuration électronique de la couche de valence de la famille.

$ns^2 np^4$

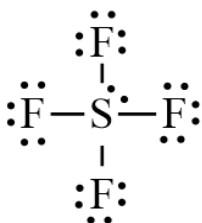
3) Les éléments de ce groupe peuvent se combiner aux halogènes : on connaît en particulier SF_4 , SeF_4 , TeF_4 , alors que l'oxygène ne peut pas donner OF_4 . Expliquer ce résultat.

L'oxygène appartient à la deuxième période de la classification périodique et ne possède pas d'orbitale « d ». L'extension de la couche de valence n'est pas possible.

Le soufre appartient à la troisième période et possède lui des orbitales atomiques « d » vacantes accessibles.

Le soufre pourra utiliser ces orbitales « 3d » pour former des liaisons supplémentaires que ne peut faire l'oxygène.

4) Donner la structure de Lewis de la molécule SF_4 .

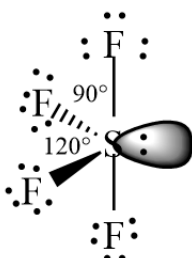


4-a) Déduire la notation de Gillespie (type VSEPR) et la figure de répulsion.

Notation de Gillespie : AX_4E

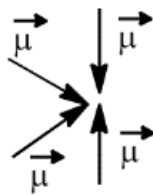
Figure de répulsion : Bipyramide à base triangle

4-b) Représenter la géométrie spatiale selon la méthode VSEPR et donner les valeurs théoriques de tous les angles de liaisons.



4-c) Le moment dipolaire de cette molécule est-il nul ? Justifier la réponse au moyen d'un schéma clair.

Le moment dipolaire est non nul :



molécule polaire

5) Comment expliquer que SF₄ soit gazeux, SeF₄ liquide et TeF₄ solide à la température ambiante.

Les molécules SF₄, SeF₄ et TeF₄ sont tous les molécules polaires. Puisque les éléments S, Se et Te, ont des électronégativités très proches donc ils ont presque les mêmes interactions dipôle-dipôle. (Presque même taille du vecteur moment dipolaire résultant)

Ce qui fait la différence c'est la force de dispersion de London (polarisabilité).

Les molécules plus grandes et plus lourdes présentent des forces de dispersion plus fortes que les molécules plus petites et plus légères.

SF₄ est gazeux à la température ambiante (reflétant des forces de dispersion la plus faibles) S est l'atome le plus petit ; SeF₄ est un liquide et TeF₄ est un solide (Te, est l'atome le plus gros (reflétant des forces de dispersion la plus fortes)).

Problème II : Cristallographie

Les tellurures alcalins de formule M₂Te (M = Li, Na, K, Rb) présentent des structures antifuorine.

1) Donner une description de la maille et de son contenu.

Les ions Te²⁻ forment un empilement cubique à faces centrées et les ions M⁺ occupent tous les sites tétraédriques.

2) Donner les coordonnées réduites des ions M⁺ et Te²⁻ contenus dans cette maille.

Te²⁻ : (0,0,0) ; (1/2,1/2,0) ; (0,1/2,1/2) et (1/2,0,1/2)

M⁺ : (1/4,1/4,1/4) ; (1/4,3/4,1/4) ; (1/4,1/4,3/4) ; (1/4,3/4,3/4) ;
(3/4,1/4,1/4) ; (3/4,3/4,1/4) ; (3/4,1/4,3/4) ; (3/4,3/4,3/4)

3) Quelles sont les translations permises ?

$$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}, \frac{\vec{a} + \vec{c}}{2}, \frac{\vec{b} + \vec{c}}{2}$$

4) Donner la coordinence des ions par rapport aux ions de signe contraire.

M⁺ se trouve dans un site tétraédrique, sa coordinence est 4.

Te²⁻ est entouré de huit ions M⁺, sa coordinence est 8.

5) Sachant que K₂Te présente une structure antifuorine, donner l'expression puis calculer :

5-a) le paramètre « a » de la maille, en supposant le contact entre anion et cation est réalisé.

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} \times (R_{K^+} + R_{Te^{2-}})$$

Application numérique :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} \times (221 + 138) = 829 \text{ pm}$$

5-b) la masse volumique de ce composé en kg.m^{-3} .

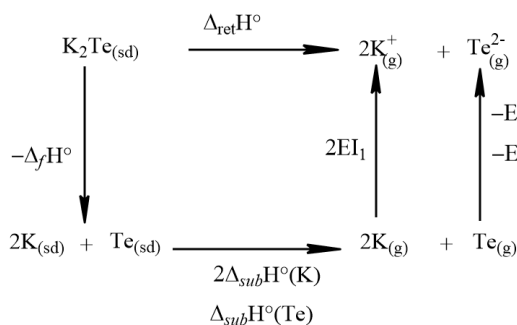
$$\rho = \frac{n_{gf}(K_2Te) \times M_{K_2Te}}{N_A \times a^3}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{4 \times 205,8 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \times (829 \times 10^{-12})^3} = 2400 \text{ kg.m}^{-3}$$

6) L'enthalpie réticulaire de K_2Te est l'enthalpie de la réaction au cours de laquelle une mole de K_2Te solide est dissociée en ses ions constitutifs à l'état gazeux sans interaction les uns avec les autres.

6-a) Construire les chemins réactionnels permettant le calcul de l'enthalpie réticulaire de K_2Te .



6-b) Dédurre son expression littérale puis calculer sa valeur.

$$\Delta_{ret} H^\ominus = -\Delta_f H^\ominus(K_2Te) + \Delta_{sub} H^\ominus(Te) + 2 \times \Delta_{sub} H^\ominus(K) + 2 \times EI_1 - EA_1 - EA_2$$

Application numérique :

$$\Delta_{ret} H^\ominus = 1539,34 + 131,48 + 2 \times (64) + 2 \times 419 - 160,2 - 646,65 = 1830 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Les matériaux thermoélectriques

Un matériau thermoélectrique transforme directement la chaleur en électricité. Un grand nombre des matériaux possédant des propriétés thermoélectriques intéressantes ont été découverts au cours des décennies 1950 et 1960. Parmi les bons matériaux thermoélectriques à température ambiante, l'alliage de bismuth et de tellure (Bi_2Te_3) est un matériau intervenant dans certains thermogénérateurs.

Problème III : diagramme d'équilibre solide-liquide

On considère le diagramme binaire isobare d'équilibre solide-liquide du système Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 sous la pression de 1 bar.

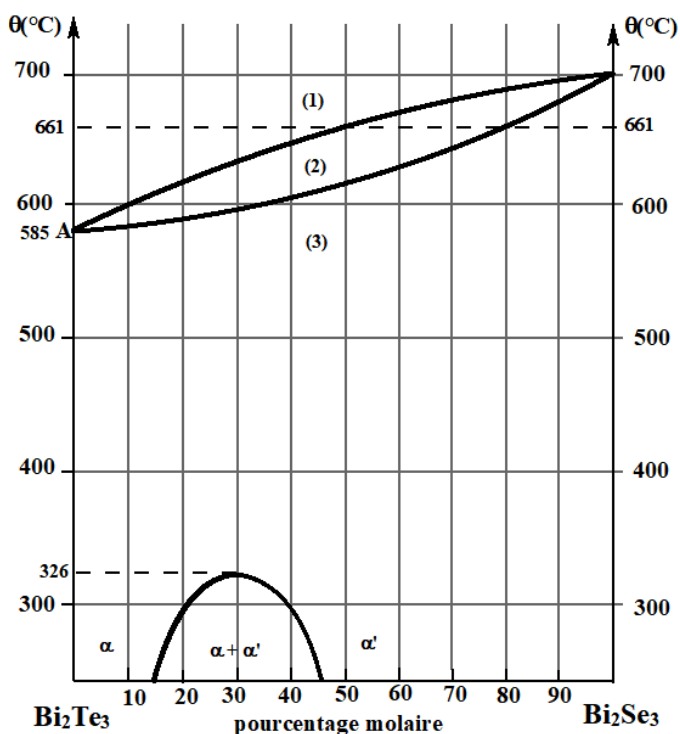
Étude du corps pur

1) Donner la définition d'un système fermé.

Un système est dit fermé quand il n'échange pas la matière avec l'extérieur, mais il peut échanger l'énergie sous forme de travail ou chaleur

2) Donner l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre pour un système fermé contenant le tellure pur dans une phase solide.

$$dG^{*,sd} = V^{*,sd} \times dp - S^{*,sd} \times dT$$



3) Soit un système fermé contenant le Bi_2Te_3 pur dans deux phases solide et liquide en équilibre.

3-a) Si on modifie la pression d'équilibre, la température sera modifiée, les enthalpies libres des deux phases varient-elles aussi, mais elles sont toujours égales lorsque le système atteint son nouvel état d'équilibre, on peut écrire : $\mu^{*,sd} + d\mu^{*,sd} = \mu^{*,liq} + d\mu^{*,liq}$. En utilisant l'égalité des potentiels chimiques du Bi_2Te_3 pur dans les deux phases solide et liquide en équilibre, **établir** que le long de la courbe de fusion $p = f(T)$, on vérifie :

$$i) \Delta_{fus} H_m^* = T \times \Delta_{fus} S_m^*$$

À l'équilibre $\mu_A^{*,liq} = \mu_A^{*,sd}$

$$H_m^{*,liq} - T \times S_m^{*,liq} = H_m^{*,sd} - T \times S_m^{*,sd}$$

$$\Delta_{fus} H_m^* = T \times \Delta_{fus} S_m^*$$

$$ii) \frac{dp}{dT} = \frac{S_m^{*,liq} - S_m^{*,sd}}{V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd}}$$

où $S_m^{*,\varphi}$ et $V_m^{*,\varphi}$, sont respectivement l'entropie molaire et le volume molaire du Bi_2Te_3 pur dans la phase φ .

