Ce livre est conçu pour donner aux étudiants un moyen de vérifier leurs connaissances en chimie inorganique. Il est destiné, essentiellement aux étudiants de 2ème année des cycles préparatoires. Il est également utile aux candidats aux concours du CAPES et de l'agrégation.

Mourad CHERIF

Enseignant assurant les cours intégrés de chimie inorganique aux étudiants de deuxième année à I.P.E.I. EL MANAR.
Depuis 1997, il assure l'encadrement des minis projets de modélisation thermodynamique à l'école polytechnique de Tunisie. Il a enseigné aussi à l'I.P.E.S.T. et à l'E.S.S.T.T.
Ses travaux de recherche s'effectuent dans le domaine de la thermodynamique des solutions électrolytes.

Khaled ESSALAH

Enseignant assurant les cours intégrés de chimie inorganique aux étudiants de deuxième année à I.P.E.I. EL MANAR. Il a enseigné aussi à l'I.S.S.A.T. Mateur à l'I.P.E.S.T. et à l'I.P.E.I.T.
Ses travaux de recherche s'effectuent dans le domaine de la chimie théorique.

Mohamed Ali KRARTI

Enseignant assurant les cours intégrés de chimie inorganique aux étudiants de deuxième année à l'I.P.E.S.T. Il a enseigné aussi à l'I.S.S.A.T. Mateur et l'I.P.E.I. EL MANAR.
Ses travaux de recherche s'effectuent dans le domaine d'électrochimie.

Scanné avec CamScanner

Chapitre 1

Cristallographie

1.1 Section Technologique

1.1.1 Enoncé du problème (1994)

Un élément E cristallise dans le système cubique. Les plans d'indices 222 donnent une réflexion pour un angle $\theta = 54,12°$ lorsque la longueur d'onde des rayons X incidents est

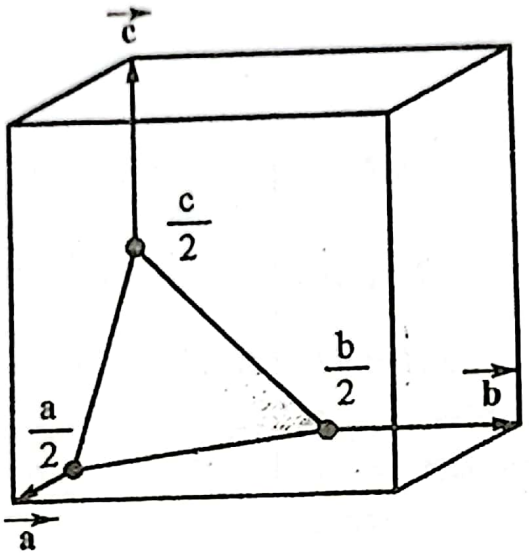
$\lambda = 1,5418\ \mathring{A}$.

1. Représenter sur une figure le premier plan, après l'origine, d'indices 222.
2. A quel angle observera-t-on la réflexion précédente si la longueur d'onde employée est $\lambda' = 0,7107\ \mathring{A}$?
3. Déterminer le paramètre «a» de la maille cubique de l'élément E.
4. Calculer les distances réticulaires d_{100}, d_{110} et d_{111}.
5. La masse volumique de E est égale à $16,6\ g.cm^{-3}$ et sa masse molaire atomique vaut $180,947\ g.mol^{-1}$. Préciser le type de réseau cubique dans lequel cristallise E.
6. Déterminer le rayon atomique de cet élément E.

Scanné avec CamScanner

1.1.2 Corrigé du problème (1994)

1. Le premier plan après l'origine d'indices (222) coupe :
   * l'axe des x en $a/2$;
   * l'axe des y en $b/2$;
   * l'axe des z en $c/2$.



2. La relation de Bragg s'écrit :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda \qquad (1)$$

avec :

* d_{hkl} : distance qui sépare deux plans consécutifs (distance interréticulaire).
* θ_{hkl} : angle de diffraction (entre le faisceau incident du rayon X et les plans réticulaires considérés).
* n_D : ordre de diffraction.
* λ : longueur d'onde du faisceau du rayon X incident.

En appliquant la relation (1) :

$$2 \times d_{222} \times \sin(\theta_{222}) = n_D \times \lambda \qquad (2)$$

$$2 \times d_{222} \times \sin\left(\theta'_{222}\right) = n_D \times \lambda' \qquad (3)$$

Scanné avec CamScanner

1.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

avec $\lambda = 1,5418\ \mathring{A}$, $\lambda' = 0,7107\ \mathring{A}$ et $\theta_{222} = 54,12°$
nous obtenons deux équations à deux inconnues θ'_{222} et n_D.

Du rapport $\frac{(2)}{(3)} = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{\sin(\theta_{222})}{\sin(\theta'_{222})}$

on peut tirer $\theta'_{222} = Arc\sin\left(\frac{\lambda'}{\lambda} \times \sin(\theta_{222})\right)$

Application numérique :

$\theta'_{222} = Arc\sin\left(\frac{0,7107}{1,5418} \times \sin(54,12)\right) = 21,93°$

3. Dans le système cubique la distance d_{hkl} est reliée au paramètre «a» de la maille par la relation :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4)$$

* En plus, pour une diffraction de premier ordre ($n_D = 1$), la relation de Braag (1) s'écrit :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = \lambda \quad (5)$$

* La combinaison entre les deux relations (4) et (5) nous permet d'obtenir :

$$a = \frac{\lambda \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \times \sin(\theta_{hkl})} \quad (6)$$

Application numérique :

$$a = \frac{1,5418 \times \sqrt{2^2 + 2^2 + 2^2}}{2 \times \sin(54,12)} = 3,296\ \mathring{A}$$

4. En utilisant la relation (4) :

$$d_{100} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 0^2 + 0^2}} = a$$

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Scanné avec CamScanner

Application numérique :

$d_{100} = 3,296\ \mathring{A}$

$$d_{110} = \frac{3,296}{\sqrt{2}} = 2,331\ \mathring{A}$$

$$d_{111} = \frac{3,296}{\sqrt{3}} = 1,903\ \mathring{A}$$

5. Le cristal E est métallique.

La masse volumique du métal s'exprime par la relation suivante :

$$\rho = \frac{n_{atom(E)} \times M_E}{N_A \times V_{maille}}$$

avec :

* $V_{maille} = a^3$ car l'élement E cristallise dans le système **cubique**;
* ρ est la masse volumique de E : $16,6\ g.cm^{-3}$;
* M_E est la masse molaire atomique de E : $180,947\ g.mol^{-1}$;
* $n_{atom(E)}$ est le nombre d'atomes E par maille.

D'où, on tire :

$$n_{atom(E)} = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{M_E}$$

Application numérique :

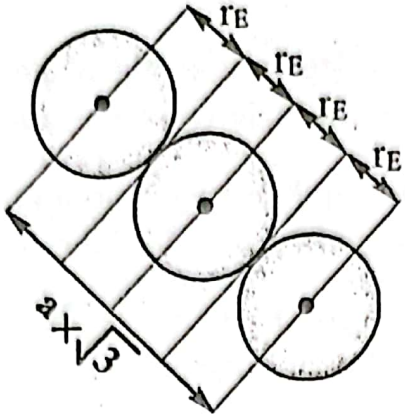
$$n_{atom(E)} = \frac{16,6 \times 6,023 \times 10^{23} \times (3,296 \times 10^{-8})^3}{180,947} \approx 1,977 = 2$$

Comme $n_{atom(E)} = 2$, alors l'élement E cristallise dans le réseau cubique centré.

6. Dans un empilement cubique centré, les atomes se touchent selon la grande diagonale du cube, ce qui se traduit par :

$$4 \times r_E = a \times \sqrt{3}$$

Scanné avec CamScanner



Par conséquent, le rayon «r_E» de l'atome E est donné par :

$$r_E = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

Application numérique :

$$r_E = \frac{3,296 \times \sqrt{3}}{4} = 1,427\ \mathring{A}$$

1.1.3 Enoncé du problème (1995)

30 min

Le tableau ci-dessous donne les angles de diffraction des rayons X ainsi que les indices de Miller des plans réfléchissants pour un halogénure d'ammonium NH_4X cristallisant dans le système cubique à faces centrées de type NaCl. La longueur d'onde utilisée est $\lambda = 1,790\ \mathring{A}$.

$\theta(^0)$	14,175	16,413	23,576	27,989
hkl	111	200	220	311
$\theta(^0)$	29,326	34,435	38,047	39,221
hkl	222	400	?	?

1. Déterminer la valeur moyenne du paramètre «a» de la maille du composé NH_4X.

Scanné avec CamScanner

2. Trouver les indices de Miller des deux derniers plans réfléchissants pour lesquels vous disposez des valeurs des angles de diffraction.

3. Sachant que le rayon ionique de l'ion X^- est de $1,80\mathring{A}$, calculer la valeur du rayon ionique de NH_4^+ qu'on assimilera à une sphère.

4. Dire, en justifiant votre réponse, si les ions X^- engendrent à eux seuls un réseau cubique compact.

5. Identifier l'élément X, sachant que la masse volumique du composé NH_4X est de $1,40\ g.cm^{-3}$.

Données

Masses molaires atomiques en $(g.mol^{-1})$: $N = 14; H = 1,0;$
$F = 19,0; Cl = 35,5; Br = 79,9; I = 126,9.$
Nombre d'Avogadro $N_A = 6,023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.
Conversion : $1\ \mathring{A} = 10^{-10}\ m.$

1.1.4 Corrigé du problème (1995)

1. Pour une diffraction de premier ordre, la relation de Bragg s'écrit :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = \lambda \qquad (1)$$

avec

* d_{hkl} : distance qui sépare deux plans consécutifs (distance interréticulaire).
* θ_{hkl} : angle de diffraction (entre le faisceau incident du rayon X et les plans réticulaires considérés).
* λ : longueur d'onde du faisceau du rayon X incident ($\lambda = 1,790$ Å)

En plus, pour un système cubique, le paramètre «a» de la maille est relié à la distance d_{hkl} par la relation :

$$a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \qquad (2)$$

Les relations (1) et (2) permettent de remplir le tableau suivant :

Scanné avec CamScanner

1.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

θ (°)	14,175	16,413	23,576	27,989	29,326	34,435
d_{hkl} $(\AA)$	3,654	3,167	2,237	1,907	1,827	1,583
hkl	111	200	220	311	222	400
a $(\AA)$	6,330	6,335	6,329	6,325	6,330	6,330

La valeur moyenne de «a» est 6,330 $\AA$.

2. Les indices de Miller des deux derniers plans sont tels que :

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

d'où :

$$h^2+k^2+l^2 = \left(\frac{a}{d_{hkl}}\right)^2$$

avec $a = 6,330\ \AA$.
On regroupe les résultats des calculs dans le tableau suivant :

θ (°)	38,047	39,221
d_{hkl} $(\AA)$	1,452	1,415
$h^2+k^2+l^2$	19	20
hkl	331 ou 313 ou 133	420 ou 240 ou 042 ou 204 ou 024 ou 402

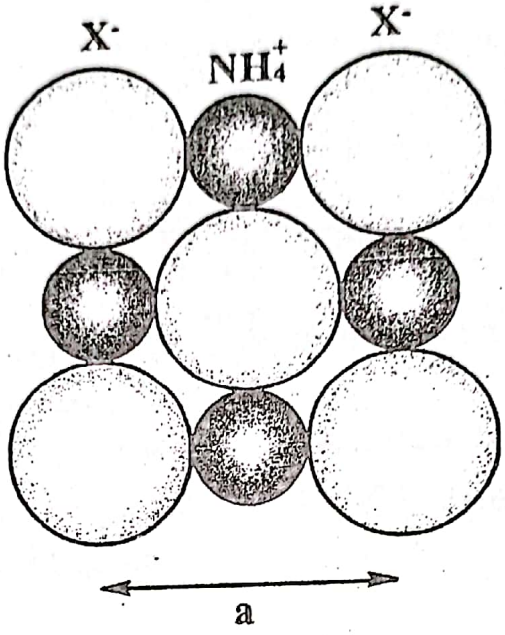
3. NH_4X est un cristal ionique cristallisant dans la structure de type $NaCl$. Or dans la structure de type $NaCl$, un anion et un cation sont tangents le long d'une arête «a» du cube.

$$a = 2 \times \left(r_{NH_4^+} + r_{X^-}\right)$$

(3)

Scanné avec CamScanner

où $r_{NH_4^+}$ est le rayon du cation NH_4^+ et r_{X^-} désigne le rayon de l'anion X^-.



De la relation (3), on déduit le rayon du cation :

$$r_{NH_4^+} = \frac{a}{2} - r_{X^-}$$

Application numérique :

$$r_{NH_4^+} = \frac{6,330}{2} - 1,80 = 1,37 \ \mathring{A}$$

4. NH_4X cristallise dans la structure de type $NaCl$. Dans cette structure les anions X^- occupent les sommets et les centres des faces d'un cube et les cations occupent les sites octaériques de la structure, situés au centre du cube et aux milieux des arêtes.

Supposons que les ions X^- forment un système compact, ces ions devraient alors se toucher suivant la diagonale d'une face, on aurait :

$$a \times \sqrt{2} = 4 \times r_{X^-}$$

d'où, on tire :

Scanné avec CamScanner

$$r_{X^-} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4}$$

Application numérique :

$$r_{X^-} = \frac{6,330 \times \sqrt{2}}{4} = 2,238\ \text{Å}$$

Mais cette valeur est supérieure à la valeur du rayon ionique de X^- donnée dans l'énoncé $r_{X^-} = 1,80\ \text{Å}$. Par conséquent notre supposition est fausse.

Les ions X^- n'engendrent pas un réseau cubique compact à eux seuls.

5. La masse volumique s'exprime par la relation :

$$\rho = \frac{n_{gf} \times M_{NH_4X}}{N_A \times V_{maille}}$$

avec, n_{gf}, M_{NH_4X}, N_A et V_{maille} désignant respectivement le nombre de groupements formulaires par maille, la masse molaire de NH_4X, le nombre d'Avogadro et le volume de la maille.

$$\rho = \frac{n_{gf} \times (M_N + 4 \times M_H + M_X)}{N_A \times a^3}$$

Ce qui permet de tirer M_X :

$$M_X = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{n_{gf}} - (M_N + 4 \times M_H)$$

Comme NH_4X cristallise dans le système cubique de type NaCl, on compte quatre groupements formulaires NH_4X par maille ($n_{gf} = 4$).

Application numérique :

$$M_X = \frac{1,40 \times 6,023.10^{23} \times (6,330 \times 10^{-8})^3}{4} - (14,0 + 4 \times 1,0)$$

$$M_X = 35,4\ g.mol^{-1}$$

Comme $M_X = 35,4\ g.mol^{-1}$, valeur très proche de celle du chlore ($M_{Cl} = 35,5\ g.mol^{-1}$) donc X est l'atome de chlore.

Scanné avec CamScanner

1.1.5 Enoncé du problème (1996)

L'oxyde de chrome CrO cristallise dans une structure cubique de paramètre «a» égal à $4,48\ \mathring{A}$; sa masse volumique est égale à $5,02\ g.cm^{-3}$.

On étudie par la méthode de Debye-Scherrer une poudre cristalline de ce composé. La longueur d'onde du rayonnement utilisé est égale à $0,7107\ \mathring{A}$. On donne quelques angles de diffraction d'ordre un correspondant à deux raies symétriques sur le film : $\theta_1 = 7,90°$; $\theta_2 = 9,15°$; $\theta_3 = 12,94°$.

1. Calculez la valeur de l'équidistance d_{hkl} correspondante à chaque raie.
2. Donnez les indices de Miller h, k et l pour chaque raie.
3. Quel type de structure cristalline peut-on envisager pour cet oxyde ?
4. Représentez une maille élémentaire pour chaque type de structure proposé.
5. En déduire dans chaque cas le rayon de l'ion chrome sachant que celui de l'ion oxygène est égal à $1,40\ \mathring{A}$.

On donne :
Masses molaires atomiques en $(g.mol^{-1})$: $Cr = 52, O = 16$.

1.1.6 Corrigé du problème (1996)

1. La relation de Bragg s'écrit :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda \qquad (1)$$

avec :

* d_{hkl} : distance qui sépare deux plans consécutifs (distance interréticulaire).
* θ_{hkl} : angle de diffraction (entre le faisceau incident du rayon X et les plans réticulaires considérés).
* n_D : ordre de diffraction ($n_D = 1$ d'après l'énoncé).
* λ : longueur d'onde du faisceau du rayon X incident ($\lambda = 0,7107\ \mathring{A}$).

Scanné avec CamScanner

1.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

D'après la relation (1) on peut calculer les valeurs de d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \times \sin(\theta_{hkl})}$$

Application numérique :

θ_{hkl} (°)	7,90	9,15	12,94
d_{hkl} ($\AA$)	2,585	2,236	1,587

2. Pour un système cubique, le paramètre «a» de la maille est relié à la distance d_{hkl} par :

$$a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

d'où :

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{a}{d_{hkl}}\right)^2$$

avec $a = 4,48\ \AA$

On regroupe le résultat des calculs dans le tableau suivant :

d_{hkl} ($\AA$)	2,585	2,236	1,587
$h^2 + k^2 + l^2$	3,0	4,0	8,0
hkl	111	200 *ou* 020 *ou* 002	220 *ou* 202 *ou* 022

3. La masse volumique s'exprime par la relation :

$$\rho = \frac{n_{gf} \times M_{CrO}}{N_A \times V_{maille}}$$

où, n_{gf}, M_{CrO}, N_A et V_{maille} désignent respectivement, le nombre de groupements formulaires par maille, la masse molaire de CrO, le nombre d'Avogadro et le volume de la maille.

d'où :

$$n_{gf} = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{(M_{Cr} + M_O)}$$

Scanné avec CamScanner

Application numérique :

$$n_{gf} = \frac{5,02 \times 6,023 \times 10^{23} \times (4,48 \times 10^{-8})^3}{(52 + 16)} \approx 3,983 = 4$$

Comme $n_{gf} = 4$ alors CrO est de type $NaCl$ ou $ZnS(blende)$.

4.

* Si CrO présente une maille cubique à faces centrées type $NaCl$ alors :
  * Les anions O^{2-} occupent les sommets et les centres des faces d'un cube.
  * Les cations Cr^{2+} occupent tous les sites octaédriques de la structure anionique, c'est-à-dire les milieux des arêtes et le centre du cube.

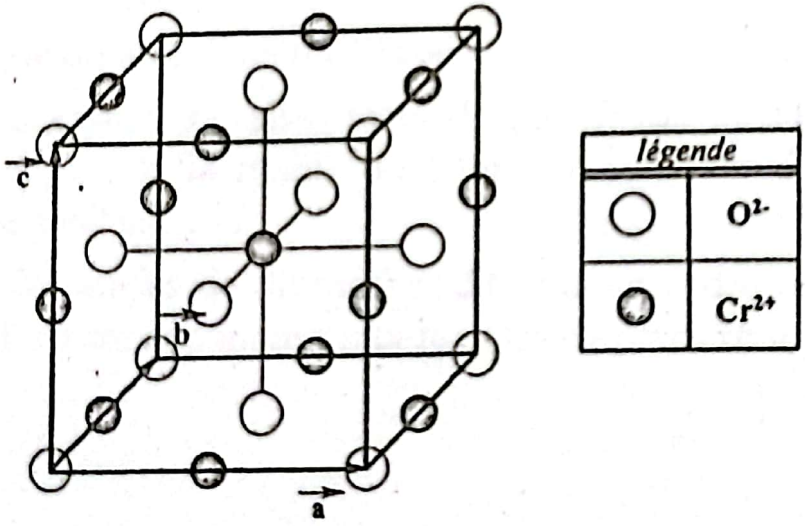


FIG. 1.1 – représentation de la maille de CrO (type NaCl).

* Si CrO présente une maille cubique à faces centrées type $ZnS(blende)$ alors :
  * Les cations O^{2-} occupent les sommets et les centres des faces d'un cube.

Scanné avec CamScanner

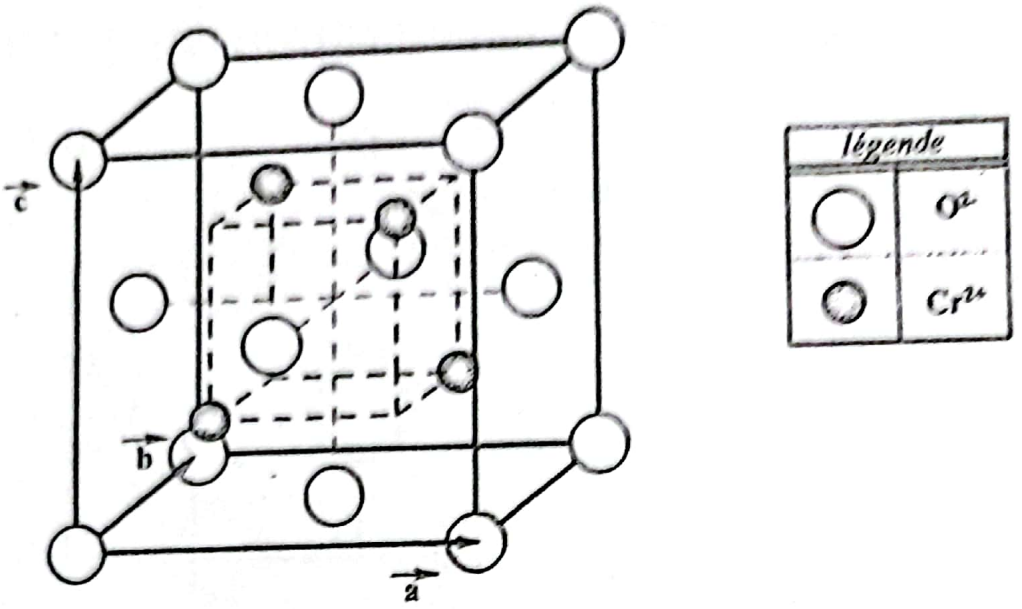


FIG. 1.2 – représentation de la maille de CrO (type ZnS).

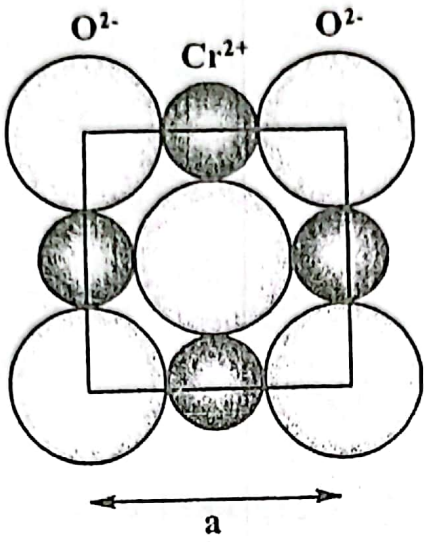
* Les anions Cr^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques non adjacents de la structure anionique.

5.

* Pour la structure type NaCl, on peut écrire que, le long d'une arête, les cations sont tangents aux anions et obtenir la relation :

$$a = 2 \times (r_{Cr^{2+}} + r_{O^{2-}})$$

Scanné avec CamScanner



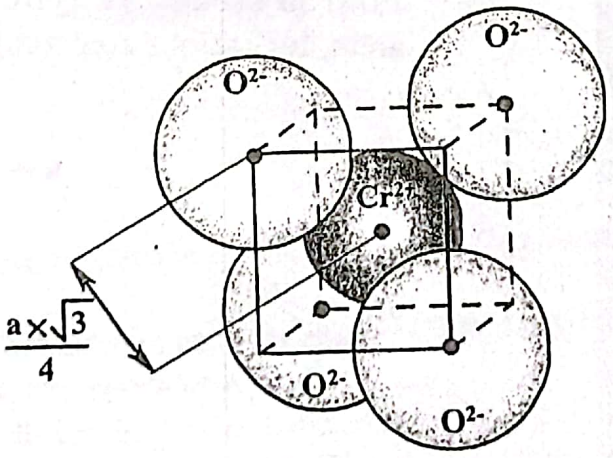
Nous en déduisons la relation :

$$r_{Cr^{2+}} = \frac{a}{2} - r_{O^{2-}}$$

Application numérique :

$r_{Cr^{2+}} = \frac{4,48}{2} - 1,40 = 0,84\ \AA$

* **Pour la structure type ZnS**, on peut écrire que, les anions et les cations se touchent suivant la grande diagonale du petit cube d'arête $\frac{a}{2}$:



Scanné avec CamScanner

1.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

$$\frac{a \times \sqrt{3}}{4} = (r_{Cr^{2+}} + r_{O^{2-}})$$

Par conséquent, le rayon du cation Cr^{2+} est donné par :

$$r_{Cr^{2+}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} - r_{O^{2-}}$$

Application numérique :

$$r_{Cr^{2+}} = \frac{4,48 \times \sqrt{3}}{4} - 1,40 = 0,54 \ \mathring{A}$$

Scanné avec CamScanner

1.1.7 Enoncé du problème (1997) 25min

On donne :
Nombre d'Avogadro $N_A = 6,023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.
Masses molaires atomiques en $(g.mol^{-1})$: $Ti = 47,88$ et $N = 14$.
Masse volumique du titane $\rho = 4,5\ g.cm^{-3}$.
Paramètre de la maille du titane $a = 4,137\ \AA$.
Rayon atomique de l'azote : $0,74\ \AA$.

Partie A :

Le titane (Ti) cristallise dans une structure cubique de paramètre «a».

1. Dessiner en perspective la maille du titane en figurant les atomes par des cercles pleins.
2. Représenter les plans réticulaires (111) et (101) et donner les coordonnées des atomes de titane de la maille élémentaire faisant partie de chacun de ces plans.
3. Calculer le rayon atomique du titane.
4. Exprimer les rayons des sites tétraédriques (r_{Tet}) et des sites octaédriques (r_{Oct}) de la maille du titane en fonction du paramètre «a» de la maille.
5. Déterminer les angles de diffraction du premier ordre des rayons X $(\lambda = 1,54\ \AA)$ correspondant aux familles de plans réticulaires (111) et (101).

Partie B :

Le titane forme une solution solide avec l'azote de formule TiN.

1. De quel type de solution solide s'agit-il ? Justifier.
2. Préciser les coordonnées de l'atome d'azote dans la maille du titane.
3. Calculer la masse volumique de TiN sachant que le paramètre de la maille du titane reste constant.

Scanné avec CamScanner

1.1.8 Corrigé du problème (1997)

Partie A :

1. Les atomes de titane forment un cristal métallique. La masse volumique du métal est donnée par la relation :

$$\rho = \frac{n_{atom(Ti)} \times M_{Ti}}{N_A \times V_{maille}}$$

avec :
* $V_{maille} = a^3$ car l'élement Ti cristallise dans le système cubique;
* ρ est la masse volumique de Ti : $4,5$ g.cm^{-3};
* M_{Ti} est la masse molaire atomique de Ti : $47,88$ g.mol^{-1};
* $n_{atom(Ti)}$ est le nombre d'atomes Ti par maille.

D'où on tire :

$$n_{atom(Ti)} = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{M_{Ti}}$$

Application numérique :

$$n_{atom(Ti)} = \frac{4,5 \times 6,023 \times 10^{23} \times (4,137 \times 10^{-8})^3}{47,88} \approx 3,99 = 4.$$

Comme $n_{atom(Ti)} = 4$ alors «Ti» cristallise dans le réseau cubique à faces centrées; d'où la représentation en perspective suivante :

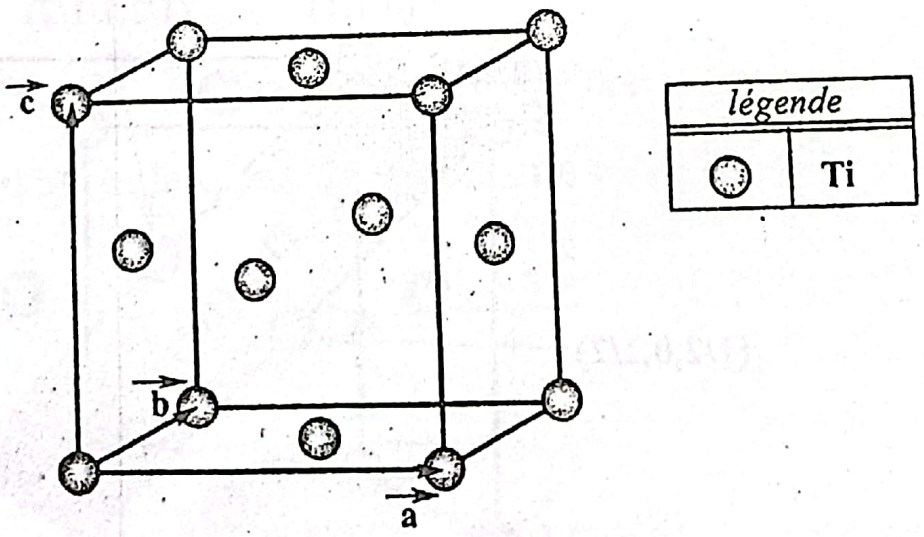
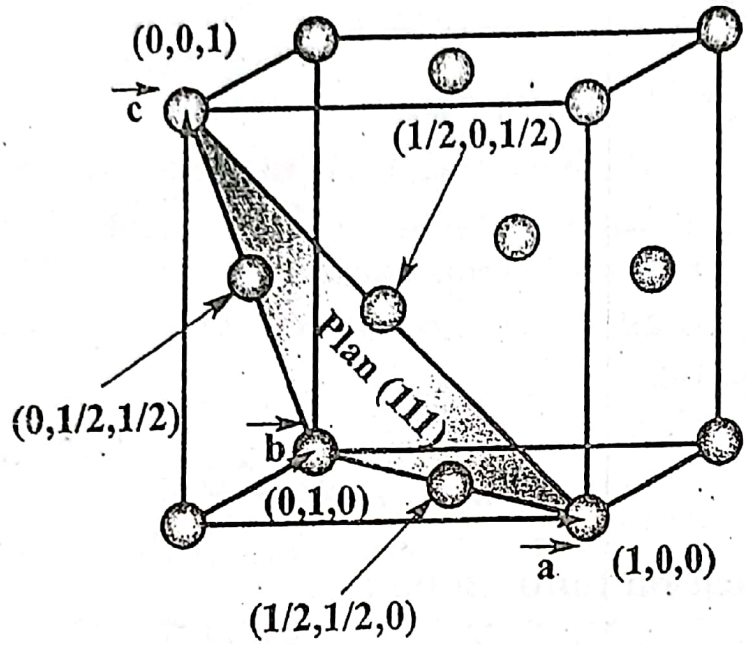


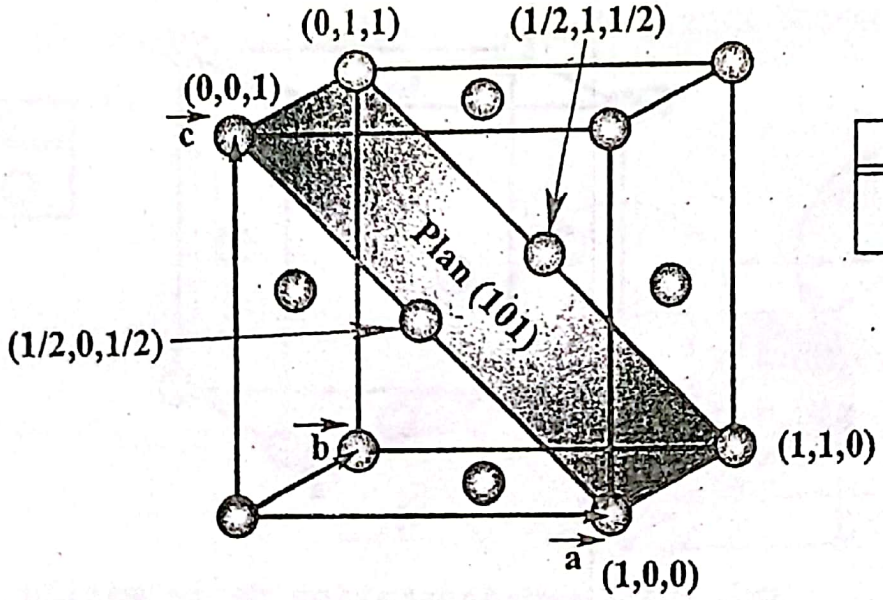
FIG. 1.3 – représentation de la maille de Ti (CFC).

Scanné avec CamScanner

2. On a choisi un repère tel que, le paramètre de la maille $\|a\| = 1$ et on indique les coordonnées de chaque atome à son voisinage (x_i, y_i, z_i) :



légende	
●	Ti



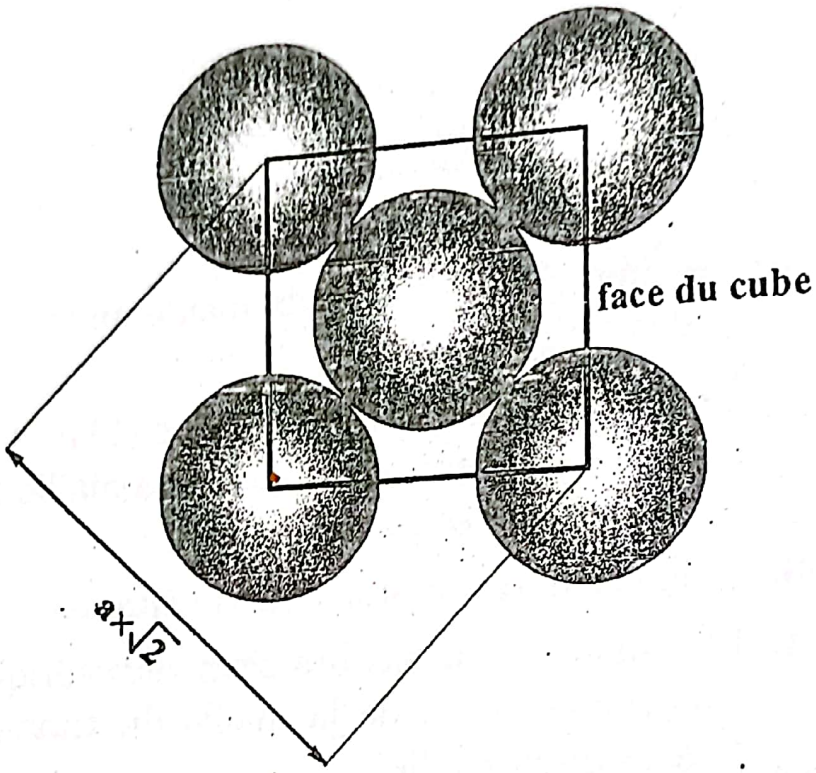
légende	
●	Ti

Scanné avec CamScanner

1.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

3. La condition de contact selon la diagonale d'une face dans un empilement cubique à faces centrées (figure ci-dessous) se traduit par la relation :

$$4 \times r_{Ti} = a \times \sqrt{2}$$



d'où on peut tirer :

$$r_{Ti} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4}$$

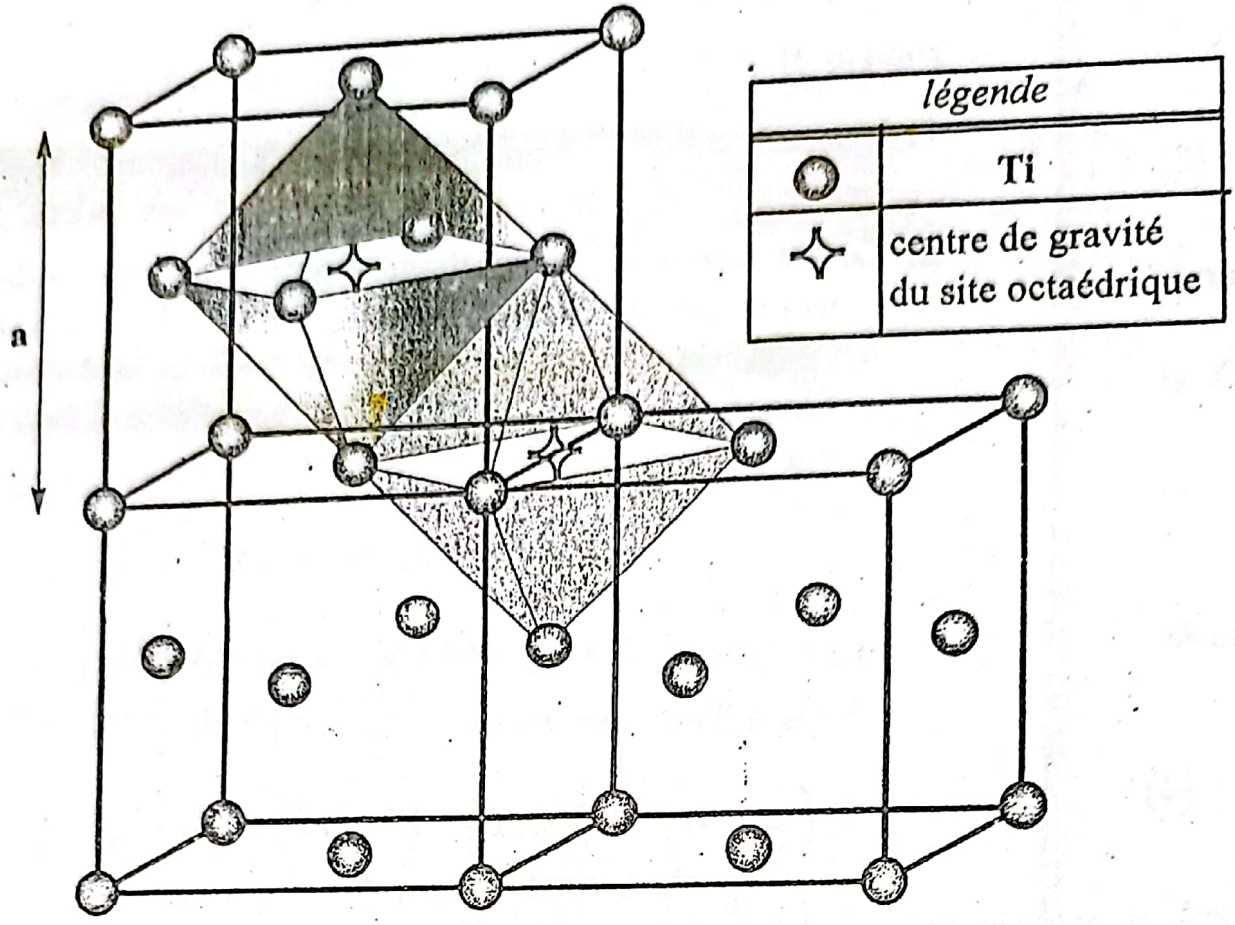
Application numérique :

$$r_{Ti} = \frac{4,137 \times \sqrt{2}}{4} = 1,46\ \mathring{A}$$

4.

* Dans un empilement cubique à faces centrées, les sites octaédriques se trouvent au centre de la maille et aux milieux des arêtes.

Scanné avec CamScanner



$$r_{Ti} + r_{Oct} = \frac{a}{2}$$

où r_{Ti} et r_{Oct} désignent respectivement le rayon atomique de Ti et le rayon du site octaédrique vide.

D'où

$$r_{Oct} = \frac{a}{2} - r_{Ti}$$

En plus, d'après la question précédente :

$$r_{Ti} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4}$$

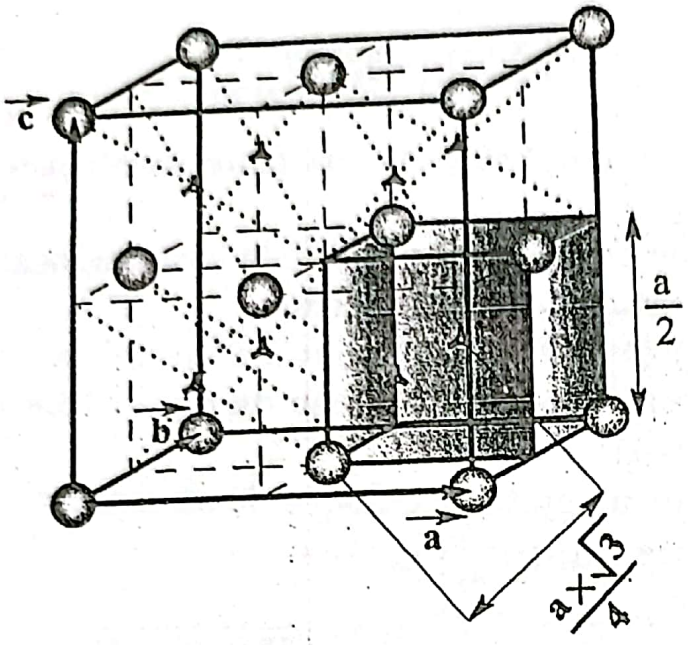
Il vient alors,

$$r_{Oct} = \frac{a}{2} - \frac{a \times \sqrt{2}}{4} = \frac{(2 - \sqrt{2})}{4} \times a = 0,15 \times a \qquad (1)$$

Scanné avec CamScanner

1.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

* Dans un empilement cubique à faces centrées, les sites tétraédriques se trouvent aux centres des huit petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$.



légende	
●	Ti
▲	centre de gravité du site tétraédrique

$$r_{Ti} + r_{Tet} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

où r_{Ti} et r_{Tet} désignent respectivement le rayon atomique de Ti et le rayon du site tétraédrique vide,

d'où

$$r_{Tet} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} - r_{Ti}$$

En plus, d'après la question précédente :

$$r_{Ti} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4}$$

il vient alors,

$$r_{Tet} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} - \frac{a \times \sqrt{2}}{4} = \frac{(\sqrt{3} - \sqrt{2})}{4} \times a = 0,08 \times a \qquad (2)$$

Scanné avec CamScanner

5. La relation de Bragg s'écrit :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda \tag{3}$$

avec :

* d_{hkl} : distance qui sépare deux plans consécutifs (distance interréticulaire).
* θ_{hkl} : angle de diffraction (entre le faisceau incident du rayon X et les plans réticulaires considérés).
* n_D : ordre de diffraction ($n_D = 1$ d'après l'énoncé).
* λ : longueur d'onde du faisceau du rayon X incident ($\lambda = 1,54\ \AA$).

En plus, pour un système cubique, le paramètre «a» de la maille est relié à la distance d_{hkl} par la relation :

$$a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{4}$$

Des relations précédentes (3) et (4) on tire :

$$\theta_{hkl} = Arc\sin\left(\frac{\lambda}{2 \times d_{hkl}}\right) = Arc\sin\left(\frac{\lambda}{2 \times \dfrac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}}\right) \tag{5}$$

Application numérique :

Pour la famille de plans réticulaires (111)

$$\theta_{111} = Arc\sin\left(\frac{1,54}{2 \times \dfrac{4,137}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}}}\right) = 18,8°$$

Pour la famille de plans réticulaires (101)

$$\theta_{101} = Arc\sin\left(\frac{1,54}{2 \times \dfrac{4,137}{\sqrt{1^2 + 0^2 + 1^2}}}\right) = 15,3°$$

Scanné avec CamScanner

1.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

Partie B :

1. Solution solide d'insertion, car les rayons de Ti et N sont très différents et en plus Ti est un métal et N est un non métal.

2. Les atomes d'azote viennent occuper les sites vides dans le réseau formé par les atomes de titane (*étudié dans la* **partie A**). Les sites octaédriques sont plus gros que les sites tétraédriques. Les atomes d'azote occupent ces sites avec une petite déformation de la maille car :

$$r_{Oct} = 0,15 \times a = 0,15 \times 4,137 = 0,60\ \mathring{A} < r_N = 0,74\ \mathring{A}$$

Les coordonnées des atomes d'azote dans la maille sont :

* les milieux des arêtes : $\left(\frac{1}{2},0,0\right)$; $\left(0,\frac{1}{2},0\right)$; $\left(0,0,\frac{1}{2}\right)$; $\left(\frac{1}{2},0,1\right)$; $\left(\frac{1}{2},1,0\right)$; $\left(\frac{1}{2},1,1\right)$; $\left(1,\frac{1}{2},0\right)$; $\left(1,0,\frac{1}{2}\right)$; $\left(0,\frac{1}{2},1\right)$; $\left(1,1,\frac{1}{2}\right)$; $\left(1,\frac{1}{2},1\right)$ et $\left(0,1,\frac{1}{2}\right)$.
* le centre de la maille : $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$.

3. La masse volumique s'exprime par :

$$\rho = \frac{n_{atom(Ti)} \times M_{Ti} + n_{atom(N)} \times M_N}{N_A \times V_{maille}}$$

avec :

* $n_{atom(Ti)}$ est le nombre d'atomes Ti par maille : 4, car c'est un empilement cubique à faces centrées ;
* $n_{atom(N)}$ est le nombre d'atomes N par maille : 4, car les atomes d'azote occupent tous les sites octaédriques d'un empilement cubique à faces centrées ;
* le réseau est cubique : $V_{maille} = a^3$.

alors on a :

$$\rho = \frac{n_{atom(Ti)} \times M_{Ti} + n_{atom(N)} \times M_N}{N_A \times a^3}$$

Scanné avec CamScanner

Application numérique :

$$\rho = \frac{4 \times 47,88 + 4 \times 14}{6,023 \times 10^{23} \times (4,137 \times 10^{-8})^3} = 5,83\ g.cm^{-3}.$$

1.1.9 Enoncé du problème (1998)

On donne :

Masse molaire atomique du zirconium $M_{Zr} = 91,23\ g.mol^{-1}$.
Masse molaire atomique de l'oxygène $M_O = 16\ g.mol^{-1}$
Masse volumique du zirconium $\rho_{zr} = 6,55\ g.cm^{-3}$.
Réseau du zirconium : cubique
Paramètre de la maille du zirconium $a = 4,53\ \AA$.
Rayon atomique de l'hydrogène $r_H = 0,36\ \AA$.
Nombre d'Avogadro $N_A = 6,023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.