À l'équilibre $\mu^{*,sd} = \mu^{*,liq}$ (1)

Lorsque le système atteint son nouvel état d'équilibre $\mu^{*,sd} + d\mu^{*,sd} = \mu^{*,liq} + d\mu^{*,liq}$ (2)

Tenant compte de la relation (1), la relation (2) devient : $d\mu^{*,sd} = d\mu^{*,liq}$

$$-S_m^{*,liq} \times dT + V_m^{*,liq} \times dp = -S_m^{*,sd} \times dT + V_m^{*,sd} \times dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^{*,liq} - S_m^{*,sd}}{V_m^{*,liq} - V_m^{*,sd}}$$

3-b) En utilisant des informations lues sur le diagramme de la page 5, déterminer la valeur de l'entropie molaire de fusion de Bi_2Te_3

Au point A : $\mu_{Bi_2Te_3}^{*,liq} = \mu_{Bi_2Te_3}^{*,sd}$

$$\Delta_{fus} S_m^* (Bi_2Te_3) = \frac{\Delta_{fus} H_m^* (Bi_2Te_3)}{T}$$

Application numérique :

$$\Delta_{fus} S_m^* (Bi_2Te_3) = \frac{120,5}{(585 + 273)} = 0,14 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 140 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Étude des mélanges

1) Indexer le diagramme en donnant pour chaque domaine la (les) phase(s) en équilibre.

Domaine (1) : liquide homogène

Domaine (2) : liquide homogène = solution solide

Domaine (3) : solution solide

2) Un mélange de 1,00 g de Bi_2Se_3 et 3,66 g de Bi_2Te_3 est porté à 300°C, est-il homogène ? Justifier la réponse.

$$X_{Bi_2Se_3} = \frac{n_{Bi_2Se_3}}{n_{Bi_2Se_3} + n_{Bi_2Te_3}} = \frac{m_{Bi_2Se_3}}{m_{Bi_2Se_3} + m_{Bi_2Te_3}} \times \frac{M_{Bi_2Te_3}}{M_{Bi_2Te_3}}$$

Application numérique :

$$X_{Bi_2Se_3} = \frac{1}{1 + 3,66 \times 0,82} = 0,25 \text{ à } 300^\circ\text{C},$$

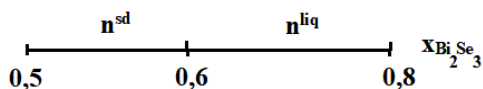
Le point représentatif du mélange se trouve dans un domaine biphasé → le mélange obtenu est hétérogène.

3) À partir de quelle température Bi_2Te_3 et Bi_2Se_3 sont-ils solubles en toute proportion ?

D'après le diagramme, la température est de 326°C .

4) Un mélange contenant 0,60 mol de Bi_2Se_3 et 0,40 mol de Bi_2Te_3 est porté à 661°C . Déterminer la quantité de matière de chacune des phases en présence en équilibre.

$$x_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} = \frac{n_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}}{n_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} + n_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}} = \frac{0,6}{0,6 + 0,4} = 0,6$$



$$\begin{cases} \frac{n^{\text{liq}}}{n^{\text{sd}}} = \frac{0,8 - 0,6}{0,6 - 0,5} = 2 \\ n^{\text{liq}} + n^{\text{sd}} = 1 \text{ mol} \end{cases}$$

Il vient alors :

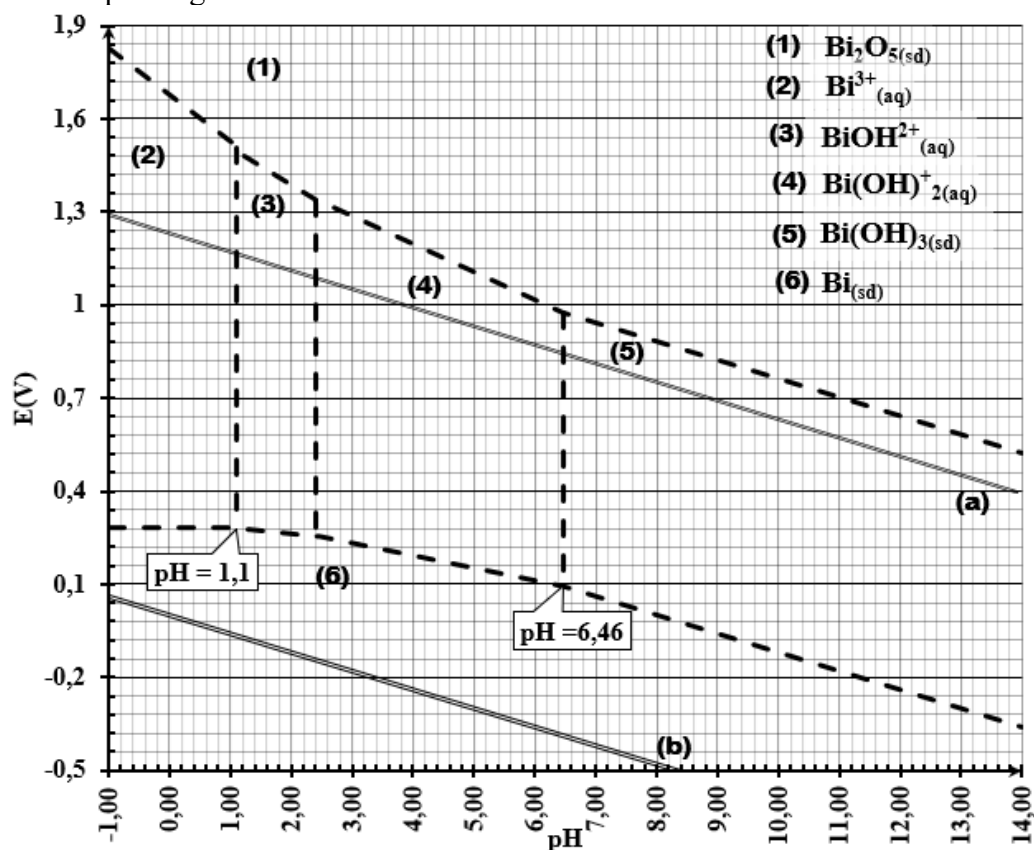
$$n^{\text{liq}} = 0,67 \text{ mol et } n^{\text{sd}} = 0,33 \text{ mol}$$

Problème IV : diagrammes de Pourbaix-courant-potentiel

Utilisation des diagrammes de Pourbaix

Sur la figure ci-dessous, les segments de droites en traits discontinus correspondent au diagramme de Pourbaix de l'élément bismuth pour une concentration totale en atomes de bismuth dissous $C_{\text{tra}} = 3,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les droites (a) et (b) représentent le diagramme potentiel-pH de l'eau. La pression partielle de chacune des espèces gazeuses sera prise égale à 1 bar.



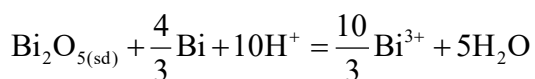
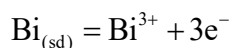
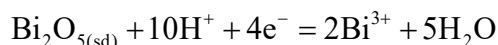
1) Discuter la stabilité des différentes entités du bismuth dans l'eau.

Le bismuth, sous les formes (2) jusqu'à (6) d'une part et l'eau d'autre part ont des domaines communs pour tout pH : ces 5 entités sont stables dans l'eau.

Il n'y a que $\text{Bi}_2\text{O}_5(\text{sd})$ qui présente un domaine disjoint avec l'eau : $\text{Bi}_2\text{O}_5(\text{sd})$ **n'est pas stable** dans l'eau, il est réduit par l'eau respectivement en Bi^{3+} pour $\text{pH} \leq 1,1$; en $\text{Bi}_2\text{OH}^{2+}$ pour $1,1 \leq \text{pH} \leq 2,4$; en $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$ pour $2,4 \leq \text{pH} \leq 6,46$ et en $\text{Bi}(\text{OH})_3$ pour $\text{pH} \geq 6,46$.

2) Dans un milieu aqueux de $\text{pH} = 1$, on mélange du bismuth Bi et du pentaoxyde de dibismuth Bi_2O_5 ; qu'obtient-on ? Écrire l'équation-bilan de la réaction observée.

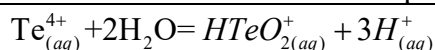
On obtient Bi^{3+}

**Construction des diagrammes de Pourbaix**

On se propose de construire le diagramme potentiel-pH simplifié du tellure pour une concentration totale en atomes de tellure dissous $C_{\text{tra}} = 5,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les entités considérées sont : $\text{Te}(\text{sd})$, $\text{TeO}_2(\text{sd})$, $\text{Te}_{(\text{aq})}^{4+}$ et $\text{HTeO}_2^+(\text{aq})$.

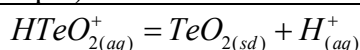
Sur les droites frontières entre les entités dissoutes, la convention choisie est l'égalité des concentrations en élément Tellure.

1) Classer les entités $\text{Te}(\text{sd})$, $\text{TeO}_2(\text{sd})$, $\text{Te}_{(\text{aq})}^{4+}$ et $\text{HTeO}_2^+(\text{aq})$ par nombre d'oxydation croissant en fonction de pH et déterminer les différentes positions (valeurs de pH) des frontières verticales.

$$K^{\ominus} = \frac{[\text{HTeO}_2^+] \times [\text{H}^+]^3}{[\text{Te}^{4+}]}$$

$$\text{p}K^{\ominus} = 3 \times \text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K^{\ominus}}{3} = \frac{-1,11}{3} = -0,37$$

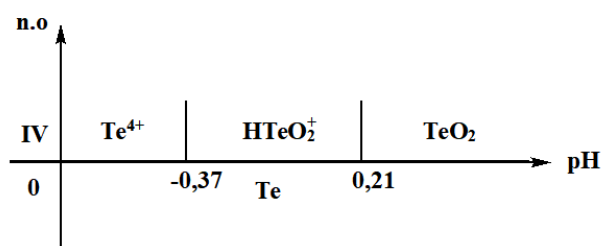


$$K_A = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HTeO}_2^+]}$$

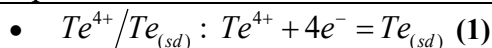
$$\text{p}K_A = \text{pH} + \log_{10}([\text{HTeO}_2^+])$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \log_{10}([\text{HTeO}_2^+])$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \log_{10}(C_{\text{tra}}) = -2,07 - \log_{10}(5,25 \times 10^{-3}) = 0,21$$



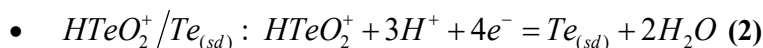
2) Écrire les demi-équations redox des différents couples mis en jeu et exprimer leurs potentiels en fonction de pH si nécessaire.



Par rapport à l'électrode standard à hydrogène, le potentiel d'électrode s'écrit :

$$E_1 = E_1^\ominus + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} ([Te^{4+}])$$

$$E_1 = 0,568 + 0,015 \times \log_{10} (C_{tra}) = 0,53 \text{ V}$$

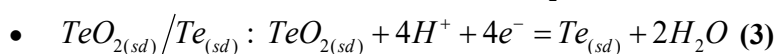


Par rapport à l'électrode standard à hydrogène, le potentiel d'électrode s'écrit :

$$E_2 = E_2^\ominus + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} ([HTeO_2^+] \times [H^+]^3)$$

$$E_2 = 0,551 + 0,015 \times \log_{10} ([HTeO_2^+]) - 0,045 \times pH$$

$$E_2 = 0,517 - 0,045 \times pH$$

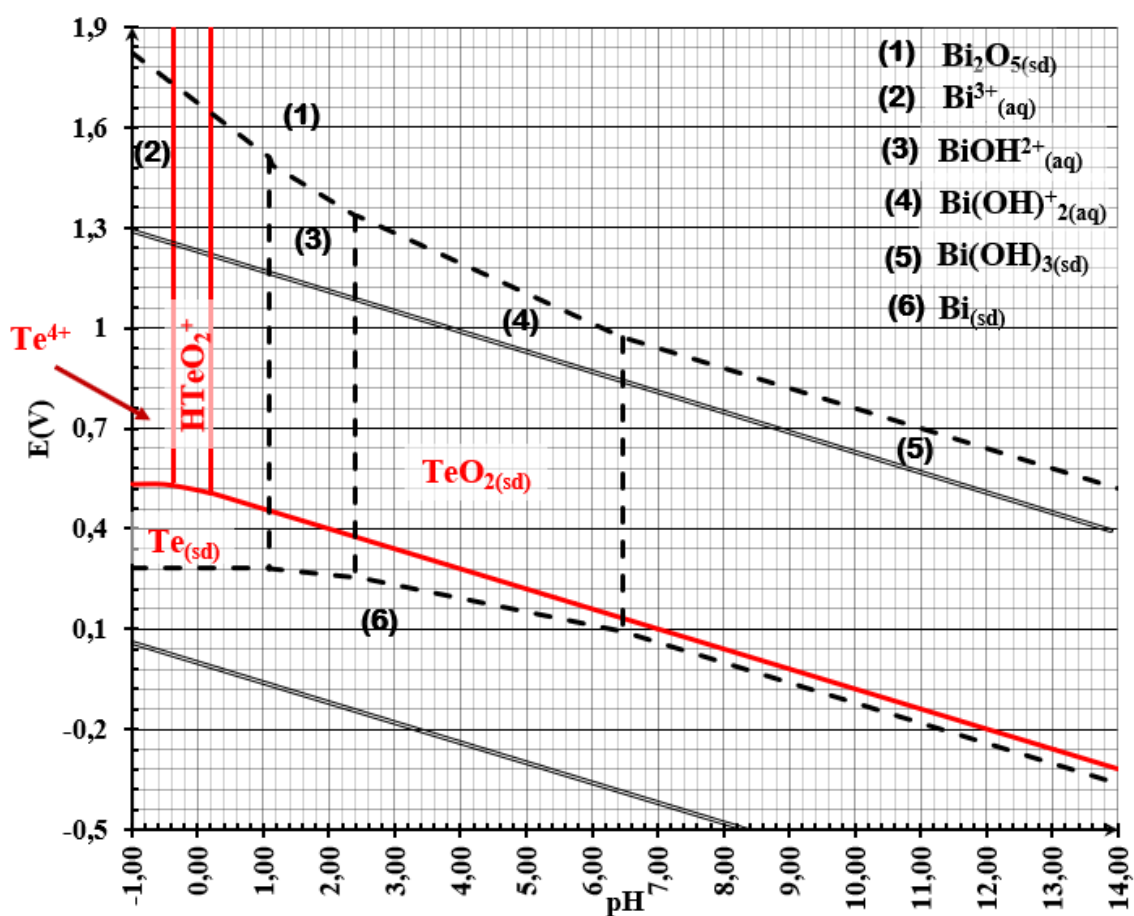


Par rapport à l'électrode standard à hydrogène, le potentiel d'électrode s'écrit :

$$E_3 = E_3^\ominus + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} ([H^+]^4)$$

$$E_3 = 0,521 - 0,06 \times pH$$

3) Tracer et indexer le diagramme potentiel-pH du tellure.



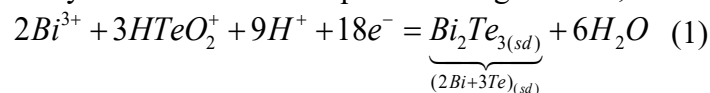
4) Comment évoluent les frontières verticales du diagramme lorsque la concentration de tracé C_{tra} diminue.

Seule la frontière entre HTeO_2^+ et TeO_2 va se déplacer vers la droite car elle dépend de la concentration de tracé.

Courbes intensité-potentiel

L'élaboration par voie électrochimique de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3(\text{sd})}$ consiste à se placer en solution aqueuse. L'étude électrochimique fondée sur l'analyse des courbes intensité-potentiel prouve la synthèse de l'alliage bismuth-tellure par voie électrochimique lors d'un balayage cathodique d'une solution acide contenant des ions bismuth sous la forme Bi^{3+} et des ions tellurites sous la forme HTeO_2^+ en rapport $\text{Bi/Te} = 2/3$ vis à vis du composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{3(\text{sd})}$.

La demi-réaction traduisant la synthèse électrochimique de l'alliage Bi_2Te_3 , s'écrit sous la forme :



1) À l'aide des diagrammes (E-pH) précédents, déterminer le domaine de pH dans lequel on doit se placer pour réaliser la demi-réaction (1).

Il faut à la fois qu'il y ait $\text{Bi}^{3+}(\text{aq})$ (donc $\text{pH} < 1,1$) et $\text{HTeO}_2^+(\text{aq})$ (donc $\text{pH} > -0,37$), donc le pH doit être compris entre -0,37 et 0,21.

Nous admettons pour la suite qu'il existe un domaine de pH dans lequel le couple $\left(\frac{\text{Bi}^{3+}}{\text{HTeO}_2^+} \right) / \text{Bi}_2\text{Te}_3$ noté

(C_1) intervient et que la réaction utile à l'élaboration de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3(\text{sd})}$ est possible.