Partie A :

1. Déterminer le type de réseau du zirconium.
2. Exprimer, en fonction du paramètre de la maille «a» du zirconium, les rayons maximums des sphères qu'on peut loger dans les interstices de la maille compacte du zirconium.

Partie B :

Le zirconium réagit avec le dihydrogène pour donner un composé hydrogéné interstitiel de formule ZrH_y.

1. Déterminer la valeur de «y». Justifier.
2. Quelle serait la valeur de «y» si tous les sites étaient occupés par des atomes d'hydrogène ?

Partie C :

Le zirconium réagit avec le dioxygène à des températures élevées et sous faible pression pour donner l'oxyde de zirconium (IV). Cet oxyde de paramètre $a = 5,515\ \AA$ cristallise dans une structure de type fluorine (CaF_2).

Scanné avec CamScanner

1. Décrire brièvement la structure de l'oxyde de zirconium.
2. Quel est le type de réseau des anions et des cations ?
3. Calculer les plus courtes distances d_{Zr-Zr}, d_{O-O} et d_{Zr-O}.

1.1.10 Corrigé du problème (1998)

Partie A :

1. La masse volumique s'ecrit :

$$\rho = \frac{n_{atom(Zr)} \times M_{Zr}}{N_A \times V_{maille}}$$

avec :
* l'élement Zr cristallise dans un système cubique, d'où $V_{maille} = a^3$.
* ρ est la masse volumique de Zr : $6,55\ g.cm^{-3}$;
* M_{Zr} est la masse molaire atomique de Zr : $91,23\ g.mol^{-1}$;
* $n_{atom(Zr)}$ est le nombre d'atomes par maille.

Soit :

$$n_{atom(Zr)} = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{M_{Zr}}$$

Application numérique :

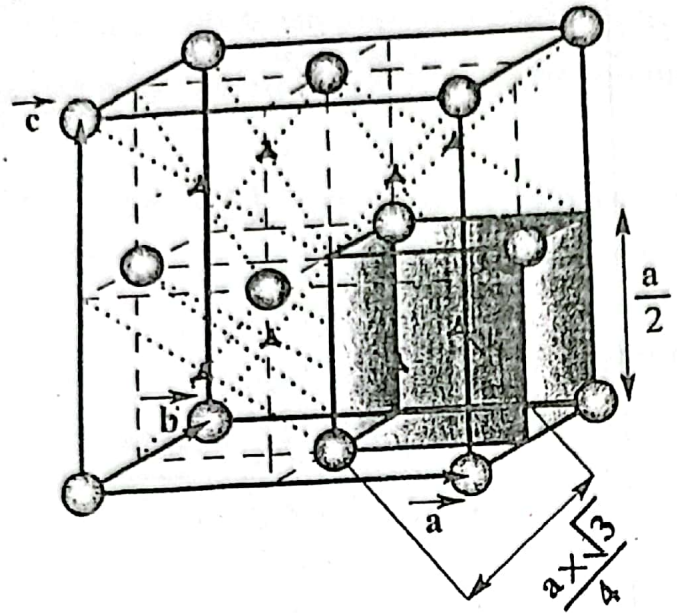
$$n_{atom(Zr)} = \frac{6,55 \times 6,023 \times 10^{23} \times (4,53 \times 10^{-8})^3}{91,23} \approx 4,01 = 4$$

Comme $n_{atom(Zr)} = 4$ alors, Zr cristallise dans le réseau cubique à faces centrées.

2. Dans un empilement cubique à faces centrées, il existe huit sites tétraédriques et quatre sites octaédriques vides.

Le rayon maximal de la sphère qu'on peut loger dans :
* Un site tétraédrique :

Scanné avec CamScanner



légende	
●	Zr
▲	centre de gravité du site tétraédrique

$$r_{Zr} + r_{Tet} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

où r_{Zr} et r_{Tet} désignent respectivement le rayon atomique de Zr et le rayon du site tétraédrique, d'où on a :

$$r_{Tet} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} - r_{Zr}$$

En plus, dans un réseau cubique à faces centrées les atomes sont tangents suivant la diagonale d'une face :

$$r_{Zr} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4} \qquad (1)$$

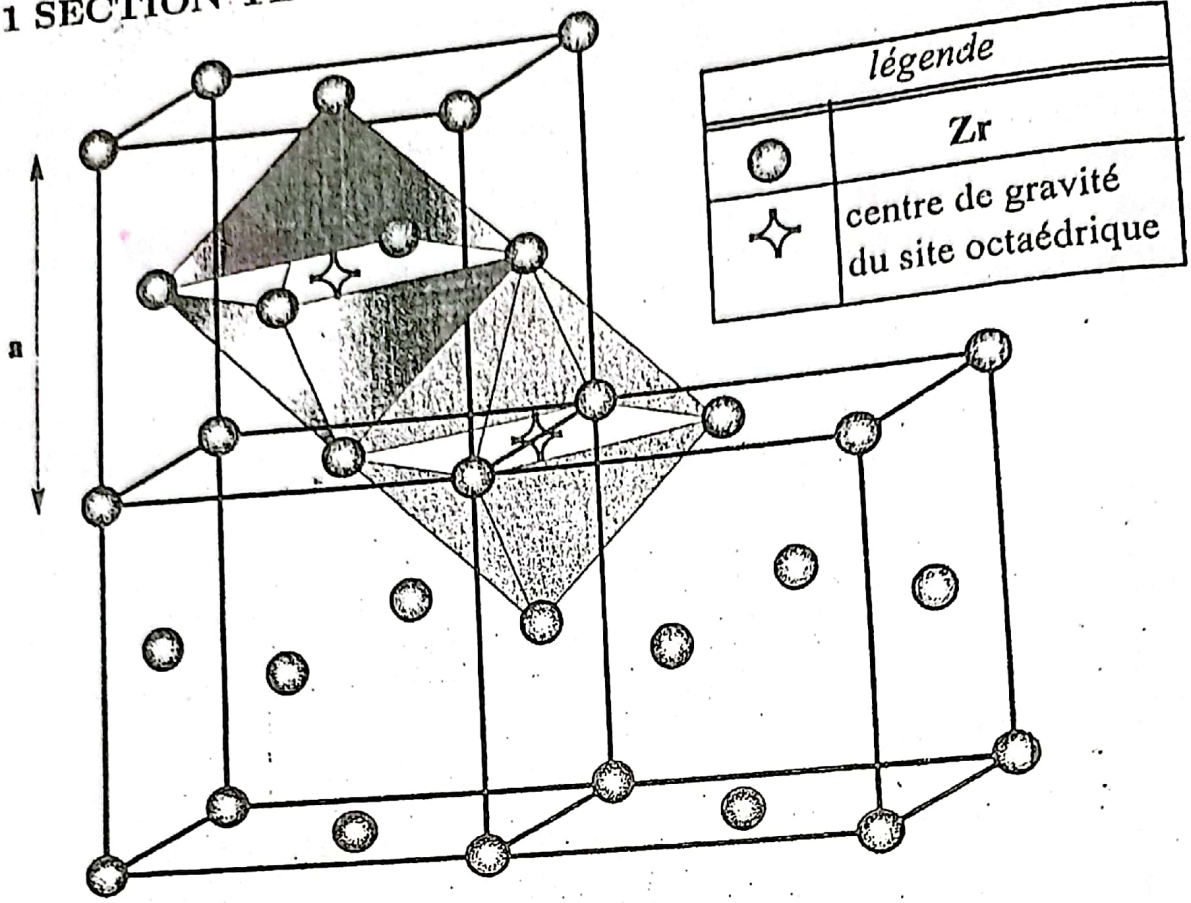
il vient alors, que :

$$r_{Tet} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} - \frac{a \times \sqrt{2}}{4} = \frac{(\sqrt{3} - \sqrt{2})}{4} \times a = 0,08 \times a$$

* Un site octaédrique :

Scanné avec CamScanner

1.1 SECTION TECHNOLOGIQUE



$$r_{Zr} + r_{Oct} = \frac{a}{2}$$

où r_{Zr} et r_{Oct} désignent respectivement le rayon atomique de Zr et le rayon du site octaédrique, d'où :

$$r_{Oct} = \frac{a}{2} - r_{Zr}$$

En plus de la relation (1) on tire :

$$r_{Zr} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4}$$

il vient alors,

$$r_{Oct} = \frac{a}{2} - \frac{a \times \sqrt{2}}{4} = \frac{(2 - \sqrt{2})}{4} \times a = 0,15 \times a$$

Scanné avec CamScanner

Partie B :

1. La méthode d'obtention des rayons des sites tétraédriques et octaédriques a été dévéloppée dans la question précédente.

Le rayon du site tétraédrique vaut :

$$r_{Tet} = 0,08 \times a$$

D'après l'énoncé, $a = 4,53\ \mathring{A}$.

Application numérique :

$r_{Tet} = 0,08 \times 4,53 = 0,36\ \mathring{A}$

L'insertion d'atomes d'hydrogène dans la maille se fait dans les sites tétraédriques étant donné le rayon de l'atome d'hydrogène ($r_H = 0,36$ Å) qui est de même dimension que le site tétraédrique ($r_{Tet} = 0,36\ \mathring{A}$).

La maille contient donc :

* huit atomes Zr aux sommets et six aux centres des faces, ce qui fait au total quatre atomes Zr par maille : $n_{atom(Zr)} = 4$ atomes par maille.
* huit atomes H dans tous les sites tétraédriques de la structure précédente, ce qui fait au total huit atomes H par maille : $n_{atom(H)} = 8$ atomes par maille.

La stœchiométrie est donc de 4 pour 8, soit une formule de type Zr_4H_8. Il y a donc $4 \times (ZrH_2)$ par maille, d'où la formule du composé est ZrH_2, soit $y = 2$.

2. Si en plus des huit sites tétraédriques, les atomes H occupent les 4 sites octaédriques, le composé aurait la formule Zr_4H_{12}. il y a donc $4 \times (ZrH_3)$ par maille, d'où la formule du composé soit ZrH_3, soit $y = 3$.

Partie C :

1. ZrO_2 est de type CaF_2 (fluorine) :

* Les ions Zr^{4+} occupent les sommets et les centres des faces d'un cube.
* Les ions O^{2-} occupent tous les sites tétraédriques.

Scanné avec CamScanner

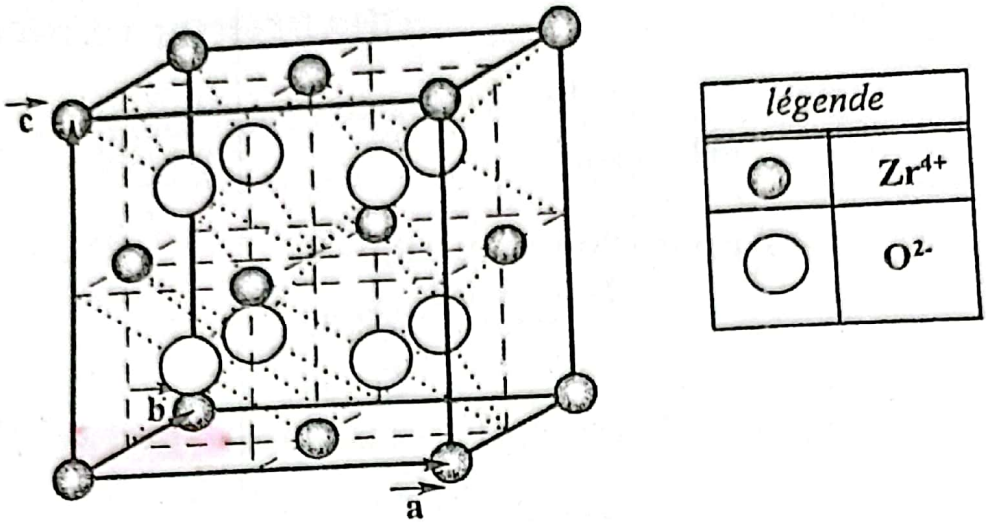


FIG. 1.4 – représentation de la maille de ZrO_2 (type CaF_2).

2. On a :

* Type du réseau des cations Zr^{4+} : cubique à faces centrées.
* Type du réseau des anions O^{2-} : cubique simple.

3.

* La plus courte distance entre deux ions Zr^{4+} est suivant la diagonale d'une face :

$$d_{Zr-Zr} = a \times \frac{\sqrt{2}}{2}$$

Application numérique :

$$d_{Zr-Zr} = 5,515 \times \frac{\sqrt{2}}{2} \simeq 3,90 \ \mathring{A}$$

* La plus courte distance entre deux ions O^{2-} est suivant une arête :

$$d_{O-O} = \frac{a}{2}$$

Application numérique :

$$d_{O-O} = \frac{5,515}{2} \simeq 2,76 \ \mathring{A}$$

* La plus courte distance entre Zr^{4+} et O^{2-} est suivant la grande diagonale du petit cube d'arête $\frac{a}{2}$:

Scanné avec CamScanner

$$d_{Zr-O} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

Application numérique :

$$d_{Zr-O} = \frac{5,515 \times \sqrt{3}}{4} \simeq 2,39 \text{ Å}.$$

1.1.11 Enoncé du problème (2002)

Le composé Ag_xO_y cristallise dans le système cubique de paramètre «a» égal à $4,904$ Å. Les atomes d'oxygène occupent les milieux des arêtes et les centres des faces du cube. Les atomes d'argent se trouvent aux points de coordonnées $\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\right)$; $\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right)$; $\left(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$ et $\left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right)$.

1. Représenter en perspective cette maille en indiquant les vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.
2. Donner la formule du composé Ag_xO_y.
3. Déterminer sa masse volumique.
4. Donner la projection du contenu de la maille sur le plan $(\vec{a},\vec{b})$ en précisant la côte de chacun des atomes.
5. Indiquer la nature des atomes dans les plans réticulaires suivants : (100) et (110).
6. Déterminer la coordinence des atomes d'argent.
7. Calculer la valeur de l'angle de réflexion du premier ordre par les plans (100) et (110) sachant que la longueur d'onde λ des rayons X utilisés est égale à $1,54$ Å.

Données :

Masses molaires atomiques en $(g.mol^{-1})$: $Ag = 108$ *et* $O = 16$.

Nombre d'Avogadro $N_A = 6,023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.

Scanné avec CamScanner

1.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

1.1.12 Corrigé du problème (2002)

1. Représentation en perspective de la maille :

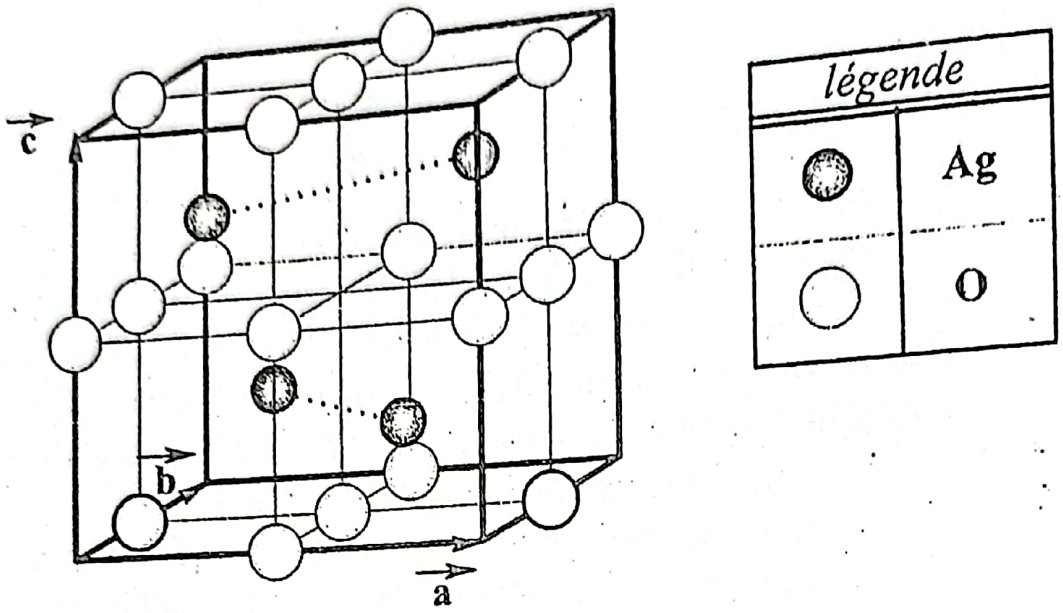


FIG. 1.5 – représentation de la maille Ag_xO_y.

2. Formule du composé Ag_xO_y :

Les atomes d'oxygène occupent :

* les milieux des arêtes d'un cube on a : $12 \times \frac{1}{4} = 3$,

* les centres des faces du cube on a : $6 \times \frac{1}{2} = 3$,

soit au total $n_{atom(O)} = 6$ atomes par maille.

Les quatre atomes d'argent se trouvent à l'interieur de la maille, leur nombre est de : 4×1

soit $n_{atom(Ag)} = 4$ atomes par maille.

La stoechiométrie est donc de 4 pour 6. Soit une formule de type Ag_4O_6, il y a donc $2 \times (Ag_2O_3)$ par maille.

D'où la formule du composé est : Ag_2O_3.

3. La masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{n_{atom(Ag)} \times M_{Ag} + n_{atom(O)} \times M_O}{N_A \times V_{maille}}$$

Scanné avec CamScanner

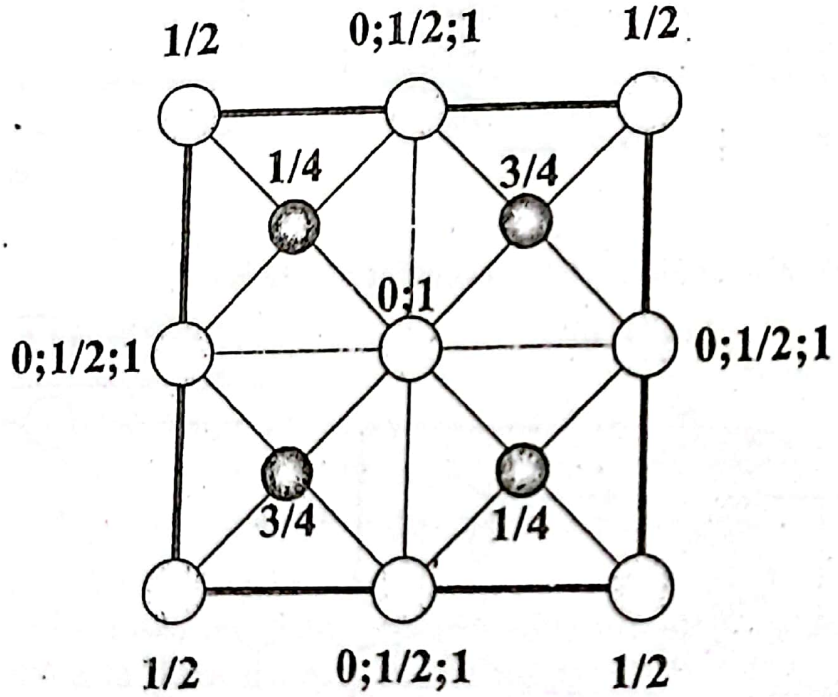
où M_{Ag} , M_O, N_A et V_{maille} désignent respectivement : la masse molaire atomique de Ag, la masse molaire atomique de O, le nombre d'Avogadro et le volume de la maille cubique : a^3.

$$\rho = \frac{n_{atom(Ag)} \times M_{Ag} + n_{atom(O)} \times M_O}{N_A \times a^3}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{4 \times 108 + 6 \times 16}{6,023 \times 10^{23} \times (4,904 \times 10^{-8})^3} = 7,43 \text{ g.cm}^{-3}$$

4. Projection cotée sur le plan $(\vec{a}, \vec{b})$:

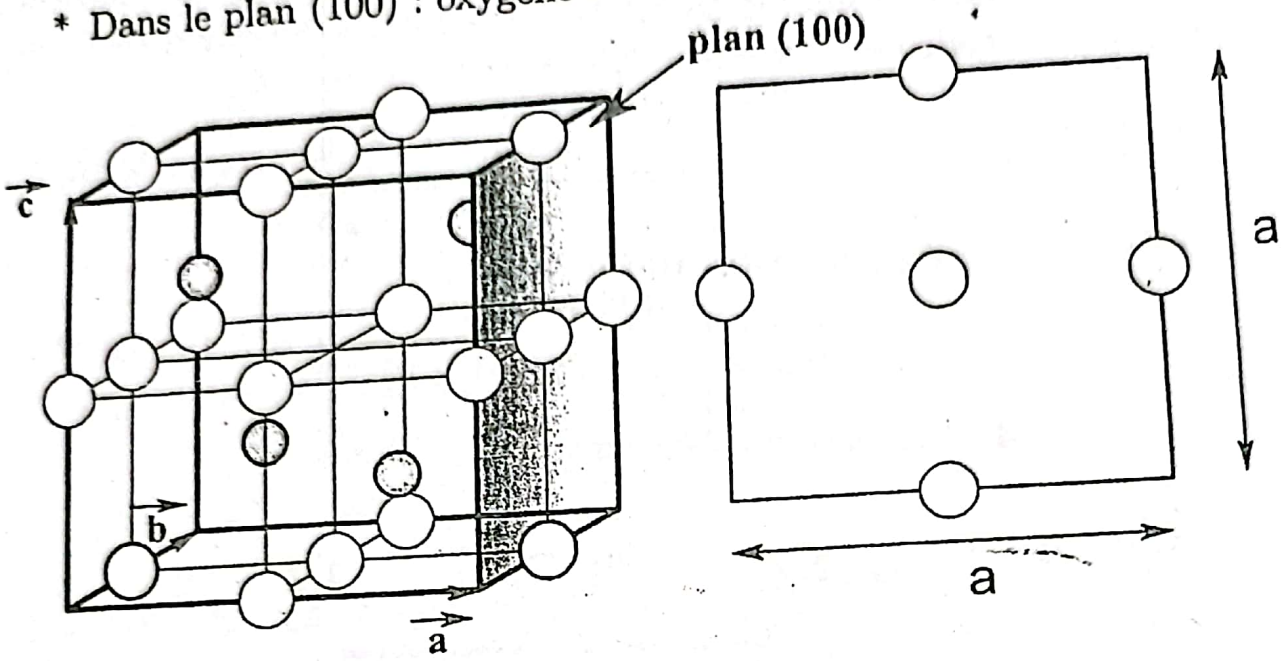


légende	
●	Ag
○	O

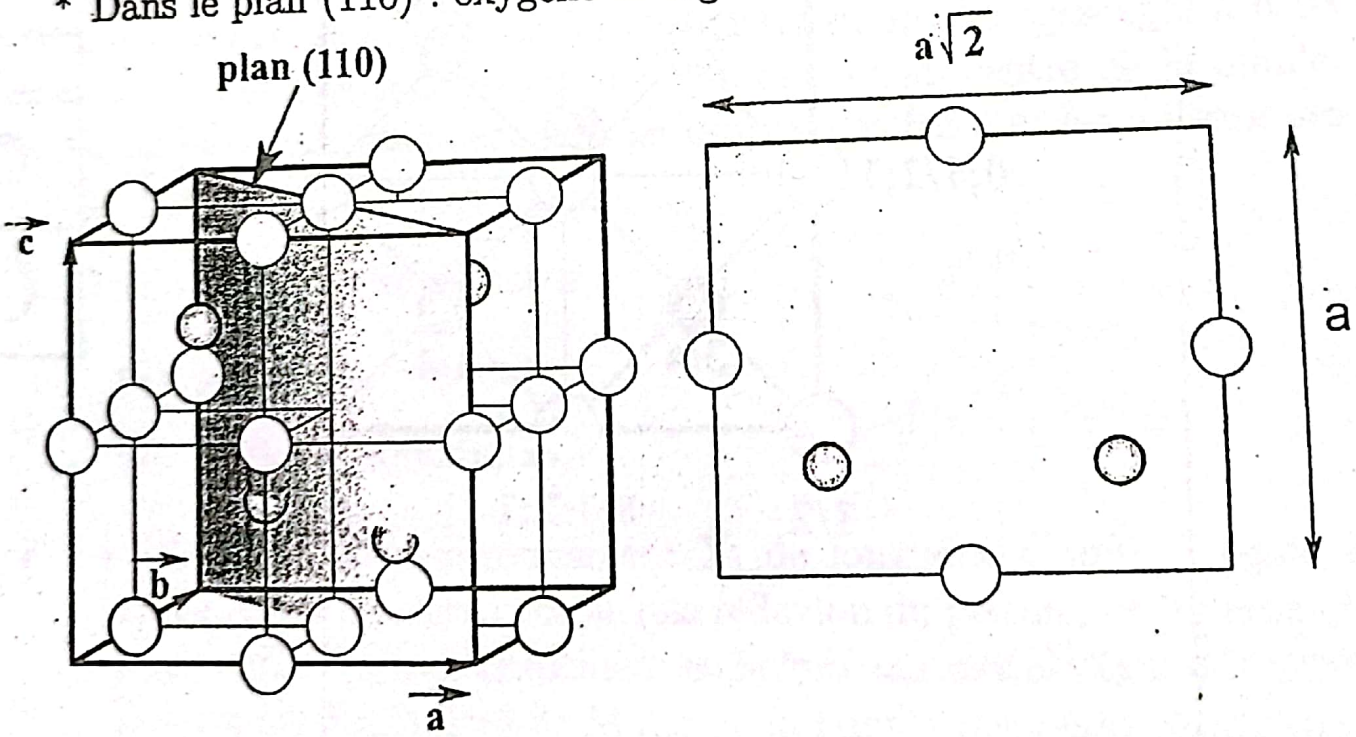
1.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

5.

* Dans le plan (100) : oxygène seulement.

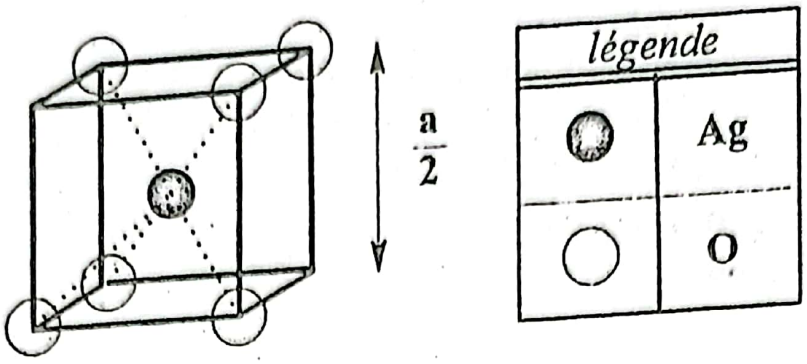


* Dans le plan (110) : oxygène et argent.



Scanné avec CamScanner

6. Chaque atome Ag est entouré de six atomes O :



d'où la coordinence de Ag est 6.

7. La relation de Bragg s'écrit :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda \qquad (1)$$

avec :

* d_{hkl} : distance qui sépare deux plans consécutifs (distance interréticulaire).
* θ_{hkl} : angle de diffraction (entre le faisceau incident du rayon X et les plans réticulaires considérés)
* n_D : ordre de diffraction (n_D=1 d'après l'énoncé).
* λ : longueur d'onde du faisceau du rayon X incident ($\lambda = 1,54$Å).

En plus, pour un système cubique, le paramètre «a» de la maille est relié à la distance d_{hkl} par la relation :

$$a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \qquad (2)$$

Des relations précédentes (1) et (2) on tire :

$$\theta_{hkl} = Arc\sin\left(\frac{\lambda}{2 \times d_{hkl}}\right)$$

$$\theta_{hkl} = Arc\sin\left(\frac{\lambda}{2 \times \dfrac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}}\right) \qquad (3)$$

Scanné avec CamScanner

Application numérique :
Pour la famille de plans réticulaires (100) :

$$\theta_{100} = Arc\sin\left(\frac{1,54}{2 \times \frac{4,904}{\sqrt{1^2+0^2+0^2}}}\right) = 9,0^0.$$

Pour la famille de plans réticulaires (110) :

$$\theta_{110} = Arc\sin\left(\frac{1,54}{2 \times \frac{4,904}{\sqrt{1^2+1^2+0^2}}}\right) = 12,8^0.$$

1.1.13 Enoncé du problème (2003)

Un composé intermédiaire d'or et d'antimoine hypothétique cristallise dans le système cubique avec un paramètre de maille «a» égal à 6,08 $\AA$. Les atomes d'or sont situés aux sommets et au centre de la maille. Les atomes d'antimoine occupent les centres des faces et les milieux des arêtes.

1. Déterminer pour ce composé :
   (a) la formule ;
   (b) la masse volumique.
2. La diffraction d'un rayonnement X, de longueur d'onde λ égale à 1,542 $\AA$, sur ce cristal donne une réflexion du premier ordre avec un angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi égal à 20,66°. Déterminer les indices de Miller de la famille des plans réticulaires diffractants correspondant à cette réflexion.

Données :
Les masses molaires atomiques en $(g.mol^{-1})$ *:*
$Sb = 121,8$ *et* $Au = 197$.
Le nombre d 'Avogadro est $N_A = 6,023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.

Scanné avec CamScanner

1.1.14 Corrigé du problème (2003)

1. (a) Les atomes Au occupent :

   * les sommets d'un cube, leur nombre est : $8 \times \frac{1}{8} = 1$,
   * le centre du cube : soit un atome par maille;

   Soit au total $n_{atom(Au)} = 2$ atomes par maille.

   Les atomes Sb occupent :

   * les milieux des arêtes, leur nombre est : $12 \times \frac{1}{4} = 3$,
   * les centres des faces, leur nombre est : $6 \times \frac{1}{2} = 3$

   Soit au total $n_{atom(Sb)} = 6$ atomes par maille.

   Il y a donc $2 \times (AuSb_3)$ par maille, d'où la formule du composé est $AuSb_3$.

   (b) La masse volumique s'exprime par :

$$\rho = \frac{n_{atom(Au)} \times M_{Au} + n_{atom(Sb)} \times M_{Sb}}{N_A \times V_{maille}}$$

   avec, M_{Au}, M_{Sb}, N_A et V_{maille} désignant respectivement, la masse molaire atomique de Au, la masse molaire atomique de Sb, le nombre d'Avogadro et le volume de la maille cubique : a^3.

   d'où :

$$\rho = \frac{n_{atom(Au)} \times M_{Au} + n_{atom(Sb)} \times M_{Sb}}{N_A \times a^3}$$

   Application numérique :

$$\rho = \frac{2 \times 197 + 6 \times 121,8}{6,023 \times 10^{23} \times (6,08 \times 10^{-8})^3} = 8,31\ g.cm^{-3}.$$

2. La relation de Bragg s'écrit :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda \qquad (4)$$

avec :

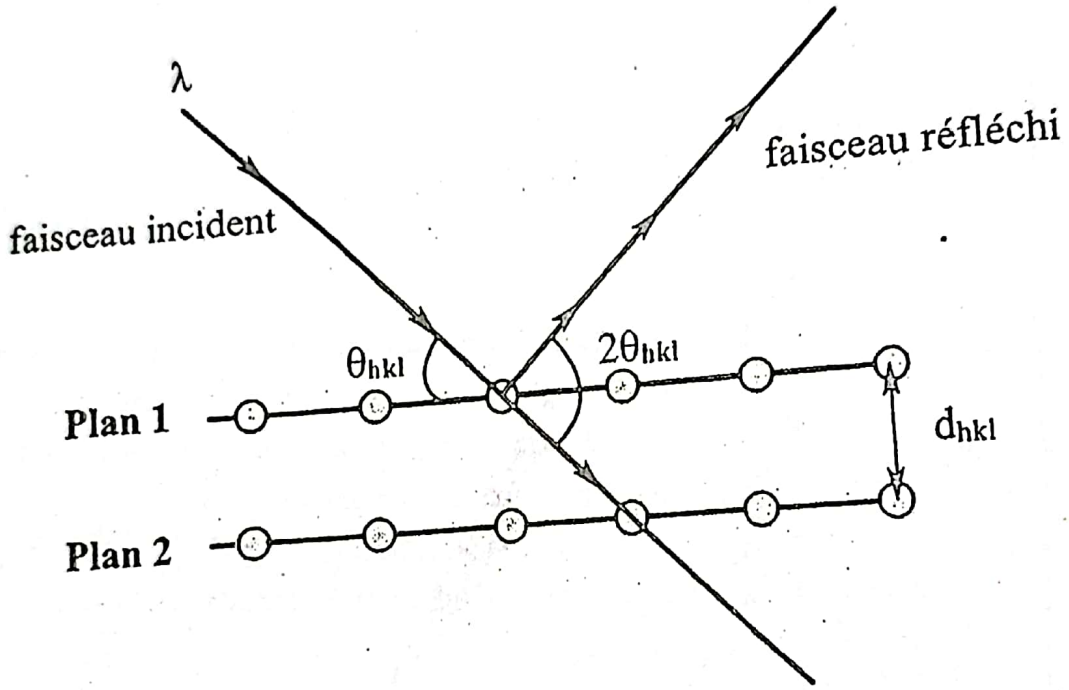
* d_{hkl} : distance qui sépare deux plans consécutifs (distance interréticulaire).

Scanné avec CamScanner

1.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

* n_D : ordre de diffraction ($n_D = 1$ d'après l'énoncé).
* λ : longueur d'onde du faisceau du rayon X incident ($\lambda = 1,542$ Å).
* θ_{hkl} : angle de diffraction (entre le faisceau incident du rayon X et les plans réticulaires considérés).

L'énoncé ne donne pas directement l'angle de diffraction θ_{hkl} mais il donne l'angle entre le rayon X incident et le rayon X réfléchi, ce qui représente : $2 \times \theta_{hkl} = 20,66°$.



d'où,

$$\theta_{hkl} = \frac{20,66°}{2} = 10,33°$$

De la relation (4) on tire :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \times \sin(\theta_{hkl})}$$

Application numérique :

$$d_{hkl} = \frac{1,542}{2 \times \sin(10,33°)} = 4,29 \text{ Å}$$

Scanné avec CamScanner

En plus, pour un système cubique, le paramètre «a» de la maille est relié à la distance d_{hkl} par la relation :

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

d'où :

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{a}{d_{hkl}}\right)^2$$

avec $a = 6,08\ \mathring{A}$

Application numérique :

$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{6,08}{4,29}\right)^2 = 1,99 \simeq 2 \Longrightarrow$ la famille des plans : (110) ou (011) ou (101).

1.1.15 Enoncé du problème (2005)

Le titane pur est un métal présentant deux structures cristallographiques différentes :

* La phase α est stable à la température ambiante. Elle se caractérise par un réseau hexagonal compact de paramètre de maille $a_\alpha = 2,95\ \mathring{A}$.

1. Représenter la maille en perspective.
2. Donner la direction des plans compacts.
3. Dessiner la projection cotée de la maille sur le plan (002) le plus proche de l'origine.
4. Calculer la valeur du rayon de l'atome du titane dans la phase α.
5. Calculer la valeur du paramètre c_α sachant que la masse volumique $\rho_{Ti\alpha} = 4,5\ g.cm^{-3}$.

* La phase β est stable à haute température. Elle présente une structure cubique centrée de paramètre de maille $a_\beta = 3,32\ \mathring{A}$.

6. Décrire cette maille.
7. Déterminer :
   1. (a) La coordinence.

Scanné avec CamScanner

(b) Les positions et le nombre de sites tétraédriques.

8. Représenter la projection de la maille sur le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ et localiser les centres de gravité des sites tétraédriques correspondants.

9. Calculer le rayon r_{Ti^β} de l'atome du titane dans la phase β. Comparer la valeur trouvée avec celle de la question 4 «r_{Ti^α}». Conclure.

10. Calculer la masse volumique ρ_{Ti^β} en $(g.cm^{-3})$.

On donne :
Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.
Masse molaire atomique du titane : $M_{Ti} = 47,9\ g.mol^{-1}$.

1.1.16 Corrigé du problème (2005)

1. Représentation en perspective de la maille :

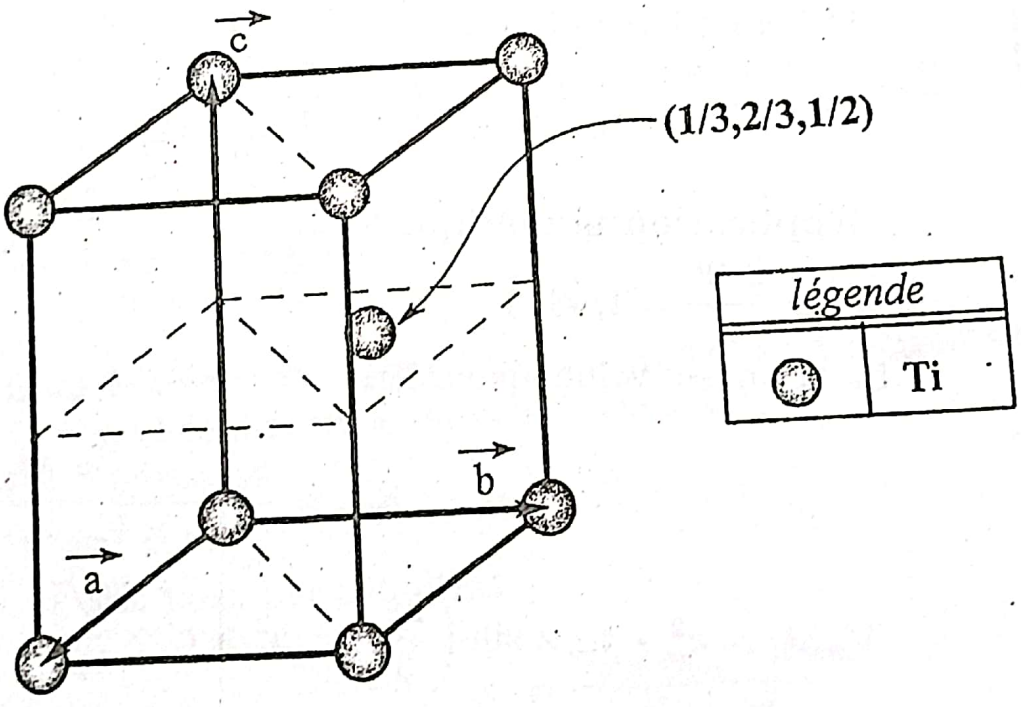
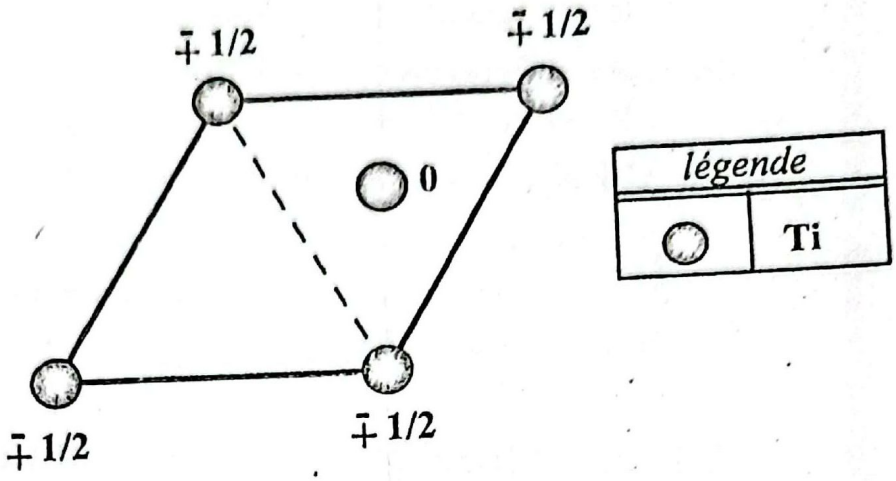


FIG. 1.6 – représentation de la maille de titane (HC).

2. Les plans compacts sont perpendiculaires à l'axe c.

3. La projection cotée sur le plan (002) :

Scanné avec CamScanner



4. Dans une maille hexagonale compacte, les atomes sont tangents suivant l'arête « a » :

$$r_\alpha = \frac{a_\alpha}{2}$$

Application numérique :

$r_\alpha = \dfrac{2,95}{2} = 1,48\,\mathring{A}.$

5. La masse volumique s'écrit :

$$\rho_{Ti^\alpha} = \frac{n_{atom(Ti^\alpha)} \times M_{Ti}}{N_A \times V_{maille}}$$

$$V_{maille} = a_\alpha^2 \times c_\alpha \times \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) = a_\alpha^2 \times c_\alpha \times \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\rho_{Ti^\alpha} = \frac{n_{atom(Ti^\alpha)} \times M_{Ti}}{N_A \times a_\alpha^2 \times c_\alpha \times \dfrac{\sqrt{3}}{2}}$$

$$c_\alpha = \frac{n_{atom(Ti^\alpha)} \times M_{Ti}}{N_A \times a_\alpha^2 \times \rho_{Ti^\alpha} \times \dfrac{\sqrt{3}}{2}}$$

Scanné avec CamScanner

Application numérique :

$$c_\alpha = \frac{2 \times 47,90}{6,023 \times 10^{23} \times (2,95 \times 10^{-8})^2 \times 4,5 \times \frac{\sqrt{3}}{2}} = 4,69 \times 10^{-8}\ cm.$$

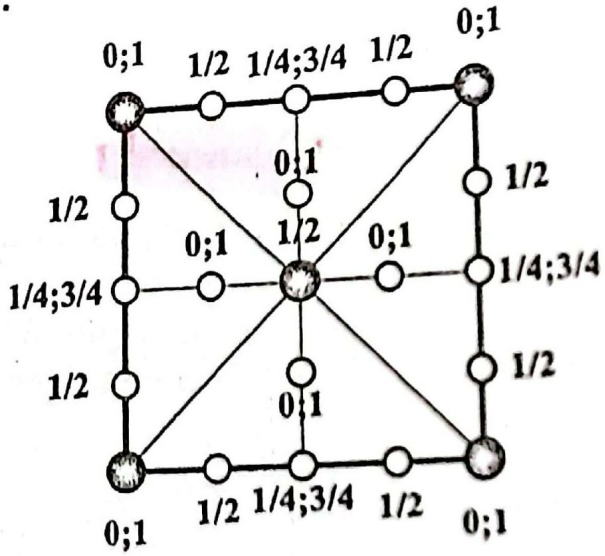
6. Un atome sur chaque sommet et centre du cube.

7. (a) Chaque atome est entouré de huit voisins : coordinence = 8.

(b) Sur chaque face on peut compter quatre sites (T) déformés.

Nombre de site (T) $= 6 \times \frac{1}{2} \times 4 = 12$ sites (T) déformés.

8.



légende	
○	Ti
○	centre de gravité du site tétraédrique

9. Dans le réseau cubique centré, les atomes sont tangents suivant la grande diagonale du cube :

$$a_\beta \times \sqrt{3} = 4 \times r_{Ti^\beta}$$

Soit,

$$r_{Ti^\beta} = \frac{a_\beta \times \sqrt{3}}{4}$$

Application numérique :

$$r_{Ti^\beta} = \frac{3,32 \times \sqrt{3}}{4} = 1,44\ \AA$$

$r_{Ti^\beta} < r_{Ti^\alpha}$ On constate que le rayon atomique n'a pas de valeur constante mais il dépend de l'environnement des atomes.

Scanné avec CamScanner

10. La masse volumique s'écrit :

$$\rho_{Ti^{\beta}} = \frac{n_{atom(Ti^{\beta})} \times M_{Ti}}{N_A \times a_{\beta}^3}$$

Application numérique :

$$\rho_{Ti^{\beta}} = \frac{2 \times 47,9}{6,023 \times 10^{23} \times (3,32 \times 10^{-8})^3} = 4,35\ g.cm^{-3}.$$

1.1.17 Enoncé du problème (2006)

Le solide «A» cité dans les problèmes 2006 (*cf. page 161 et page 230*) présente deux structures cristallographiques différentes :

1. La phase α cristallise dans un réseau cubique centré.
   (a) Représenter en perspective la maille avec son contenu.
   (b) Indiquer sur le même schéma, les positions des centres de gravité des sites octaédriques.
   (c) Etablir l'expression permettant le calcul du rayon de l'atome «A» dans la phase α noté «r_A^{α}».
   (d) Calculer sa valeur en angström ($\AA$).
2. La phase β cristallise dans réseau cubique à faces centrées.
   (a) Faire une projection cotée sur le plan de base de la maille et de son contenu..
   (b) Indiquer, sur le même schéma, les positions des centres de gravité des sites tétraédriques.
   (c) Etablir l'expression permettant le calcul du rayon de l'atome «A» dans la phase β noté «r_A^{β}».
   (d) Calculer sa valeur en angström ($\AA$).
3. Citer au moins deux différences entre les sites interstitiels dans les empilements cubique à faces centrées et cubique centré.
4. Le solide «B», cité dans le problème 2006 (*cf. page 230*), cristallise dans le réseau cubique à faces centrées. Le rayon des atomes «B» est voisin de r_A^{β}.