2) Donner l'expression du potentiel d'électrode $E_{i=0}(C_1)$ du couple C_1 .

$$E_{i=0}(C_1) = E^\ominus(C_1) + \frac{0,06}{18} \times \log_{10} \left([\text{Bi}^{3+}]^2 \times [\text{HTeO}_2^+]^3 \times [\text{H}^+]^9 \right)$$

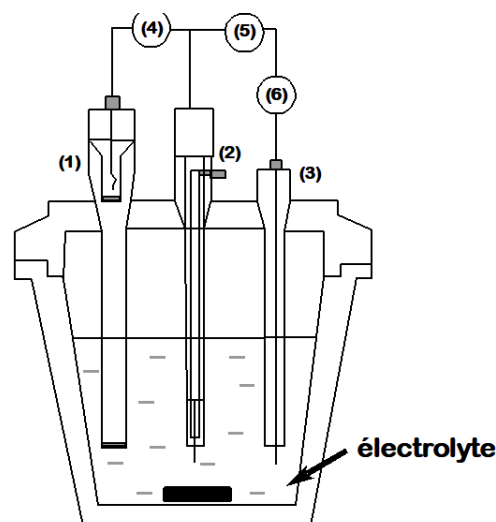
Les expérimentations électrochimiques ont été conduites dans une cellule classique à trois électrodes :

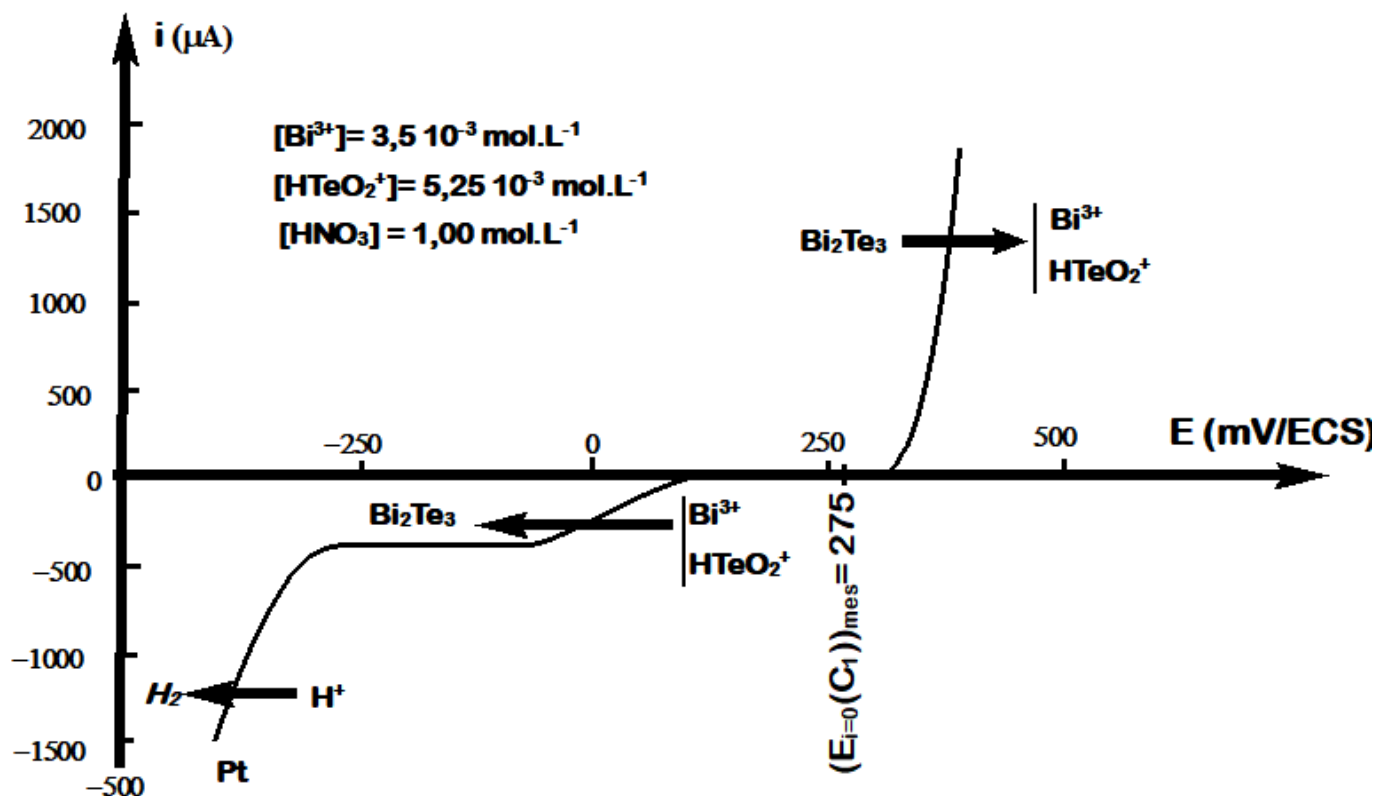
- L'électrode (1) est une électrode au calomel à KCl saturé ($E = 0,244 \text{ V/ESH}$).
- L'électrode (2) est une électrode de platine.
- L'électrode (3) est constituée d'un fil de platine.

On a enregistré, à l'aide du montage ci-contre, la courbe intensité-potentiel (voir figure de la page 11) d'une électrode de platine plongeant dans une solution de synthèse dont la composition est la suivante :

$$[\text{Bi}^{3+}] = 3,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1},$$

$$[\text{HTeO}_2^+] = 5,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ à } \text{pH} = 0.$$





- 3) Déterminer le potentiel standard d'électrode C_1 , noté $E_1^\ominus (V / ESH)$, sachant que la valeur du potentiel $(E_{i=0}(C_1))_{mes}$ obtenue expérimentalement à courant nul est égale à 275 mV/ECS.

À courant nul, le potentiel d'électrode définie par rapport à l'ESH s'écrit :

$$E_{i=0}(C_1) = E_1^\ominus + \frac{0,06}{18} \times \log_{10} \left([Bi^{3+}]^2 \times [HTeO_2^+]^3 \times [H^+]^9 \right)$$

$$E_{i=0}(C_1) = E_1^\ominus + \frac{0,06}{18} \times \log_{10} \left([Bi^{3+}]^2 \times [HTeO_2^+]^3 \right) - 0,03 \times pH$$

$$E_1^\ominus = E_{i=0}(C_1) - \frac{0,06}{18} \times \log_{10} \left([Bi^{3+}]^2 \times [HTeO_2^+]^3 \right) + 0,03 \times pH$$

Puisque $(E_{i=0}(C_1))_{mes}$ est mesuré par rapport à l'ECS :

$$E_{i=0}(C_1) = (E_{i=0}(C_1))_{mesuré} + E_{ref} = 0,275 + 0,244 = 0,519 V / ESH$$

$$E_1^\ominus = 0,519 - \frac{0,06}{18} \times \log_{10} \left((3,50 \times 10^{-3})^2 \times (5,25 \times 10^{-3})^3 \right) = 0,558 V / ESH$$

FIN DE L'ÉPREUVE

Page vide

Instructions

- *Cette épreuve comporte 11 pages + 1 page vide.*
- *Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.*
- *L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.*
- *Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.*
- *Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.*
- *Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.*
- *En cas de besoin utiliser la page vide en fin de cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.*
- *Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.
--

Concours Physique et Chimie

Chimie inorganique

Notations et données numériques

États des constituants physicochimiques :

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.

Les gaz sont considérés comme parfaits.

Notations :

- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- L'exposant * signifie corps pur.
- ESH : électrode standard à hydrogène.
- ECS : électrode au calomel saturé.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

- Masses molaires atomique (en g.mol^{-1}) de : Pb : 207,19 ; Te : 127,60.
- Enthalpies molaires standard de fusion supposées indépendantes de la température.
 - de Te solide : $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus (\text{Te}, \text{sd}) = 17,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 - de Pb solide : $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus (\text{Pb}, \text{sd}) = 4,77 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Enthalpie molaire standard de vaporisation de Pb liquide : $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus (\text{Pb}, \text{liq}) = 179,50 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- L'enthalpie libre standard de formation de Te solide : $\Delta_f G_m^\ominus (\text{Te}, \text{sd}) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ supposée indépendante de la température.

À 298K,

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- Les pK_a de H_2Te et HTe^- ont pour valeurs, respectivement : 2,64 et 11,00.
- Potentiels redox standard (à $\text{pH} = 0$) :

Couple	$\text{Te}_{(\text{sd})} / \text{Te}_2^{2-}$	$\text{Te}_2^{2-} / \text{Te}^{2-}$	$\text{Te}_2^{2-} / \text{H}_2\text{Te}$	$\text{Te}_2^{2-} / \text{HTe}^-$	$\text{H}_2\text{O} / \text{H}_{2(\text{g})}$
$\text{E}^\ominus (\text{V} / \text{ESH})$	-0,840	-1,445	-0,640	-0,800	0

- $\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$ (en V).

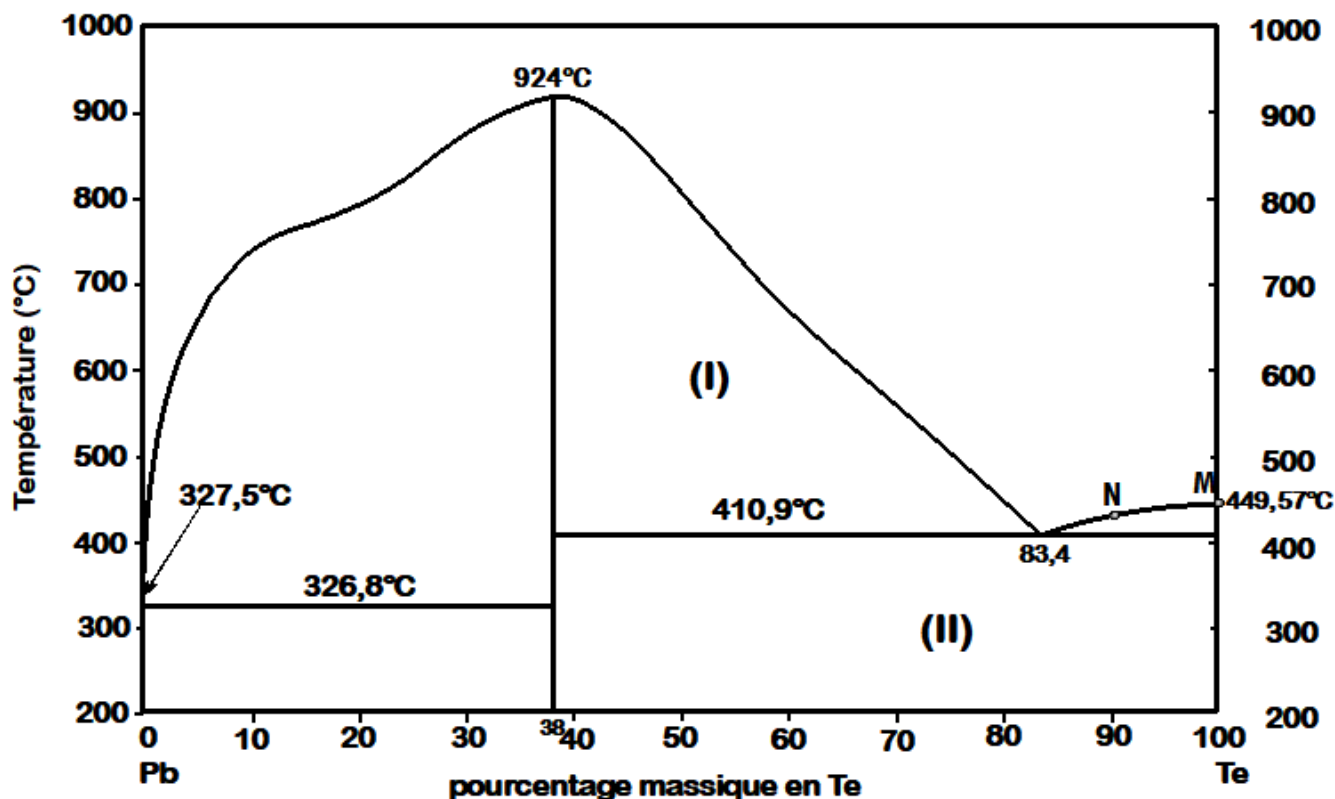
Conversion :

- $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$

La recherche autour du tellure a souvent été freinée par l'odeur caractéristique d'ail pourri que possède cet élément. Malgré cela, les applications du tellure ne manquent pas. Sous forme de suboxyde, le tellure est utilisé dans le revêtement des DVD et autres disques réinscriptibles. Des couches minces des panneaux photovoltaïques sont composées de tellure de cadmium. Sa capacité à transformer la chaleur en électricité, quand il est sous forme de tellure de bismuth, est employée dans les systèmes de réfrigération portables.

Étude du système Pb-Te

La figure ci-dessous représente le diagramme d'équilibre de phases solide-liquide du système Pb-Te sous la pression de 1 bar. On suppose que les mélanges sont idéaux.



Questions préliminaires

1) Que peut-on dire de la solubilité du tellure dans le plomb à l'état solide ?

Les deux solides sont totalement non solubles.

2) Déterminer la formule du composé défini à %w_{Te} = 38% et préciser la nature de sa fusion.

La fraction massique en Te = 0,38

$$1\text{g de mélange solide} \rightarrow 0,38\text{g de Te solide} \rightarrow n_{Te}^{sd} = \frac{0,38}{M_{Te}}$$

$$0,62\text{g de Pb solide} \rightarrow n_{Pb}^{sd} = \frac{0,62}{M_{Pb}}$$

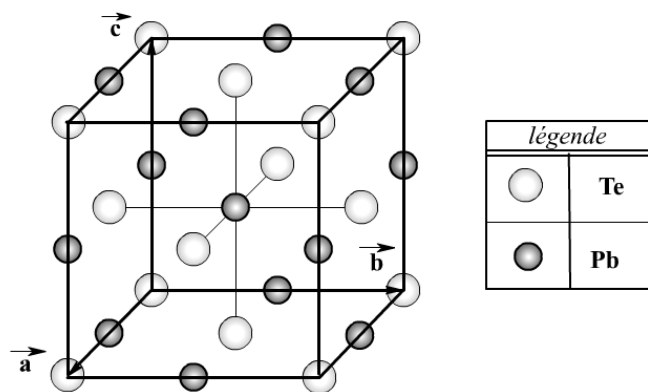
$$x_{Te}^{sd} = \frac{0,38}{0,38 + 0,62 \times \frac{M_{Te}}{M_{Pb}}} = \frac{0,38}{0,38 + 0,62 \times \frac{127,60}{207,19}} = 0,5$$

La formule du composé défini est : PbTe sa fusion est congruente.

Cristallographie

L'étude cristallographique du composé défini de la question précédente, montre qu'il cristallise dans le système cubique avec un paramètre $a = 646,1$ pm. Les atomes de tellure sont situés aux sommets et aux centres des faces de la maille alors que les atomes de plomb occupent les positions de coordonnées réduites suivantes : $(1/2, 0, 0)$; $(0, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$

3) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



4) Déterminer le nombre de motifs (groupements formulaires par maille).

$$n_{\text{atom}}(\text{Te}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$n_{\text{atom}}(\text{Pb}) = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$$

La formule cristallographique est Pb_4Te_4 c'est-à-dire cette maille présente 4 motifs PbTe.

5) Déterminer la coordinence de Pb par rapport à Te.

La coordinence de Pb = 6 car il est entouré par six atomes Te.

6) Donner l'expression puis calculer la masse volumique de ce composé.

$$\rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Te}) \times M_{\text{Te}} + n_{\text{atom}}(\text{Pb}) \times M_{\text{Pb}}}{N_A \times a^3} \quad \text{ou bien} \quad \rho = \frac{n_{\text{motif}}(\text{PbTe}) \times M_{\text{PbTe}}}{N_A \times a^3}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{4 \times (207,19 + 127,60)}{6,02 \times 10^{23} \times (6,46 \times 10^{-8})^3} = 8,25 \text{ g.cm}^{-3}$$

La diffraction d'un rayonnement X, de longueur d'onde $\lambda = 154$ pm, sur ce cristal donne une réflexion du premier ordre avec un angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi égal à $23,8^\circ$.

7) Déterminer les indices de Miller de la famille de plans réticulaires diffractant correspondant à cette réflexion.

Relation de Braag : $2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda$

$$d_{hkl} = \frac{n_D \times \lambda}{2 \times \sin(\theta_{hkl})}$$

$$n_D = 1$$

$$\theta_{hkl} = \frac{23,8}{2} = 11,9^\circ$$

$$d_{hkl} = \frac{1,54}{2 \times \sin(11,9)} = 3,73 \text{ Å} = 373 \text{ pm}$$

En plus, pour un système cubique : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{a}{d_{hkl}} \right)^2$$

Application numérique :

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{646,1}{373} \right)^2 = 3 \rightarrow h=1, k=1 \text{ et } l=1$$

Étude des caractéristiques du diagramme binaire

8) Préciser la nature des phases présentes dans les domaines numérotés (I) et (II).

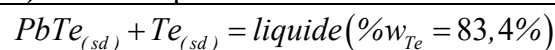
Domaine (I) : liquide et PbTe solide.

Domaine (II) : PbTe solide et Te solide.

9) Qu'appelle-t-on le point correspondant au pourcentage pondérale 83,4% en Te ?

C'est le point eutectique.

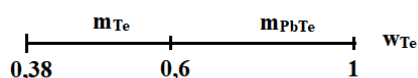
10) Écrire l'équation de la transformation obtenue à 410,9°C.



11) On chauffe 5 mol d'un mélange binaire Pb-Te de fraction massique en Te, $w_{\text{Te}} = 0,6$ jusqu'à la température 300°C.

a) Déterminer à cette température la composition et la quantité de matière en mol de chacune des phases présentes.

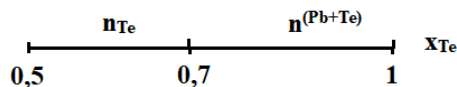
Par lecture du diagramme on a :



Conversion à l'échelle des fractions molaires :

La fraction massique en Te = 0,6

$$x_{\text{Te}}^{sd} = \frac{0,6}{0,6 + 0,4 \times \frac{M_{\text{Te}}}{M_{\text{Pb}}}} = \frac{0,6}{0,6 + 0,4 \times \frac{127,60}{207,19}} = 0,7$$



La règle des segments inverses :

$$\begin{cases} \frac{n^{\text{Te}}}{n^{(\text{Te}+\text{Pb})}} = \frac{2}{3} \\ n^{\text{Te}} + n^{(\text{Te}+\text{Pb})} = 5 \text{ mol} \end{cases}$$

$$n^{\text{Te}} = 2 \text{ mol}$$

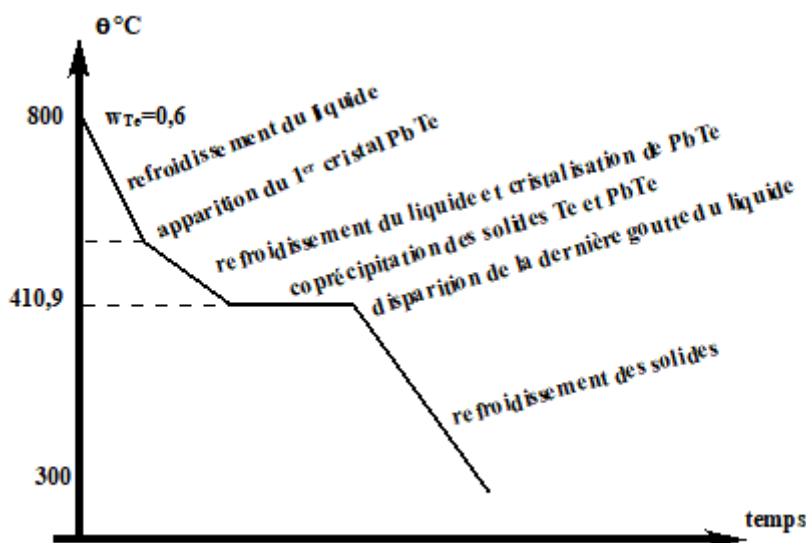
$$n^{(\text{Te}+\text{Pb})} = 3 \text{ mol} \Rightarrow n^{\text{PbTe}} = \frac{n^{(\text{Te}+\text{Pb})}}{2} = 1,5 \text{ mol}$$

b) Déduire le nombre de mole de Te dans chacune des phases.