Scanné avec CamScanner

(a) Quelle est la nature de la solution solide « $sd\gamma$ » citée dans le problème 2006 (*cf. page 230*) ?. Justifier.

(b) Proposer une formule générale à cette solution solide.

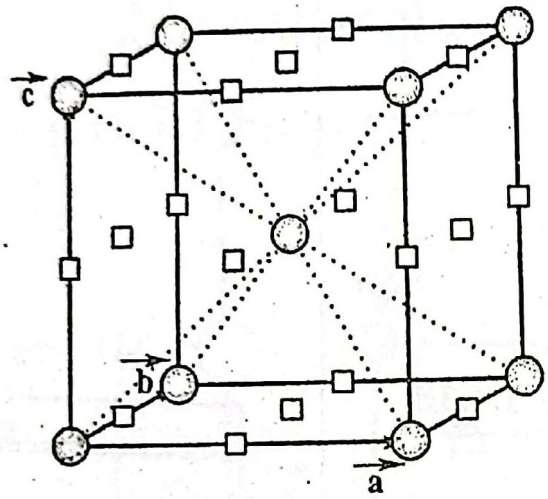
(c) Représenter une maille de la solution solide « $sd\gamma$ » la plus riche en A.

Donnée :
Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.

1.1.18 Corrigé du problème (2006)

1. .

(a) et (b)



légende	
○	A
□	centre de gravité d'un site octaédrique

(c) Dans le réseau cubique centré, les atomes sont tangents suivant la grande diagonale du cube d'arête «a_α» :

$$a_\alpha \times \sqrt{3} = 4 \times r_A^\alpha \qquad (1)$$

En plus, par définition :

$$\rho_\alpha = \frac{n_{atom(A_\alpha)} \times M_A}{N_A \times a_\alpha^3} \qquad (2)$$

de (2) on tire :

$$a_\alpha = \sqrt[3]{\frac{n_{atom}(A_\alpha) \times M_A}{N_A \times \rho_\alpha}} \qquad (3)$$

Scanné avec CamScanner

de (1) on tire :

$$r_A^\alpha = \frac{a_\alpha \times \sqrt{3}}{4} \qquad (4)$$

(3) dans (4)

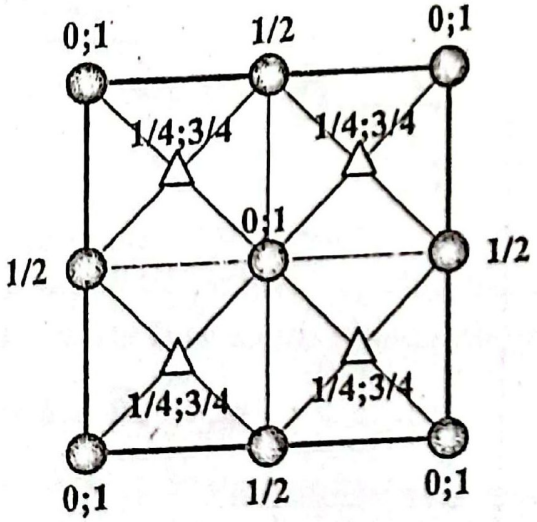
$$r_A^\alpha = \sqrt[3]{\frac{n_{atom(A^\alpha)} \times M_A}{N_A \times \rho_\alpha \times \left(\frac{4}{\sqrt{3}}\right)^3}}$$

(d) Application numérique :

$$r_A^\alpha = \sqrt[3]{\frac{2 \times 100}{6,023 \times 10^{23} \times 12,2 \times \left(\frac{4}{\sqrt{3}}\right)^3}} = 13 \times 10^{-9}\ cm$$

$$r_A^\alpha = 1,3\ \mathring{A}$$

2. (a) et (b)



légende	
●	A
△	centre de gravité d'un site tétraédrique

(c) Dans le réseau cubique à faces centrées, les atomes sont tangents suivant la diagonale d'une face du cube d'arête a_β :

$$a_\beta \times \sqrt{2} = 4 \times r_A^\beta \qquad (5)$$

En plus, la masse volumique s'écrit :

$$\rho_\beta = \frac{n_{atom(A_\beta)} \times M_A}{N_A \times a_\beta^3} \qquad (6)$$

Scanné avec CamScanner

de (6) on tire :

$$a_\beta = \sqrt[3]{\frac{n_{atom(A_\beta)} \times M_A}{N_A \times \rho_\beta}} \quad (7)$$

de (5) on tire :

$$r_A^\beta = \frac{a_\beta \times \sqrt{2}}{4} \quad (8)$$

(6) dans (5)

$$r_A^\beta = \sqrt[3]{\frac{n_{atom(A^\beta)} \times M_A}{N_A \times \rho_\beta \times \left(\frac{4}{\sqrt{2}}\right)^3}}$$

(d) **Application numérique :**

$$r_A^\beta = \sqrt[3]{\frac{4 \times 100}{6,023 \times 10^{23} \times 14,4 \times \left(\frac{4}{\sqrt{2}}\right)^3}} = 12,68 \times 10^{-9} cm$$

$$r_A^\beta = 1,27 \text{ Å}$$

3. Dans le réseau cubique à faces centrées, les sites :

* sont réguliers ;
* ne se chevauchent pas.

Dans le réseau cubique centré, les sites :

* sont déformés ;.
* se chevauchent.

4. (a) La phase solide γ est une solution solide de substitution, car :
   * $r_B \approx r_A^\beta$.
   * A_β et B ont même structure cristallographique (cubique faces centrées).

   (b) Formule : $B_{(1-v)}A_v$.

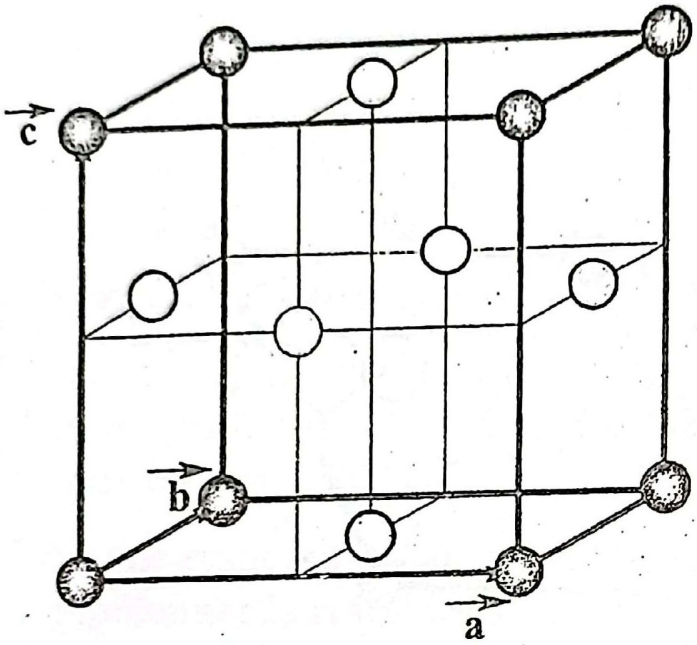
Scanné avec CamScanner

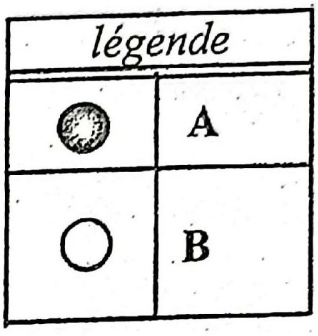
(c) La solution la plus riche en A : $\%x_B = 75\%$

$x_B = 0,75 = 1 - v$

$v = 0,25$

$B_{0,75}A_{0,25}$





1.1.19 Enoncé du problème (2007)

Tout comme le carbone, le nitrure de bore BN (substance synthétique) existe sous deux variétés allotropiques α et β :

* La première α (borazon) est semblable au diamant et cristallise dans le système cubique avec un paramètre $a_\alpha = 361,4\ pm$.
* La seconde β (graphite blanc) est analogue au graphite et cristallise dans le système hexagonal de paramètres $a_\beta = 255,3\ pm$ et $c_\beta = 668,0\ pm$ dont la structure correspondante est représentée dans la figure ci-dessous :

Répondre aux questions suivantes pour les deux variétés allotropiques α et β.

1. Représenter la projection cotée de la maille et de son contenu sur le plan de base $\left(\vec{a}, \vec{b}\right)$.

Scanné avec CamScanner

1.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

2. Calculer le nombre de groupements formulaires BN par maille.
3. Donner la coordinence de chacun des atomes.
4. Quelle est la forme du polyèdre de coordination.
5. Donner l'expression puis calculer la valeur de la plus courte distance B-N.
6. Donner l'éxpression puis calculer la valeur de la masse volumique.

On donne :
Masses molaires atomiques $(g.mol^{-1})$: M_B : 10,8 ; M_N : 14,0.
Conversion : 1 $pm = 10^{-12}$ m.

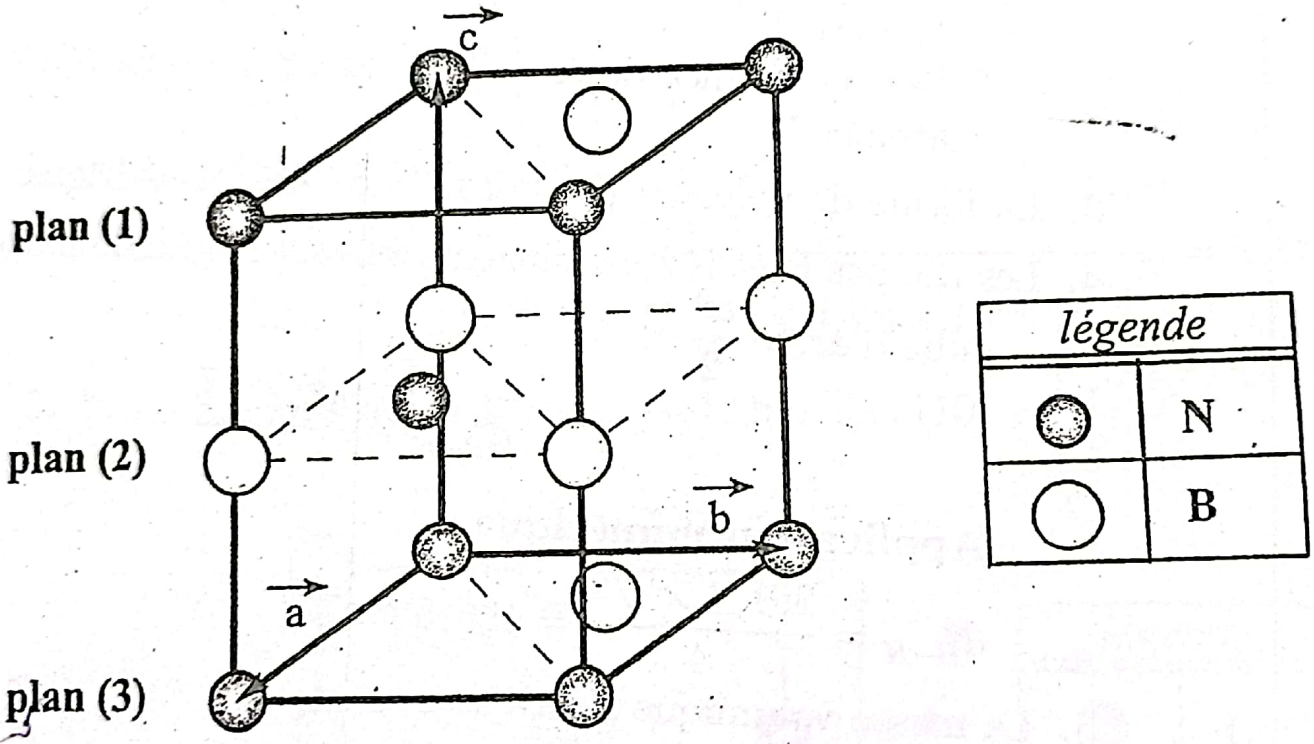


FIG. 1.7 – représentation de maille de BN (hexagonale).

Scanné avec CamScanner

1.1.20 Corrigé du problème (2007)

Pour le borazon :

1. * $n_{atom(N)} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4.$
   * $n_{atom(B)} = 4.$

$$n_{gf} = 4 \times (BN)$$

2. * La coordinence de $B = 4$, car chaque atome B est entouré de 4 atomes N.
   * La coordinence de $N = 4$, car chaque atome N est entouré de 4 atomes B.
3. La forme de polyèdre de coordination est tétraédrique.
4. Les atomes B et N sont tangents suivant la grande diagonale du petit cube d'arête $\frac{a^\alpha}{2}$:

$$d^\alpha_{B-N} = \frac{a^\alpha \times \sqrt{3}}{4}$$

Application numérique :

$$d^\alpha_{B-N} = \frac{361,4 \times \sqrt{3}}{4} = 156,5\ pm$$

5. La masse volumique s'écrit :

$$\rho^\alpha = \frac{n_{gf} \times M_{BN}}{N_A \times (a^\alpha)^3}$$

Application numérique :

$$\rho^\alpha = \frac{4 \times 24,8}{6,023 \times 10^{23} \times (361,4 \times 10^{-10})^3} = 3,5\ g.cm^{-3}$$

Pour le graphite blanc :

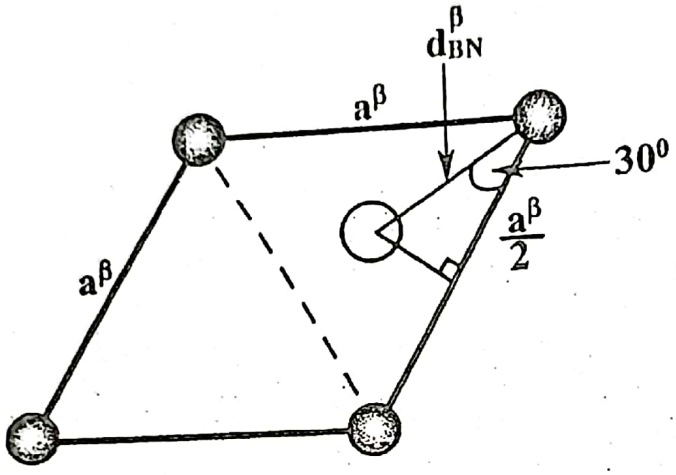
1. * $n_{atom(N)} = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2.$
   * $n_{atom(B)} = 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} = 2.$

$$n_{gf} = 2 \times (BN)$$

Scanné avec CamScanner

1.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

2. * La coordinence de $B = 3$, car chaque atome B est entouré de 3 atomes N.
   * La coordinence de $N = 3$, car chaque atome N est entouré de 3 atomes B.
3. La forme de polyèdre de coordination est triangulaire.
4.



légende	
●	N
○	B

$$d^{\beta}_{B-N} = \frac{a^{\beta}}{2 \times \cos(30°)} = \frac{a^{\beta}}{\sqrt{3}}$$

Application numérique :

$$d^{\beta}_{B-N} = \frac{255,3}{\sqrt{3}} = 147,4\ pm.$$

5. La masse volumique s'écrit :

$$\rho^{\beta} = \frac{n_{gf} \times M_{BN}}{N_A \times (a^{\beta})^2 \times c^{\beta} \times \frac{\sqrt{3}}{2}}$$

Application numérique :

$$\rho^{\beta} = \frac{2 \times 24,8}{6,023 \times 10^{23} \times (255,3 \times 10^{-10})^2 \times 688 \times 10^{-10} \times \frac{\sqrt{3}}{2}} = 2,1\ g.cm^{-3}$$

Scanné avec CamScanner

1.1.21 Enoncé du problème (2008)

À la température ambiante, le cobalt cristallise suivant un empilement hexagonal compact (HC).

1. Donner les coordonnées réduites des atomes de cobalt dans la maille HC.
2. Le rayon de l'atome de cobalt dans la structure HC vaut $r_{Co} = 1,25\ \mathring{A}$; exprimer en fonction de r_{Co}, puis calculer les valeurs des paramètres de la maille HC.
3. Citer une technique expérimentale permettant de mesurer ces paramètres.
4. Donner l'expression puis calculer la masse volumique du cobalt dans cette structure.

L'oxyde de cobalt CoO cristallise dans une structure de type $NaCl$ de paramètre $a = 4,26\ \mathring{A}$.

5. L'origine étant sur un anion oxyde. En se limitant à une seule maille, représenter la trace des ions sur le 1^{er} plan de la famille (110) après celui passant par l'origine.
6. Donner les coordonnées réduites des cations appartenant à ce plan.
7. Vérifier que le réseau anionique n'est pas compact.
8. Calculer le rayon du cation Co^{2+}.

On donne :
Masse molaire du cobalt : $M_{Co} = 58,93\ g.mol^{-1}$.
Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.
Rayon de l'ion O^{2-} *:* $r_{O^{2-}} = 1,40\ \mathring{A}$.

1.1.22 Corrigé du problème (2008)

1. Les coordonnées réduites des atomes de cobalt dans la maille HC sont : $(0,0,0)$ et $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2})$ ou $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2})$.
2. Dans le réseau HC les atomes se touchent suivant l'arête a :

$$a = 2 \times r_{Co} = 2 \times 1,25 = 2,50\ \mathring{A}$$

Scanné avec CamScanner

$$c = \sqrt{\frac{8}{3}} \times a = 2 \times \sqrt{\frac{8}{3}} \times r_{Co} = 4,08\ \text{Å}$$

3. La technique expérimentale permettant de mesurer ces paramètres est la diffraction des rayons X.

4. Par définition la masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{n_{atom}\,(Co) \times M_{Co}}{N_A \times V_{maille}}$$

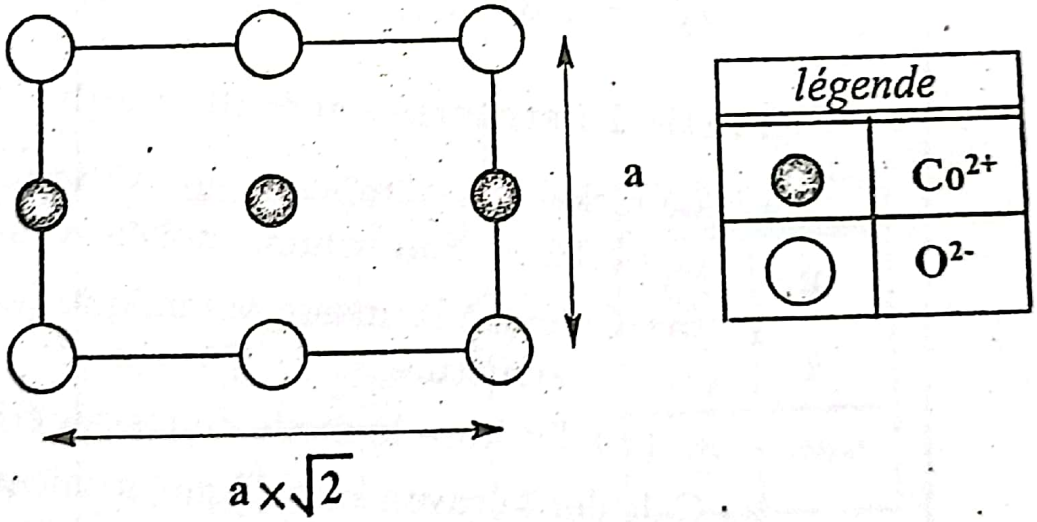
* $V_{maille} = a^2 \times c \times \sin\left(\frac{2 \times \pi}{3}\right) = a^2 \times c \times \frac{\sqrt{3}}{2}$

* $n_{atom}\,(Co) = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

Application numérique :

$$\rho = \frac{2 \times 58,93}{6,023 \times 10^{23} \times (2,5 \times 10^{-8})^2 \times 4,08 \times 10^{-8} \times \frac{\sqrt{3}}{2}} = 8,86\ g.cm^{-3}.$$

5. Trace des ions sur le 1er plan de la famille (110) :



6. Ce plan contient trois cations de coordonnées réduites : $\left(1, 0, \frac{1}{2}\right)$; $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ et $\left(0, 1, \frac{1}{2}\right)$.

Scanné avec CamScanner

7. Les anions forment un réseau cubique à faces centrées, le réseau anionique n'est pas compact puisque :

$$a \times \sqrt{2} = 6,02\mathring{A} > 4 \times r_{O^{2-}} = 4 \times 1,40 = 5,60\mathring{A}$$

(les anions ne sont pas tangents selon les diagonales des faces).

8. Les cations sont tangents aux anions selon l'arête de la maille :

$$2 \times (r_{O^{2-}} + r_{Co^{2+}}) = a$$

$$r_{Co^{2+}} = \frac{a}{2} - r_{O^{2-}} = 0,73\ \mathring{A}.$$

1.1.23 Enoncé du problème (2009)

On donne :

Masses molaires atomiques $(g.mol^{-1})$:

$M_{Ni} = 58,7$ *et* $M_{Cr} = 52,0$.

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

Rayon métallique du chrome : $r_{Cr} = 1,27\ \mathring{A}$.

Rayons ioniques en $(\mathring{A})$:

$r_{K^+} = 1,33$; $r_{Ni^{2+}} = 0,69$; $r_{Ni^{3+}} = 0,59$ *et* $r_{F^-} = 1,36$.

Partie I : structure métallique du nickel :

Le nickel cristallise dans une structure cubique de paramètre $a = 3,52\ \mathring{A}$. Son volume molaire vaut $V_m = 6,57\ cm^3.mol^{-1}$.

1. (a) Calculer la masse volumique (en $g.cm^{-3}$) du nickel dans cette structure.
   (b) Déduire le mode de réseau cristallin.
2. Calculer le rayon métallique du nickel.
3. Déterminer l'angle de diffraction de premier ordre par la série de plans réticulaires (111). La longueur d'onde de la radiation utilisée est $\lambda = 1,54\ \mathring{A}$.
4. Le nichrome est un alliage de chrome et de nickel contenant 81, 87% en masse de nickel.
   (a) Quel est le type de cet alliage ? Justifier.
   (b) Déterminer sa formule.

Scanné avec CamScanner

Partie II : Structure d'un fluorure mixte de potassium et de nickel

Dans la structure d'un fluorure mixte de potassium et de nickel, les ions nickel occupent les sommets du cube, les ions fluorure les milieux des arêtes et l'ion alcalin K^+ le centre du cube.

1. (a) Préciser les coordonnées réduites des anions.
   (b) Représenter en perspective la maille et son contenu.
2. Déterminer la formule chimique de ce fluorure et le nombre de groupements formulaires par maille.
3. Déduire le degré d'oxydation du nickel dans cette structure.
4. Déterminer la coordinence des cations.
5. Dans une structure ionique idéale, tous les cations sont tangents aux anions qui les entourent. La structure étudiée est-elle une structure idéale ? Justifier.
6. La distance la plus courte entre anions, déterminée expérimentalement, est $d = 2,83\ \mathring{A}$.
   (a) Déduire le paramètre de la maille a_{exp}.
   (b) Donner l'expression puis calculer la compacité de ce fluorure.

1.1.24 Corrigé du problème (2009)

Partie I : structure métallique du nickel :

1. (a) La masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{m_{Ni}}{V_{maille}} = \frac{n_{Ni} \times M_{Ni}}{V_{maille}} = \frac{M_{Ni}}{V_m}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{58,7}{6,57} = 8,94\ g.cm^{-3}$$

(b) On peut exprimer la masse volumique par la relation :

$$\rho = \frac{n_{atom(Ni)} \times M_{Ni}}{N_A \times a^3}$$

Scanné avec CamScanner

$$n_{atom(Ni)} = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{M_{Ni}}$$

Application numérique :

$$n_{atom(Ni)} = \frac{8,94 \times 6,02 \times 10^{23} \times (3,52 \times 10^{-8})^3}{58,7} = 4$$

$n_{atom(Ni)} = 4$, le mode de réseau est **F**.

2. Dans un réseau cubique à faces centrées les atomes se touchent le long de la diagonale d'une face du cube :

$$r_{Ni} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4}$$

Application numérique :

$$r_{Ni} = \frac{3,52 \times \sqrt{2}}{4} = 1,25\ \mathring{A}$$

3.

* Condition de diffraction : $2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda$
* Distance interréticulaire pour un système cubique :

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

Des relations précédentes on tire :

$$\theta_{111} = Arc\sin\left(\frac{\lambda \times \sqrt{3}}{2 \times a}\right)$$

Application numérique :

$$\theta_{111} = Arc\sin\left(\frac{\lambda \times \sqrt{3}}{2 \times 3,52}\right) = 22,27^0 = 0,38^{rd}$$

4. (a) $r_{oct} = 0,414 \times r_{Ni} = 0,518\ \mathring{A}$

$r_{Cr} > r_{Oct}$ interdit toute insertion de Cr dans le réseau (F) de Ni.

Comme les rayons des deux métaux sont assez proches alors alliage est de substitution.

Scanné avec CamScanner

(b) Les alliages de substitution de formule générale : $Ni_{(1-v)}B_v$

$$x_{Ni} = \frac{W_{Ni} \times M_{Cr}}{M_{Ni} + W_{Ni} \times (M_{Cr} - M_{Ni})}$$

Application numérique :

$$x_{Ni} = \frac{0,8187 \times 52}{58,7 + 0,8187 \times (52 - 58,7)} = 0,8$$

Il vient alors,

$$x_{Ni} = \frac{1-v}{(1-v)+v} = 1 - v = 0,8$$

$$v = 0,2$$

Soit : $Ni_{0,8}Cr_{0,2} = Ni_4Cr$

Partie II : Structure d'un fluorure mixte de potassium et de nickel

1. (a) F^- : $\left(\frac{1}{2}, 0; 0\right)$; $\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$; $\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$

(b)

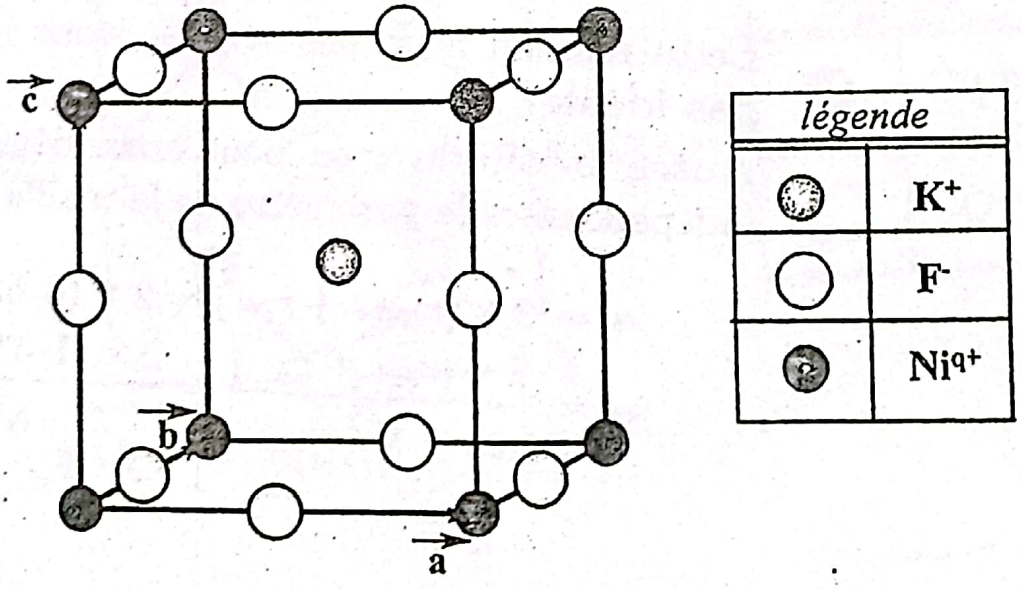


FIG. 1.8 – représentation de la maille de $KNiF_3$.

Scanné avec CamScanner

2. $n_{ion}(F^-) = 12 \times \frac{1}{4} = 3$

$n_{ion}(Ni^{q+}) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$

$n_{ion}(K^+) = 1$

La formule chimique est $KNiF_3$.

Le nombre de groupements formulaires est $n_{gf} = 1$.

3. Electroneutralité :

$$3 \times (-I) + (+I) + (+q) = 0$$

$$(+q) = 3 - 1 = (+II)$$

4. Coordinence de $K^+ = 12$.

Coordinence de $Ni^{2+} = 6$.

5. Si la structure ionique était idéale, on aurait :

$$r_{Ni^{2+}} + r_{F^-} = \frac{a}{2} \text{ et } r_{K^+} + r_{F^-} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

$$r_{K^+} + r_{F^-} = \sqrt{2} \times (r_{Ni^{2+}} + r_{F^-})$$

Cette relation n'est pas vérifiée, donc la structure étudiée n'est pas idéale

Autre méthode : on peut aussi déterminer de deux manières indépendantes le paramètre de la maille

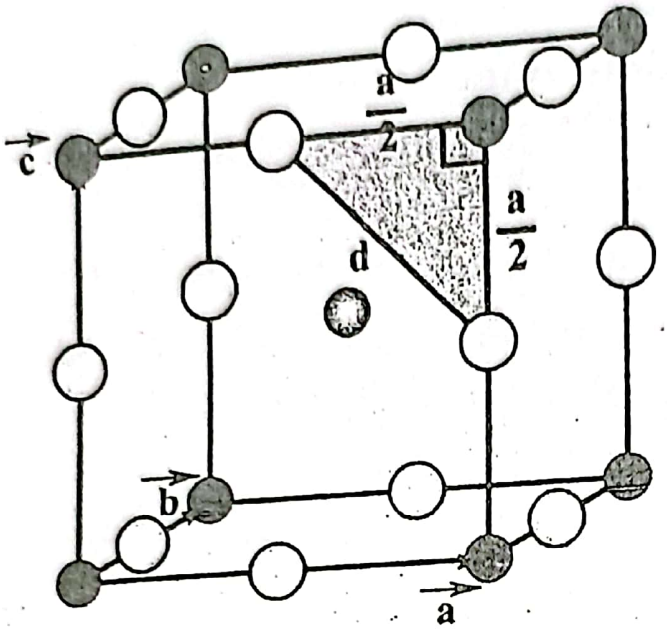
$$a = 2 \times (r_{Ni^{2+}} + r_{F^-}) = 2 \times (0,69 + 1,36) = 4,1 \text{ Å}$$

$$a = \frac{2 \times (r_{K^+} + r_{F^-})}{\sqrt{2}} = \frac{2 \times (1,33 + 1,36)}{\sqrt{2}} = 3,8 \text{ Å}$$

Scanné avec CamScanner

1.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

6. (a)



légende	
	K^+
	F^-
	Ni^{2+}

$$\left(\frac{a_{exp}^2}{4}\right) + \left(\frac{a_{exp}^2}{4}\right) = d^2$$

$$a_{exp} = \sqrt{2} \times d = \sqrt{2} \times 2,83 = 4\,\text{Å}$$

(b) La compacité s'écrit :

$$\zeta = \frac{4}{3} \times \pi \times \left[\frac{n_{ion(K+)} \times (r_{K+})^3 + n_{ion(Ni^{2+})} \times (r_{Ni^{2+}})^3}{a^3} + \frac{n_{ion(F-)} \times (r_{F-})^3}{a^3} \right]$$

Application numérique :

$$\zeta = \frac{\frac{4}{3} \times \pi \times \left[1 \times (1,33)^3 + 1 \times (0,69)^3 + 3 \times (1,36)^3\right]}{4^3} = 0,6$$

Scanné avec CamScanner

1.2 Section MP

1.2.1 Enoncé du problème (1999)

Le dioxyde de plomb PbO_2 a une structure du type fluorine avec un paramètre $a = 5,349\ \mathring{A}$.

1. Décrire cette structure en précisant les positions relatives (en coordonnées réduites) des différents ions dans la maille.
2. Représenter une projection de la maille sur le plan xoy en précisant les côtes des différents ions.
3. Déterminer :
   (a) le nombre d'ions Pb^{4+} et O^{2-} par maille.
   (b) la coordinence de chaque ion.
4. Calculer les plus courtes distances $Pb-Pb$, $Pb-O$ et $O-O$.

1.2.2 Corrigé du problème (1999)

1. La structure de PbO_2 est type CaF_2 :
   * **Première description,** *à partir du "cristal hôte" des anions* : les ions O^{2-} occupent les sommets, les centres des faces, milieux des arêtes et le centre de la maille cubique. Les ions Pb^{4+} occupent la moitié des sites cubiques non adjacents laissés libres par les ions O^{2-}.
   * **Deuxième description,** *à partir du "cristal hôte" des cations* : les ions Pb^{4+} occupent un réseau cubique à faces centrées et les ions O^{2-} dans tous les sites tétraédriques laissés libres par les ions Pb^{4+}.

Scanné avec CamScanner

1.2 SECTION MP

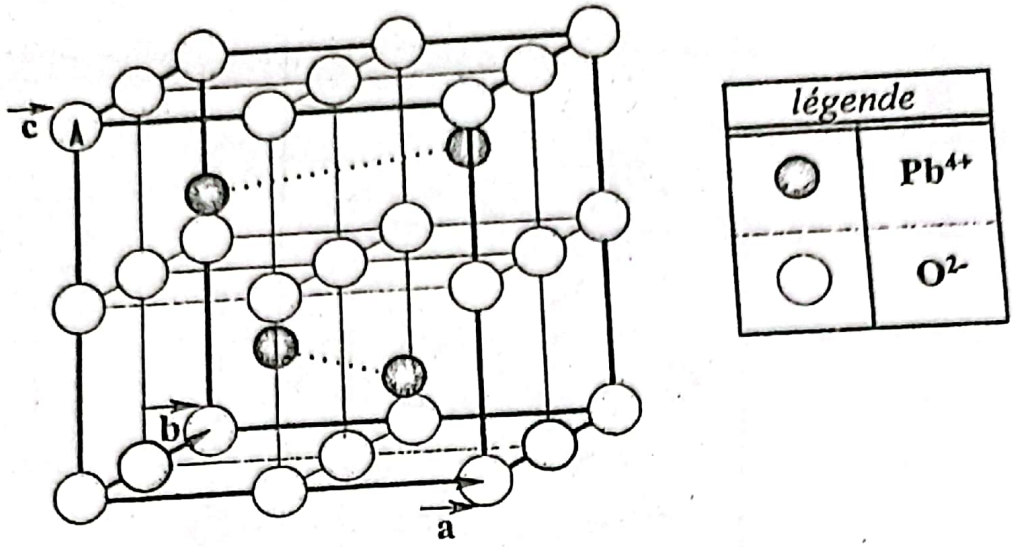
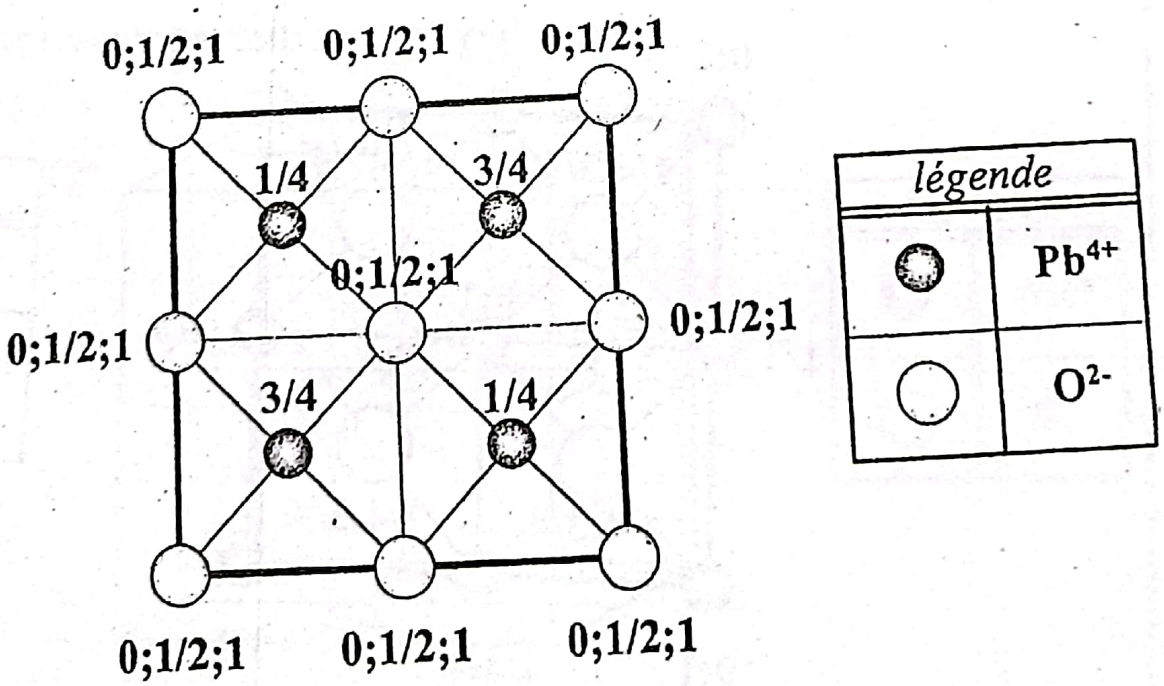


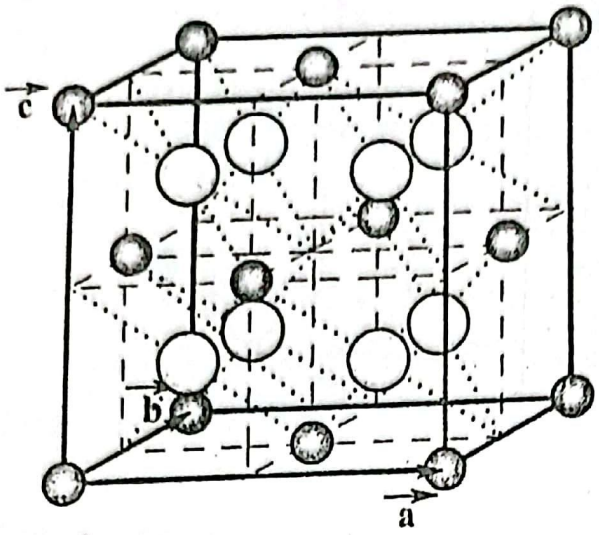
FIG. 1.9 – première représentation de la maille de PbO_2 (type CaF_2).

2. Projetons la maille sur le plan (xoy) :

* **En tenant compte de la première description :**



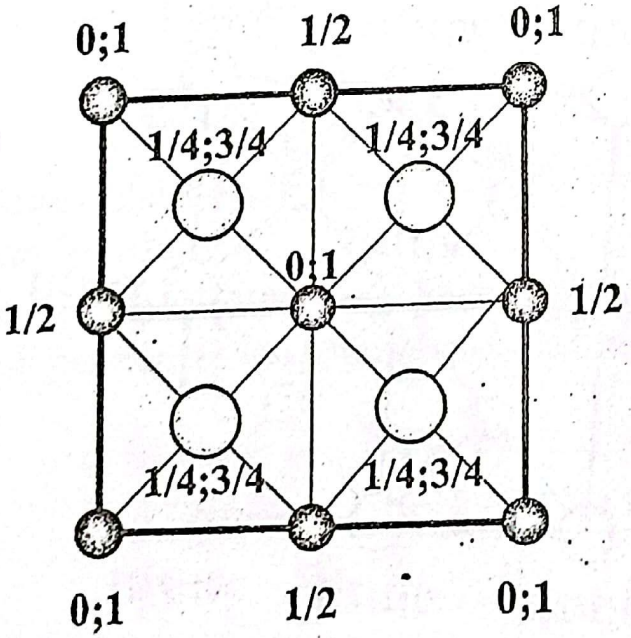
Scanné avec CamScanner



légende	
●	Pb^{4+}
○	O^{2-}

FIG. 1.10 – deuxième représentation de la maille de PbO_2 (type CaF_2).

En tenant compte de la deuxième description :



légende	
●	Pb^{4+}
○	O^{2-}

Scanné avec CamScanner

1.2 SECTION MP

3. (a)

*** En tenant compte de la première description :**

Les ions Pb^{4+} occupent la moitié des sites cubiques non adjacents :

$4 \times 1 = 4$.

soit au total $n_{ion(Pb^{4+})} = 4$ ions par maille.

Les ions O^{2-} occupent :

- les sommets du cube : $8 \times \frac{1}{8} = 1$;
- les centres des faces : $6 \times \frac{1}{2} = 3$;
- les milieux des arêtes : $12 \times \frac{1}{4} = 3$;
- le centre du cube : $1 \times 1 = 1$;

soit $n_{ion(O^{2-})} = 8$ ions par maille.

*** En tenant compte de la deuxième description :**

Les ions Pb^{4+} occupent :

- les sommets du cube : $8 \times \frac{1}{8} = 1$;
- les centres des faces : $6 \times \frac{1}{2} = 3$;

soit au total $n_{ion(Pb^{4+})} = 4$ ions par maille.

Les ions O^{2-} occupent tous les sites tétraédriques :

$8 \times 1 = 8$;

soit $n_{ion(O^{2-})} = 8$ ions par maille.

(b) Coordinence $Pb^{4+} = 8$, les cations Pb^{4+} occupent des sites cubiques.

Coordinence $O^{2-} = 4$, il s'agit d'une coordinence tétraédrique chaque O^{2-} est entouré de quatre Pb^{4+}.

4. On trouve :

* la plus courte distance entre deux ions Pb^{4+} suivant la diagonale d'une face :

$$d_{Pb-Pb} = a \times \frac{\sqrt{2}}{2}$$

Application numérique :

$$d_{Pb-Pb} = 5,349 \times \frac{\sqrt{2}}{2} = 3,782 \ \AA$$

Scanné avec CamScanner

* la plus courte distance entre deux ions O^{2-} suivant une arête :

$$d_{O-O} = \frac{a}{2}$$

Application numérique :

$$d_{O-O} = \frac{5,349}{2} = 2,674\ \mathring{A}$$

* La plus courte distance entre Pb^{4+} et O^{2-} suivant la grande diagonale du petit cube d'arête $\frac{a}{2}$:

$$d_{Pb-O} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

Application numérique :

$$d_{Pb-O} = \frac{5,349 \times \sqrt{3}}{4} = 2,316\ \mathring{A}$$

Scanné avec CamScanner

1.2.3 Enoncé du problème (2000)

Le molybdène «Mo» donne lieu à un fluorure de structure cubique dont le paramètre de maille est $a = 3,898\ \mathring{A}$.

Le molybdène occupe le centre de la maille et les ions fluorure occupent les centres des faces.

1. Proposer une représentation en perspective de cette maille.
2. Donner la projection cotée de cette maille sur le plan (xoy).
3. Quelle est la formule de ce fluorure ?
4. Déterminer la coordinence de chaque ion.
5. Calculer la masse volumique (en $g.cm^{-3}$) de ce composé.
6. Quelle est la nature de la liaison $Mo - F$ dans ce composé sachant que les rayons de l'ion fluorure et l'ion molybdène valent $1,36\ \mathring{A}$ et $0,62\ \mathring{A}$ respectivement ?

Données :
Masses molaires atomiques en $(g.mol^{-1})$ *:* $M_{Mo} = 95,94$ *et* $M_F = 19$.

1.2.4 Corrigé du problème (2000)

1. Représentons en perspective la maille :

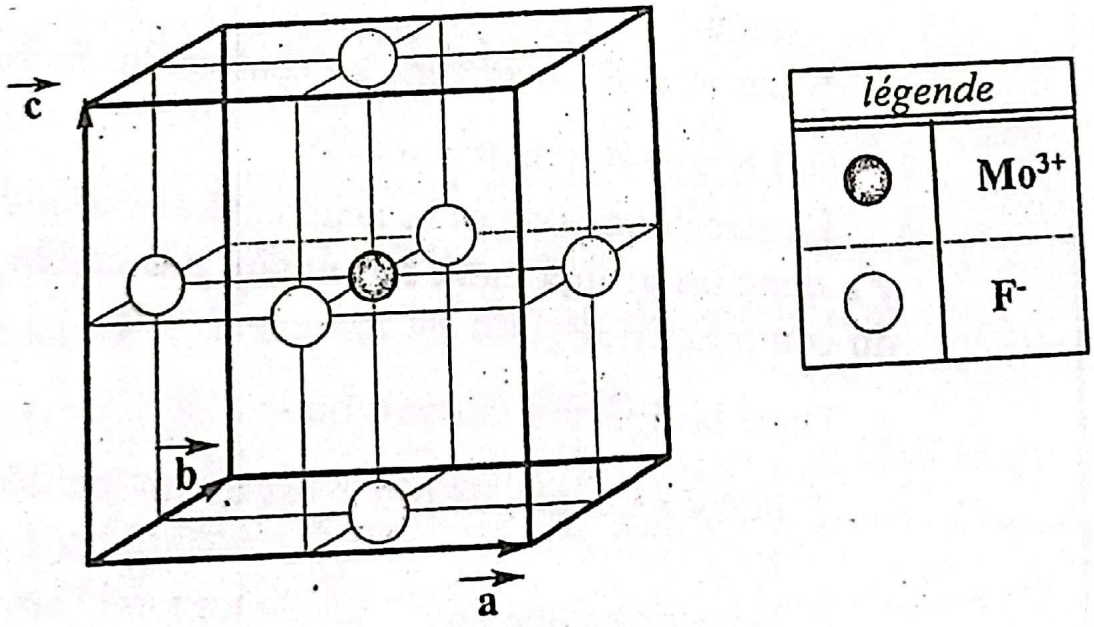
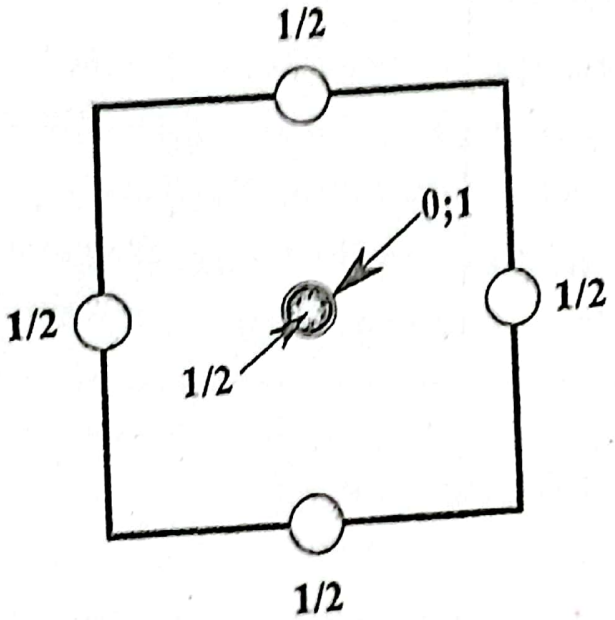
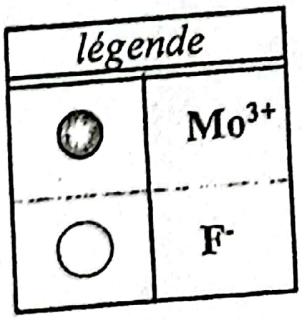


FIG. 1.11 – représentation de la maille MoF_3.