$n_{\text{Te}}^{\text{Te pur}} = 2 \text{ mol}$ dans la phase contenant Te pur.

$$n_{\text{Te}}^{(\text{PbTe})} = \frac{n^{(\text{Te}+\text{Pb})}}{2} = 1,5 \text{ mol} \text{ dans le composé défini.}$$

c) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique relative au refroidissement de ce mélange de la température 800°C jusqu'à 300°C en indiquant les phénomènes observés.



Étude des équilibres solide-liquide

12) Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques de Te au point M sur le diagramme ?

$$\text{Au point M : } \mu_{\text{Te}}^{*,\text{liq}} = \mu_{\text{Te}}^{*,\text{sd}}$$

a) Établir en ce point, l'expression donnant l'entropie molaire de fusion en fonction de la température.

$$\text{À l'équilibre } \mu_{\text{Te}}^{*,\text{liq}} = \mu_{\text{Te}}^{*,\text{sd}}$$

$$H_m^{*,\text{liq}} - T \times S_m^{*,\text{liq}} = H_m^{*,\text{sd}} - T \times S_m^{*,\text{sd}}$$

$$\Delta_{\text{fus}} S_m^*(Te) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*(Te)}{T}$$

b) Calculer sa valeur.

$$\Delta_{\text{fus}} S_m^*(Te) = \frac{17,38}{(449,57 + 273)} = 0,024 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

13) Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques de Te au point N de coordonnée (90,432) sur le diagramme ?

$$\text{Au point N : } \mu_{\text{Te}}^{\text{liq}} = \mu_{\text{Te}}^{\text{sd}}$$

a) Dédurre de la relation précédente, l'expression donnant la fraction molaire de Te en phase liquide en équilibre avec le solide.

$$\mu_{\text{Te}}^{\ominus,\text{liq}}(T) + R \times T \times \ln(x_{\text{Te}}) = \mu_{\text{Te}}^{\ominus,\text{sd}}(T)$$

$$\ln(x_{\text{Te}}) = \frac{\mu_{\text{Te}}^{\ominus,\text{sd}}(T) - \mu_{\text{Te}}^{\ominus,\text{liq}}(T)}{R \times T}$$

$$x_{\text{Te}} = \text{Exp} \left(\frac{\mu_{\text{Te}}^{\ominus,\text{sd}}(T) - \mu_{\text{Te}}^{\ominus,\text{liq}}(T)}{R \times T} \right)$$

b) Déterminer alors la valeur du potentiel chimique standard de $\text{Te}_{(\text{liq})}$ à 432°C.

$$\mu_{\text{Te}}^{\ominus,\text{liq}}(T) = \mu_{\text{Te}}^{\ominus,\text{sd}}(T) - R \times T \times \ln(x_{\text{Te}})$$

$$\mu_{\text{Te}}^{\ominus,\text{liq}}(T) = \mu_{\text{Te}}^{\ominus,\text{sd}}(T) - 8,314 \times 10^{-3} \times (432 + 273) \times \ln(x_{\text{Te}})$$

$$\%w_{\text{Te}} = 90\%$$

$$100 \text{ g de mélange} \rightarrow m_{\text{Te}} = 90 \text{ g de Te} \rightarrow n_{\text{Te}} = 90 / M_{\text{Te}}$$

$$\rightarrow m_{\text{Pb}} = 10 \text{ g de Pb} \rightarrow n_{\text{Pb}} = 10 / M_{\text{Pb}}$$

$$\text{D'où } x_{\text{Te}} = \frac{n_{\text{Te}}^{\text{liq}}}{n_{\text{Te}}^{\text{liq}} + n_{\text{Pb}}^{\text{liq}}}$$

Application numérique :

$$x_{\text{Te}} = \frac{90 / 127,60}{90 / 127,60 + 10 / 207,19} = 0,94$$

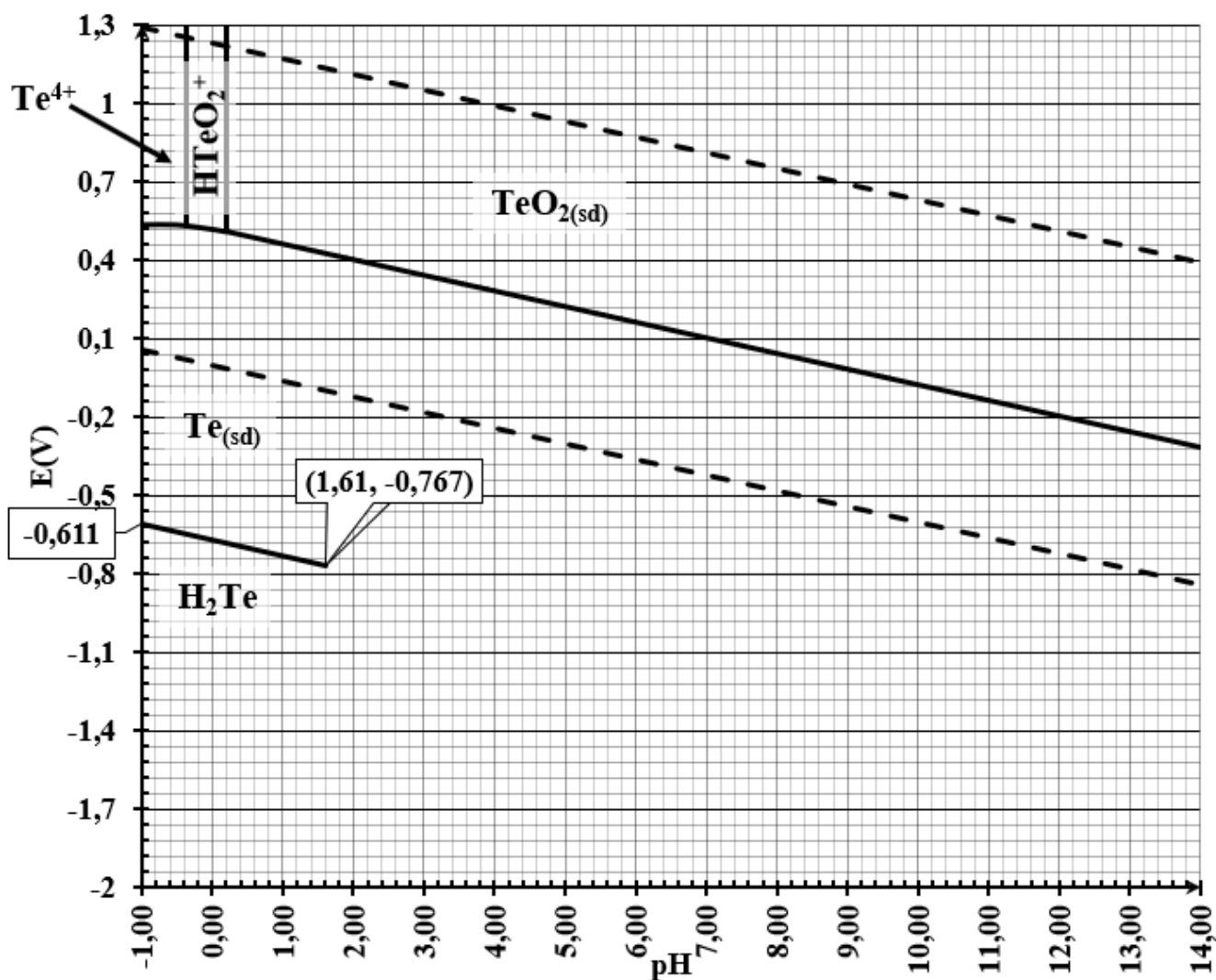
$$\mu_{\text{Te}}^{\ominus,\text{liq}}(705\text{K}) = \mu_{\text{Te}}^{\ominus,\text{sd}}(705\text{K}) - 8,314 \times 10^{-3} \times (705) \times \ln(0,94) = 0,363 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Diagramme de Pourbaix

On se propose de compléter la construction du diagramme potentiel-pH simplifié du tellure pour une concentration totale en atomes de tellure dissous $C_{\text{tra}} = 5,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

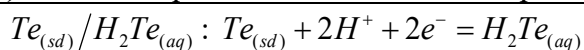
Les entités considérées sont : $\text{Te}_{(\text{sd})}$, $\text{TeO}_{2(\text{sd})}$, $\text{Te}_{(\text{aq})}^{4+}$, $\text{HTeO}_{2(\text{aq})}^{+}$, $\text{Te}_{2(\text{aq})}^{2-}$, $\text{Te}_{(\text{aq})}^{2-}$, $\text{H}_2\text{Te}_{(\text{aq})}$ et $\text{HTe}_{(\text{aq})}^{-}$

Sur les droites frontières entre les entités dissoutes, la convention choisie est l'égalité des concentrations en élément tellure.



I- Pour les valeurs de $\text{pH} \leq 1,61$

1) Donner l'équation de la frontière E_1 séparant les espèces $\text{Te}(\text{sd})$ et $\text{H}_2\text{Te}(\text{aq})$.



Par rapport à l'électrode standard à hydrogène, le potentiel d'électrode s'écrit :

$$E_1 = E_1^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{Te}]} \right) = E_1^\ominus - 0,03 \times \log_{10} (C_{\text{tra}}) - 0,06 \times \text{pH}$$

2) Déterminer la valeur du potentiel standard d'électrode $E_1^\ominus$ du couple $(\text{Te}(\text{sd}) / \text{H}_2\text{Te}(\text{aq}))$.

$$E_1 = E_1^\ominus - 0,03 \times \log_{10} (C_{\text{tra}}) - 0,06 \times \text{pH}$$

$$E_1^\ominus = E_1 + 0,03 \times \log_{10} (C_{\text{tra}}) + 0,06 \times \text{pH}$$

Du diagramme : à $\text{pH} = 1,61 \rightarrow E_1 = -0,767 \text{ V}$

$$E_1^\ominus = -0,767 + 0,03 \times \log_{10} (5,25 \times 10^{-3}) + 0,06 \times 1,61 = -0,739 \text{ V}$$

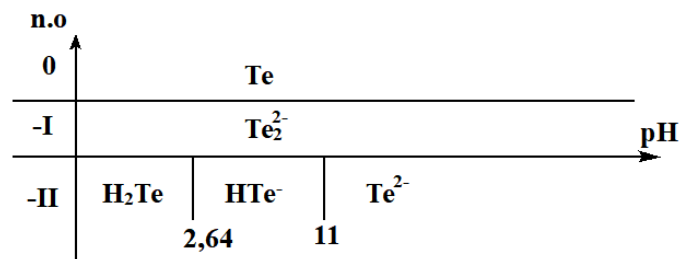
Ou bien

Du diagramme : à $\text{pH} = -1 \rightarrow E_1 = -0,611 \text{ V}$

$$E_1^\ominus = -0,611 + 0,03 \times \log_{10} (5,25 \times 10^{-3}) + 0,06 \times (-1) = -0,739 \text{ V}$$

II- Pour les valeurs de $pH \geq 1,61$

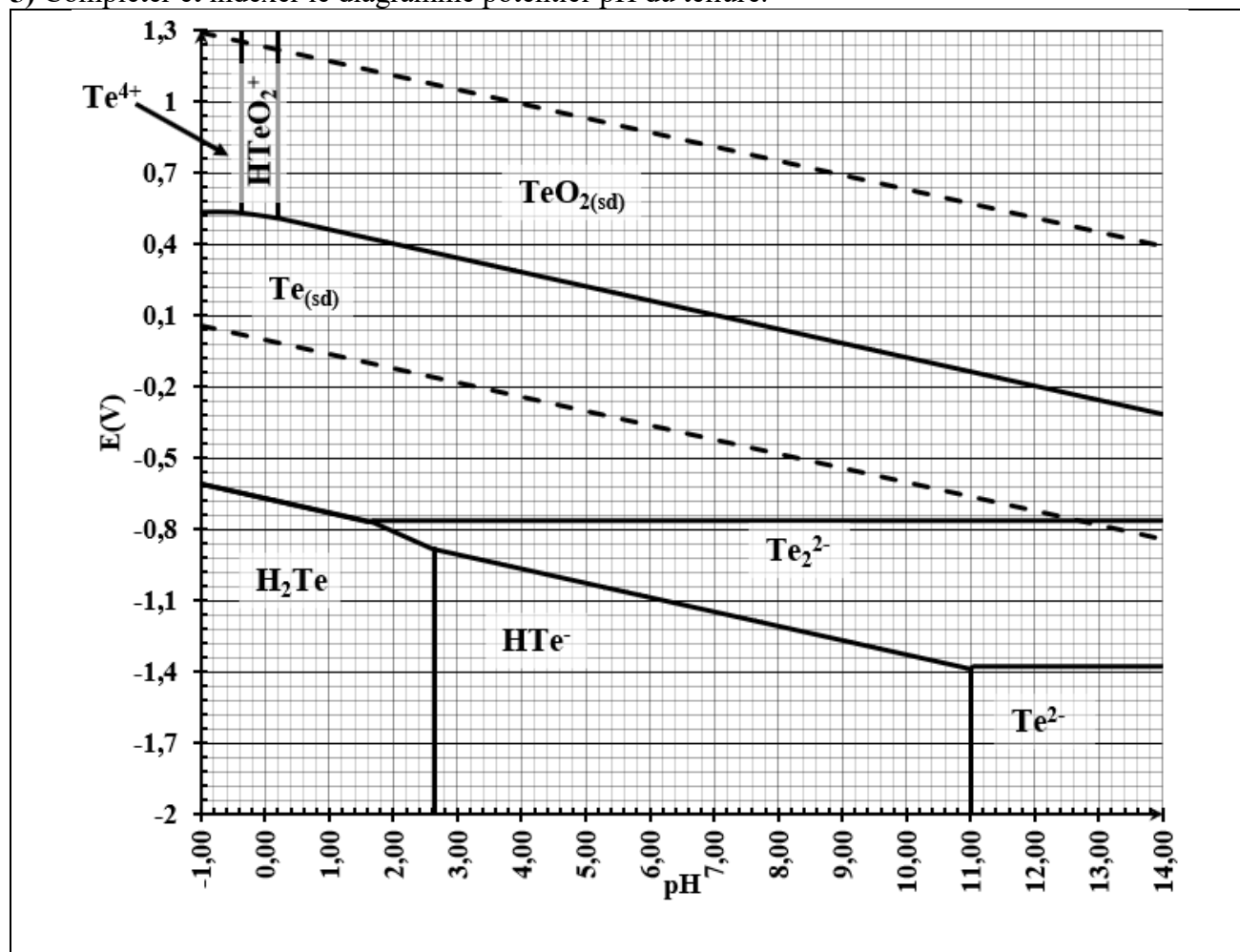
3) Classer les entités $Te_{(sd)}$, $Te_{2(aq)}^{2-}$, $Te_{(aq)}^{2-}$, $H_2Te_{(aq)}$ et $HTe_{(aq)}^-$ par nombre d'oxydation croissant en fonction de pH et donner les différentes positions (valeurs de pH) des frontières verticales.



4) Identifier les différents couples redox mis en jeu et exprimer leurs potentiels en fonction de pH si nécessaire.

$Te_2^{2-} / H_2Te_{(aq)} : Te_2^{2-} + 4H^+ + 2e^- = 2H_2Te_{(aq)}$ Par rapport à l'électrode standard à hydrogène, le potentiel d'électrode s'écrit : $E_2 = E_2^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[Te_2^{2-}] \times [H^+]^4}{[H_2Te]^2} \right)$ $\begin{cases} 2 \times [Te_2^{2-}] = [H_2Te] & \text{conversion de frontière} \\ C_{tra} = 2 \times [Te_2^{2-}] + [H_2Te] \end{cases}$ $[Te_2^{2-}] = \frac{C_{tra}}{4} \quad \text{et} \quad [H_2Te] = \frac{C_{tra}}{2}$ $E_2 = -0,64 - 0,03 \times \log_{10}(C_{tra}) - 0,12 \times pH$ $E_2 = -0,57 - 0,12 \times pH$	$Te_2^{2-} / HTe^- : Te_2^{2-} + 2H^+ + 2e^- = 2HTe^-$ Par rapport à l'électrode standard à hydrogène, le potentiel d'électrode s'écrit : $E_3 = E_3^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[Te_2^{2-}] \times [H^+]^2}{[HTe^-]^2} \right)$ $\begin{cases} 2 \times [Te_2^{2-}] = [HTe^-] & \text{conversion de frontière} \\ C_{tra} = 2 \times [Te_2^{2-}] + [HTe^-] \end{cases}$ $[Te_2^{2-}] = \frac{C_{tra}}{4} \quad \text{et} \quad [HTe^-] = \frac{C_{tra}}{2}$ $E_3 = -0,80 - 0,03 \times \log_{10}(C_{tra}) - 0,06 \times pH$ $E_3 = -0,73 - 0,06 \times pH$
$Te_2^{2-} / Te^{2-} : Te_2^{2-} + 2e^- = 2Te^{2-}$ Par rapport à l'électrode standard à hydrogène, le potentiel d'électrode s'écrit : $E_4 = E_4^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[Te_2^{2-}]}{[Te^{2-}]^2} \right)$ $\begin{cases} 2 \times [Te_2^{2-}] = [Te^{2-}] & \text{conversion de frontière} \\ C_{tra} = 2 \times [Te_2^{2-}] + [Te^{2-}] \end{cases}$ $[Te_2^{2-}] = \frac{C_{tra}}{4} \quad \text{et} \quad [Te^{2-}] = \frac{C_{tra}}{2}$ $E_4 = -1,45 - 0,03 \times \log_{10}(C_{tra})$ $E_4 = -1,38 V$	$Te_{(sd)} / Te_2^{2-} : 2Te_{(sd)} + 2e^- = Te_2^{2-}$ Par rapport à l'électrode standard à hydrogène, le potentiel d'électrode s'écrit : $E_5 = E_5^\ominus - 0,03 \times \log_{10}([Te_2^{2-}])$ $C_{tra} = 2 \times [Te_2^{2-}] \Rightarrow [Te_2^{2-}] = \frac{C_{tra}}{2}$ $E_5 = E_5^\ominus - 0,03 \times \log_{10} \left(\frac{C_{tra}}{2} \right)$ $E_5 = -0,84 - 0,03 \times \log_{10} \left(\frac{C_{tra}}{2} \right)$ $E_5 = -0,76 V$

5) Compléter et indexer le diagramme potentiel-pH du tellure.