Scanné avec CamScanner

2. Projetons la maille sur le plan (xoy)





3.

* L'ion Mo^{3+} occupe le centre de la maille : $n_{ion(Mo^{3+})} = 1$ ion par maille
* Les ions F^- occupent les centres des faces de la maille : $n_{ion(F^-)} = 6 \times \frac{1}{2} = 3$ ions par maille.

La stœchiométrie et la neutralité électrique sont bien respectées et il y a donc un groupement formulaire par maille : $n_{gf} = 1$, d'où la formule du composé MoF_3

4. Dans la figure 1, on voit que :

* la coordinence de Mo^{3+} est 6 : un ion Mo^{3+} est entrouré par 6 ions F^-.
* la coordinence de F^- est 2 : un ion F^- est entrouré par 2 ions Mo^{3+}.

5. MoF_3 est un cristal ionique.

La masse volumique s'exprime par :

$$\rho = \frac{n_{gf} \times M_{MoF_3}}{N_A \times V_{maille}}$$

Scanné avec CamScanner

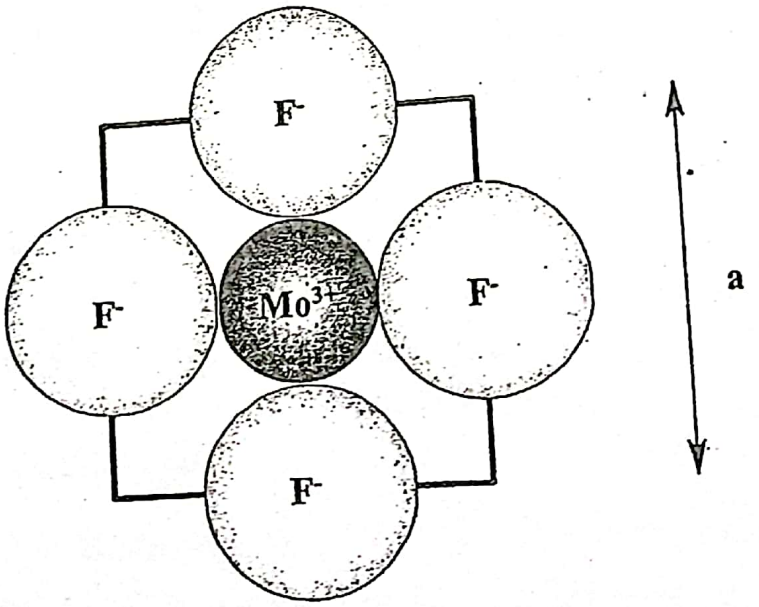
avec n_{gf}, M_{MoF_3}, N_A et V_{maille} désignent respectivement : le nombre de groupements formulaires par maille, la masse molaire de MoF_3, le nombre d'Avogadro et le volume de la maille.

$$\rho = \frac{n_{gf} \times (M_{Mo} + 3 \times M_F)}{N_A \times a^3}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{1 \times (95,94 + 3 \times 19)}{6,023 \times 10^{23} \times (3,898 \times 10^{-8})^3} = 4,29 \text{ g.cm}^{-3}$$

6. Les ions Mo^{3+} et F^- se touchent suivant un segment passant par le centre du cube et les centres de deux faces parallèles, c'est-à-dire dans le plan (002) :



On a :

$$a = 2 \times (r_{Mo^{3+}} + r_{F^-})$$

Application numérique :

$a = 2 \times (0,62 + 1,36) = 3,96$ Å

Valeur très poche de celle donnée dans l'énoncé $a = 3,89$ Å. Ceci confirme bien que la liaison Mo-F est ionique.

Scanné avec CamScanner

1.2.5 Enoncé du problème (2001)

Le composé (A) de formule $K_xNi_yF_z$ cristallise dans un système cubique. Le nickel occupe les sommets de la maille, le potassium est au centre de la maille et les ions fluorure se trouvent au milieu des arêtes.

1. Donner une représentation en perspective de la maille en indiquant la position de chaque atome par son symbole chimique.
2. Quelle est la formule du composé (A) ?
3. Préciser la coordinence :
   (a) du nickel ;
   (b) du potassium ;
   (c) du fluor.
4. Calculer la masse volumique (en $g.cm^{-3}$) et le paramètre «a» de la maille du composé (A) dans chacun des cas suivants :
   (a) les ions se touchent le long d'une arête ;
   (b) les ions se touchent le long de la droite parallèle à la diagonale d'une face et passant par le centre de la maille.

Données :
Masses molaires atomiques en $(g.mol^{-1})$ *:*
$K = 39,102$; $F = 19,00$ *et* $Ni = 58,71$.
Rayons ioniques en $\left(\AA\right)$ *:*
$K^+ = 1,33$, $F^- = 1,36$ *et* $Ni^{2+} = 0,69$.
Nombre d'Avogadro $N_A = 6,023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.

Scanné avec CamScanner

1.2.6 Corrigé du problème (2001)

1. Représentation en perspective de la maille :

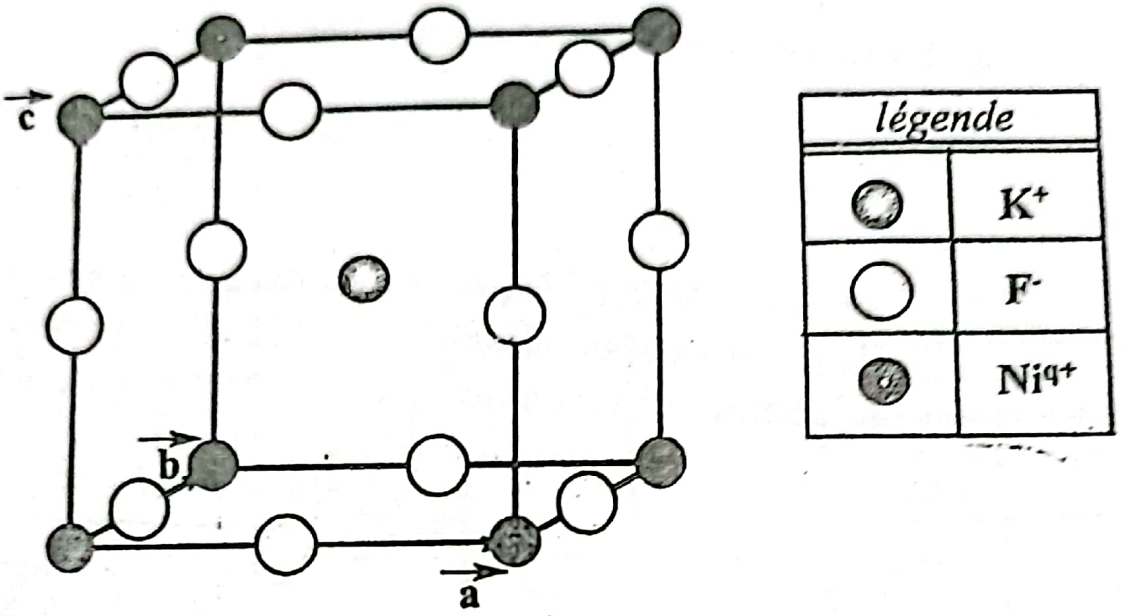


FIG. 1.12 – représentation de la maille de $K_xNi_yF_z$.

2. * L'ion K^+, occupe le centre du cube :

$n_{ion(K^+)} = 1$ ion par maille.

* Les ions Ni^{2+}, occupent les sommets du cube :

$n_{ion(Ni^{2+})} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$ ion par maille.

* Les ions F^-, occupent les milieux des arêtes d'où :

$n_{ion(F^-)} = 12 \times \frac{1}{4} = 3$ ions par maille

La stœchiométrie et la neutralité électrique sont bien respectées et il y a donc 1 groupement formulaire par maille : $n_{gf} = 1$, d'où la formule du composé (A) est $KNiF_3$.

3. (a) la coordinence du nickel = 6 car le cation Ni^{2+} est entouré de 6 anions F^-.

(b) la coordinence du potassium = 12 car le cation K^+ est entouré par 12 anions F^-.

Scanné avec CamScanner

(c) la coordinence du fluor = 6 car l'anion F^- est entouré de 2 cations Ni^{2+} et de 4 cations K^+.

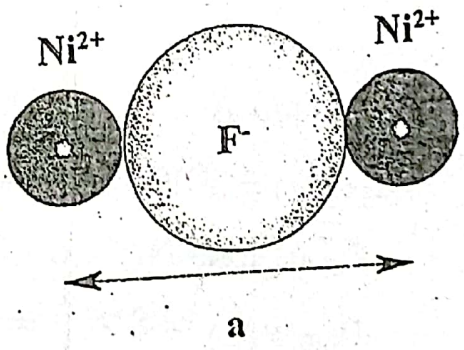
4. La masse volumique s'exprime par :

$$\rho = \frac{n_{gf} \times M_{KNiF_3}}{N_A \times V_{maille}}$$

avec n_{gf}, M_{MoF_3}, N_A et V_{maille} désignent respectivement, le nombre de groupements formulaires par maille, la masse molaire de $KNiF_3$, le nombre d'Avogadro et le volume de la maille.

$$\rho = \frac{n_{gf} \times (M_K + M_{Ni} + 3 \times M_F)}{N_A \times a^3}$$

(a) les ions Ni^{2+}-F^--Ni^{2+} se touchent le long d'une arête :



$$a = 2 \times (r_{Ni^{2+}} + r_{F^-})$$

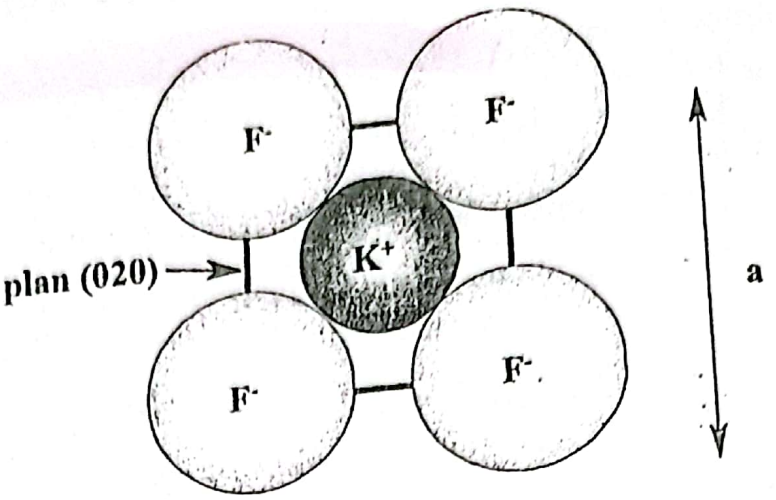
Application numérique :

$$a = 2 \times (0,69 + 1,36) = 4,10\ \mathring{A}$$

$$\rho = \frac{1 \times (39,102 + 58,71 + 3 \times 19)}{6,023 \times 10^{23} \times (4,10 \times 10^{-8})^3} = 3,73\ \text{g.cm}^{-3}$$

(b) les ions $F^- - K^+ - F^-$ se touchent dans le plan (020) :

Scanné avec CamScanner



$$a \times \sqrt{2} = 2 \times (r_{K+} + r_{F-})$$

On peut tirer :

$$a = \frac{2 \times (r_{K+} + r_{F-})}{\sqrt{2}}$$

Application numérique :

$$a = \frac{2 \times (1,33 + 1,36)}{\sqrt{2}} = 3,80 \ \mathring{A}$$

$$\rho = \frac{1 \times (39,102 + 58,71 + 3 \times 19)}{6,023 \times 10^{23} \times (3,80 \times 10^{-8})^3} = 4,69 \ g.cm^{-3}.$$

1.2.7 Enoncé du problème (2002)

Partie A :

Le dioxyde d'uranium UO_2 est un composé ionique formé des ions U^{4+} et O^{2-}. Il cristallise dans le système cubique. Le paramètre de la maille est égal à $5,46 \ \mathring{A}$. Les ions U^{4+} forment un réseau cubique à faces centrées et les ions O^{2-} occupent les sites tétraédriques de ce réseau.

Déterminer :

1. la coordinence de chacun des deux ions.
2. la masse volumique du dioxyde d'uranium UO_2 exprimée en $g.cm^{-3}$.
3. la plus courte distance d_{U-O} entre l'uranium et l'oxygène .

Scanné avec CamScanner

4. les rayons des ions U^{4+} et O^{2-} sachant que le rapport $\frac{r_{U^{4+}}}{r_{O^{2-}}}$ est égal à 0,8.

Partie B :

On place au centre d'une chambre circulaire de circonférence 240 mm, une poudre cristalline de dioxyde d'uranium UO_2 sur laquelle on fait tomber un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ égale à 1,542 $\AA$.

1. Exprimer la valeur de l'angle de réflexion $\theta°$ du premier ordre (Bragg) en fonction de la longueur L (en mm) qui sépare deux raies symétriques du diagramme de Debye-Scherer.
2. On mesure sur le film deux distances séparant deux couples de raies symétriques. On trouve : $L_1 = 37,700\ mm$ et $L_2 = 74,365\ mm$. Calculer les deux distances réticulaires correspondantes à ces deux familles de plans réticulaires.
3. Déduire les indices de Miller pour chaque famille de plans réticulaires.

Données :
Masses molaires atomiques en $(g.mol^{-1})$: $O = 16$ *et* $U = 238$.
Nombre d'Avogadro $N_A = 6,023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.

Scanné avec CamScanner

1.2 SECTION MP

1.2.8 Corrigé du problème (2002)

Partie A :

D'après la description de l'énoncé, la maille est :

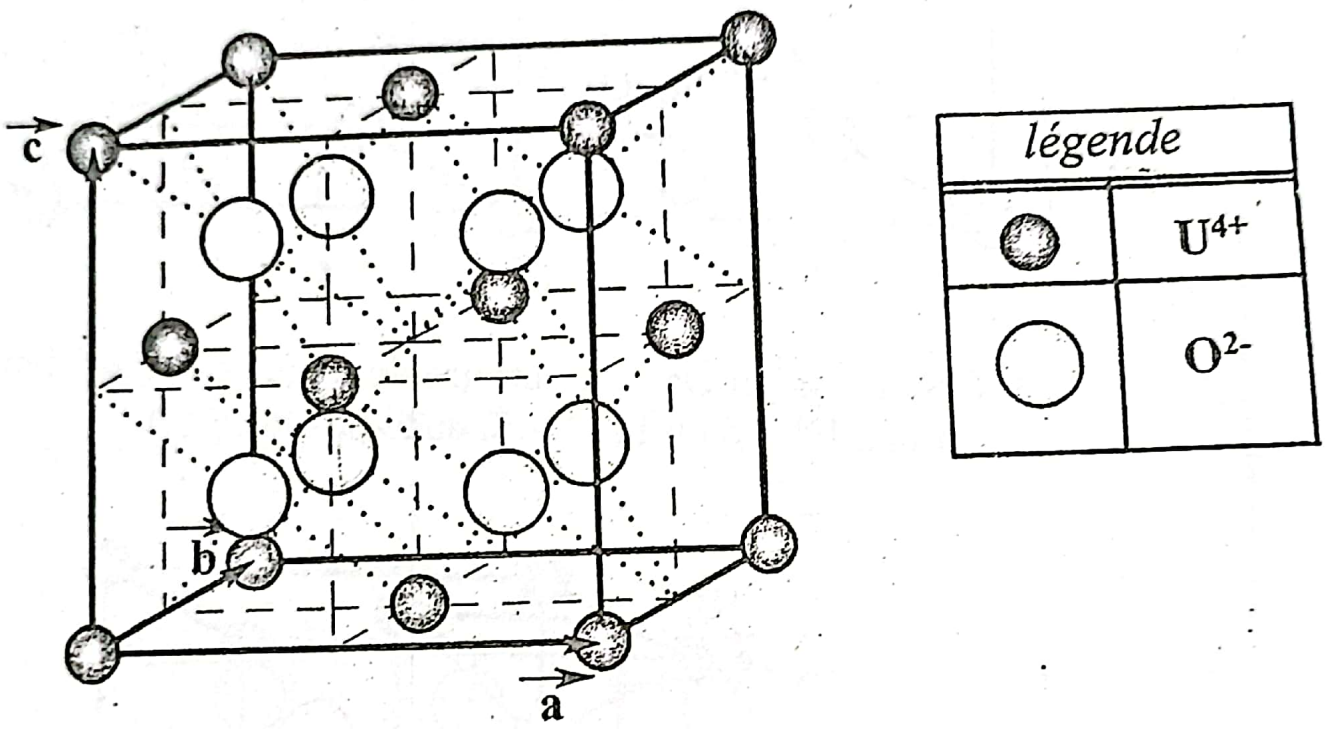
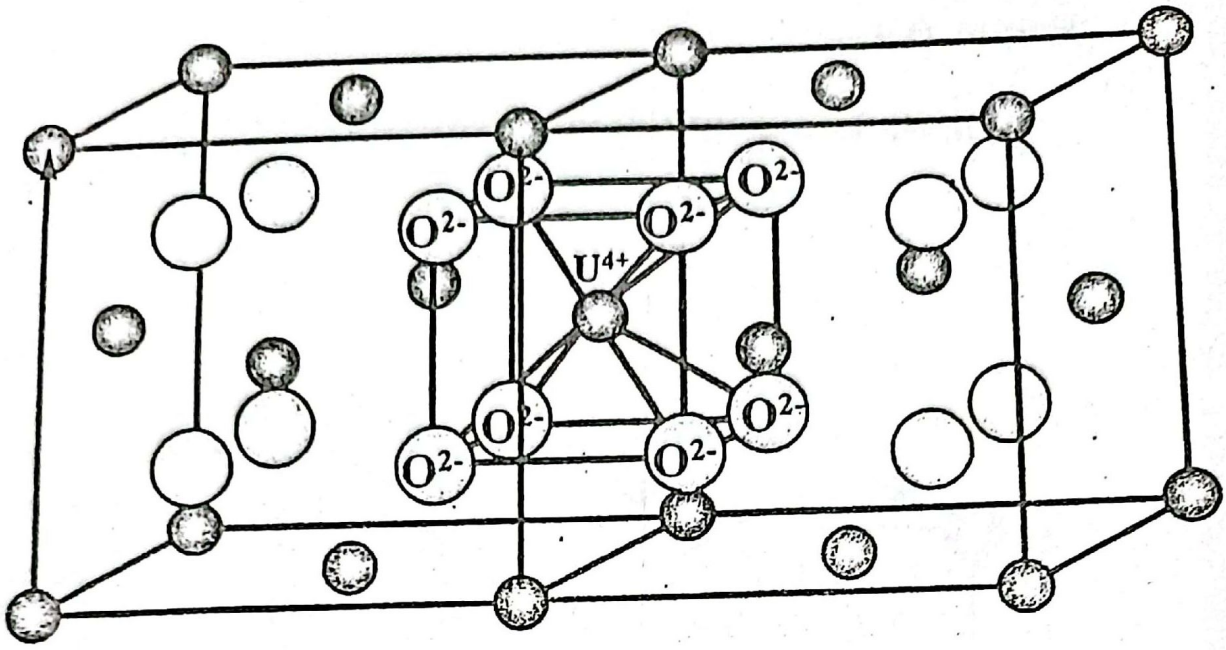


FIG. 1.13 – la maille de dioxyde l'uranium.

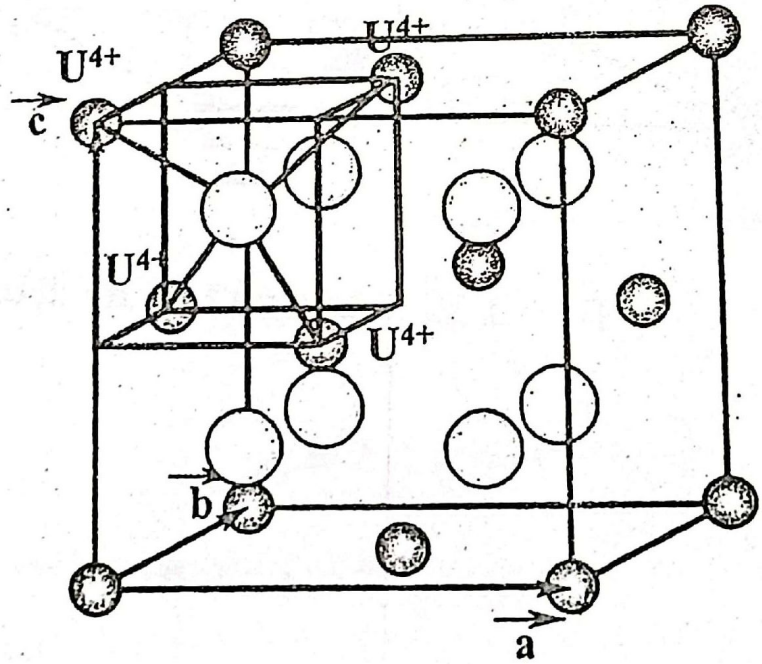
1.

* Chaque cation U^{4+} est entouré par huit anions O^{2-}, c'est-à-dire chaque ion U^{4+} occupe un site cubique, d'où la coordinence de U^{4+} est 8.

Scanné avec CamScanner



* Chaque anion O^{2-} est entouré de manière tétraédrique par quatre cations U^{4+}, d'où la coordinence de O^{2-} est 4.



2. La masse volumique s'exprime par :

$$\rho = \frac{n_{gf} \times M_{UO_2}}{N_A \times V_{maille}}$$

Scanné avec CamScanner

où n_{gf}, M_{UO_2}, N_A et V_{maille} désignent respectivement : le nombre de groupements formulaires par maille, la masse molaire de UO_2, le nombre d'Avogadro et le volume de la maille.

$$\rho = \frac{n_{gf} \times (M_U + 2 \times M_O)}{N_A \times a^3}$$

Calculons n_{gf} :

Les ions U^{4+} occupent :

* les sommets de la maille : $8 \times \frac{1}{8} = 8$;

* les centres des faces : $6 \times \frac{1}{2} = 3$;

soit au total, $n_{ion(U^{4+})} = 4$ ions par maille

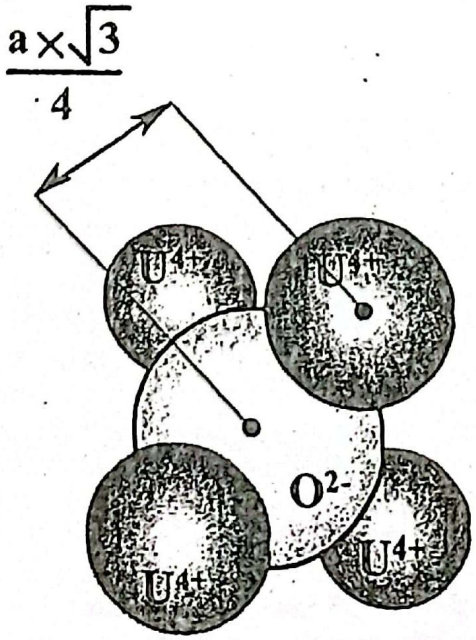
Les ions O^{2-}, occupent les sites tétraédriques d'un cubique à faces centrées : $n_{ion(O^{2-})} = 8 \times 1 = 8$ ions par maille.

La stœchiométrie et la neutralité électrique sont bien respectées et il y a donc 4 groupements formulaires (UO_2) par maille : $n_{gf} = 4$.

Application numérique :

$$\rho = \frac{4 \times (238 + 2 \times 16)}{6,023 \times 10^{23} \times (5,46 \times 10^{-8})^3} = 11,02\ g.cm^{-3}.$$

3. Les ions U^{4+} et O^{2-} se touchent le long de la grande diagonale du petit cube d'arête $\frac{a}{2}$:



Scanné avec CamScanner

d'où

$$d_{U-O} = r_{U^{4+}} + r_{O^{2-}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

Application numérique :

$$d_{U-O} = \frac{5,46 \times \sqrt{3}}{4} = 2,364 \text{ Å}.$$

4. D'après la question précédente on a :

$$d_{U-O} = r_{U^{4+}} + r_{O^{2-}} = 2,364 \text{ Å} \qquad (1)$$

En plus, d'après l'énoncé :

$$\frac{r_{U^{4+}}}{r_{O^{2-}}} = 0,8 \qquad (2)$$

D'après (2) on a : $r_{U^{4+}} = 0,8 \times r_{O^{2-}}$

La relation (1) devient : $0,8 \times r_{O^{2-}} + r_{O^{2-}} = 2,364$ Å

d'où $1,8 \times r_{O^{2-}} = 2,364$ Å

Application numérique :

$$r_{O^{2-}} = \frac{2,364}{1,8} = 1,313 \text{ Å}$$

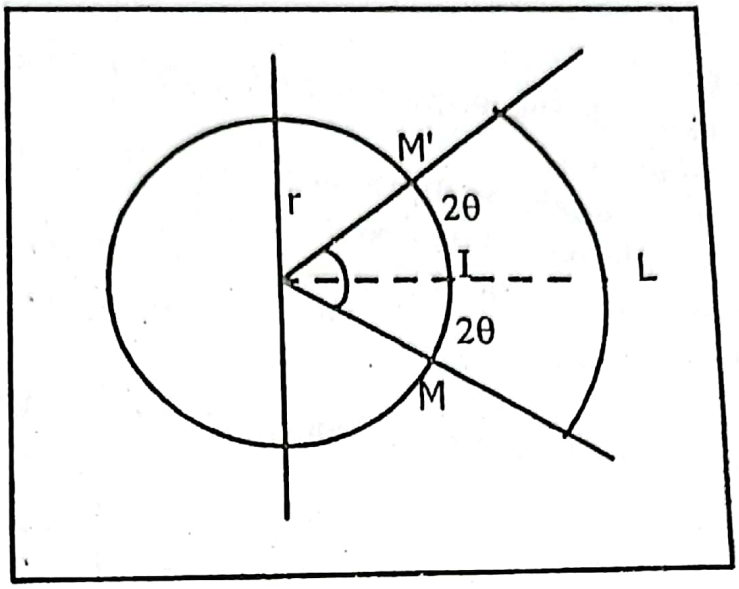
D'après (1) : $r_{U^{4+}} = 2,364 - r_{O^{2-}}$

Application numérique :

$r_{U^{4+}} = 2,364 - 1,313 = 1,051$ Å

Scanné avec CamScanner

Partie B :



1. La circonférence $\mathbb{C} = 2 \times \pi \times r = 240\ mm$

$$r = \frac{\mathbb{C}}{2 \times \pi} \tag{3}$$

D'après la figure,

$$L = 4 \times \theta^{rd} \times r \tag{4}$$

D'après (3) et (4) :

$$L = 4 \times \theta^{rd} \times (\frac{\mathbb{C}}{2 \times \pi})$$

d'où :

$$\theta^{rd} = \frac{\pi \times L}{2 \times \mathbb{C}} = \frac{\theta^{\circ} \times \pi}{180} \tag{5}$$

$$\theta^{\circ} = \frac{180 \times L}{2 \times \mathbb{C}} = \frac{180 \times L}{2 \times 240} = \frac{3 \times L}{8}$$

2. La relation de Bragg s'écrit :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda \tag{6}$$

Scanné avec CamScanner

avec :

* d_{hkl} : distance qui sépare deux plans consécutifs (distance interréticulaire).
* θ_{hkl} : angle de diffraction (entre le faisceau incident du rayon X et les plans réticulaires considérés).
* n_D : ordre de diffraction ($n_D = 1$ d'après l'énoncé).
* λ : longueur d'onde du faisceau du rayon X incident ($\lambda = 1,542$ $\AA$).

D'après la relation (4) on peut calculer les valeurs de d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \times \sin(\theta_{hkl})}$$

$L(mm)$	37,700	74,365
θ°	14,138	27,887
$d_{hkl}\ (\AA)$	3,157	1,648

3. En plus, pour un système cubique, le paramètre «a» de la maille est relié à la distance d_{hkl} par la relation :

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

d'où,

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{a}{d_{hkl}}\right)^2$$

Application numérique :

$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{5,46}{3,157}\right)^2 = 2,99 \simeq 3 \Longrightarrow$ la famille des plans : (111).

$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{5,46}{1,648}\right)^2 = 10,98 \simeq 11 \Longrightarrow$ la famille des plans : (311) ou (131) ou (113).

Scanné avec CamScanner

1.2 SECTION MP

1.2.9 Enoncé du problème (2004)

L'une des formes allotropiques de l'oxyde de bismuth cristallise dans une structure cubique. Les ions oxydes occupent les milieux des arêtes et les centres des faces du cube. Les coordonnées réduites des ions bismuth sont :

$$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\right);\left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right);\left(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right);\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right)$$

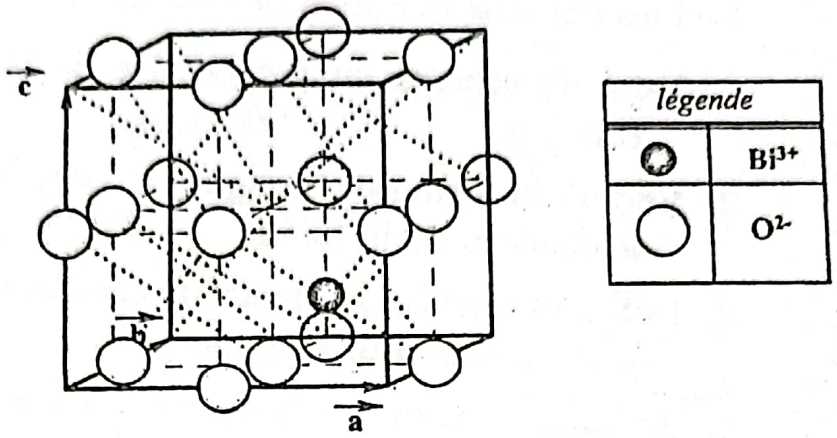
1. Donner une représentation en perspective de la maille. On représentera tous les ions oxydes et le seul ion bismuth de coordonnées $\left(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$.
2. Trouver la coordinence du bismuth et la forme de son polyèdre de coordination.
3. En admettant la tangence anion-cation, calculer :
   (a) la distance $Bi-O$;
   (b) le rayon de l'ion bismuth.
4. Quelle est la formule de cet oxyde ?
5. Calculer sa compacité.

Données :
Paramètre de la maille : $a = 5,52$ Å.
Rayon ionique de O^{2-} : $r_{O^{2-}} = 1,42$ Å.

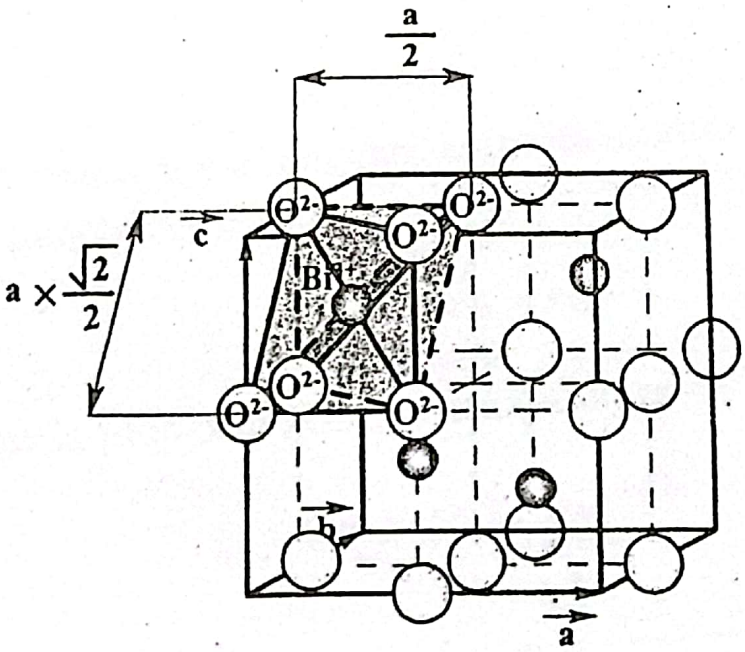
Scanné avec CamScanner

1.2.10 Corrigé du problème (2004)

1. Représentation en perspective :



2. Chaque ion Bi^{3+} est entouré de 6 ions O^{2-}, la coordinence de Bi^{3+} est 6.



Le polyèdre de coordination est un octaèdre déformé.

Scanné avec CamScanner

3. (a) Les ions Bi^{3+} et O^{2-} sont tangents suivant la grande diagonale du petit cube d'arête $\frac{a}{2}$, d'où :

$$d_{Bi-O} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} = \frac{5,52 \times \sqrt{3}}{4} = 2,39\mathring{A}$$

(b) $d_{Bi-O} = r_{O^{2-}} + r_{Bi^{3+}}$

$r_{Bi^{3+}} = d_{Bi-O} - r_{O^{2-}}$

Application numérique :

$r_{Bi^{3+}} = 2,39 - 1,42 = 0,97\mathring{A}$

4. Les ions Bi^{3+} sont situés à l'intérieur de la maille :

$n_{ion(Bi^{3+})} = 4$

Les ions O^{2-} sont situés sur :

* les arêtes : étant commun à 4 mailles, cet élement compte pour $\frac{1}{4}$.
* les faces : étant commun à 2 mailles, cet élement compte pour $\frac{1}{2}$.

d'où $n_{ion(O^{2-})} = 12 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} = 6$

La stoechiométrie et la neutralité électrique sont bien respectées et il y a donc deux groupements formulaires Bi_2O_3 par maille : d'où la formule Bi_2O_3

5. La compacité s'écrit :

$$\varsigma = \frac{4}{3} \times \pi \times \frac{n_{ion(Bi^{3+})} \times (r_{Bi^{3+}})^3 + n_{ion(O^{2-})} \times (r_{O^{2-}})^3}{V_{maille}}$$

avec $V_{maille} = a^3$ car la maille est cubique.

Application numérique :

$$\varsigma = \frac{4}{3} \times \pi \times \frac{4 \times (0,97)^3 + 6 \times (1,42)^3}{(5,52)^3} = 0,52.$$

Scanné avec CamScanner

1.2.11 Enoncé du problème (2006)

On donne :
Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.
Masses molaires atomiques en $(g.mol^{-1})$:
$W : 183,8$; $O : 16,0$; $Si : 28,1$.
Rayons ioniques en $(\AA)$:
$r_{O^{2-}} = 1,40$; $r_{W^{6+}} = 0,62$.

Partie I : structure métallique

Le tungstène cristallise dans le réseau cubique centré avec un paramètre de maille $a = 3,17\ \AA$.

1. Faire un schéma en perspective de la maille élémentaire et de son contenu.
2. Dessiner dans cette maille le plan réticulaire de la famille (110) le plus proche de l'origine.
3. Etablir l'expression puis calculer, la plus courte distance d_{W-W} entre deux atomes de tungstène.
4. Donner la définition de la coordinence (ou indice de coordination) d'un atome.
5. Quelle est la coordinence de tungstène ?
6. Etablir l'expression puis calculer :
   (a) la compacité du réseau du tungstène.
   (b) la masse volumique du tungstène.
7. Préciser la position des sites octaédriques.
8. Quel est le nombre de ces sites par maille élémentaire ?
9. Représenter sur un autre schéma de la maille élémentaire le centre d'un seul site octaédrique et montrer par le calcul qu'il s'agit d'un site déformé.
10. Etablir l'expression puis calculer la valeur de l'angle de diffraction du premier ordre par la famille de plans (110), sachant que la longueur d'onde des rayons X utilisée est égale à $1,54\ \AA$.

Scanné avec CamScanner

1.2 SECTION MP

Partie II : structure ionique

L'oxyde de tungstène WO_3 cristallise dans le système cubique de paramètre « a_1 ». Les ions tungstène occupent les sommets du cube et les ions oxygène le milieu de chaque arête.

1. Faire un schéma en perspective de la maille élémentaire et de son contenu.
2. Vérifier la formule chimique de l'oxyde de tungstène en déterminant le contenu de la maille.
3. Déterminer la coordinence de chaque ion en précisant la forme de son polyèdre de coordination.
4. En supposant qu'il y a contact anion-cation, établir l'expression puis calculer :
   (a) Le paramètre « a_1 » de la maille.
   (b) La compacité de l'oxyde de tungstène.
   (c) La masse volumique de cet oxyde.

Scanné avec CamScanner

1.2.12 Corrigé du problème (2006)

Partie I : structure métallique

1. et 2.

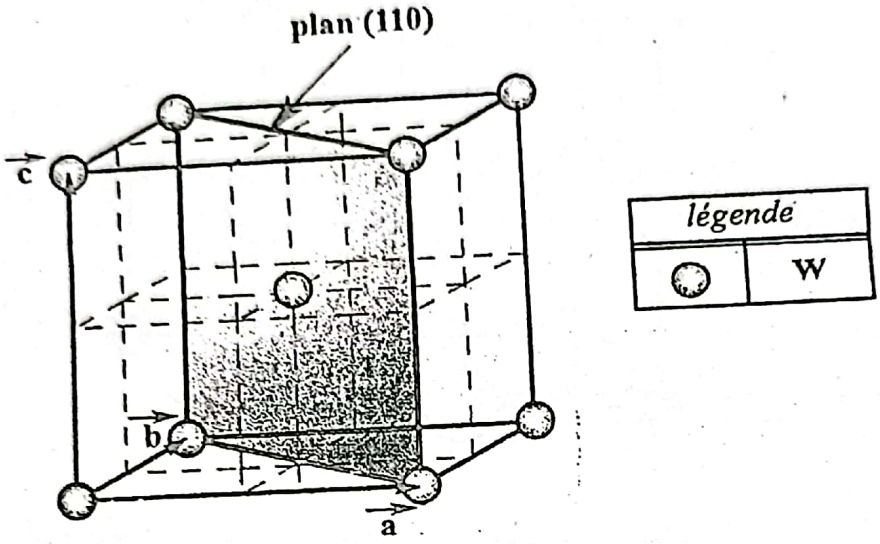


FIG. 1.14 – représentation de la maille de tungstène et du plan réticulaire (110).

3. Dans cette structure, il y a tangence entre les atomes de «W» suivant la grande diagonale du cube :

$$a \times \sqrt{3} = 4 \times r_W \qquad (1)$$

La distance la plus courte entre deux atomes de W est :

$$d_{W-W} = 2 \times r_W \qquad (2)$$

d'où, $a \times \sqrt{3} = 2 \times d_{W-W} \Longrightarrow d_{W-W} = \dfrac{a \times \sqrt{3}}{2}$

Application numérique :

$$d_{W-W} = \frac{3,17 \times \sqrt{3}}{2} = 2,75\ \text{Å}$$

Scanné avec CamScanner

1.2 SECTION MP

4. (a) Pour un atome donné, la coordinence est le nombre d'atomes voisins les plus proches.

   (b) La coordinence de W est 8.

5. (a) Par définition, la compacité s'écrit

$$\zeta = \frac{n_{atom(W)} \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_W^3}{a^3}$$

D'après la question 3. on a : $a\sqrt{3} = 4 \times r_W \Longrightarrow a = \frac{4 \times r_W}{\sqrt{3}}$

$$\zeta = \frac{n_{atom}(W) \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_W^3}{\left(\frac{4 \times r_W}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{n_{atom(W)} \times \sqrt{3} \times \pi}{16}$$

Application numérique :

$$\zeta = \frac{2 \times \sqrt{3} \times \pi}{16} = 0,68$$

(b) Par définition, la masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{n_{atom(W)} \times M_W}{N_A \times a^3}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{2 \times 183,8}{6,023 \times 10^{23} \times (3,17 \times 10^{-8})^3} = 19,16\ g.cm^{-3}$$

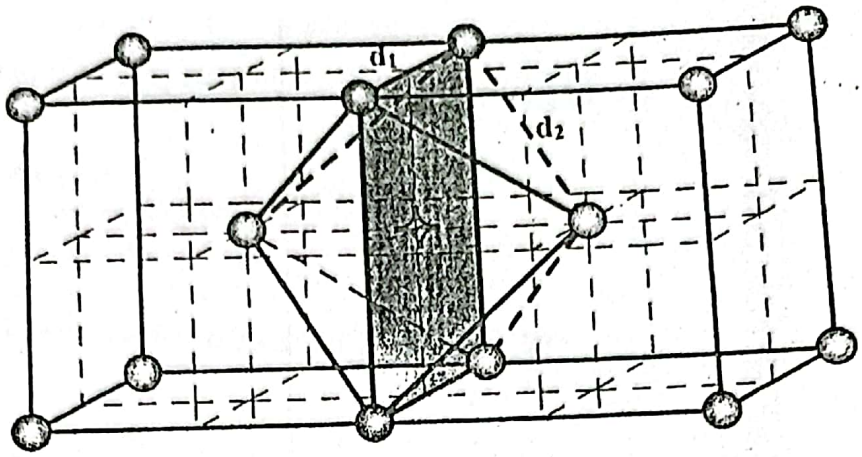
6. (a) Dans un réseau cubique centré, les sites octaédriques occupent les milieux des arêtes et les centres des faces.

   (b) Nombre des sites (O) $= 12 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} = 6$ sites(O) par maille.

   (c) Il s'agit d'un octaèdre déformé car l'octaèdre obtenu possède quatre arêtes égales à $(d_1 = a)$ et huit autres arêtes égales à

$$d_2 = \frac{a \times \sqrt{3}}{2}$$

Scanné avec CamScanner



légende	
●	W
✧	centre de gravité du site octaédrique

Ou bien : L'octaèdre possède deux côtés égaux à $a \times \sqrt{2}$ et une troisième égale à a.

7. La relation de Bragg s'écrit : $2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda$

Pour un réseau cubique : $d_{hkl} = \dfrac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$

$$\sin(\theta_{hkl}) = \frac{n_D \times \lambda}{2 \times d_{hkl}} = \frac{n_D \times \lambda}{2 \times \dfrac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}}$$

d'où,

$$\theta_{hkl} = Arc\sin\left(\frac{n_D \times \lambda \times \sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2 \times a}\right)$$

Application numérique :

$$\theta_{hkl} = Arc\sin\left(\frac{1 \times 1,54 \times \sqrt{2}}{2 \times 3,17}\right) = 20,09^0$$

Scanné avec CamScanner

1.2 SECTION MP

Partie II : structure ionique

1. (a)

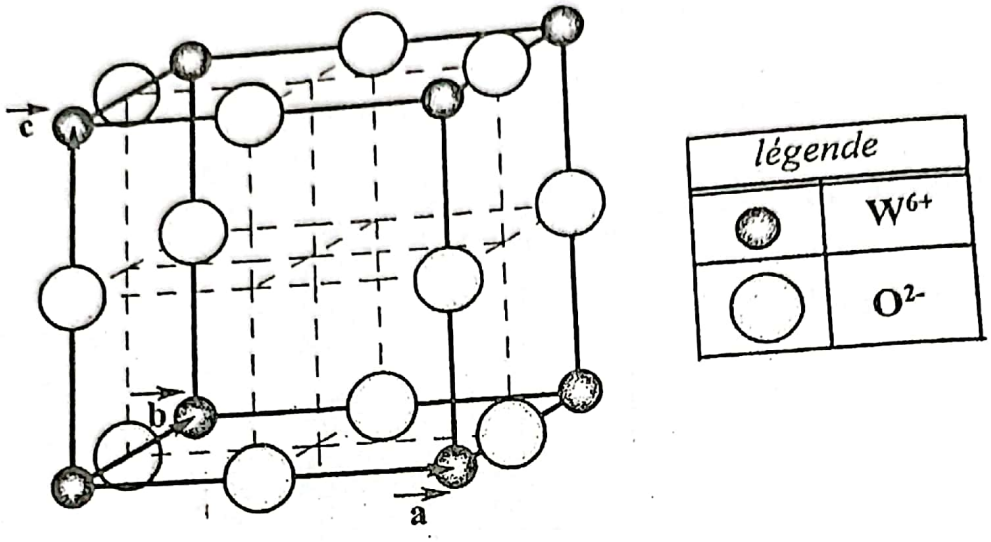


FIG. 1.15 – représentation de la maille WO_3.

(b) Les ions tungstène occupent les sommets :

$$n_{ion}(W^{6+}) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

Les ions oxygène occupent le milieu de chaque arête :

$$n_{ion}(O^{2-}) = 12 \times \frac{1}{4} = 3$$

La stœchiométrie et la neutralité électrique sont bien respectées et il y a un groupement formulaire par maille. D'où la formule WO_3 est bien vérifiée.

2. La coordinence de W^{6+} est 6 car il est entouré de 6 ions O^{2-}. Le polyèdre de coordination a la forme octaédrique.
La coordinence de O^{2-} est 2 car il est entouré de 2 ions W^{6+}. Le polyèdre de coordination a la forme linéaire.

3. (a) Les anions et les cations sont tangents suivant l'arête a_1 de la maille.

$$a_1 = 2 \times (r_{W^{6+}} + r_{O^{2-}})$$

Scanné avec CamScanner

Application numérique :

$a_1 = 2 \times (0,62 + 1,40) = 4,04\ \mathring{A}$

(b) La compacité s'écrit :

$$\zeta = \frac{\frac{4}{3} \times \pi \times \left(n_{ion(W^{6+})} \times r^3_{W^{6+}} + n_{ion(O^{2-})} \times r^3_{O^{2-}}\right)}{a_1^3}$$

Application numérique :

$$\zeta = \frac{\frac{4}{3} \times \pi \times \left(1 \times (0,62)^3 + 3 \times (1,40)^3\right)}{(4,04)^3} = 0,54.$$

(c) La masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{n_{ion(W^{6+})} \times M_W + n_{ion(O^{2-})} \times M_O}{N_A \times a_1^3}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{1 \times 183,8 + 3 \times 16,0}{6,023 \times 10^{23} \times (4,04 \times 10^{-8})^3} = 5,84\ g.cm^{-3}.$$

Scanné avec CamScanner

1.2 SECTION MP

1.2.13 Enoncé du problème (2007)

Un fluorure de mercure Hg_xF_y, cristallise dans une maille de type cubique avec un paramètre $a = 5,54$ $\AA$. La maille élémentaire contient :

* des cations Hg^{q+} situés aux sommets du cube et aux centres des faces ;
* des anions F^- situés dans tous les sites interstitiels tétraédriques du réseau des cations Hg^{q+}.

1. Dessiner la projection de la maille et son contenu sur le plan $\left(\vec{a}, \vec{b}\right)$ en précisant les côtes des ions.
2. En justifiant votre réponse, déterminer les coordinences de Hg^{q+} et F^-.
3. Calculer le nombre de groupements formulaires par maille.
4. En déduire la valeur de x, y et q (charge du cation).
5. Quel est le représentant de la famille de composés à laquelle appartient Hg_xF_y ?
6. Donner l'expression puis calculer :
   (a) le rayon ionique $r_{Hg^{q+}}$.
   (b) La masse volumique de Hg_xF_y.
   (c) La compacité de Hg_xF_y.

On donne :

Masses atomiques $(g.mol^{-1})$:

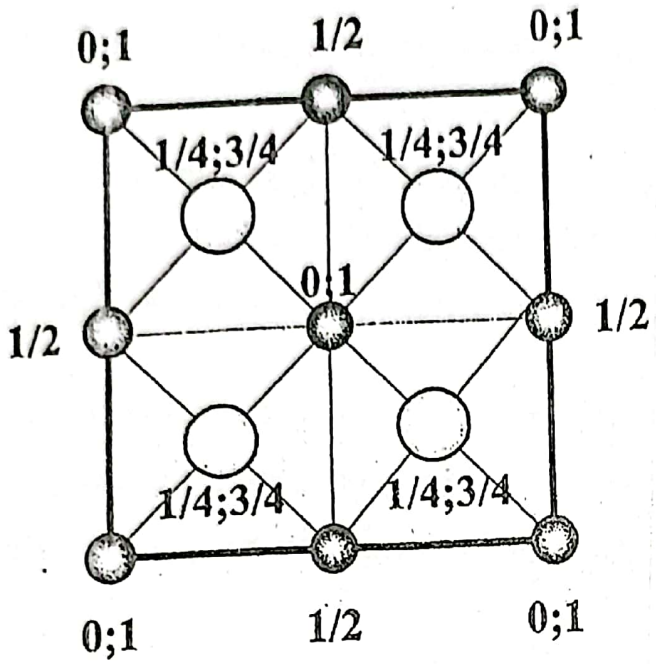
M_N : 14,0 ; M_H : 1,0 ; M_{Cl} : 35,5 ; M_{Hg} : 200,6 ; M_F : 19,0.

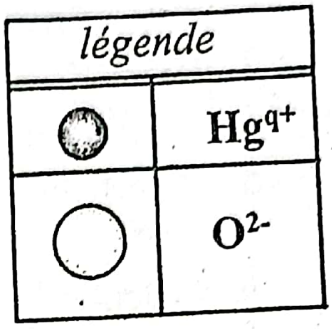
Rayon ionique du fluor : $r_{F^-} = 1,33$ $\AA$.

Scanné avec CamScanner

1.2.14 Corrigé du problème (2007)

1.





2. * La coordinence de Hg^{q+} est 8. Car chaque ion Hg^{q+} est entouré par huit ions F^- situés aux sommets d'un cube d'arête $\frac{a}{2}$.
   * La coordinence de F^- est 4. Car chaque ion F^- est entouré par quatre ions Hg^{q+} situés aux sommets d'un tétraèdre.

3. * $n_{ion(Hg^{q+})} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4.$
   * $n_{ion(F^-)} = 8.$

$$n_{gf} = 4 \times (HgF_2)$$

4. Comme le groupement formulaire est : HgF_2 alors $x = 1$ et $y = 2$.
   La neutralité électrique :

$$x \times q^+ = y \times |p^-|$$

$$1 \times q^+ = 2 \times |-1|$$

d'où

$$q = 2$$

Scanné avec CamScanner

1.2 SECTION MP

5. Cette structure est de type CaF_2 (fluorine).

6. (a) La distance $Hg - F$ la plus courte est celle entre le sommet du cube et le centre du site tétraédrique.

$$r_{Hg^{2+}} + r_{F^-} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

$$r_{Hg^{2+}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} - r_{F^-}$$

Application numérique :

$$r_{Hg^{2+}} = \frac{5,54 \times \sqrt{3}}{4} - 1,33 = 1,07\ \text{Å}$$

(b) La masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{n_{ion(Hg^{2+})} \times M_{Hg} + n_{ion(F^-)} \times M_F}{N_A \times a^3} = \frac{n_{gf} \times M_{HgF_2}}{N_A \times a^3}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{4 \times 238,6}{6,023 \times 10^{23} \times (5,54 \times 10^{-8})^3} = 9,32\ g.cm^{-3}$$

(c) La compacité s'écrit :

$$\zeta = \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{n_{ion(Hg^{2+})} \times r^3_{Hg^{2+}} + n_{ion(F^-)} \times r^3_{F^-}}{a^3} \right)$$

Application numérique :

$$\zeta = \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{4 \times (1,07)^3 + 8 \times (1,33)^3}{(5,54)^3} \right) = 0,58.$$

Scanné avec CamScanner

1.2.15 Enoncé du problème (2008)

Partie I : structure métallique

À l'état métallique les atomes de manganèse sont empilés selon le modèle compact cubique à faces centrées (C.F.C.). Le paramètre de la maille vaut $a = 3,490\ \mathring{A}$.

1. Représenter un dessin de la maille et de son contenu.
2. Donner la projection cotée de la maille et de son contenu sur le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.
3. Quelle est la coordinence dans cet empilement ?
4. Calculer le rayon des atomes de manganèse (en angström $\mathring{A}$) dans cet empilement.
5. Donner l'expression puis calculer sa compacité.

Partie II :structures ioniques

L'oxyde de manganèse de formule MnO cristallise selon le type $NaCl$ avec un paramètre de maille $a_i = 4,446\ \mathring{A}$.

1. Préciser son système cristallin.
2. Préciser son type de réseau.
3. Calculer le rayon de l'ion manganèse $r_{Mn^{2+}}$ sachant que celui de l'ion oxygène vaut $r_{O^{2-}} = 1,320\ \mathring{A}$.
4. En déduire que ce résultat est compatible avec une structure du type $NaCl$.
5. Quelle est la coordinence des cations ?
6. Calculer la compacité de ce réseau.

Scanné avec CamScanner

1.2 SECTION MP

1.2.16 Corrigé du problème (2008)

Partie I : structure métallique

1.

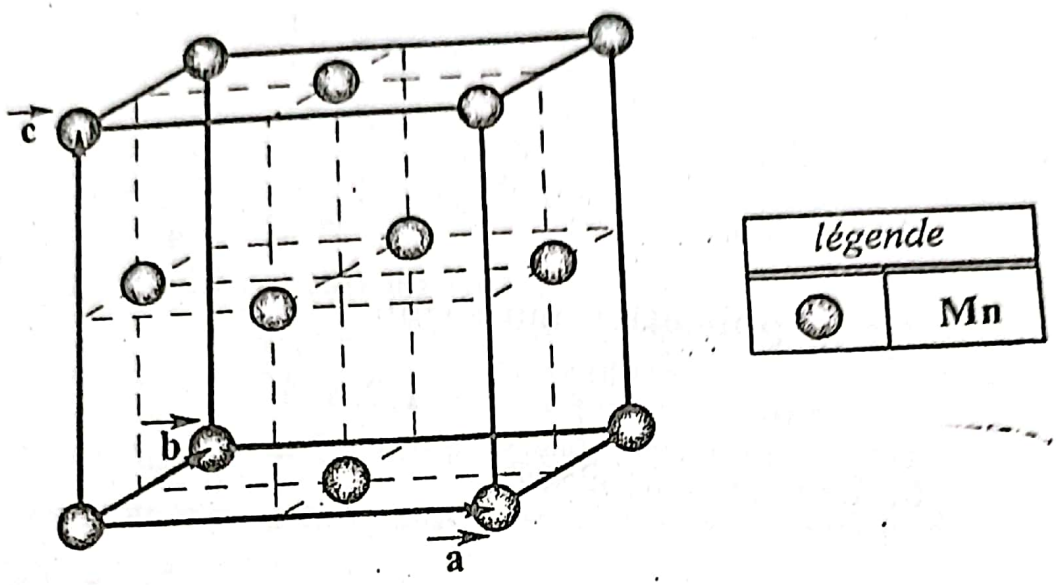
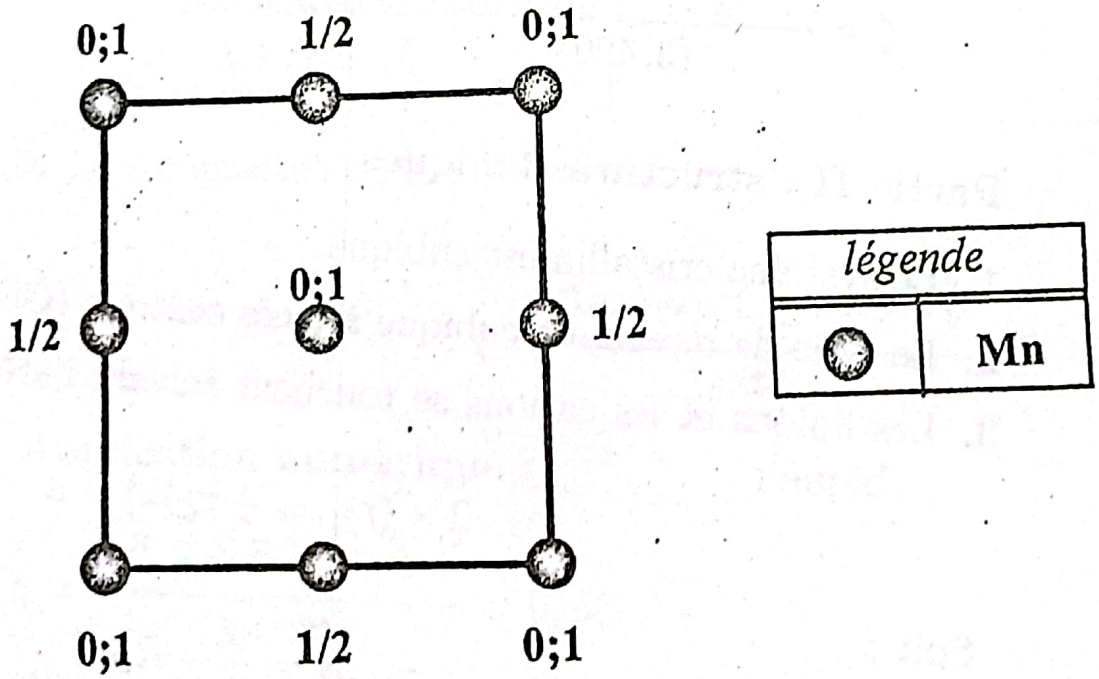


FIG. 1.16 – représentation de la maille de Mn (CFC).

2.



3. Chaque atome est entouré de 12 voisins. La coordinence = 12.

Scanné avec CamScanner

4. Dans un réseau cubique à faces centrées, les atomes se touchent suivant la diagonale d'une face :

$$a \times \sqrt{2} = 4 \times r_{Mn}$$

d'où

$$r_{Mn} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4}$$

Application numérique :

$$r_{Mn} = \frac{3,490 \times \sqrt{2}}{4} = 1,234 \text{ Å}.$$

5. La compacité s'écrit :

$$\zeta = \frac{n_{atom(Mn)} \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_{Mn}^3}{a^3}$$

Application numérique :

$$\zeta = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (1,234)^3}{(3,490)^3} = 0,74.$$

Partie II : structures ioniques

1. Le système cristallin est cubique.
2. Le type de réseau est cubique à faces centrées (CFC).
3. Les anions et les cations se touchent suivant l'arête de la maille cubique :

$$2 \times (r_{Mn^{2+}} + r_{O^{2-}}) = a$$

Soit :

$$r_{Mn^{2+}} = \frac{a}{2} - R_{O^{2-}}$$

Application numérique :

$$r_{Mn^{2+}} = \frac{4,446}{2} - 1,320 = 0,903 \text{ Å}.$$

Scanné avec CamScanner

4. Le rapport des rayons ioniques : $\frac{r_{Mn^{2+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{0,903}{1,320} = 0,684.$

$$0,414 \leqslant \frac{r_{Mn^{2+}}}{r_{O^{2-}}} < 0,732$$

Le résultat est compatible avec la structure de type NaCl.

5. La coordinence des cations est 6 car chaque cation est entouré de 6 anions (site (O)).

6. Par définition la compacité s'écrit :

$$\zeta = \frac{4}{3} \times \pi \times \frac{n_{ion(Mn^{2+})} \times r^3_{Mn^{2+}} + n_{ion(O^{2-})} \times r^3_{O^{2-}}}{a^3}$$

Application numérique :

$$\zeta = \frac{4}{3} \times \pi \times \frac{4 \times (0,903)^3 + 4 \times (1,320)^3}{(4,446)^3} = 0,58.$$

1.2.17 Enoncé du problème (2009)

On donne :
Masses molaires $(g.mol^{-1})$:
vanadium $M_V = 50,9$ et *zirconium* $M_{Zr} = 91,2$.
Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.

Partie I : Empilement métallique et composés interstitiels

Le vanadium a une masse volumique $\rho = 6,11 \times 10^3\ kg.m^{-3}$. Il cristallise dans le système cubique avec un paramètre de la maille $a = 3,028\ \mathring{A}$.

1. Trouver le type de réseau du vanadium.
2. Etablir l'expression donnant le rayon du vanadium r_V. Le calculer.
3. Cet empilement est-il compact ? Justifier en calculant la compacité.
4. Représenter une projection cotée de la maille et de son contenu selon l'axe c.
5. Représenter sur deux projections cotées différentes de la maille selon l'axe c :

Scanné avec CamScanner

(a) Les sites octaédriques.

(b) Les sites tétraédriques.

Pour le vanadium, il existe trois composés interstitiels de même réseau cubique : l'hydrure VH_2, le carbure VC et le nitrure VN. Dans chacun de ces trois composés un seul type de site est saturé.

6. Préciser le type de réseau cubique décrit par le vanadium dans ces composés.
7. Dans quel type de sites interstitiels seront logés les atomes d'hydrogène ?
8. Dans quel type de sites interstitiels seront logés les atomes de carbone ?
9. En utilisant le rayon r_V de la question 2., établir l'expression du paramètre a_{VH_2} de la maille de l'hydrure de vanadium sachant que le rayon de l'atome d'hydrogène vaut $r_H = 0,534$ Å. On supposera que les atomes d'hydrogène sont tangents aux atomes de vanadium.
10. Attribuer, en le justifiant, les valeurs des paramètres de maille suivants : $a_1 = 4,137$ Å et $a_2 = 4,172$ Å aux composés VC et VN.
11. Etablir les expressions des rayons r_C et r_N des atomes des carbone et d'azote. Les calculer.
12. Représenter une projection cotée, selon l'axe C, de la maille et de son contenu de l'hydrure insaturé de formule VH de même réseau que les composées précédents.

Partie II : Structures ioniques

Dans l'oxyde de vanadium VO la liaison $V - O$, supposée ionique pure, a une longueur $d_{V-O} = 2,036$ Å.

Si le rayon de l'ion O^{2-} vaut $r_{O^{2-}} = 1,32$Å.

1. Calculer le rayon de l'ion vanadium $r_{V^{2+}}$
2. Faire un dessin de la maille de cet oxyde et son contenu.
3. Calculer son paramètre de maille a_{VO}.
4. Quels sont le nombre et le polyèdre de coordinence des cations ?

Scanné avec CamScanner

1.2.18 Corrigé du problème (2009)

Partie I : Empilement métallique et composés interstitiels

1. La masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{n_{atom(V)} \times M_V}{N_A \times a^3}$$

$$n_{atom}(V) = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{M_V}$$

Application numérique :

$$n_{atom(V)} = \frac{6,11 \times 6,02 \times 10^{23} \times (3,028 \times 10^{-8})^3}{50,9} = 2$$

Comme $n_{atom(V)} = 2$ alors le réseau est cubique centré.

2. Les atomes sont tangents suivant la grande diagonale du cube :

$$a \times \sqrt{3} = 4 \times r_V$$

Soit :

$$r_V = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

Application numérique :

$$r_V = \frac{3,028 \times \sqrt{3}}{4} = 1,31\ \mathring{A}$$

3. La compacité s'écrit :

$$\zeta = \frac{n_{atom(V)} \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_V^3}{a^3}$$

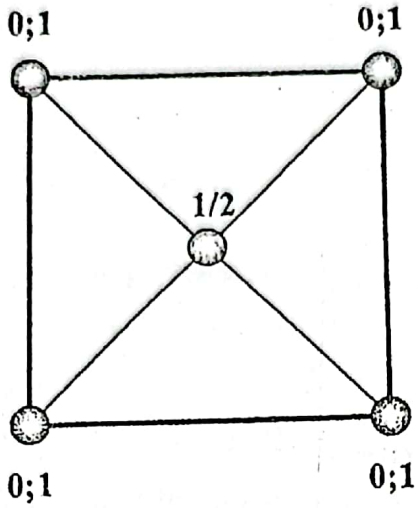
Application numérique :

$$\zeta = \frac{2 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (1,31)^3}{(3,028)^3} = 0,68.$$

Comme $\zeta = 0,68 < 0,74$ alors cet empilement n'est pas compact.

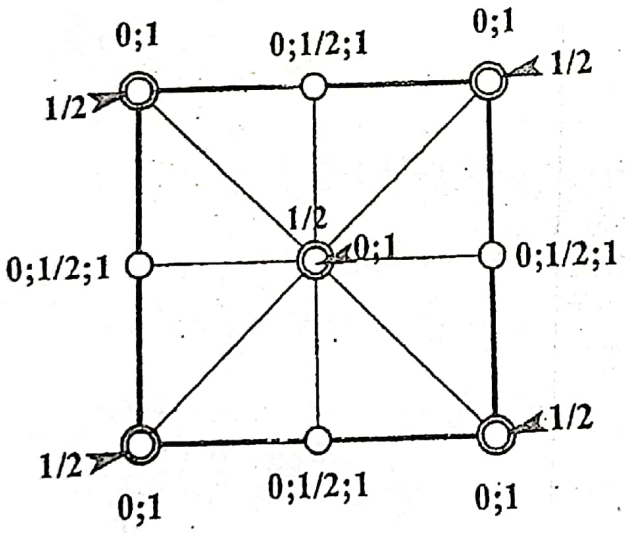
Scanné avec CamScanner

4. La projection cotée de la maille et de son contenu selon l'axe c.



légende	
○	V

5 (a) Les sites octaédriques :

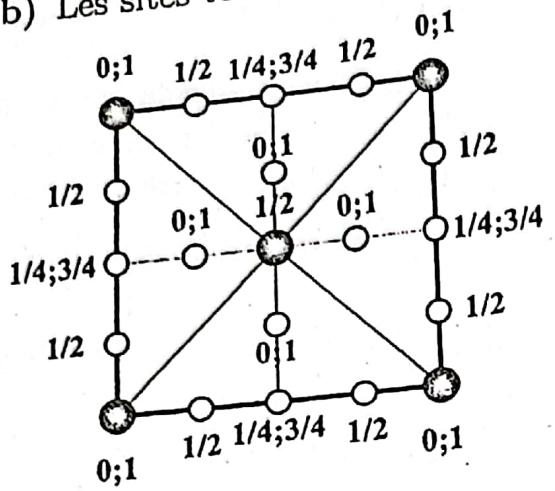


légende	
○	V
○	centre de gravité du site octaéraédrique

Scanné avec CamScanner

1.2 SECTION MP

(b) Les sites tétraédriques :



légende	
◉	V
○	centre de gravité du site tétraédrique

6. En se basant sur les atomicités des composés cités, seule mode F est à retenir.
7. Les atomes d'hydrogène seront logés dans les sites tétraédriques.
8. Les atomes de carbone seront logés dans les sites octaédriques.
9. Suivant la grande diagonale du petit cube d'arête $\frac{a}{2}$:

$$r_H + r_V = \frac{a_{VH_2} \times \sqrt{3}}{4} \Rightarrow a_{VH_2} = \frac{4 \times (r_H + r_V)}{\sqrt{3}}$$

$$a_{VH_2} = \frac{4 \times (0,534 + 1,31)}{\sqrt{3}} = 4,261 \text{ Å}$$

10. L'atome d'azote étant plus petit que l'atome de carbone : $a_1 = 4,137$ $\mathring{A}$ serait le paramètre de la maille VN et $a_2 = 4,172$ $\mathring{A}$ celui du VC.

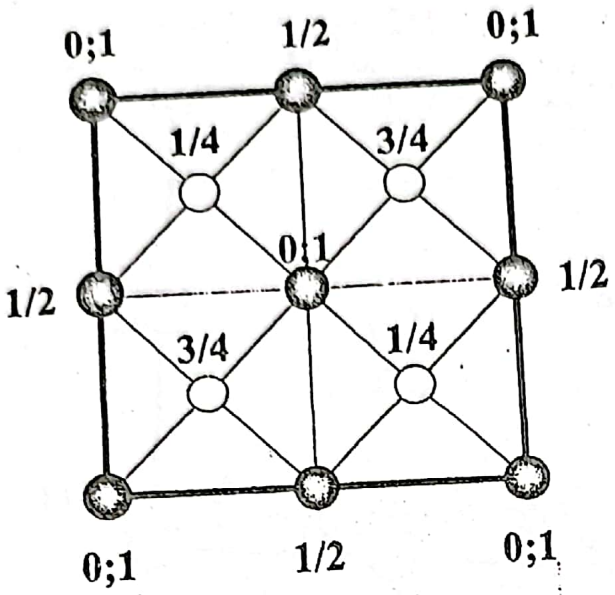
11.

$$a_1 = 2 \times (r_N + r_V) \Rightarrow r_N = \frac{a_1}{2} - r_V = \frac{4,137}{2} - 1,31 = 0,757 \text{ Å}$$

$$a_2 = 2 \times (r_C + r_V) \Rightarrow r_C = \frac{a_1}{2} - r_V = \frac{4,172}{2} - 1,31 = 0,775 \text{ Å}$$

Scanné avec CamScanner

12.



légende	
●	V
○	H

Partie II : Structures ioniques

1. $d_{V-O} = r_{O^{2-}} + r_{V^{2+}} \Longrightarrow r_{V^{2+}} = d_{V-O} - r_{O^{2-}}$

   Application numérique :

   $r_{V^{2+}} = 2,036 - 1,32 = 0,716$ Å

2. Le type de la structure du composé VO :

   La rapport des rayons ioniques :

$$\frac{r_{V^{2+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{0,716}{1,320} = 0,54$$

Comme $0,414 \leq \frac{r_{V^{2+}}}{r_{O^{2-}}} < 0,732$ alors la structure du composé de formule VO est du type NaCl.

Scanné avec CamScanner

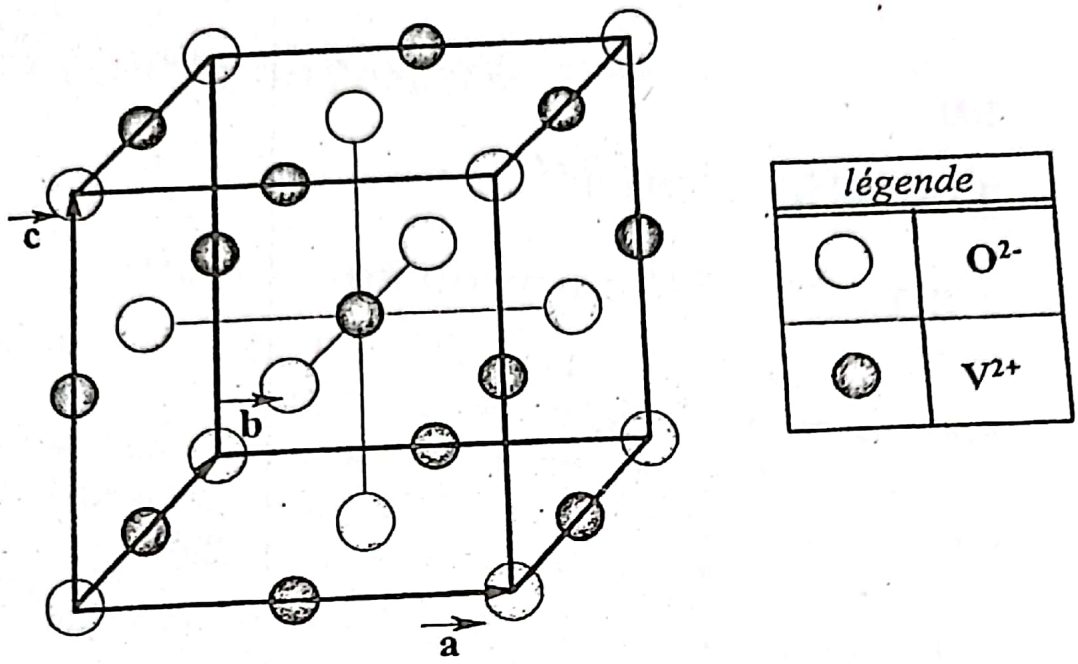


FIG. 1.17 – représentation de la maille de VO (type NaCl).

3. $a_{VO} = 2 \times d_{VO} \Rightarrow a_{VO} = 2 \times 2,036 = 4,072$ Å.
4. Le nombre de coordinence des cations est 6 anions.

Le polyèdre de coordinence des cations est un octaèdre.

Scanné avec CamScanner

Chapitre 2

Diagrammes unaires

2.1 Section Technologique

2.1.1 Enoncé du problème (2001)

Partie A :

On considère le changement d'état d'un corps pur A représenté par :

$$A^{\alpha} \rightleftharpoons A^{\beta}$$

α et β représentent deux phases quelconques.

A-1. Etablir la relation générale de Clapeyron pour ce changement d'état.

A-2. Déduire l'expression qui donne la variation de la tension de vapeur pour l'équilibre liquide-vapeur dans les deux cas suivants :

(a) l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{vap}H(T)$ est indépendante de la température ;

(b) l'enthalpie de vaporisation varie avec la température selon la loi : $\Delta_{vap}H(T) = a + b \times T$; a et b étant deux constantes indépendantes de la température.

On admettra dans les deux cas que le volume molaire du gaz est très supérieur au volume molaire de la phase liquide et que le gaz se comporte comme un gaz parfait.

Scanné avec CamScanner

Partie B :

Dans un domaine de température compris entre –20°C et 100°C, la tension de vapeur exprimée en bar du méthanol liquide CH_3OH est donnée par l'expression :

$$\log_{10}\left(\frac{p}{p^0}\right) = 5,80 - \frac{1957,4}{T}$$

Déterminer pour le méthanol :

B-1. la température normale (standard) d'ébullition T^0_{eb}.

B-2. l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{vap}H^0(T)$ dans le domaine de température considéré.

Partie C :

Représenter dans le plan (T, p) l'allure du diagramme unaire du méthanol sachant que la masse volumique de CH_3OH solide est supérieure à celle de CH_3OH liquide.

C-1. Donner la nature des phases dans chaque domaine du diagramme proposé.

C-2. Indiquer le nom de chaque courbe d'équilibre.

C-3. Préciser les points particuliers et donner leur signification.

C-4. Calculer :

(a) la variance des systèmes dont les points représentatifs sont situés sur chacune des courbes.

(b) la variance des systèmes aux points particuliers.

C-5. Calculer la pression critique sachant que la température critique T_C du méthanol est égale à 512,6 K.

Partie D :

La valeur expérimentale de la pression critique du méthanol est de 81 bar.

Scanné avec CamScanner

D-1. Comment pouvez-vous expliquer l'écart entre la valeur calculée et la valeur expérimentale ?

D-2. Quelle est la valeur $\Delta_{vap}H^0(T_c)$ à la température T_c ?

2.1.2 Corrigé du problème (2001)

Partie A :

A-1. L'application de la condition d'équilibre permet d'établir la relation de Clapeyron.

Le transfert de "dn" moles de la phase α à la phase β s'accompagne d'une variation de l'enthalpie libre égal à $(+\mu^\beta \times dn)$ pour la phase β et $(-\mu^\alpha \times dn)$ pour la phase α.

La variation totale, qui doit être nulle en vertu de la condition d'équilibre s'écrit donc :

$$dG(T,p) = (\mu^\beta - \mu^\alpha) \times dn = 0$$

soit :

$$\mu^\beta = \mu^\alpha \qquad (1)$$

avec : $\mu^\beta = H_m^\beta - T \times S_m^\beta$ et $\mu^\alpha = H_m^\alpha - T \times S_m^\alpha$

Il vient alors :

$$H_m^\beta - T \times S_m^\beta = H_m^\alpha - T \times S_m^\alpha$$

d'ou la relation entre les variations d'enthalpie et l'entropie accompagnant le changement de phase :

$$H_m^\beta - H_m^\alpha = T \times (S_m^\beta - S_m^\alpha) \qquad (2)$$

La relation (1) restant vérifiée quand on parcourt la courbe d'équilibre $\alpha \rightleftharpoons \beta$, les variations de tensions de vapeur, dp et de température, dT sont elles mêmes reliées par la relation : $d\mu^\beta = d\mu^\alpha$

Soit par application de la relation : $d\mu = V_m \times dp - S_m \times dT$:

$$(V_m^\beta - V_m^\alpha) \times dp - (S_m^\beta - S_m^\alpha) \times dT = 0$$

Scanné avec CamScanner

ou :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} \quad (3)$$

Compte tenu de la relation (2), on peut, aux variations d'entropie, substituer les variations d'enthalpie, c'est-à-dire la chaleur de changement de phase : $\Delta_{\alpha\to\beta}H$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H_m^\beta - H_m^\alpha}{T \times \left(V_m^\beta - V_m^\alpha\right)} = \frac{\Delta_{\alpha\to\beta}H}{T \times \left(V_m^\beta - V_m^\alpha\right)} = \frac{\Delta_{tr}H}{T \times \left(V_m^\beta - V_m^\alpha\right)} \quad (4)$$

L'équation de Clapeyron, que nous venons d'établir, ne comporte aucune approximation. Il s'agit d'une équation différentielle, dont l'intégration requiert, en principe, la connaissance de grandeurs (chaleur de changement d'état, volumes molaires).

A-2. Pour l'équilibre liquide-vapeur, l'équation de Clapeyron s'écrit :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T \times \left(V_m^{vap} - V_m^{liq}\right)}$$

$\Delta_{vap}H$ est l'enthalpie molaire de vaporisation à la température T. V_m^{liq} et V_m^{vap} sont respectivement les volumes molaires du liquide et de la vapeur à T.

Pour intégrer la relation de Clapeyron, on peut considérer que le volume molaire de la phase liquide est négligeable devant celui de la phase vapeur ($(V_m^{vap} - V_m^{liq}) \simeq V_m^{vap}$), et que celle-ci se comporte comme un gaz parfait ($V_m^{vap} = \frac{R \times T}{p}$) ; on aboutit alors à l'expression :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{R \times T^2} \times p$$

ou encore,

$$\frac{dp}{P} = \frac{\Delta_{vap}H}{R \times T^2} \times dT \quad (5)$$

Scanné avec CamScanner

2.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

(a) Si on admet que la chaleur de vaporisation est indépendante de T :

On peut alors intégrer la relation qui précède et on obtient :

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{vap}H}{R \times T^2} \times dT$$

On aboutit alors à l'expression :

$$Ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Cette expression peut effectivement être appliquée au calcul des tensions de vapeur au voisinage de la température d'ébullition sous pression atmosphérique :

$$Ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{\Delta_{vap}H^0}{R} \times \left(\frac{1}{T^0_{eb}} - \frac{1}{T}\right) \qquad (6)$$

ou bien :

$$\log_{10}\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{\Delta_{vap}H^0}{2,3 \times R} \times \left(\frac{1}{T^0_{eb}} - \frac{1}{T}\right) \qquad (7)$$

D'une manière plus générale, on écrira :

$$\log_{10}\left(\frac{p}{p^0}\right) = A + \frac{B}{T} \qquad (8)$$

Les valeurs de A et B étant considérées comme des paramètres pouvant dépendre du domaine de température considéré.

(b) Si on admet que la chaleur de vaporisation dépend de T :

$\Delta_{vap}H\,(T) = a + b \times T$

Intégrons la relation (5) entre $T_1 - p_1$ et $T_2 - p_2$:

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + b \times T)}{R \times T^2} \times dT$$

Scanné avec CamScanner

On aboutit alors à l'expression :

$$Ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{a}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \frac{b}{R} \times Ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Cette expression peut effectivement être appliquée au calcul des tensions de vapeur au voisinage de la température d'ébullition sous pression atmosphérique.

$$Ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{a}{R} \times \left(\frac{1}{T^0_{eb}} - \frac{1}{T}\right) + \frac{b}{R} \times Ln\left(\frac{T}{T^0_{eb}}\right) \qquad (9)$$

ou bien :

$$\log_{10}\left(\frac{P}{P^0}\right) = \frac{a}{2,3 \times R} \times \left(\frac{1}{T^0_{eb}} - \frac{1}{T}\right) + \frac{b}{R} \times \log_{10}\left(\frac{T}{T^0_{eb}}\right) \qquad (10)$$

D'une manière plus générale, on écrira :

$$\log_{10}\left(\frac{P}{P^0}\right) = A' - \frac{B'}{T} - C' \times \log_{10}(T) \qquad (11)$$

les valeurs de A', B' et C' étant considérées comme des paramètres pouvant dépendre du domaine de température considéré.

Partie B :

B-1. La température d'ébullition normale est la valeur de T pour laquelle $p = p^0 = 1\ bar$. Il faut donc résoudre :

$$\log_{10}\left(\frac{p^0}{p^0}\right) = 5,80 - \frac{1957,4}{T^0_{eb}} = 0$$

Il vient alors :

$$T^0_{eb} = \frac{1957,4}{5,8} = 337,48K$$

B-2. D'après l'énoncé :

$$\log_{10}\left(\frac{p}{p^0}\right) = 5,80 - \frac{1957,4}{T} \qquad (12)$$

Scanné avec CamScanner

de la forme $$\log_{10}\left(\frac{p}{p^0}\right) = A + \frac{B}{T}$$

les valeurs de A et B sont des paramètres valable dans le domaine de température considéré. Dans le cas présent $T \in [-20°C, 100°C]$. D'après la question A-2a) cette expression est obtenue après développement de la relation suivante :

$$\log_{10}\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{\Delta_{vap}H^0}{2,3 \times R} \times \left(\frac{1}{T^0_{eb}} - \frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

En identifiant les deux realtions (12) et (7) on obtient :

$$\frac{\Delta_{vap}H^0}{2,3 \times R} = 1957,4$$

d'où $$\Delta_{vap}H^0 = 2,3 \times R \times 1957,4$$

Application numérique :

$\Delta_{vap}H^0 = 2,3 \times 8,314 \times 1957,4 = 37430\ J.mol^{-1}$

$\Delta_{vap}H^0 = 37,43\ kJ.mol^{-1}$

Partie C :

La température de fusion dépend de la pression, mais faiblement, car les masses volumiques du liquide et du solide sont généralement très voisines l'une de l'autre. Dans ces conditions, la courbe représentative de l'équilibre liquide-solide est peu inclinée par rapport à l'axe des pressions (elle lui serait parallèle si les masses volumiques étaient égales).

Dans notre cas, la masse volumique du liquide est inférieure à celle du solide : $\rho_{liq} < \rho_{sd} \Rightarrow \frac{M}{V_m^{liq}} < \frac{M}{V_m^{sd}} \Rightarrow V_m^{sd} < V_m^{liq} \Rightarrow \left(V_m^{liq} - V_m^{sd}\right) > 0$

Il en résulte :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right) = \frac{\Delta_{fus}H}{T \times \left(V_m^{liq} - V_m^{sd}\right)} > 0$$

Le diagramme unaire a l'allure suivante :

Scanné avec CamScanner

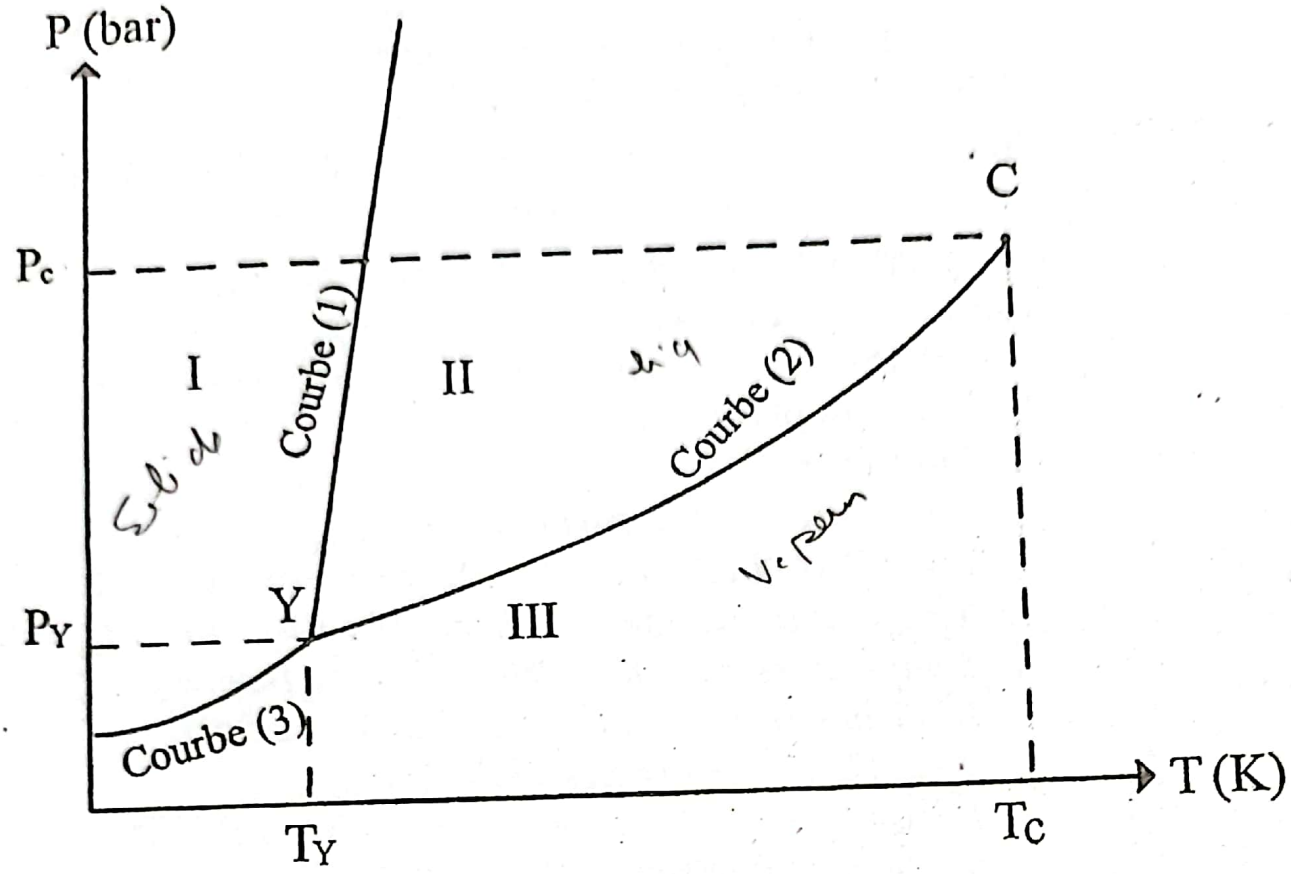


FIG. 2.1 – diagramme des phases d'un corps pur A.

C-1.

* Domaine I : phase solide.
* Domaine II : phase liquide.
* Domaine III : phase vapeur.

C-2. Courbe (1) : courbe de fusion ou de solidification.
Courbe (2) : courbe d'ébullition ou de liquéfaction.
Courbe (3) : courbe de sublimation ou de condensation.

C-3. Le point Y de coordonnées (T_Y, p_Y), point d'intersection des trois courbes de fusion, de sublimation et de vaporisation, est le point triple. Au point triple il y a coexistence des 3 phases.
Le point C de coordonnées (T_c, p_c), est le point critique, au dessus duquel il n'est plus possible de différencier les phases liquide et

Scanné avec CamScanner

vapeur.

C-4. D'après la règle des phases : $\varpi = C + 2 - \varphi - k - r$

avec

* C : nombre de constituants.
* φ : nombre de phases.
* k : nombre de relations imposées par les équilibres chimiques.
* r : nombre de relations imposées, entre les paramètres intensifs.

(a) Pour les systèmes dont les points représentatifs sont situés sur chacune des courbes :

Sur une courbe : $C = 1, \varphi = 2, k = 0, r = 0$, le calcul conduit à : $\varpi = 1$.

(b) Au point triple Y : $C = 1, \varphi = 3, k = 0, r = 0$, le calcul conduit à : $\varpi = 0$.

Au point critique C : $C = 1, \varphi = 1, k = 0, r = 2$: il y a deux relations imposées entre les grandeurs intensives :

* la courbe $p = f(V_m)$ présente un maximum pour l'isothèrme T_c, se qui se trduit mathématiquement par la relation :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0$$

* la courbe $p = f(V_m)$ possède un point d'infexion pour l'isothèrme T_c, se qui se trduit mathématiquement par la relation :

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0$$

Le calcul conduit à : $\varpi = 0$.

C-5. Pour $T_c = 512,6\ K$ la relation (12) devient :

$$\log_{10}\left(\frac{p_c}{p^0}\right) = 5,80 - \frac{1957,4}{T_c}$$

Ou encore,

$$\frac{p_c}{p^0} = 10^{\left(5,80 - \frac{1957,4}{T_c}\right)}$$

Scanné avec CamScanner

d'où

$$p_c = 10^{\left(5{,}80 - \frac{1957{,}4}{T_c}\right)} \times p^0$$

Application numérique :

$p_c = 10^{\left(5{,}80 - \frac{1957{,}4}{512{,}6}\right)} \times 1 = 95{,}81\ bar$

Partie D :

La pression critique calculée est : $(p_c)_{cal} = 95{,}81$ bar la valeur expérimentale est : $(p_c)_{exp} = 81$ bar.

D-1. L'écart entre la valeur calculée et la valeur expérimentale est dû au fait que la relation (12) utilisée dans ce problème n'est valable qu'entre $-20°C = 253K$ et $100°C = 373K$. Alors que la température critique :
$T_c = 512,6K \notin [253K, 373K]$.

D-2. A la température critique, il n'est plus possible de différencier entre les phases liquide et vapeur d'où :
$\Delta_{vap}H^0\,(T_c) = 0$ kJ.mol^{-1}

2.1.3 Enoncé du problème (2004)

L'analyse du diagramme température, pression (T,p) du bismuth montre une diminution de la température de fusion de $3,5 \times 10^{-3}\ K$ pour une augmentation de pression de 1 atm.