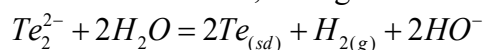
6) Discuter la stabilité de l'ion Te_2^{2-} en solution aqueuse désaérée et écrire les équations-bilans des réactions correspondantes.

L'intersection des frontières $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et $\text{Te}_{(sd)}/\text{Te}_2^{2-}$:

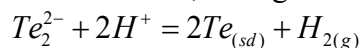
$$E_s = E_b \Rightarrow -0,76 = -0,06 \times \text{pH} \Rightarrow \text{pH} = 12,7$$

Pour $\text{pH} > 12,7 \Rightarrow \text{Te}_2^{2-}$ est stable dans l'eau.

Pour $7 < \text{pH} < 12,7 \Rightarrow \text{Te}_2^{2-}$ est instable dans l'eau, il réagit en donnant



Pour $1,61 < \text{pH} < 7 \Rightarrow \text{Te}_2^{2-}$ est instable dans l'eau, il réagit en donnant



Étude du comportement du couple redox $\text{HTeO}_2^+/\text{Te}$:

Les expérimentations électrochimiques ont été conduites dans une cellule classique à trois électrodes :

- L'électrode (1) est une électrode au calomel à KCl saturé ($E = 0,244 \text{ V/ESH}$).
- L'électrode (2) est une électrode de tellure.
- L'électrode (3) est constituée d'un fil de platine.

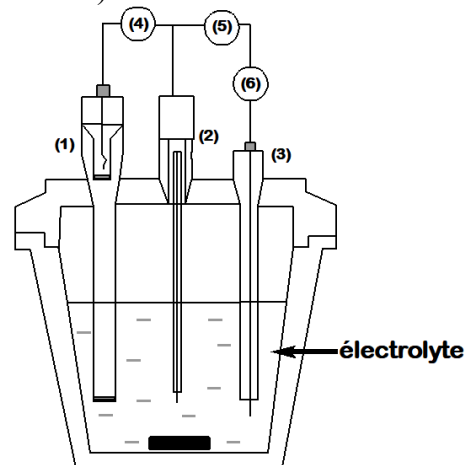
7) Indiquer le nom :

- des électrodes (1), (2) et (3).

Électrode (1) : électrode de référence

Électrode (2) : électrode de travail

Électrode (3) : contre électrode



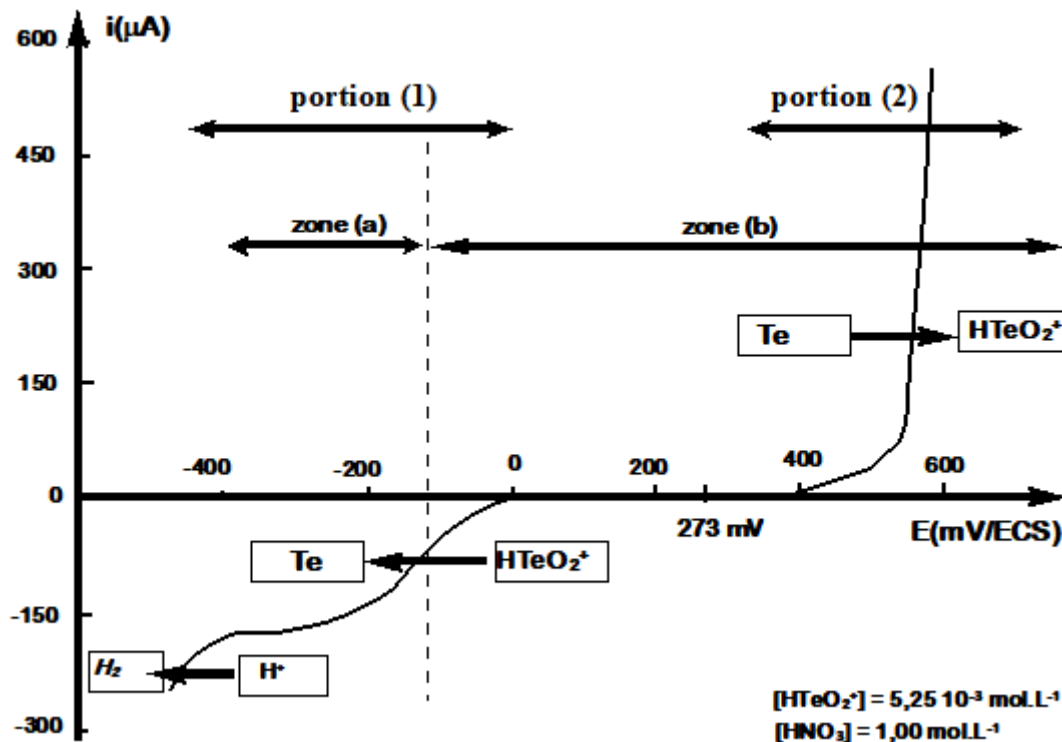
- des appareils électriques (4), (5) et (6) reliés à ces électrodes.

(4) : millivoltmètre

(5) : générateur

(6) : milliampèremètre

On a enregistré, à l'aide du montage ci-dessus, la courbe courant-potential d'une électrode de tellure plongeant dans une solution aqueuse acide nitrique à $(1,00 \text{ mol.L}^{-1})$ pour une concentration en HTeO_2^+ de $5,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



8) Indiquer pour chaque zone de la courbe le phénomène cinétiquement limitant.

Zone (a) : transfert de masse.

Zone (b) : transfert électronique (charge).

9) Indiquer pour chaque portion de la courbe, le nom de la demi-réaction prépondérante.

Portion (1) : réduction

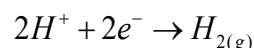
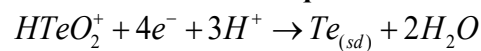
Portion (2) : oxydation

10) Identifier les demis-réactions électrochimiques mises en jeu et placer les entités électroactives dans leurs cases convenables sur la figure de la page 10.

Sur la branche anodique : oxydation



Sur la branche cathodique : réduction



11) Quels sont les phénomènes responsables de l'apparition des paliers (plateaux) sur une courbe i-E ?

La diffusion, migration et convection.

12) De quel(s) paramètre(s) dépend la hauteur de ces paliers ?

Le courant limite (hauteur du palier) est proportionnel à la concentration de l'entité consommée et au nombre d'électrons échangés.

13) Est-il possible de déduire **graphiquement** la valeur du potentiel d'équilibre à courant nul $E_{i=0}(HTeO_2^+/Te)$? Justifier la réponse.

De l'allure de la courbe nous constatons que à cause des phénomènes de surtensions, toute une portion de la courbe correspond à un courant nul et par conséquent il est impossible de déduire graphiquement le potentiel d'équilibre du système $HTeO_2^+/Te$.

14) Prévoir la valeur du potentiel $\left(E_{i=0}(HTeO_2^+/Te)\right)_{mes}$ obtenue expérimentalement sachant que le potentiel standard d'électrode du couple $HTeO_2^+/Te$ vaut $E^\ominus(HTeO_2^+/Te) = 0,551 V / ESH$. Placer la valeur trouvée sur la figure de la page 10.

La réduction de Te^{IV+} en Te s'écrit : $HTeO_2^+ + 3H^+ + 4e^- = Te_{(sd)} + 2H_2O$

Le potentiel d'électrode par rapport à l'ESH s'écrit :

$$E_{i=0}(HTeO_2^+/Te) = E^\ominus(HTeO_2^+/Te_{(sd)}) + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left([HTeO_2^+] \times [H^+]^3 \right)$$

$$E_{i=0}(HTeO_2^+/Te) = 0,551 + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} (5,25 \times 10^{-3} \times 1^3) = 0,517 V / ESH$$

La valeur du potentiel mesurée par rapport à l'électrode au calomel saturée :

$$\left(E_{i=0}(HTeO_2^+/Te)\right)_{mes} = E_{i=0}(HTeO_2^+/Te) - E^{ref} = 0,517 - 0,244 = 0,273 V / ECS = 273 mV / ECS$$

15) En déduire, à courant nul, la valeur de la :

a) Surtension anodique $\eta_{0,a}(HTeO_2^+/Te)$ de l'oxydation de Te

La surtension s'écrit : $\eta = E - E_{therm}$ de la figure de la page 10, on a $E = 400 mV$.

$$\eta_{0,a} = 0,400 - 0,273 = 0,127 V$$

b) Surtension cathodique $\eta_{0,c}(HTeO_2^+/Te)$ de la réduction de $HTeO_2^+$.

De la figure de la page 10, on a $E = 0 mV$.

$$\eta_{0,c} = 0 - 0,273 = -0,273 V$$

FIN DE L'ÉPREUVE

Page vide