1. Quel est le signe de la variation du volume $\Delta_{fus}V$ pour le bismuth ?
2. Calculer la variation du volume de fusion $\Delta_{fus}V$ au cours de la fusion du bismuth. On admettra que cette variation est indépendante de la pression.
3. En déduire la température de fusion du bismuth sous la pression de 100 atm.
4. (a) Représenter l'allure du diagramme de phases unaire du bismuth dans le plan (T,p) en précisant les points particuliers. Le tracé à l'échelle n'est pas exigé.

Scanné avec CamScanner

(b) Indexer ce diagramme en précisant les états physiques dans chaque domaine et sur chaque courbe d'équilibre.

5. On refroidit sous pression constante égale à 1 atm du bismuth de 2000°C jusqu'à la température ambiante.

(a) Représenter dans le plan température-temps (T,t) l'allure de la courbe de refroidissement.

(b) Préciser sur chaque branche de la courbe de refroidissement les phénomènes observés.

Données :

Constante des gaz parfaits :
$R = 8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1} = 0,082\ L.atm.mol^{-1}.K^{-1}$.
Température normale de fusion du Bismuth : $T^0_{fus} = 271°C$.
Température normale d'ébullition du Bismuth : $T^0_{eb} = 1560°C$.
Enthalpie normale de fusion du Bismuth :
$\Delta_{fus}H^0_{298}(Bi_{(sd)}) = 11,3\ kJ.mol^{-1}$.
Pression au point triple : $p_T = 6,25 \times 10^{-10}\ atm$.
Température critique : $T_C = 4347\ °C$.

2.1.4 Corrigé du problème (2004)

1. Pour l'équilibre liquide-solide, l'équation de Clapeyron s'écrit :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H^0}{T \times \Delta_{fus}V} \qquad (1)$$

$\Delta_{fus}H^0$ est l'enthalpie molaire standard de fusion.
$\Delta_{fus}V$ est la variation des volumes molaires de fusion.
T désigne la température de fusion.
Comme $\Delta_{fus}H^0 > 0$ alors le signe de $\Delta_{fus}V$ est le même que celui de la pente $\frac{dp}{dT}$

Une variation de T de l'ordre de $10^{-3}K$ pour une variation de pression de 1 atm. On peut alors assimiler $\frac{dp}{dT}$ à $\frac{\Delta p}{\Delta T}$.

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{1}{-3,5 \times 10^{-3}} = -285,71\ atm.K^{-1} < 0$$

$\Delta_{fus}V$ doit être négatif.

Scanné avec CamScanner

2. De la relation de Clapeyron (1) on tire :

$$\Delta_{fus}V = \frac{\Delta_{fus}H^0}{T \times \left(\frac{dp}{dT}\right)}$$

$$\Delta_{fus}V = \frac{\Delta_{fus}H^0}{T \times \left(\frac{dp}{dT}\right)}$$

Pour obtenir le résultat en $L.mol^{-1}$ on multiplie par $\left(\frac{0,082}{8,314}\right)$

Application numérique :

$$\Delta_{fus}V = \frac{11,3 \times 10^3}{(271+273) \times (-285,71)} \times \left(\frac{0,082}{8,314}\right)$$
$$\Delta_{fus}V = -7,168 \times 10^{-4} L.mol^{-1}$$

3. Par intégration de la relation de Clapyron (1) :

$$\int_{P^0}^{P} dp = \int_{T^0_{fus}}^{T} \frac{\Delta_{fus}H^0}{T \times \Delta_{fus}V} \times dT$$

$$(p - p^0) = \frac{\Delta_{fus}H^0}{\Delta_{fus}V} \times \int_{T^0_{fus}}^{T} \frac{dT}{T}$$

$$(p - p^0) = \frac{\Delta_{fus}H^0}{\Delta_{fus}V} \times Ln\left(\frac{T}{T^0_{fus}}\right)$$

$$T = T^0_{fus} \times Exp\left(\frac{(p - p^0) \times \Delta_{fus}V}{\Delta_{fus}H^0}\right)$$

Application numérique :

$$T = 544 \times exp\left(\frac{(100-1) \times \left(\frac{8,314}{0,082}\right) \times (-7,168 \times 10^{-4})}{11,3 \times 10^3}\right)$$

$$T = 543,8\ K = 270,7^0C$$

Scanné avec CamScanner

2.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

4. (a) et (b)

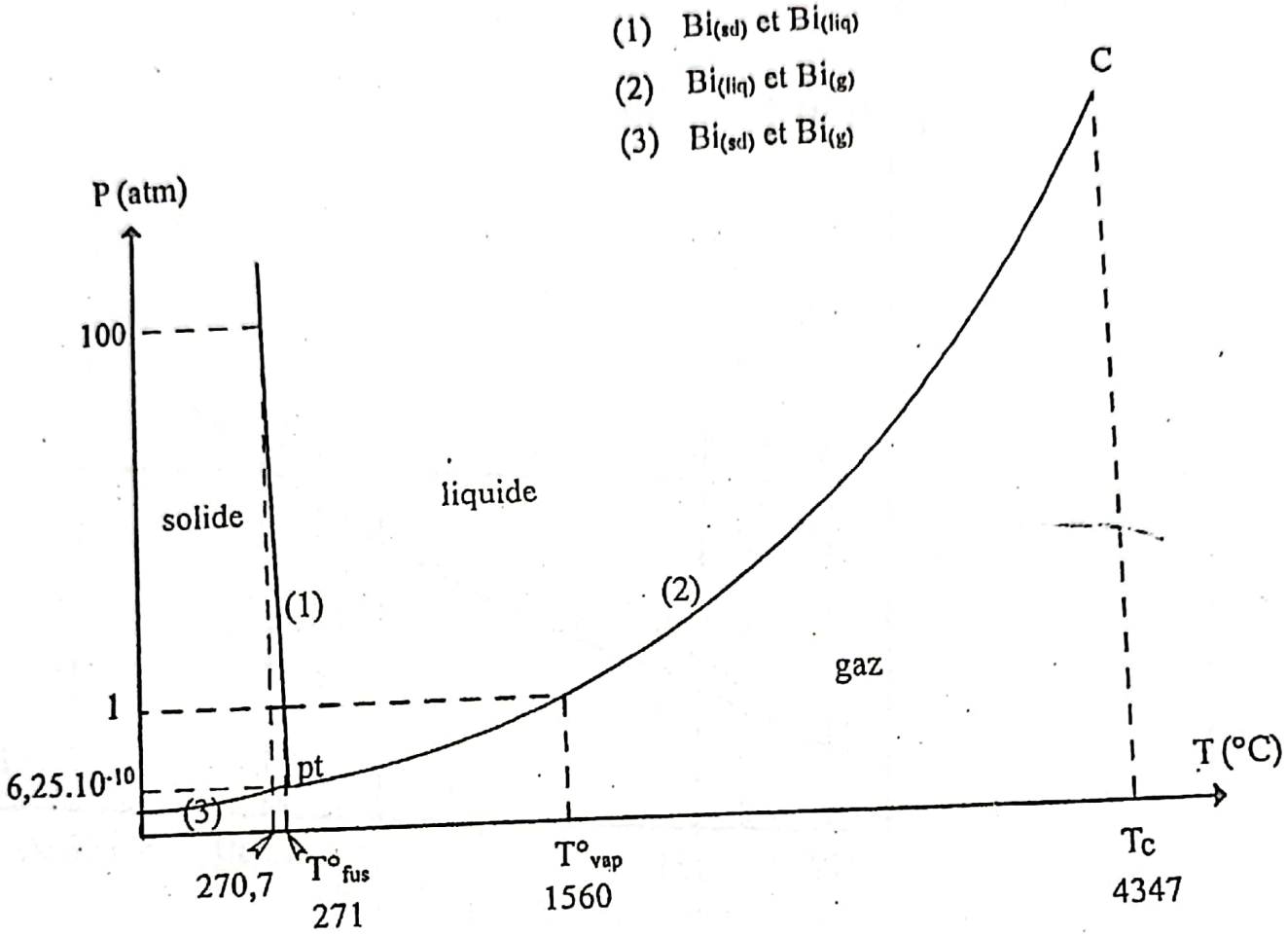
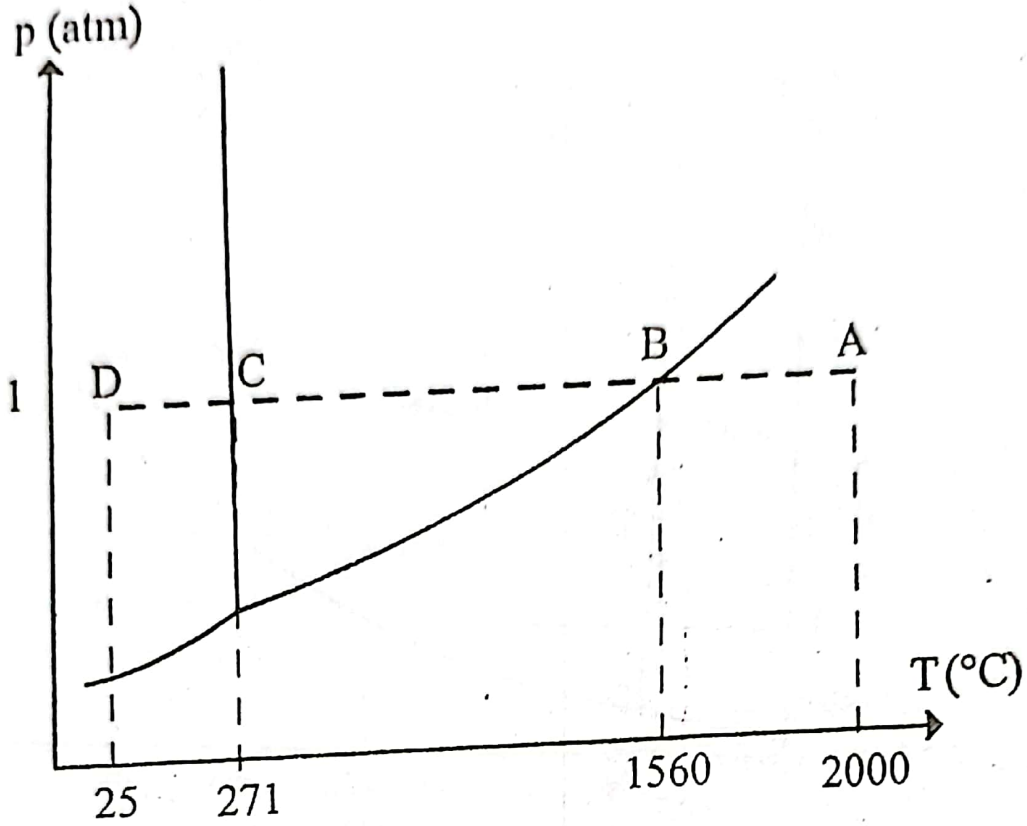
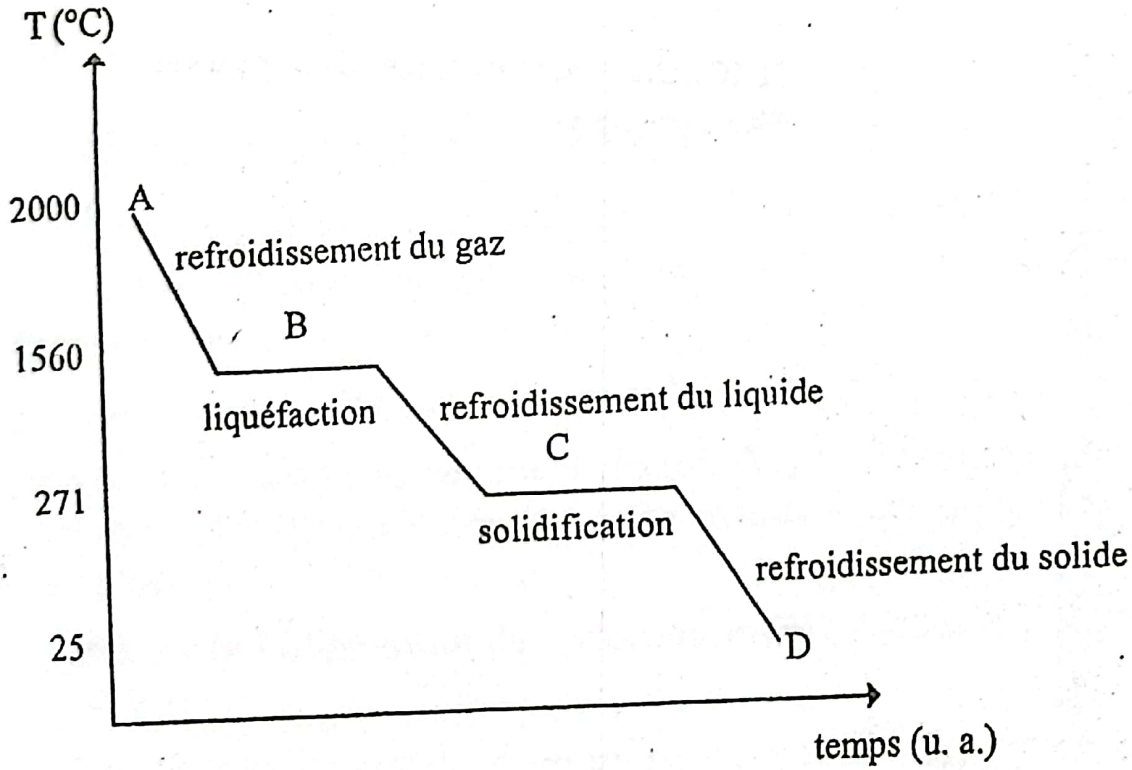


FIG. 2.2 – diagramme des phases de Bismuth.

Scanné avec CamScanner

5. (a) et (b)





Scanné avec CamScanner

2.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

2.1.5 Enoncé du problème (2006)

Le diagramme d'état d'un composé chimique noté « A » est donné par la figure ci-dessous. Ce composé, de masse molaire $M_A = 100\ g.mol^{-1}$ possède deux variétés allotropiques solides notées A_α (variété stable à haute température) et A_β (variété stable à basse température). Leurs densités respectives sont $d_\alpha = 12,2$ et $d_\beta = 14,4$.

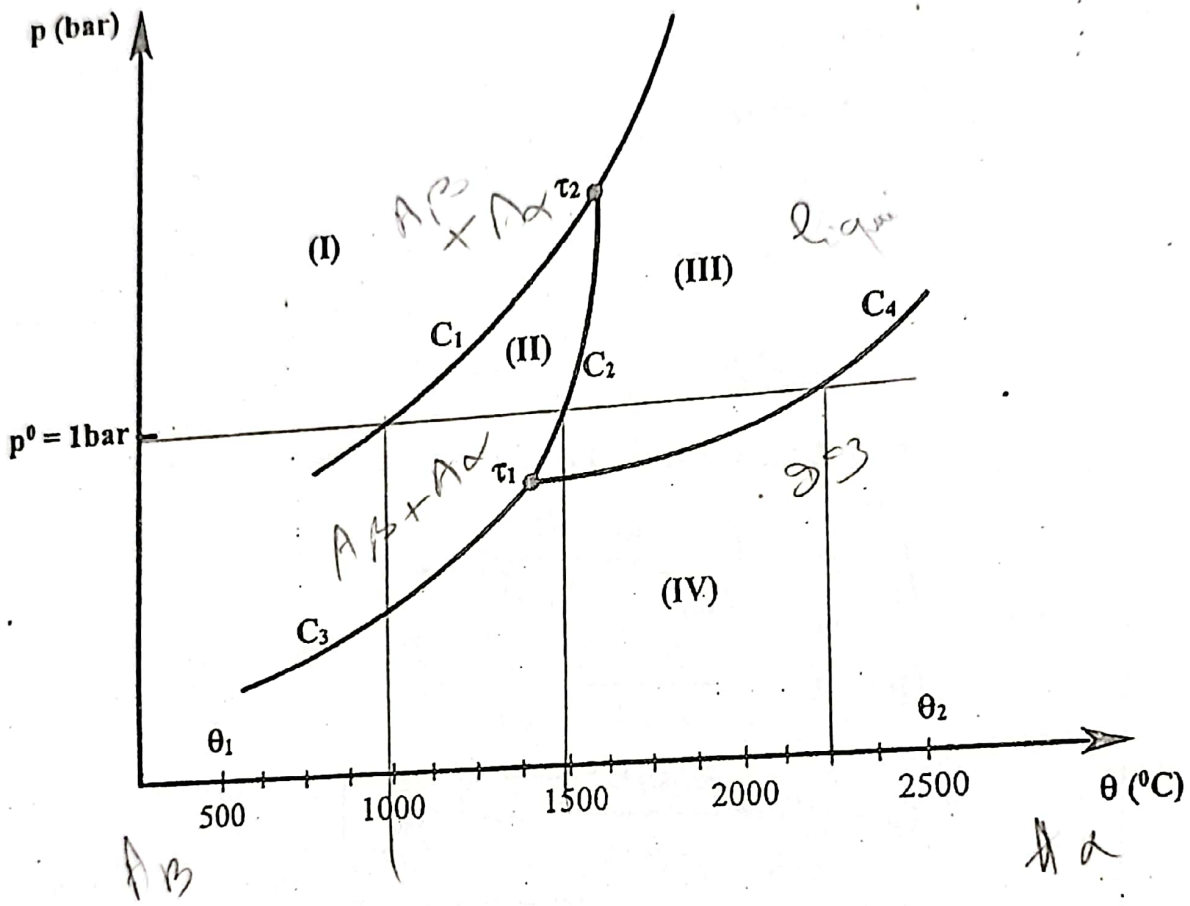


FIG. 2.3 – diagramme des phases d'un composé A.

Sous la pression standard $p^0 = 1\ bar$, la transition de la variété allotropique β à la variété α se fait à la température avec une variation d'enthalpie $\Delta_{\beta \longrightarrow \alpha} H^0$.

1. Reproduire le diagramme ci-dessus sur votre copie.

   (a) Indiquer sur le diagramme, les noms des différentes courbes (de C_1 à C_4) et des différents domaines (de (I) à (IV)).

Scanné avec CamScanner

(b) Qu'appelle-t-on les points τ_1 et τ_2 ?

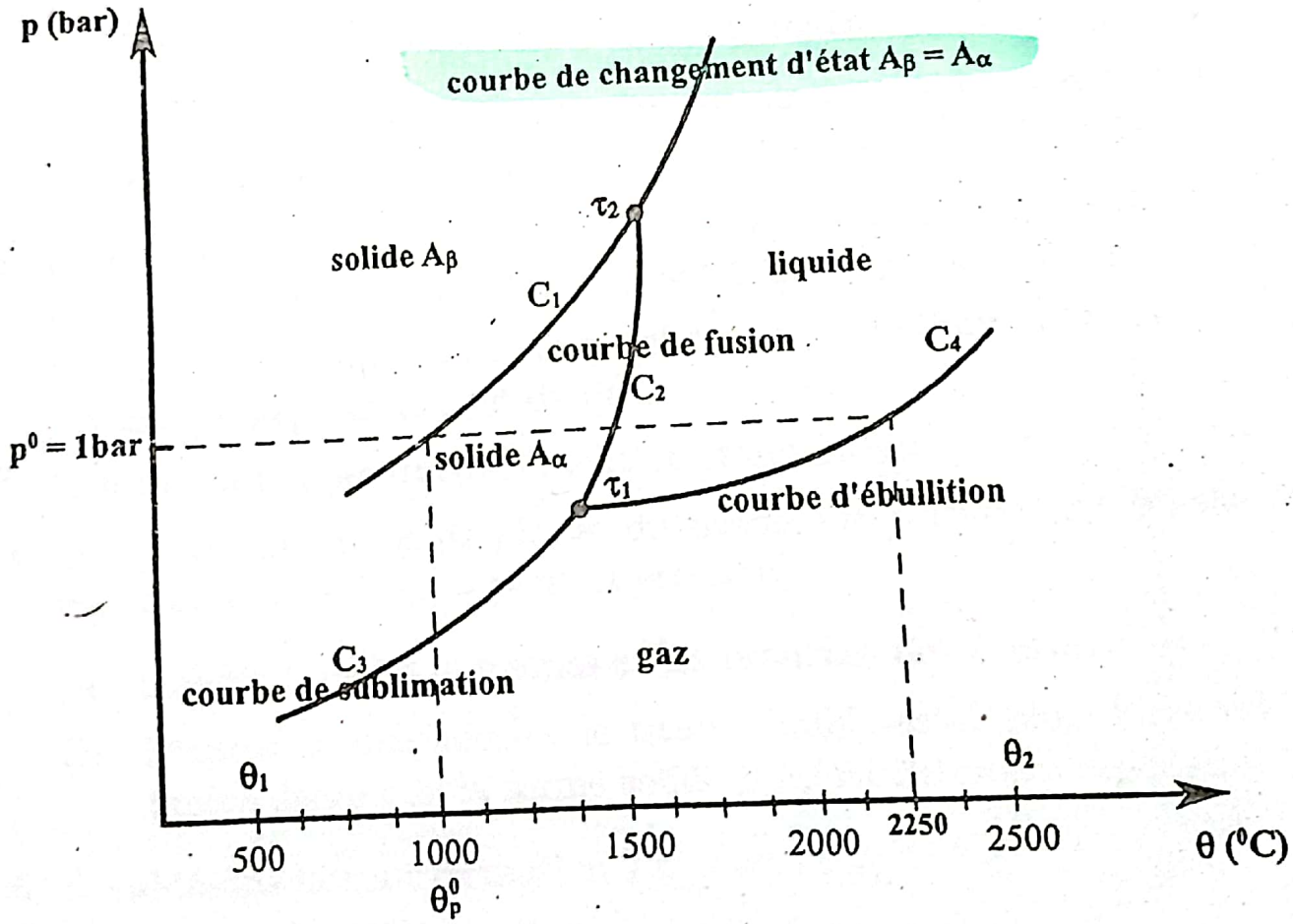
2. Etablir la relation de Clapeyron relative à l'équilibre : $A_\beta \rightleftharpoons A_\alpha$.
3. Montrer que la transition $A_\beta \rightleftharpoons A_\alpha$.est endothermique.
4. On procède à un chauffage isobare ($p = p^0 = 1\ bar$) d'une quantité de solide « A» de θ_1 à θ_2.

   (a) Déterminer les températures standard de fusion θ^0_{fus}, d'ébullition θ^0_{eb} et de transition θ^0_p.

   (b) Tracer et commenter l'allure de la courbe d'analyse thermique ($\theta = f\,(temps)$) obtenue au cours de ce chauffage.

2.1.6 Corrigé du problème (2006)

1. (a)



(b) τ_1 et τ_2 sont les points triples.

Scanné avec CamScanner

2.

$$\Lambda_\beta \rightleftharpoons \Lambda_\alpha$$

A l'équilibre :

$$\mu_\Lambda^\alpha = \mu_\Lambda^\beta \qquad (1)$$

avec $\begin{cases} \mu^\alpha = H_m^\alpha - T \times S_m^\alpha \\ \mu^\beta = H_m^\beta - T \times S_m^\beta \end{cases}$

D'après la relation (1) on a :

$$H_m^\alpha - T \times S_m^\alpha = H_m^\beta - T \times S_m^\beta$$

$$(H_m^\beta - H_m^\alpha) = T \times (S_m^\beta - S_m^\alpha) \qquad (2)$$

En plus, la dérivatïon de la relation (1) donne :

$$d\mu_\Lambda^\alpha = d\mu_\Lambda^\beta \qquad (3)$$

Or,

$$d\mu = V_m \times dp - S_m \times dT$$

D'après la relation (3) on a :

$$V_m^\alpha \times dp - S_m^\alpha \times dT = V_m^\beta \times dp - S_m^\beta \times dT$$

En regroupant les termes on obtient :

$$(S_m^\alpha - S_m^\beta) \times dT = (V_m^\alpha - V_m^\beta) \times dp$$

d'où

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\alpha - S_m^\beta}{V_m^\alpha - V_m^\beta}$$

En tenant compte de (2) il vient :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{trs} = \frac{H_m^\alpha - H_m^\beta}{T \times \left(V_m^\alpha - V_m^\beta\right)} = \frac{\Delta_{trs}H}{T \times \Delta_{trs}V}$$ (relation de Clapéyron).

Scanné avec CamScanner

3.

* D'après la relation de Clapeyron, le signe de $\Delta_{trs}H$ dépend du signe de la pente $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{trs}$ et de $\Delta_{trs}V$:

* D'après le diagramme, la pente $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{trs} > 0$.

* D'après l'énoncé : $d_\alpha < d_\beta \Rightarrow \rho_\alpha < \rho_\beta \Rightarrow \frac{M_A}{V_m^\alpha} < \frac{M_A}{V_m^\beta}$

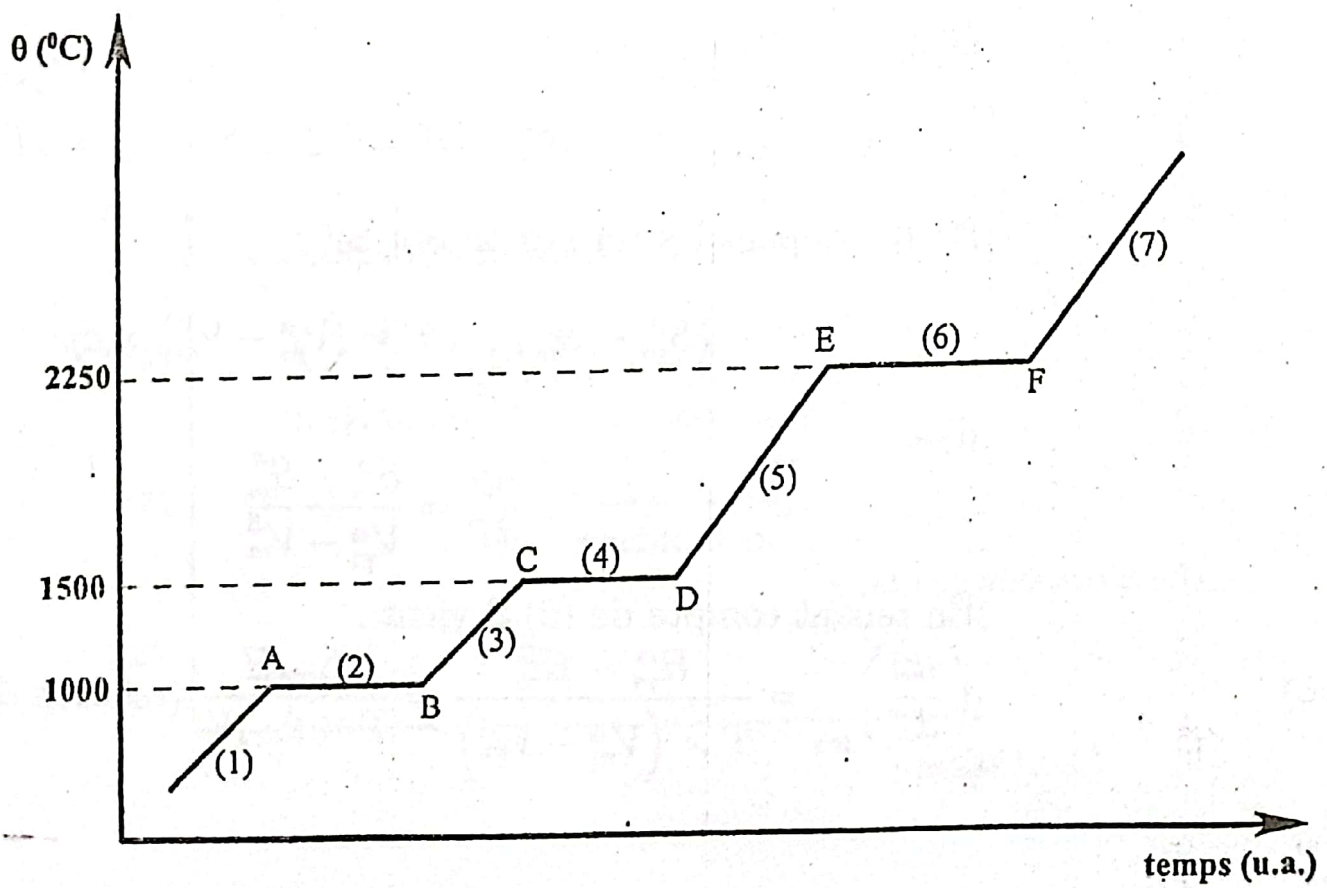
D'où,

$$V_m^\alpha > V_m^\beta \Rightarrow (V_m^\alpha - V_m^\beta) > 0$$

Comme $\Delta_{trs}H > 0$ alors la transition $A^\beta \rightleftharpoons A^\alpha$ est endothermique.

4. (a) D'après le diagramme :
   * $\theta^0_{fus} = 1500^0C$;
   * $\theta^0_{éb} = 2250^0C$;
   * $\theta^0_p = 1000^0C$.

(b)



Scanné avec CamScanner

2.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

Branche (1) : chauffage du solide A_β.

Point A : apparition du premier cristal A_α.

Branche (2) : transition $A_\alpha \rightleftharpoons A_\beta$.

Point B : disparition du dernier cristal A_β.

Branche (3) : chauffage du solide A_α.

Point C : apparition de la première goutte du liquide

Branche (4) : fusion.

Point D : disparition du dernier cristal A_α.

Branche (5) : chauffage du liquide.

Point E : apparition de la première bulle de vapeur.

Branche (6) :ébullition.

Point F : disparition de la dernière goutte du liquide.

Branche (7) : chauffage de la vapeur.

Scanné avec CamScanner

2.2 Section MP

2.2.1 Enoncé du problème (2005)

La variation de la pression de vapeur du titane solide dans la phase β, en fonction de la température, est donnée par la relation :

$$\log_{10}(p) = 10,20 - \frac{24275}{T}$$

valable de 1150 K à 2005 K
Celle du titane liquide, par la relation :

$$\log_{10}(p) = 9,12 - \frac{22110}{T}$$

valable du point triple au point d'ébullition standard.

Dans les expressions ci-dessus, les températures sont exprimées en kelvin et les pressions en mmHg.

On supposera que les enthalpies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température dans les domaines considérés et que la pression intervient peu sur les équilibres entre les phases condensées.

1. Déterminer sous quelle pression et à quelle température, le titane liquide, le titane gaz et le titane β solide sont en équilibre.
2. Calculer à la température du point triple, les enthalpies de sublimation, de vaporisation et de fusion du titane.
3. Calculer la température d'ébullition standard du titane.
4. Tracer le diagramme de phases du titane. On prendra une échelle logarithmique « log_{10} » pour la pression).
   (a) Indexer tous les domaines et les branches des courbes.
   (b) D'après ce diagramme, le titane liquide est-il plus dense ou moins dense que la forme solide β ? Justifier votre réponse.
5. Considérons la transformation $Ti^{\beta}_{(sd)} \rightleftharpoons Ti_{(liq)}$
   (a) Peut-on choisir à la fois la température et la pression pour cet équilibre ? Justifier votre réponse.

Scanné avec CamScanner

(b) En comparant les masses volumiques, prévoir comment se déplace l'équilibre si on augmente la pression à température constante.

On donne :
Constante des gaz parfaits :
$R = 8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1} = 0,082\ L.atm.K^{-1}.mol^{-1}$.
Température standard de fusion de Ti^{β} : $\theta^0_{fus}(Ti^{\beta}) = 1670°C$.
Température standard de fusion de Al : $\theta^0_{fus}(Al) = 660°C$.
Conversion : $1\ bar \simeq 1\ atm = 760\ mmHg$.

2.2.2 Corrigé du problème (2005)

1. Au point triple, on écrit l'égalité des pressions de vapeur de Ti^{β} et du titane liquide :

$$.10,20 - \frac{24275}{T_{pt}} = 9,12 - \frac{22110}{T_{pt}}$$

$$T_{pt} = \frac{(24275 - 22110)}{(10,20 - 9,12)} = 2005\ K$$

$$\log_{10}(p_{pt}) = 9,12 - \frac{22110}{T_{pt}} = 9,12 - \frac{22110}{2005} = -1,91$$

$$p_{pt} = 10^{-1,91} = 0,012\ mmHg$$

2. La relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre liquide-vapeur est :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T \times \left(V_m^{vap} - V_m^{liq}\right)}$$

Hypothèses :
* $\Delta_{vap}H$ est indépendante de la température.
* $V_m^{vap} >> V_m^{liq} \Longrightarrow V_m^{vap} - V_m^{liq} \simeq V_m^{vap}$.
* la vapeur se comporte comme un gaz parfait : $V_m^{vap} = \frac{R \times T}{p}$

Scanné avec CamScanner

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{vap} = \frac{\Delta_{vap}H}{R \times T^2} \times p$$

$$\left(\frac{dp}{p}\right) = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \times \frac{dT}{T^2}$$

$$\frac{d\,(Ln\,(p))}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{R \times T^2} \qquad (1)$$

Or,

$$Ln\,(p) = Ln\,(10) \times \left(10,20 - \frac{24275}{T}\right)$$

* En dérivant par rapport à T, on obtient :

$$\frac{d\,(Ln\,(p))}{dT} = Ln\,(10) \times \left(\frac{24275}{T^2}\right) \qquad (2)$$

Par identification des deux relations (1) et (2) :

$$\frac{\Delta_{vap}H}{R} = Ln\,(10) \times 24275$$

$$\Delta_{vap}H = Ln\,(10) \times 24275 \times R$$

Application numérique :

$\Delta_{vap}H = Ln\,(10) \times 24275 \times 8,314 = 464713,14\ J.mol^{-1}$.

De même pour la sublimation :

$$\frac{d\,(Ln\,(p))}{dT} = \frac{\Delta_{sub}H}{R \times T^2} \qquad (3)$$

Or,

$$Ln\,(p) = Ln\,(10) \times \left(9,12 - \frac{22110}{T}\right)$$

En dérivant par rapport à T, on obtient :

$$\frac{d\,(Ln\,(p))}{dT} = Ln\,(10) \times \left(\frac{22110}{T^2}\right) \qquad (4)$$

Scanné avec CamScanner

2.2 SECTION MP

Par identification des deux relations (3) et (4) :

$$\Delta_{sub}H = Ln\,(10) \times 22110 \times R$$

Application numérique :

$\Delta_{sub}H = Ln\,(10) \times 22110 \times 8,314 = 423267,04\ J.mol^{-1}$.

A la température du point triple :

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

Application numérique :

$\Delta_{fus}H = 464713,14 - 423267,04 = 41446,10\ J.mol^{-1}$.

3. La température d'ébullition standard est obtenue pour $p = 760$ mmHg.

$$\log_{10}(760) = 9,12 - \frac{22110}{T^0_{vap}}$$

$$T^0_{vap} = \frac{-22110}{\log_{10}(760) - 9,12} = 3544\ K$$

4. (a) La courbe de fusion passe par le point triple et le point donnant la température de fusion standard

$$T^0_{fus}(Ti) = 1670 + 273 = 1943K$$

Scanné avec CamScanner

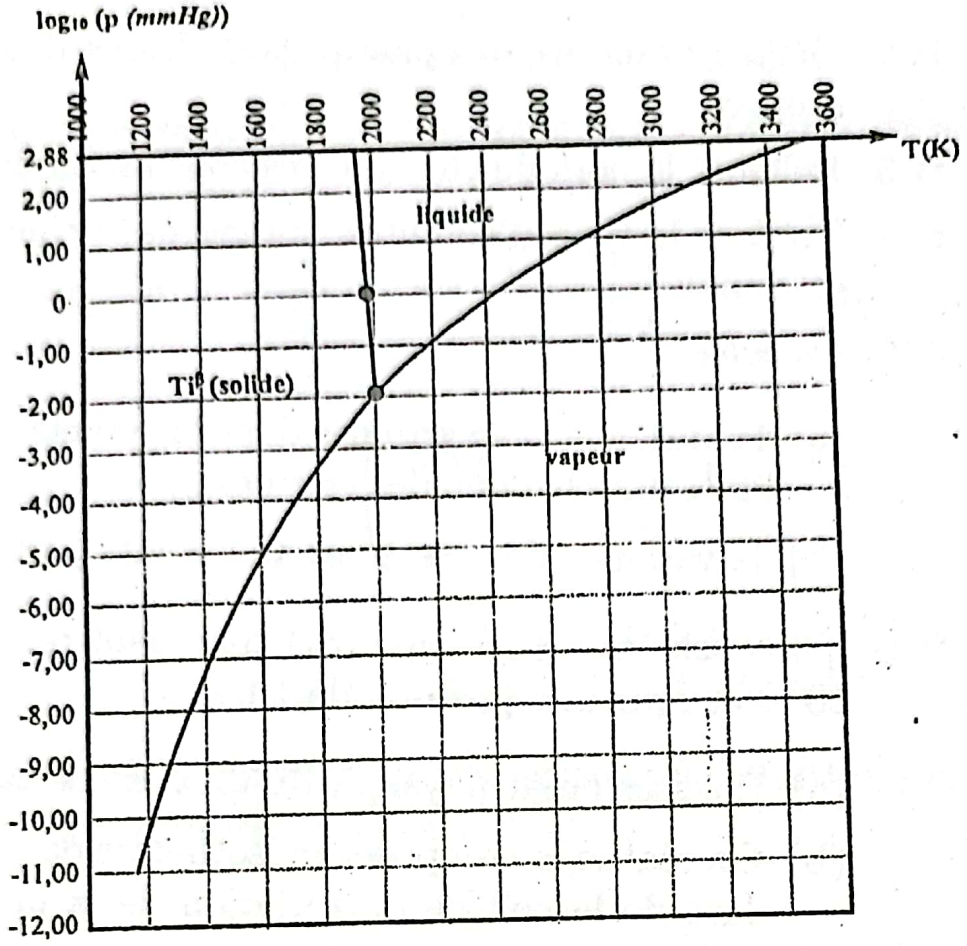


FIG. 2.4 – diagramme des phases de titane.

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

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus} = \frac{\Delta_{fus}H}{T \times \left(V_m^{liq} - V_m^{sd}\right)} < 0$$

avec $\Delta_{fus}H > 0$ donc $V_m^{liq} - V_m^{sd} < 0 \Longrightarrow V_m^{liq} < V_m^{sd} \Longrightarrow \frac{M}{V_m^{liq}} > \frac{M}{V_m^{sd}}$ c'est-à-dire $\rho^{liq} > \rho^{sd}$. Le titane liquide est plus dense que le titane β solide.

5. (a) D'après la règle des phases on a : $\varpi = C + 2 - \varphi - k - r$

avec

* C : nombre de constituants = 1.
* φ : nombre de phases = 2.

Scanné avec CamScanner

2.2 SECTION MP

* k : nombre de relations imposées par les équilibres chimiques = 0.
* r : nombre de relations imposées, entre les paramètres intensifs = 0.

$\varpi = 1 + 2 - 2 - 0 - 0 = 1$.

Non, on ne peut pas choisir à la fois T et p, car on a le droit de choisir une seule variable intensive.

(b) Comme $\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right) = -\Delta_r V_m$ avec A : affinité chimique.

D'après la question 4-(b) on a : $\rho^{liq} > \rho^{sd} \Longrightarrow V_m^{liq} < V_m^{sd} \Longrightarrow$ $\Delta_r V_m < 0$.

$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right) > 0$ favorise le passage de $Ti^{\beta}_{(sd)}$ à $Ti_{(liq)}$

Scanné avec CamScanner

Chapitre 3

Diagrammes binaires

3.1 Section Technologique

3.1.1 Enoncé du problème (1995)

On considère le diagramme d'équilibre, liquide-solide ci-dessous du système binaire Ni-Mg à $p = 1$ atmosphère.

1. Déterminer la formule chimique de chacun des composés définis C_1 et C_2 et indiquer le type de fusion que présente chacun d'entre eux.
2. Indexer totalement le diagramme en précisant la nature des phases présentes dans les différents domaines numérotés de I à IX. Donner les définitions des points particuliers A, B, D, E_1, E_2 et P.
3. Indiquer les phases en équilibre sur les paliers de températures suivants : 507°C, 760°C et 1020°C.
4. On refroidit lentement de 1400°C à 400°C, un mélange formé de 0,852 mol de nickel (Ni) et 2,07 mol de magnésium (Mg).
   (a) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique correspondante et interpréter les phénomènes observés.
   (b) Donner la nature des phases obtenues à 400°C, et calculer la quantité de chacune d'entre-elles.

Données :

Masses molaires atomiques en $(g.mol^{-1})$ *:* $Ni = 58,7$; $Mg = 24,3$.

Scanné avec CamScanner

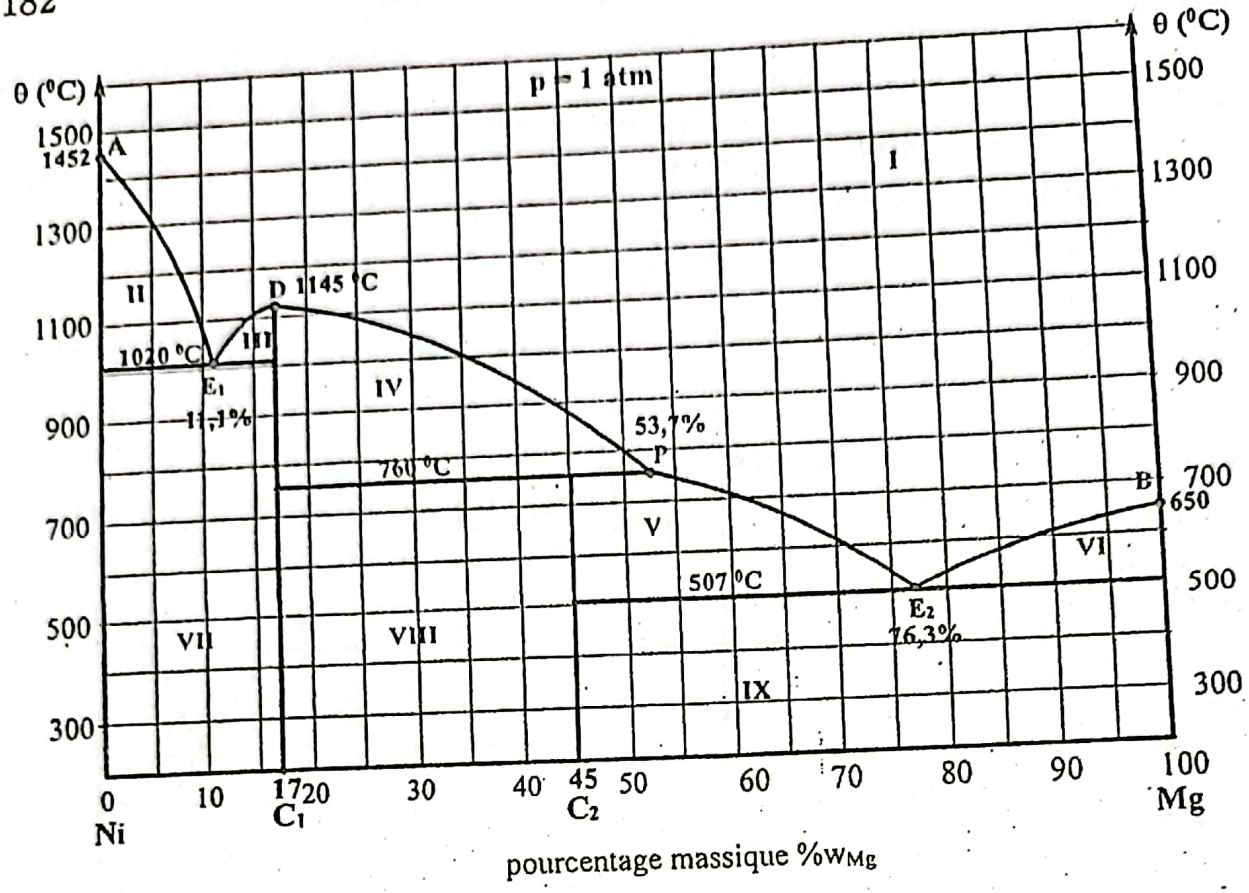


FIG. 3.1 – diagramme d'équilibre liquide-solide du système Ni-Mg à $p = 1\ atm$.

3.1.2 Corrigé du problème (1995)

1. Les composés C_1 et C_2 ont pour formule générale Ni_uMg_v avec u et v, deux entiers premiers entre eux.

Soit W_{Mg} la fraction massique en Mg :

$$W_{Mg} = \frac{m_{Mg}}{m_{Mg} + m_{Ni}}$$

Soit x_{Mg} la fraction molaire en Mg :

$$x_{Mg} = \frac{n_{Mg}}{n_{Mg} + n_{Ni}} = \frac{\frac{m_{Mg}}{M_{Mg}}}{\frac{m_{Mg}}{M_{Mg}} + \frac{m_{Ni}}{M_{Ni}}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{Ni} \times M_{Mg}}{M_{Ni} \times m_{Mg}}} \qquad (1)$$

Scanné avec CamScanner

D'autre part,

$$x_{Mg} = \frac{v}{v+u} = \frac{1}{1+\frac{u}{v}} \quad (2)$$

Par identification de (1) et (2) on a :

$$\frac{u}{v} = \frac{m_{Ni} \times M_{Mg}}{M_{Ni} \times m_{Mg}}$$

$$\frac{u}{v} = \frac{m_{Ni} \times M_{Mg}}{M_{Ni} \times m_{Mg}} \times \frac{\frac{1}{m_{Mg}+m_{Ni}}}{\frac{1}{m_{Mg}+m_{Ni}}} \quad (3)$$

$$\frac{u}{v} = \frac{W_{Ni} \times M_{Mg}}{M_{Ni} \times W_{Mg}}$$

composé défini	C_1	C_2
W_{Mg}	0,17	0,45
$W_{Ni} = 1 - W_{Mg}$	0,83	0,55
d'après (3) on a : $u/v \simeq$	2/1	1/2
valeurs de u et v	$u = 2$ et $v = 1$	$u = 1$ et $v = 2$
formule chimique	Ni_2Mg	$NiMg_2$
type de fusion	congruente	non congruente

2. Domaine I : liquide homogène.

Domaine II : liquide et $Ni_{(sd)}$.

Domaine III : liquide et $Ni_2Mg_{(sd)}$.

Domaine IV : liquide et $Ni_2Mg_{(sd)}$.

Domaine V : liquide et $NiMg_{2(sd)}$.

Domaine VI : liquide et $Mg_{(sd)}$.

Scanné avec CamScanner

Domaine VII : $Ni_{(sd)}$ et $Ni_2Mg_{(sd)}$.

Domaine VIII : $Ni_2Mg_{(sd)}$ et $NiMg_{2(sd)}$.

Domaine IX : $NiMg_{2(sd)}$ et $Mg_{(sd)}$.

A : point de **fusion du nickel** (1452°C).

B : point de **fusion du magnésium** (650°C).

D : point de **fusion du composé intermédiaire**

$(C_1 = Ni_2Mg_{(sd)})$ (1145°C).

E_1 : point **eutectique** représentant le liquide de composition 11,1% en Mg en équilibre avec les solides Ni et C_1.

E_2 : point **eutectique** représentant le liquide de composition 76,3% en Mg en équilibre avec les solides C_2 et Mg.

P : point **péritectique** représentant le liquide de composition 53,7% en Mg en équilibre avec C_1 et C_2 tous deux solides.

3. Les phases en équilibre sur le palier :

* A 507°C : liquide (E_2), $Mg_{(sd)}$ et $C_{2(sd)}$
* A 760°C : liquide (P), $C_{1(sd)}$ et $C_{2(sd)}$
* A 1020°C : liquide (E_1), $Ni_{(sd)}$ et $C_{1(sd)}$

4. Commençons par calculer la fraction massique en Mg :

$$W_{Mg} = \frac{m_{Mg}}{m_{Mg} + m_{Ni}} = \frac{n_{Mg} \times M_{Mg}}{n_{Mg} \times M_{Mg} + n_{Ni} \times M_{Ni}}$$

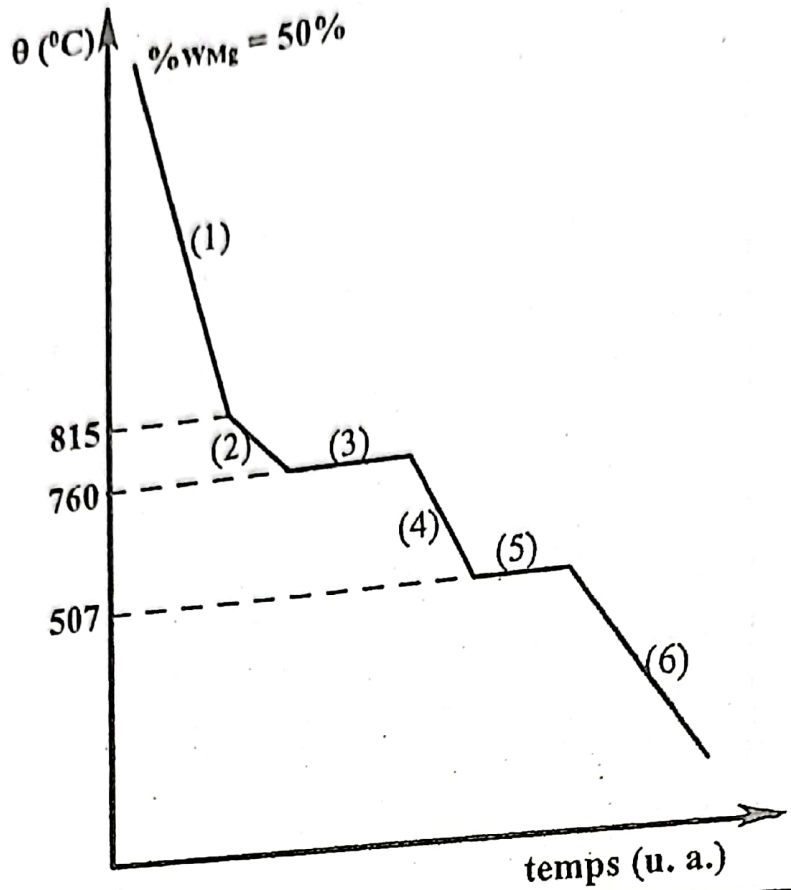
Application numérique :

$W_{Mg} = \dfrac{2,07 \times 24,3}{2,07 \times 24,3 + 0,852 \times 58,7} = 0,5$ soit le pourcentage massique en Mg : $\%W_{Mg} = 50\%$.

(a) Allure de la courbe d'analyse thermique à $\%W_{Mg} = 50\%$:

Scanné avec CamScanner

3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE



tronçon	températures	phases en présence
(1)	$> 815°C$	liquide
(2)	entre $815°C$ et $760°C$	liquide et $C_{1(sd)}$
(3)	A $760°C$	liquide (P), $C_{1(sd)}$ et $C_{2(sd)}$
(4)	entre $760°C$ et $507°C$	liquide et $C_{2(sd)}$
(5)	A $507°C$	liquide (E_2), $C_{2(sd)}$ et $Mg_{(sd)}$
(6)	$< 507°C$	$C_{2(sd)}$ et $Mg_{(sd)}$

Interprétation des phénomènes observés : Chaque fois qu'il y a un **changement de phase**, il se produit un changement de pente dans la courbe de refroidissement. Sur les paliers, le système est invariant. Les variations de la vitesse de refroidissement du système sont dues à une

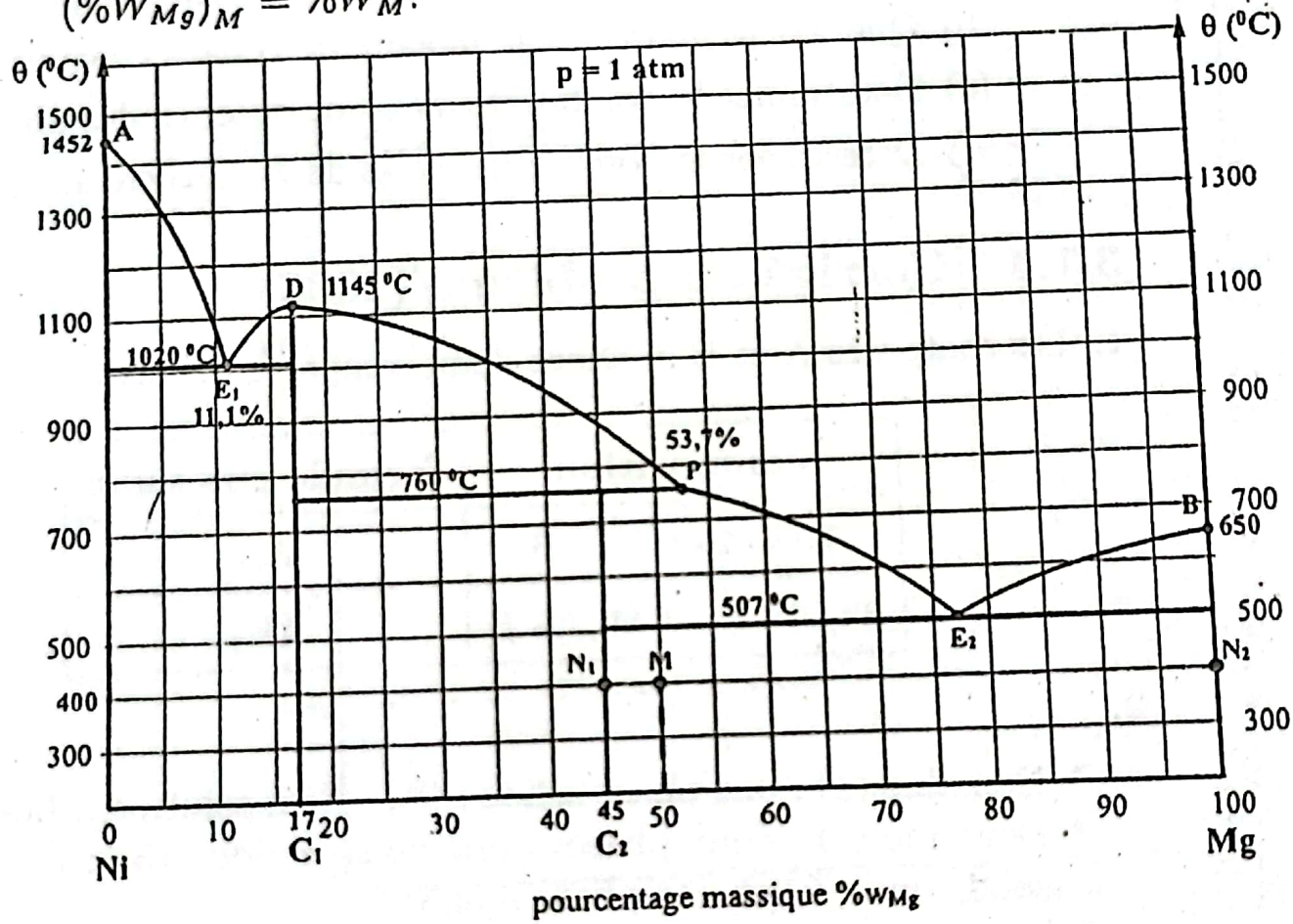
Scanné avec CamScanner

modification de sa capacité calorifique ; celle-ci dépend de la nature des phases mises en jeu.

(b) Les phases obtenues à 400°C sont $C_{2(sd)}$ et $Mg_{(sd)}$.

Le point M de coordonnées $((\%W_{Mg})_M = 50\%, \theta = 400°C)$ appartient à un domaine diphasé, (la phase solide 1 : $C_{2(sd)}$ notée sd_1 et la phase solide 2 : $Mg_{(sd)}$ notée sd_2).

Le pourcentage massique en Mg au point M $(\%W_{Mg})_M = \%W_M$.



D'après la figure ci-dessus, l'isotherme $\theta = 400°C$ coupe les deux axes verticaux aux deux points N_1 et N_2 d'abscisses respectives :

$$(\%W_{Mg}^{sd_1})_{N_1} = \%W_{N_1}^{sd_1} = 45\% \text{ et } (\%W_{Mg}^{sd_2})_{N_2} = \%W_{N_2}^{sd_2} = 100\%$$

avec, $\%W_{N_1}^{sd_1}$ et $\%W_{N_2}^{sd_2}$ désignent respectivement le pourcentage massique en Mg au point N_1 dans la phase solide 1 et le pourcentage massique en Mg au point N_2 dans la phase solide 2.

Scanné avec CamScanner

Les masses du solide $m_{C_2} = m^{sd_1}$ et du deuxième solide $m_{Mg} = m^{sd_2}$ satisfont à la règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{c} \dfrac{m^{sd_1}}{m^{sd_2}} = \dfrac{(\%W_M - \%W_{N_2}^{sd_2})}{(\%W_{N_1}^{sd_1} - \%W_M)} = \dfrac{(50-100)}{(45-50)} = 10 \\ m^{sd_1} + m^{sd_2} = m_{tot} \end{array} \right\} \quad (4)$$

avec m_{tot} la masse totale de ces deux phases :

$$m_{tot} = m^{sd_1} + m^{sd_2} = (n_{C_2} \times M_{C_2}) + (n_{Mg} \times M_{Mg}) \quad (5)$$

Application numérique :

$m_{tot} = (0,852 \times 58,7) + (2,07 \times 24,3) = 100,31\ g$

Le système (4) devient :

$$\left\{ \begin{array}{c} m^{sd_1} = 10 \times m^{sd_2} \\ m^{sd_1} + m^{sd_2} = 100,31\ g \end{array} \right\}$$

La résolution de ce système fournit : $m^{sd_2} = m_{Mg} = 9,12g$

et $m^{sd_1} = m_{C_2} = 91,19g$

Scanné avec CamScanner

3.1.3 Enoncé du problème (1996)

Le diagramme solide-liquide du système A-B est représenté par la figure ci-dessous.

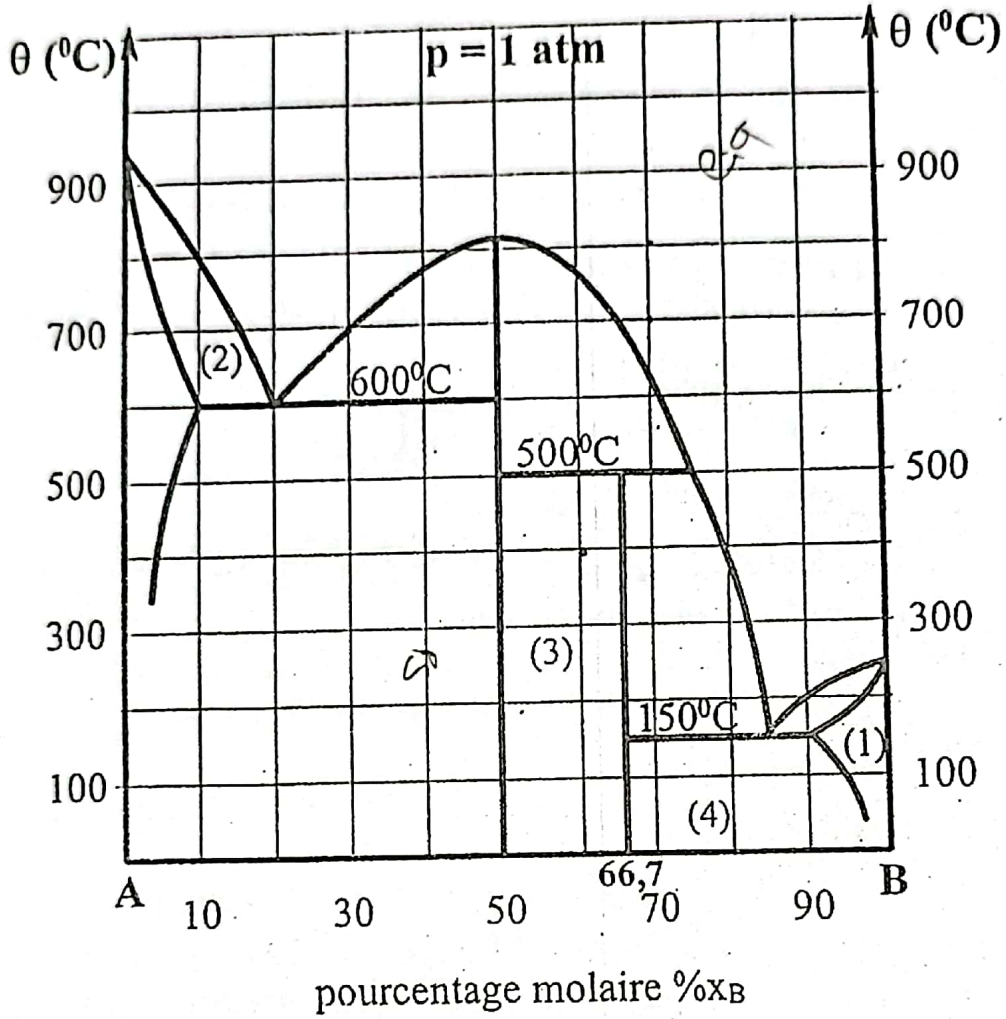


FIG. 3.2 – diagramme d'équilibre liquide-solide d'un système A-B à $p = 1\ atm$.

1. Combien A et B peuvent-ils donner de composés définis ? donnez leurs formules chimiques.
2. Quelles sont les phases en présence dans chacun des domaines numérotés de (1) à (4) ?
3. Ecrire les équilibres invariants dans les paliers de température 600°C, 500°C et 150°C.

Scanné avec CamScanner

4. On refroidit un mélange constitué de 10 mol de B et 4,28 mol de A de 800°C à 100°C. Tracez la courbe d'analyse thermique et expliquez les différents phénomènes observés au cours de ce refroidissement.
5. On refroidit un mélange liquide refermant 2,25 mol de B et 1,5 mol de A jusqu'à la température de 400°C.
   (a) Quelles sont les phases en présence à cette température ?
   (b) Quel est le pourcentage molaire de B dans chacune d'elles ?
   (c) Déterminer le nombre de moles de chacune des phases.
   (d) Déterminer le nombre de moles de B dans chaque phase.

3.1.4 Corrigé du problème (1996)

1. Les composés A et B donnent deux composés définis :

composition	formule chimique
50% A et 50% B	AB
33,30% A et 66,7% B	AB_2

2.
   * Domaine (1) : une phase solide : (S_β : A en solution solide dans B).
   * Domaine (2) : deux phases : une phase solide : (S_α : B en solution solide dans A) et une phase liquide.
   * Domaine (3) : deux phases solides : $AB_{(sd)}$ et $AB_{2(sd)}$.
   * Domaine (4) : deux phases solides : S_β et $AB_{2(sd)}$

3. Les équilibres invariants :

température	palier	équilibre
600°C	eutectique	$liquide\ (E_1) = S_\alpha + AB_{(sd)}$
500°C	péritectique	$liquide\ (P) + AB_{(sd)} = AB_{2(sd)}$
150°C	eutectique	$liquide\ (E_2) = S_\beta + AB_{2(sd)}$

Scanné avec CamScanner

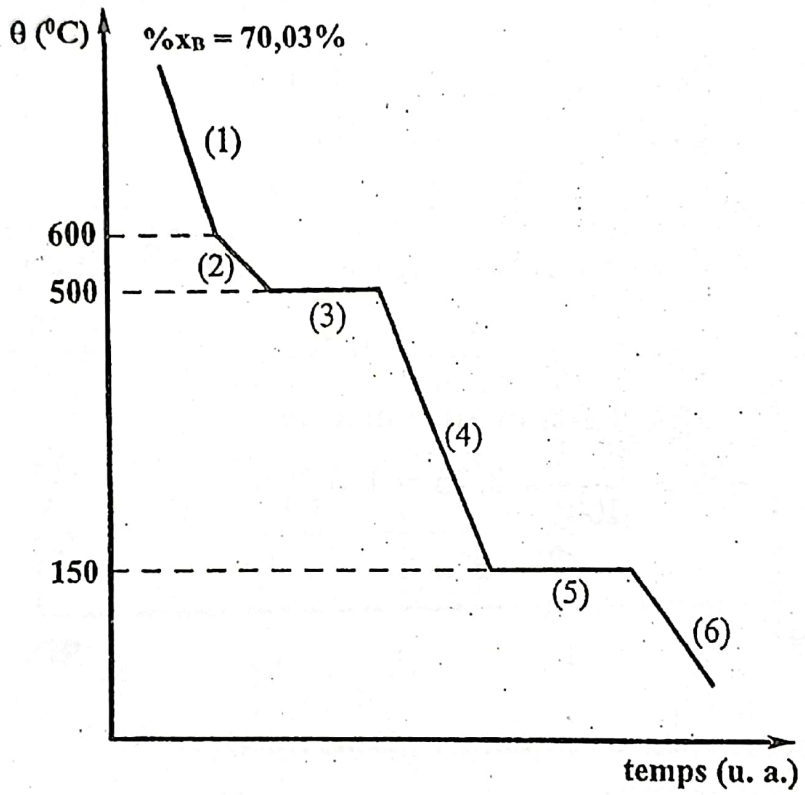
4. Commençons par calculer le pourcentage molaire en B :

$$\%x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} \times 100$$

Application numérique :

$$\%x_B = \frac{10}{10 + 4,28} \times 100 = 70,03\%$$

D'où la courbe d'analyse thermique :



* A $\theta = 600°C$: apparition des premiers cristaux AB.
* A $\theta = 500°C$: apparition des premiers cristaux AB_2.
* A $\theta = 150°C$: apparition de la solution solide de A dans B.

Scanné avec CamScanner

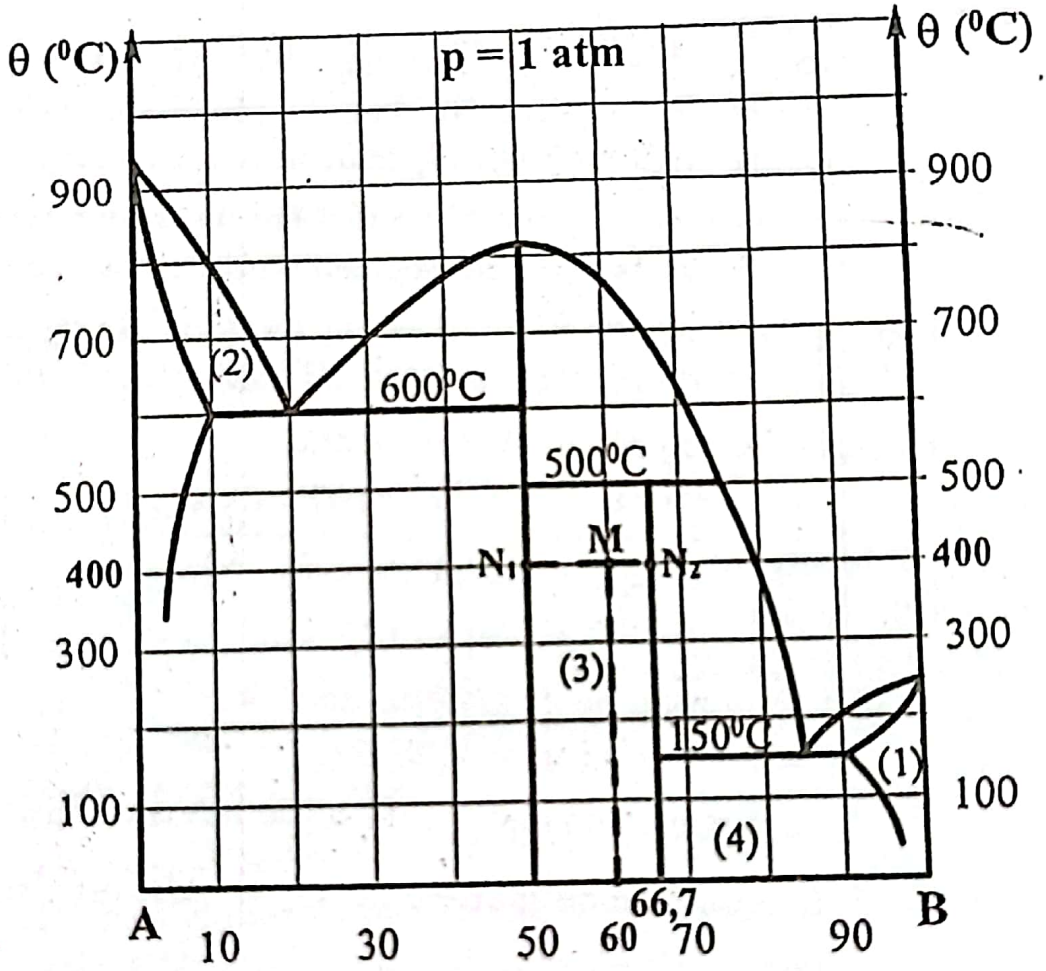
3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

5. Calcul du pourcentage molaire en B :

$$\%x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} \times 100$$

Application numérique :

$$\%x_B = \frac{2,25}{2,25 + 1,5} \times 100 = 60\%$$



(a) Le point M de coordonnées ($\%x_M = 60\%, \theta = 400°C$) appartient à un domaine diphasé. Les phases en présence sont :

- la phase solide AB notée sd_1;
- la phase solide AB_2 notée sd_2.

Scanné avec CamScanner

Le pourcentage molaire en B au point M :

$$(\%x_B)_M = \%x_M$$

(b) D'après la figure ci-dessus, l'isotherme $\theta = 400°C$ coupe les deux axes verticaux aux deux points N_1 et N_2 d'abscisses respectives :

$$\left(\%x_B^{sd_1}\right)_{N_1} = \%x_{N_1}^{sd_1} = 50\% \text{ et } \left(\%x_B^{sd_2}\right)_{N_2} = \%x_{N_2}^{sd_2} = 66,7\%.$$

avec, $\%x_{N_1}^{sd_1}$ et $\%x_{N_2}^{sd_2}$ désignant respectivement le pourcentage molaire en B au point N_1 dans la phase solide1 et le pourcentage molaire en B au point N_2 dans la phase solide 2.

(c) Pour calculer la quantité de matière de chacune des phases, il suffit d'appliquer la règle des segments inverses au point M.

Soit n_1 la quantité de matière de $(A+B)$ constituant AB et n_2 la quantité de matière de $(A+2B)$ constituant AB_2.

La règle des segments inverses donne :

$$\left\{ \begin{array}{c} \dfrac{n_1}{n_2} = \dfrac{(\%x_M - \%x_{N_2}^{sd_2})}{(\%x_{N_1}^{sd_1} - \%x_M)} = \dfrac{(60-66,7)}{(50-60)} = 0,67 \\ n_1 + n_2 = 3,75\ mol \end{array} \right\}$$

La résolution de ce système fournit :

$n_1 = 1,5\ mol$ et $n_2 = 2,25\ mol$.

* La quantité de matière de $sd_1 = AB$ est : $n_{AB} = \dfrac{n_1}{2} = 0,75\ mol$.

* La quantité de matière de $sd_2 = AB_2$ est : $n_{AB_2} = \dfrac{n_2}{3} = 0,75\ mol$.

(d)

1ère méthode :

* Le composé défini AB doit être traité comme un mélange de deux constituants de base :

$$A + B = AB$$

$$n_A = n_B = n_{AB}$$

Il vient alors, dans 0,75 mol de AB, il y a $0,75mol$ de B.

Scanné avec CamScanner

3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

* Le composé défini AB_2 doit être traité comme un mélange de deux constituants de base :

$$A + 2B = AB_2$$

$$n_A = \frac{n_B}{2} = n_{AB}$$

Il vient alors, dans 0,75 mol de AB_2, il y a $0,75 \times 2 = 1,5$ *moles* de B.

2ème méthode :

* Là phase solide sd_1 c'est-à-dire AB titrant 50% molaire en B :

$$(\%x_B^{sd_1})_{N_1} = \frac{n_B^{sd_1}}{n^{sd_1}} \times 100 \text{ d'où } n_B^{sd_1} = \frac{(\%x_B^{sd_1})_{N_1}}{100} \times n^{sd_1}$$

Application numérique :

$$n_B^{sd_1} = \frac{50}{100} \times 1,5 = 0,75\ mol.$$

* La phase solide sd_2 c'est-à-dire AB_2 titrant 66,7% molaire en B :

$$(\%x_B^{sd_2})_{N_2} = \frac{n_B^{sd_2}}{n^{sd_2}} \times 100 \text{ d'où } n_B^{sd_2} = \frac{(\%x_B^{sd_2})_{N_2}}{100} \times n^{sd_2}$$

Application numérique :

$$n_B^{sd_2} = \frac{66,7}{100} \times 2,25 = 1,5\ mol.$$

Scanné avec CamScanner

3.1.5 Enoncé du problème (1997)

Le graphique ci-dessous représente le diagramme liquide–solide du système binaire (Mg–Sn). La composition sur ce diagramme est exprimée en pourcentage massique en étain (Sn).

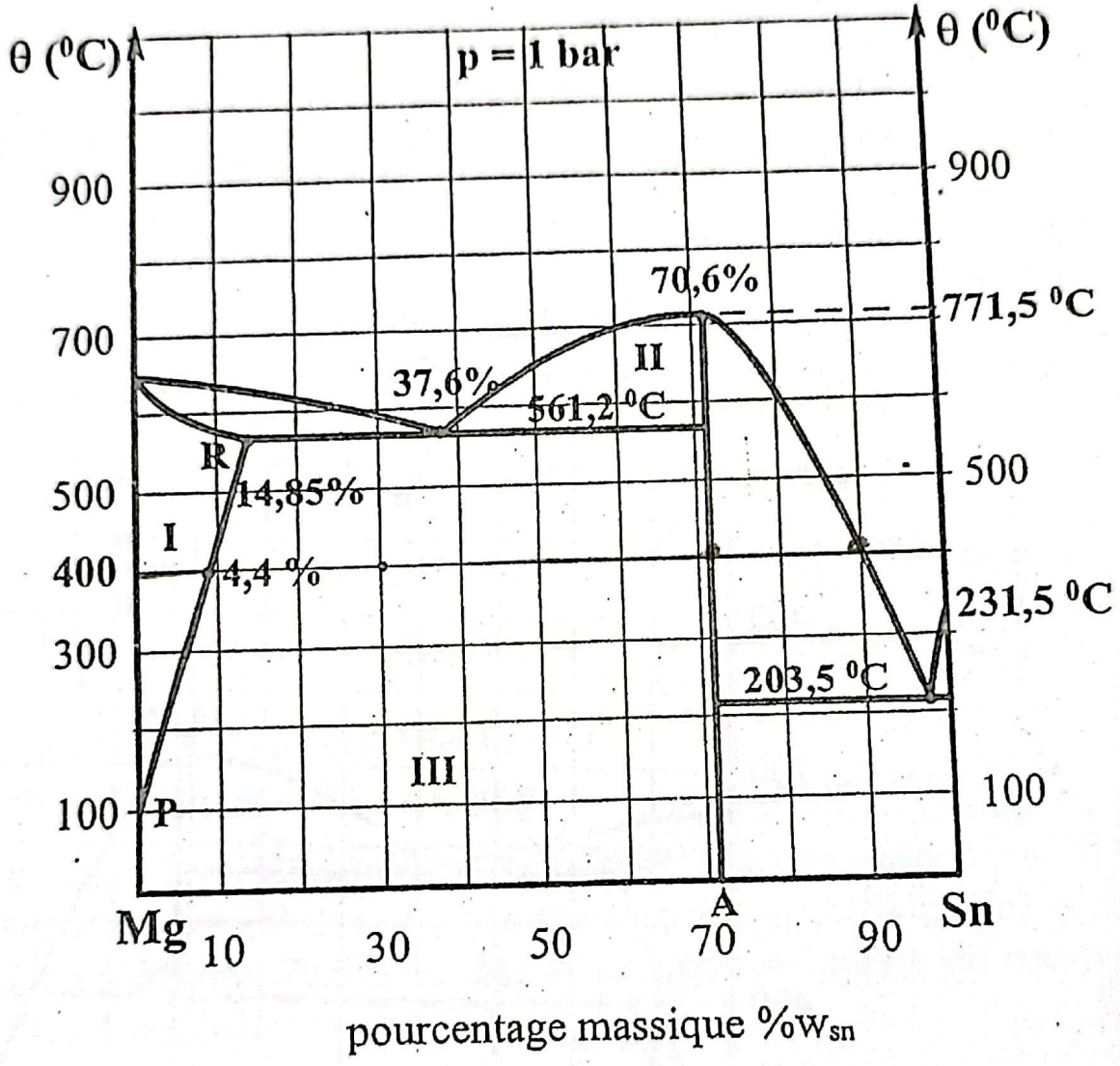


FIG. 3.3 – diagramme d'équilibre liquide-solide du système Mg-Sn à $p = 1$ *bar*.

1. Que peut-on dire de la solubilité mutuelle de Mg et Sn à l'état solide et à l'état liquide ?
2. Déterminer la formule chimique du composé défini A et indiquer le type de sa fusion.

Scanné avec CamScanner

3. Indiquer le nombre et la nature des phases présentes dans les domaines I, II et III.
4. (a) Que représente la courbe PR ?
   (b) Déterminer la masse de Sn qu'on peut dissoudre à la température de 400°C dans 10 g de Mg sans l'apparition d'une autre phase.
5. On chauffe 10 g d'un mélange binaire de Sn et Mg de fraction molaire globale $x_{Mg} = 0{,}92$ jusqu'à la température de 400°C. Déterminer à cette température la masse et la composition de chacune des phases présentes.
6. On continue à chauffer ce mélange jusqu'à la température de 561,2°C. Indiquer à cette température la nature des phases présentes et leurs compositions.

Données :
Masses molaires atomiques en $(g.mol^{-1})$: $Mg = 24{,}0$; $Sn = 118{,}4$.

3.1.6 Corrigé du problème (1997)

1. Mg et Sn sont totalement miscibles à l'état liquide. La miscibilité est partielle à l'état solide avec formation d'une solution solide (riche en Mg) qu'on notera dans toute la suite S_α. En plus, Mg n'est pas soluble dans Sn à l'état solide pour les pourcentages massiques en Sn supérieur à 70,6%.
2. Notons : Mg_uSn_v la formule du composé défini.
   D'après le diagramme $\%W_{Sn} = 70,6\%$
   d'où $\%W_{Mg} = 100 - \%W_{Sn} = 29,4\%$

On sait que :

$$x_{Mg} = \frac{u}{u+v}$$

$$(u+v) \times x_{Mg} = u$$

d'où :

Scanné avec CamScanner

$$\frac{v}{u} = \frac{1 - x_{Mg}}{x_{Mg}}$$

La relation entre fraction molaire x_{Mg} et pourcentage massique $\%W_{Mg}$:

$$x_{Mg} = \frac{\frac{\%W_{Mg}}{100} \times M_{Sn}}{M_{Mg} + \frac{\%W_{Mg}}{100} \times (M_{Sn} - M_{Mg})}$$

Application numérique :

$$x_{Mg} = \frac{0,294 \times 118,4}{24 + 0,294 \times (118,4 - 24)} = 0,67$$

$$\frac{v}{u} = \frac{1 - 0,67}{0,67} = \frac{1}{2}$$

Il vient alors, $v = 1$ et $u = 2$ d'où la formule du composé défini est Mg_2Sn. D'après le diagramme on remarque que Mg_2Sn est à fusion congruente.

3.

domaine	nature	nombre de phases : φ
I	solution solide S_α	1
II	$Mg_2Sn_{(sd)}$ + liquide	2
III	S_α + $Mg_2Sn_{(sd)}$	2

4. (a) PR : est la courbe traduisant la solubilité de Sn dans Mg en fonction de la température.

(b) A $\theta = 400°C$, la solubilité de Sn dans Mg est : 4,40 % d'où : 95,6 g de Mg dissolvent 4,4 g de Sn. (Pour 10 g de Mg on a : $\frac{4,4 \times 10}{95,6} = 0,46\ g$ de Sn).

La masse totale du mélange est :

$$10 + 0,46 = 10,46\ g$$

Scanné avec CamScanner

3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

5. Le pourcentage massique est calculé à partir de la fraction molaire :

$$\%W_{Mg} = \frac{x_{Mg} \times M_{Mg}}{x_{Mg} \times (M_{Mg} - M_{Sn}) + M_{Sn}} \times 100$$

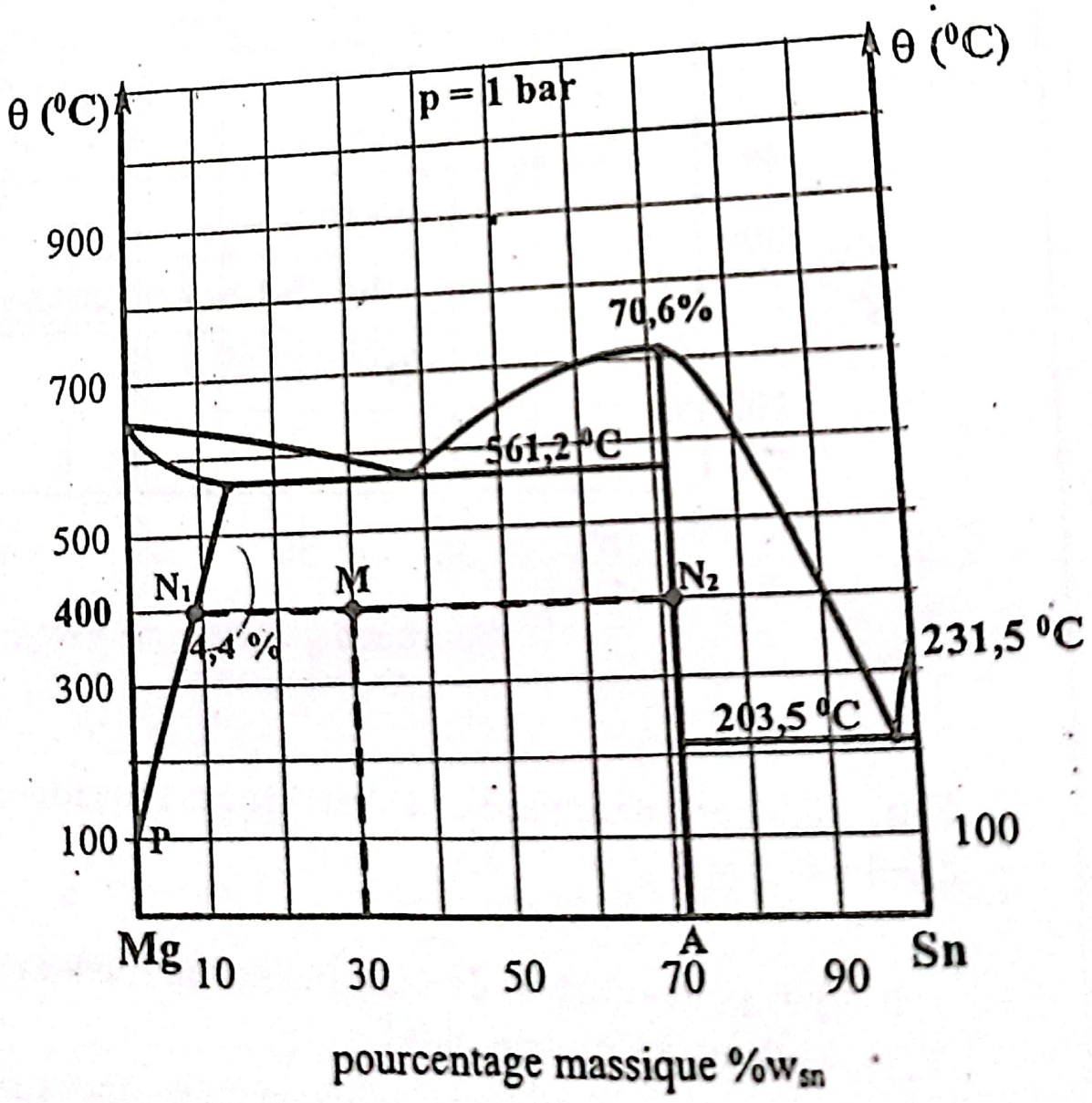
avec $x_{Mg} = 0,92$

Application numérique :

$$\%W_{Mg} = \frac{0,92 \times 24}{0,92 \times (24 - 118,4) + 118,4} \times 100 = 70\%$$

Il vient alors :

$$\%W_{Sn} = 100 - \%W_{Mg} = 30\%$$



Scanné avec CamScanner

Le point M ($\%W_M = 30\%, \theta = 400°C$) appartient à un domaine diphasé, (la phase solide S_α notée sd_1 et la phase solide $Mg_2Sn_{(sd)}$ notée sd_2).

Le pourcentage massique en Sn au point M
$(\%W_{Sn})_M = \%W_M$.

D'après le diagramme l'isotherme $\theta = 400°C$ coupe la courbe de solubilité au point N_1 et l'axe vertical en N_2 d'abscisses respectives :

$$(\%W_{Sn}^{sd_1})_{N_1} = \%W_{N_1}^{sd_1} = 4,4\% \text{ et } (\%W_{Sn}^{sd_2})_{N_2} = \%W_{N_2}^{sd_2} = 70,6\%.$$

avec, $\%W_{N_1}^{sd_1}$ et $\%W_{N_2}^{sd_2}$ désignent respectivement le pourcentage massique en Sn au point N_1 dans la phase solide1 et le pourcentage massique en Sn au point N_2 dans la phase solide2.

Les masses du solide S_α : $m_{S_\alpha} = m^{sd_1}$ et du deuxième solide $Mg_2Sn_{(sd)}$: $m_{Mg_2Sn_{(sd)}} = m^{sd_2}$ satisfont à la règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{c} \dfrac{m^{sd_1}}{m^{sd_2}} = \dfrac{(\%W_M - \%W_{N_2}^{sd_2})}{(\%W_{N_1}^{sd_2} - \%W_M)} = \dfrac{(30 - 70,6)}{(4,4 - 30)} = 1,58 \\ m^{sd_1} + m^{sd_2} = 10\ g \end{array} \right\}$$

La résolution de ce système fournit :
$m^{sd_1} = 6,13\ g$ et $m^{sd_2} = 3,86\ g$.

6. $\theta = 561,2°C$, le mélange se trouve sur le palier eutectique : Il existe deux phases solides : S_α (de composition 14,85% en Sn) et Mg_2Sn (compositions 70,6% en Sn) et une phase liquide de composition 37,6% en Sn).

Scanné avec CamScanner

3.1.7 Enoncé du problème (2001)

On considère le diagramme d'équilibre liquide-vapeur eau-ammoniac représenté par la figure ci-dessous.

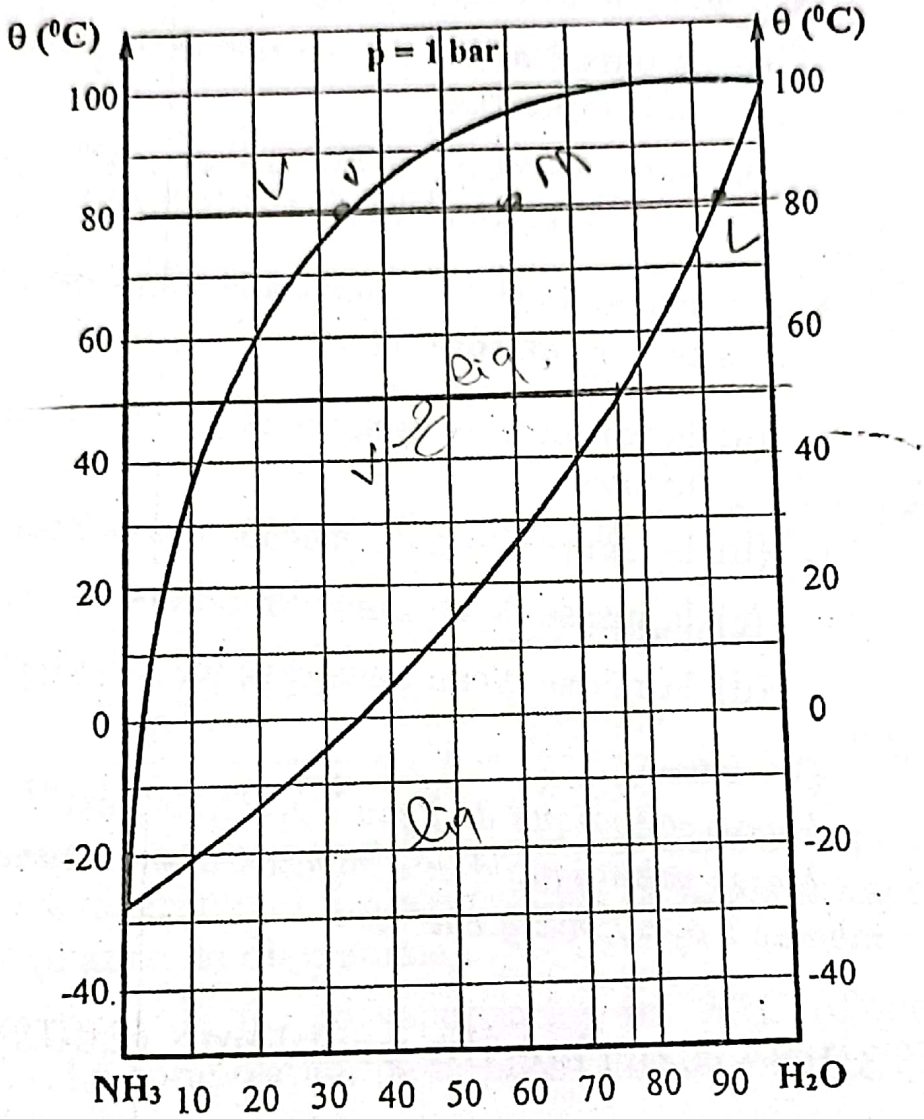


FIG. 3.4 – diagramme d'équilibre liquide-vapeur du système NH_3-H_2O à $p = 1$ *bar*.

On chauffe une solution formée par le mélange de 75 cm^3 d'eau et de 130 cm^3 d'une solution d'ammoniac à 40% en masse d'ammoniac.

Scanné avec CamScanner

1. Déterminer :
   (a) le pourcentage massique en eau de la solution initiale.
   (b) la température d'apparition de la première bulle de vapeur et sa composition.
   (c) la température de fin de vaporisation. Quelle est la composition de la dernière goutte de liquide ?
2. Le mélange initial est porté à la température de 80°C. Déterminer à cette température :
   (a) la variance du système et préciser la signification de la valeur trouvée.
   (b) la composition de chacune des phases en présence.
   (c) la masse de chacune des phases.
   (d) la masse d'eau dans chacune des phases.

Données :
Masse volumique de l'eau : ρ_1=1,00 g.cm^{-3}.
Masse volumique d'une solution d'ammoniac à 40% en masse d'ammoniac : ρ_2=0,962 g.cm^{-3}.

3.1.8 Corrigé du problème (2001)

1.

(a) Le pourcentage massique en eau s'écrit :

$$\%W_{eau} = \frac{m_{eau}}{m_{Tot}} = \frac{m_{eau}}{m_{eau} + m_{NH_3}} \times 100 \qquad (1)$$

Cherchons la masse de l'eau : m_{eau}

Nous avons d'une part 75 mL d'eau :

$$(m_{eau})_1 = \rho_1 \times V_1 = 1 \times 75 = 75\ g$$

et d'autre part l'eau qui provient de la solution aqueuse d'ammoniac.

Scanné avec CamScanner

3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

Dans 130 mL de solution de masse :

$$m_{solution} = \rho_2 \times V_2 = 0,962 \times 130 = 125,06\ g$$

il y a $125,06 \times \frac{40}{100} = 50,024$ g de NH_3 et le reste c'est de l'eau.

D'où

$$\begin{aligned}(m_{eau})_2 &= m_{solution} - m_{NH_3} \\ &= 125,06 - 50,024 = 75,036\ g \text{ d'eau}\end{aligned}$$

La masse totale de l'eau :

$$\begin{aligned}m_{eau} &= (m_{eau})_1 + (m_{eau})_2 \\ &= 75 + 75,036 = 150,036\ g\end{aligned}$$

Il vient alors,

$$m_{Tot} = m_{eau} + m_{NH_3} \qquad (2)$$

Application numérique :

Des relations (1) et (2) on tire le pourcentage massique en eau :

$m_{Tot} = 150,036 + 50,024 = 200,060g$

$$\%W_{eau} = \frac{150,036}{150,036 + 50,024} \times 100 = \frac{150,036}{200,06} \times 100 = 75\%$$

(b) La température d'apparition de la première bulle de vapeur est 38°C (d'après le diagramme). La composition de la phase vapeur est 7% en H_2O (d'après le diagramme).

(c) La température de fin de vaporisation est 96°C (d'après le diagramme). La composition de la phase liquide environ 98% en eau (d'après le diagramme).

2.

(a) D'après la règle des phases : $\varpi = C + 2 - \varphi - k - r$

où C, φ, k et r désignent respectivement le nombre de constituants, le nombre de phases, le nombre de relations imposées par les équilibres chimiques et le nombre de relations imposées entre les paramètres intensifs..

Application numérique :

$\varpi = 2 + 2 - 2 - 0 - 0 = 2$

$\varpi = 2$, la pression étant constante on a un seul degré de liberté.

Scanné avec CamScanner

1. Déterminer :
   (a) le pourcentage massique en eau de la solution initiale.
   (b) la température d'apparition de la première bulle de vapeur et sa composition.
   (c) la température de fin de vaporisation. Quelle est la composition de la dernière goutte de liquide ?
2. Le mélange initial est porté à la température de 80°C. Déterminer à cette température :
   (a) la variance du système et préciser la signification de la valeur trouvée.
   (b) la composition de chacune des phases en présence.
   (c) la masse de chacune des phases.
   (d) la masse d'eau dans chacune des phases.

Données :
Masse volumique de l'eau : $\rho_1 = 1{,}00\ g.cm^{-3}$.
Masse volumique d'une solution d'ammoniac à 40% en masse d'ammoniac : $\rho_2 = 0{,}962\ g.cm^{-3}$.

3.1.8 Corrigé du problème (2001)

1.

(a) Le pourcentage massique en eau s'écrit :

$$\%W_{eau} = \frac{m_{eau}}{m_{Tot}} = \frac{m_{eau}}{m_{eau} + m_{NH_3}} \times 100 \qquad (1)$$

Cherchons la masse de l'eau : m_{eau}

Nous avons d'une part 75 mL d'eau :

$$(m_{eau})_1 = \rho_1 \times V_1 = 1 \times 75 = 75\ g$$

et d'autre part l'eau qui provient de la solution aqueuse d'ammoniac.

Scanné avec CamScanner

3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

Dans 130 mL de solution de masse :

$$m_{solution} = \rho_2 \times V_2 = 0,962 \times 130 = 125,06\ g$$

il y a $125,06 \times \frac{40}{100} = 50,024$ g de NH_3 et le reste c'est de l'eau.

D'où

$$\begin{aligned}(m_{eau})_2 &= m_{solution} - m_{NH_3} \\ &= 125,06 - 50,024 = 75,036\ g \text{ d'eau}\end{aligned}$$



La masse totale de l'eau :

$$\begin{aligned}m_{eau} &= (m_{eau})_1 + (m_{eau})_2 \\ &= 75 + 75,036 = 150,036\ g\end{aligned}$$

Il vient alors,

$$m_{Tot} = m_{eau} + m_{NH_3} \qquad (2)$$

Application numérique :

Des relations (1) et (2) on tire le pourcentage massique en eau :

$m_{Tot} = 150,036 + 50,024 = 200,060g$

$$\%W_{eau} = \frac{150,036}{150,036 + 50,024} \times 100 = \frac{150,036}{200,06} \times 100 = 75\%$$

(b) La température d'apparition de la première bulle de vapeur est 38°C (d'après le diagramme). La composition de la phase vapeur est 7% en H_2O (d'après le diagramme).

(c) La température de fin de vaporisation est 96°C (d'après le diagramme). La composition de la phase liquide environ 98% en eau (d'après le diagramme).

2.

(a) D'après la règle des phases : $\varpi = C + 2 - \varphi - k - r$

où C, φ, k et r désignent respectivement le nombre de constituants, le nombre de phases, le nombre de relations imposées par les équilibres chimiques et le nombre de relations imposées entre les paramètres intensifs..

Application numérique :

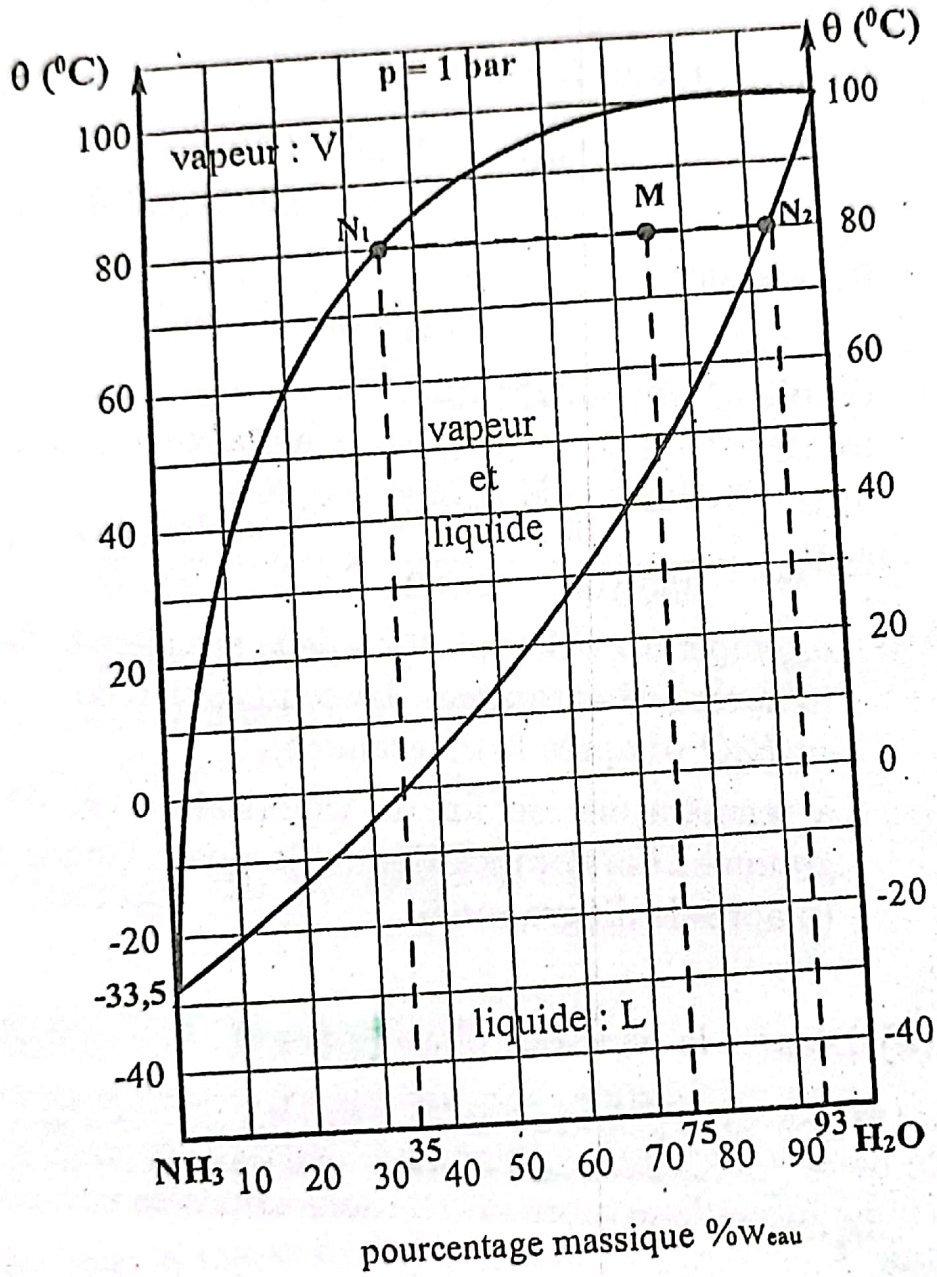
$\varpi = 2 + 2 - 2 - 0 - 0 = 2$

$\varpi = 2$, la pression étant constante on a un seul degré de liberté.

Scanné avec CamScanner

(b) D'après le diagramme, deux phases : une phase liquide titrant 93% en eau et une phase vapeur titrant 35% en eau.

(c)



Le point M ($\%W_M = 75\%, \theta = 80°C$) appartient à un domaine diphasé, (une phase liquide notée *liq* et une phase vapeur notée *vap*).

Scanné avec CamScanner

3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

Le pourcentage massique en H_2O au point M

$(\%W_{eau})_M = \%W_M$.

D'après le diagramme l'isotherme $\theta = 80°C$ coupe les courbes de rosée et d'ébullition aux deux points N_1 et N_2 d'abscisses respectives :

$(\%W_{eau}^{vap})_{N_1} = \%W_{N_1}^{vap} = 35\%$ et

$(\%W_{eau}^{liq})_{N_2} = \%W_{N_2}^{liq} = 93\%$.

avec, $\%W_{N_1}^{vap}$ et $\%W_{N_2}^{liq}$ désignent respectivement le pourcentage massique en eau au point N_1 dans la phase vapeur et le pourcentage massique en eau au point N_2 dans la phase liquide.

Les masses du liquide m^{liq} et de vapeur m^{vap} satisfont à la règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dfrac{m^{vap}}{m^{liq}} = \dfrac{\left(\%W_M - \%W_{N_2}^{liq}\right)}{\left(\%W_{N_1}^{vap} - \%W_M\right)} = \dfrac{(75-93)}{(35-75)} = 0,45 \\ m^{vap} + m^{liq} = 200,06\ g \end{array} \right\}$$

La résolution de ce système fournit :

$$m^{vap} = 62,09\ g \text{ et } m^{liq} = 137,97\ g$$

(d) D'après la question 2. (b), la phase liquide titrant 93% en eau :

$$(\%W_{eau}^{liq})_{N_2} = \frac{m_{eau}^{liq}}{m^{liq}} \times 100 = 93\%$$

d'où,

$$m_{eau}^{liq} = \frac{93 \times m^{liq}}{100} = 128,31\ g$$

La phase gaz titrant 35% en eau. (d'après le diagramme) :

$$(\%W_{eau}^{vap})_{N_1} = \frac{m_{eau}^{vap}}{m^{vap}} \times 100 = 35\%$$

$$m_{eau}^{vap} = \frac{35 \times m^{vap}}{100} = 21,73\ g$$

Scanné avec CamScanner

3.1.9 Enoncé du problème (2002)

On considère le diagramme liquide-solide (argent-platine) à pression constante ($p = 1$ *bar*) représenté par la figure ci-dessous.

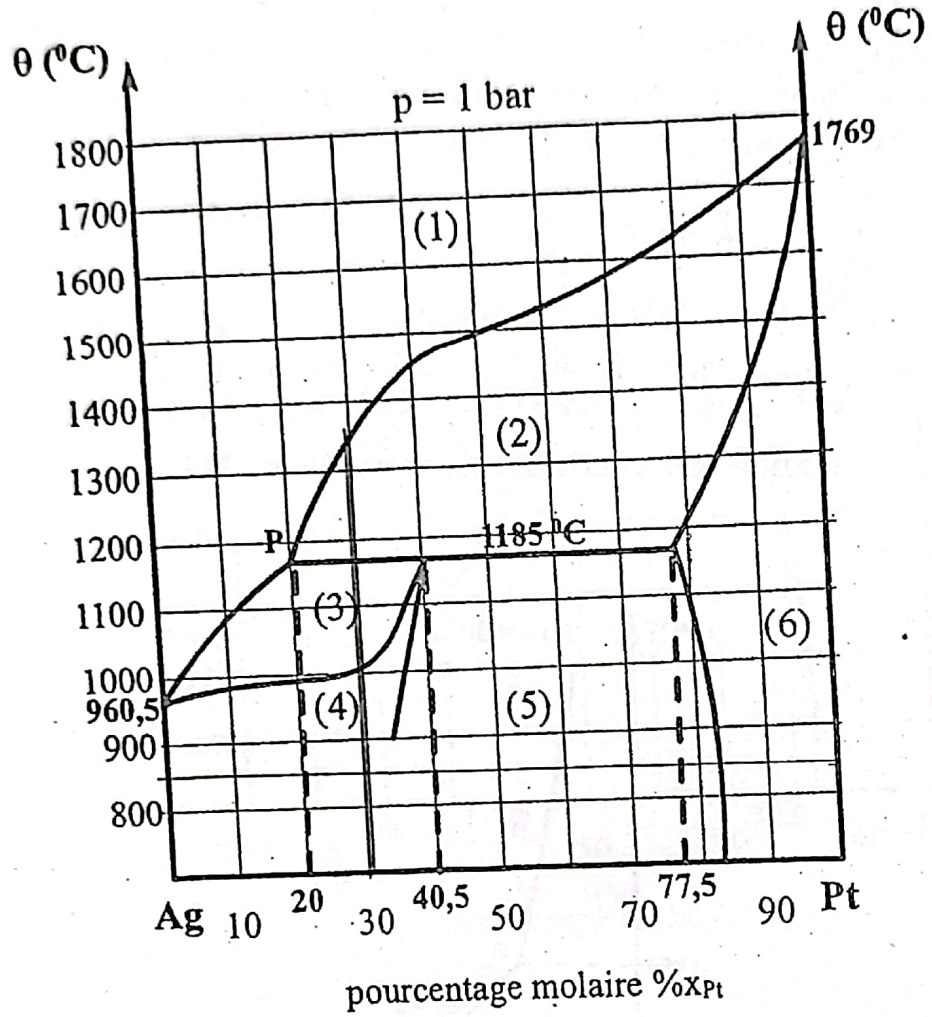


FIG. 3.5 – diagramme d'équilibre liquide-solide du système Ag-Pt à $p = 1$ *bar*.

1. Indiquer la nature des phases et les états physiques pour chaque région du plan.
2. Ecrire l'équation chimique de la transformation qui a lieu à la température de 1185°C.
3. Donner le nom de cette transformation.

Scanné avec CamScanner

4. On refroidit jusqu'à la température de 850°C, 100 mol d'un mélange liquide argent-platine refermant
30 mol de platine.

   (a) Donner l'allure des courbes de refroidissement (température, temps). On précisera pour chaque tronçon de courbe les phases en présence, les transformations qui ont lieu et la variance des systèmes.

   (b) Donner aux températures $\theta_1 = (1185 - \varepsilon)°C$ et $\theta_2 = (1185 + \varepsilon)°C$, avec ε très inférieure à 1.

      i. la nature des phases en présence.

      ii. la composition (en mol) de chacune des phases.

3.1.10 Corrigé du problème (2002)

1. Les courbes d'équilibres partagent le plan en six régions notées : (1)...(6) :

Domaine (1) : liquide.

Domaine (2) : liquide et $\beta_{(sd)}$.

Domaine (3) : liquide et $\alpha_{(sd)}$.

Doamine (4) : $\alpha_{(sd)}$.

Domaine (5) : $\alpha_{(sd)}$ et $\beta_{(sd)}$.

Domaine (6) : $\beta_{(sd)}$.

avec $\alpha_{(sd)}$ = Pt en solution solide dans Ag. et $\beta_{(sd)}$ = Ag en solution solide dans Pt.

2. L'équation chimique de la transformation qui a lieu à la température de 1185°C :

$$liquide\ (20\%Pt) + \beta_{(sd)}(77,5\%Pt) = \alpha_{(sd)}(40,5\%Pt)$$

3. Cette transformation est une transformation péritectique.

Scanné avec CamScanner

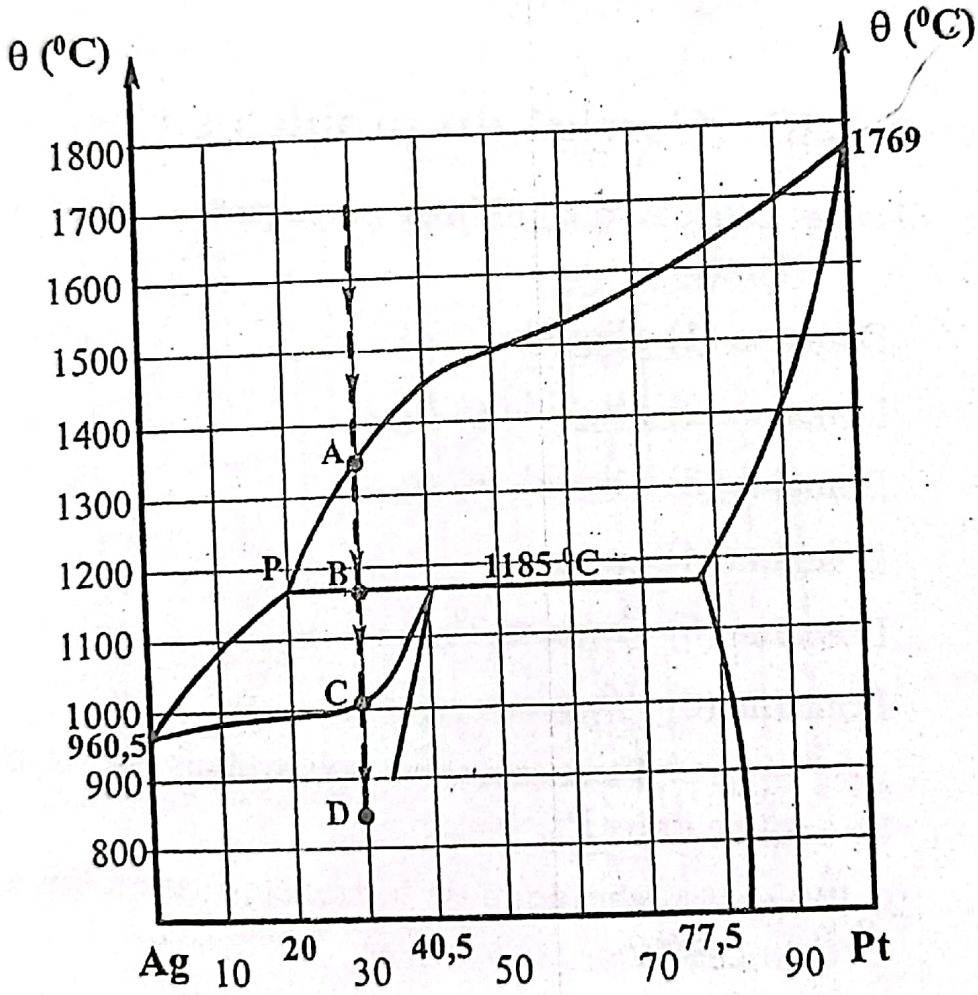
4. D'après l'énoncé, $n_{Pt} = 30$ mol et $n_{tot} = 100$ mol.
Calculons le poucentage molaire en Pt :

$$\%x_{Pt} = \frac{n_{Pt}}{n_{tot}} \times 100$$

Application numérique :

$$\%x_{Pt} = \frac{30}{100} \times 100 = 30\%$$

(a) Considérons le refroidissement du liquide à 30% molaire de Platine (voir figure ci-après).



* Pour $\theta > 1350°C$, une phase liquide homogène à 30% de Pt est présente ; $\varpi = 3$.

Scanné avec CamScanner

3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

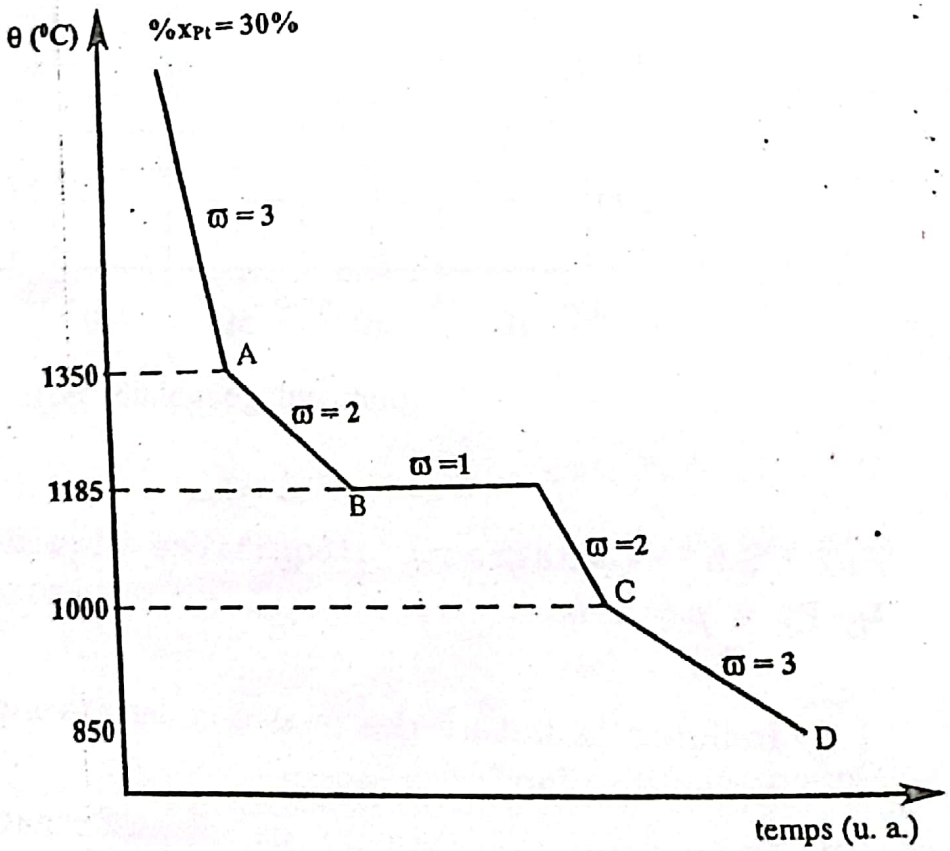
* Pour $1350 > \theta > 1185°C$, il y a dépôt du solide β dont la composition varie de 84% (premier cristal) à 77,5% de Pt, le liquide passant de 30 à 20% de Pt ; $\varpi = 2$.
* A $\theta = 1185°C$, il y apparaît un premier cristal de solide α de composition 40,5% Pt. Trois phases sont en présence ; $\varpi = 1$.

Une réaction péritectique à température et composition constantes va se produire jusqu'à disparition du solide β. :

$$Liquide(20\%Pt) + \beta_{(sd)}(77,5\%Pt) = \alpha_{(sd)}(40,5\%Pt)$$

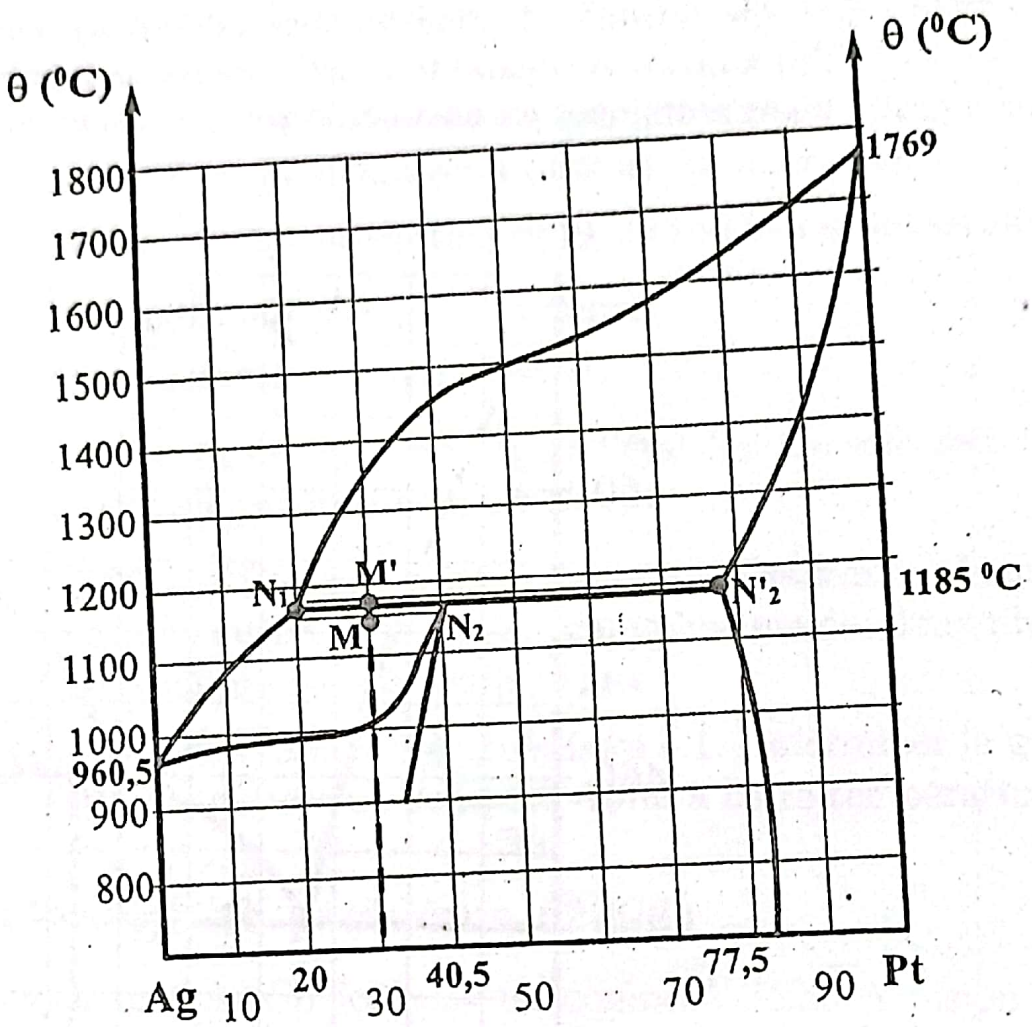
* Pour $1185 > \theta > 1000°C$, il y a dépôt de solide α dont la composition varie de 40,5% à 30% Pt, le liquide de 20 à 7% Pt ; $\varpi = 2$.
* Pour $\theta < 1000°C$, une seule phase solide α à 30% Pt ; $\varpi = 3$.

L'allure de la courbe de refroidissement :



Scanné avec CamScanner

(b)



i.

température (°C)	la nature des phases en présence
$\theta_1 = (1185 - \varepsilon)$	phase liquide et phase solide α
$\theta_2 = (1185 + \varepsilon)$	phase liquide et phase solide β

ii.

Le point M ($\%x_M = 30\%, \theta_1 = (1185 - \varepsilon)°C$) appartient à un domaine diphasé, (une phase liquide notée *liq* et une phase solide α notée sd_1).

Scanné avec CamScanner

3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

Le pourcentage molaire en Pt au point M

$(\%x_{Pt})_M = \%x_M$.

D'après le diagramme l'isotherme $\theta_1 = (1185-\varepsilon)°C$ coupe les courbes aux deux points N_1 et N_2 d'abscisses respectives : $\left(\%x_{Pt}^{liq}\right)_{N_1} = \%x_{N_1}^{L} = 20,0\%$ et $\left(\%x_{Pt}^{sd_1}\right)_{N_2} = \%x_{N_2}^{sd_1} = 40,5\%$.

avec, $\%x_{N_1}^{liq}$ et $\%x_{N_2}^{sd_1}$ désignent respectivement le pourcentage molaire en Pt au point N_1 dans la phase liquide et le pourcentage molaire au point N_2 dans la phase solide.

Les quantités de matière du liquide n^L et du solide n^{sd} satisfont à la règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{c} \dfrac{n^{sd_1}}{n^L} = \dfrac{\%x_M - \%x_{N_1}^L}{\%x_{N_2}^{sd_1} - \%x_M} = \dfrac{30-20}{40,5-30} = 0,952 \\ n^{sd_1} + n^L = 100\ mol \end{array} \right\}$$

La résolution de ce système fournit :

$$n^{sd_1} = 48,78\ mol \text{ et } n^{liq} = 51,22\ mol$$

Le point M' ($\%x_{M'} = 30\%, \theta_2 = (1185+\varepsilon)°C$) appartient à un domaine diphasé (une phase liquide notée liq et une phase solide β notée sd_2).

Le pourcentage molaire en Pt au point M'

$(\%x_{Pt})_{M'} = \%x_{M'}$.

D'après le diagramme, l'isotherme $\theta_2 = (1185+\varepsilon)°C$ coupe les courbes aux deux points N_1 et N_2' d'abscisses respectives : $\left(\%x_{Pt}^{liq}\right)_{N_1} = \%x_{N_1}^{L} = 20,0\%$ et $\left(\%x_{Pt}^{sd_2}\right)_{N_2} = \%x_{N_2'}^{sd_2} = 77,5\%$.

Avec, $\%x_{N_1}^{liq}$ et $\%x_{N_2'}^{sd_2}$ désignent respectivement, le pourcentage molaire en Pt au point N_1 dans la phase liquide et le pourcentage molaire en Pt au point N_2' dans la phase solide.

Les quantités de matière du liquide n^{liq} et du solide n^{β} satisfont à la règle des segments inverses :

Scanné avec CamScanner

$$\left\{ \begin{array}{c} \dfrac{n^{sd_2}}{n^{liq}} = \dfrac{\%x_{M'} - \%x_{N_1}^{liq}}{\%x_{N_2'}^{sd_2} - \%x_{M'}} = \dfrac{30-20}{77,5-30} = 0,21 \\ n^{sd_2} + n^{liq} = 100\ mol \end{array} \right\}$$

La résolution de ce système fournit :

$$n^{sd_2} = 17,36\ mol \text{ et } n^{L} = 82,64\ mol$$

Scanné avec CamScanner

3.1.11 Enoncé du problème (2003)

On considère le diagramme liquide-solide simplifié or-antimoine (Au-Sb) à pression constante représenté par la figure ci-dessous. Les pourcentages atomiques en antimoine sont portés en abscisse.

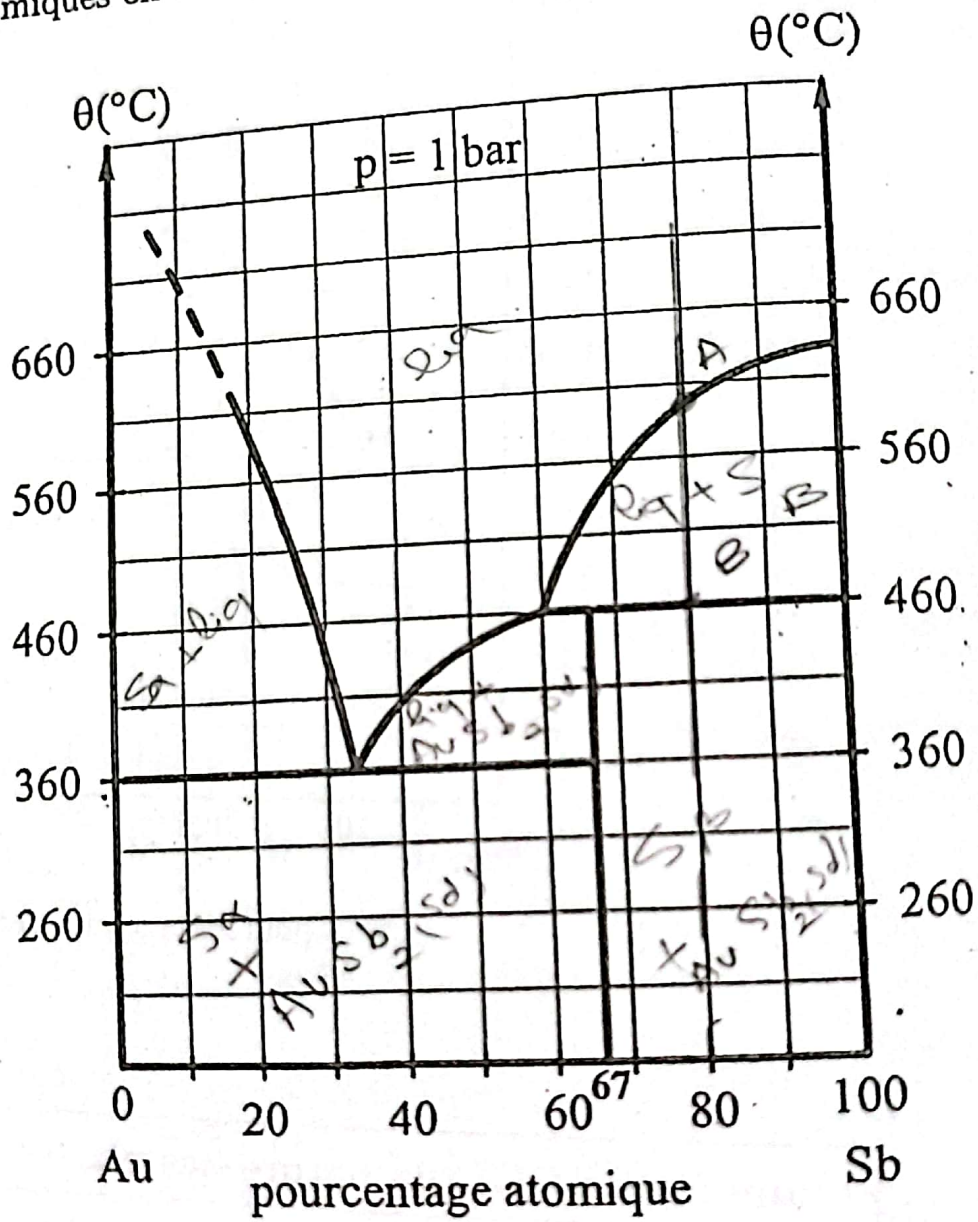


FIG. 3.6 – diagramme d'équilibre liquide-solide du système Au-Sb à $p = 1$ *bar*.

1. Les mélanges or-antimoine forment-ils un composé défini ?. Dans l'affirmative préciser sa formule.

Scanné avec CamScanner

Dans l'affirmative préciser sa formule.

2. Reproduire le diagramme sur la copie de l'examen et indiquer dans chaque domaine la nature des phases et l'état physique correspondant.
3. (a) Donner l'allure de la courbe de refroidissement d'un mélange titrant 80% en pourcentage atomique en antimoine.

   (b) Préciser pour chaque portion de la courbe de refroidissement :

      i. la nature des phases en présence.

      ii. la transformation qui a lieu.

   (c) Cinquante moles de ce mélange à l'état liquide sont refroidies jusqu'à une température égale à :

      i. $(460 + \varepsilon)$°C avec ε très inférieure à 1. Déterminer la quantité de matière d'antimoine dans chacune des deux phases en équilibre à cette température.

      ii. $(460 - \varepsilon)$°C avec ε très inférieure à 1. Déterminer la quantité de matière du composé défini à cette température.

3.1.12 Corrigé du problème (2003)

1. Oui, les mélanges Au-Sb forment un composé défini à fusion **non congruente** de formule Au_uSb_v

D'après le diagramme $\%x_{Sb} = 67\%$ d'où $x_{Sb} = 0,67$
On sait que :

$$x_{Sb} = \frac{v}{u+v}$$

$$(u+v) \times x_{Sb} = v$$

d'où :

$$\frac{v}{u} = \frac{x_{Sb}}{(1-x_{Sb})}$$

Scanné avec CamScanner

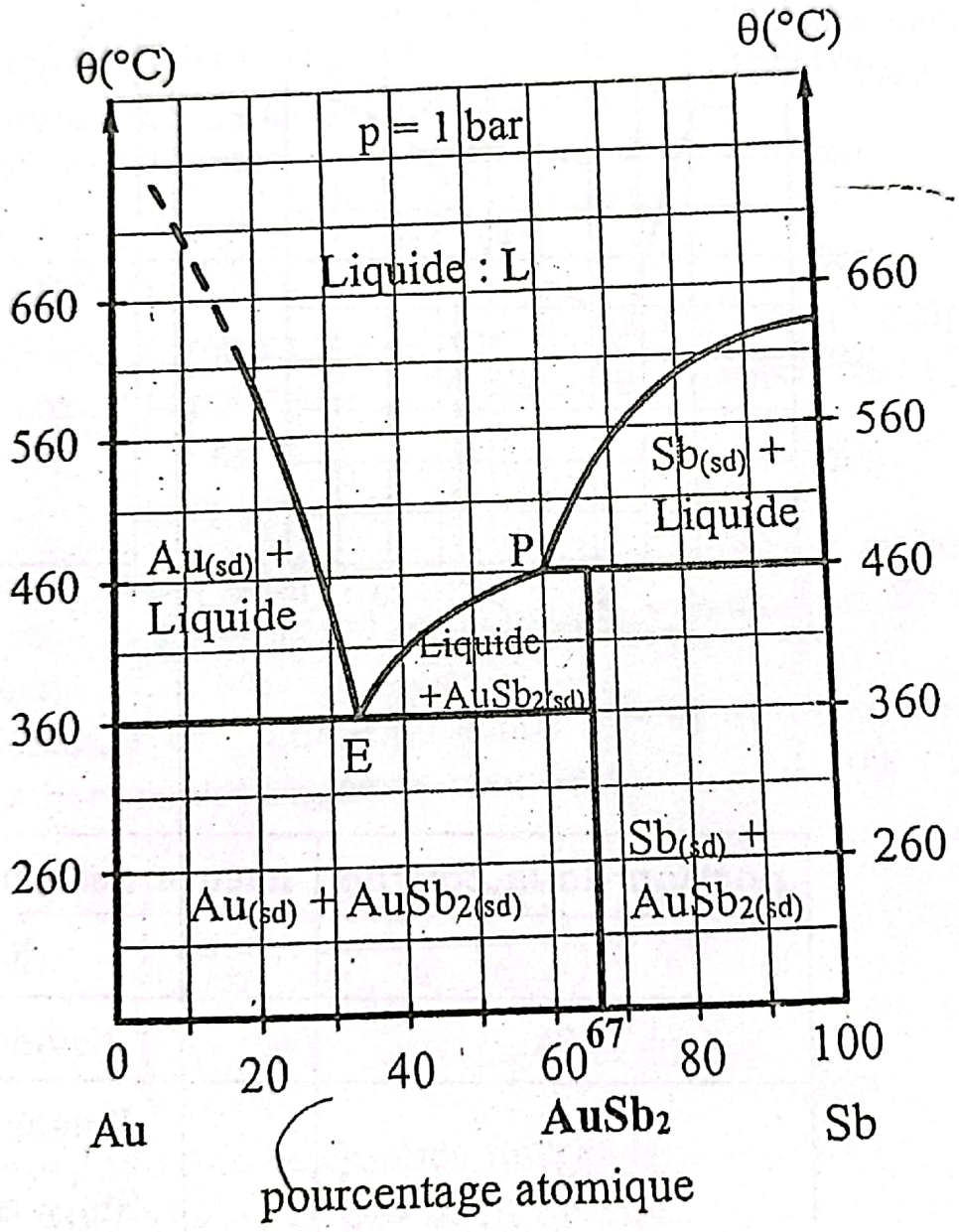
3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

Application numérique :

$\frac{v}{u} = \frac{0,67}{1-0,67} = \frac{2}{1}$

Il vient alors, $v = 2$ et $u = 1$ d'où la formule du composé défini est : $AuSb_2$.

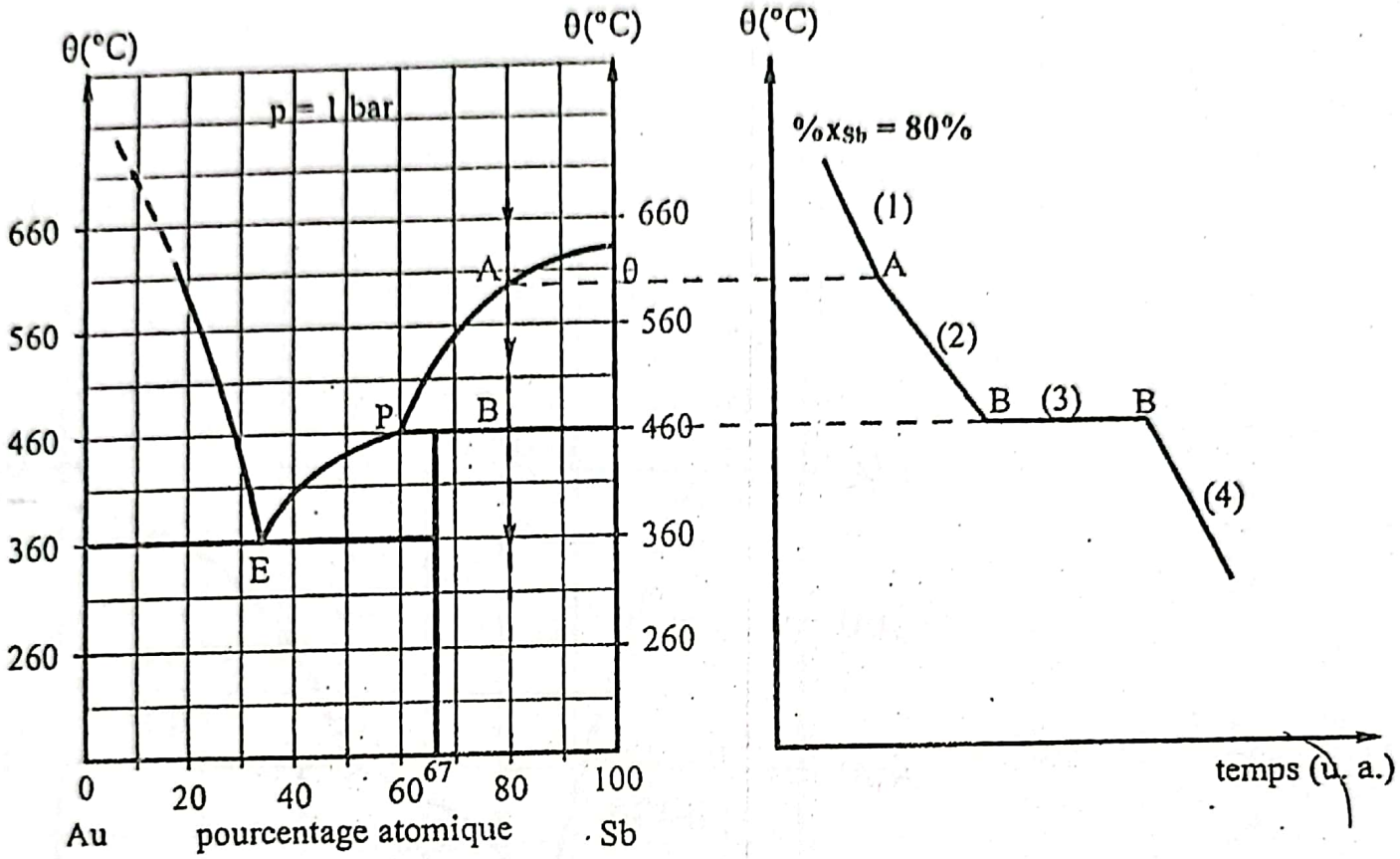
2.



Scanné avec CamScanner

3.

(a) Allure de la courbe de refroidissement :



(b) i.

portion de la courbe	nature des phases en présence
(1)	liquide
(2)	liquide et $Sb_{(sd)}$
(3)	liquide (60% Sb), $Sb_{(sd)}$ et $AuSb_{2(sd)}$
(4)	$Sb_{(sd)}$ et $AuSb_{2(sd)}$

Scanné avec CamScanner

3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

ii.

portion de la courbe	transformation qui a lieu
(1)	pas de transformation
(2)	liquide = $Sb_{(sd)}$
(3)	liquide (60% Sb) + $Sb_{(sd)}$ = $AuSb_{2(sd)}$
(4)	pas de transformation

(c) i.

Le point M' ($\%x_{M'} = 80\%, \theta_1 = (460 + \varepsilon)°C$) appartient à un domaine diphasé, (une phase liquide notée liq et une phase solide Sb notée sd_1).

Le pourcentage molaire en Sb au point M'

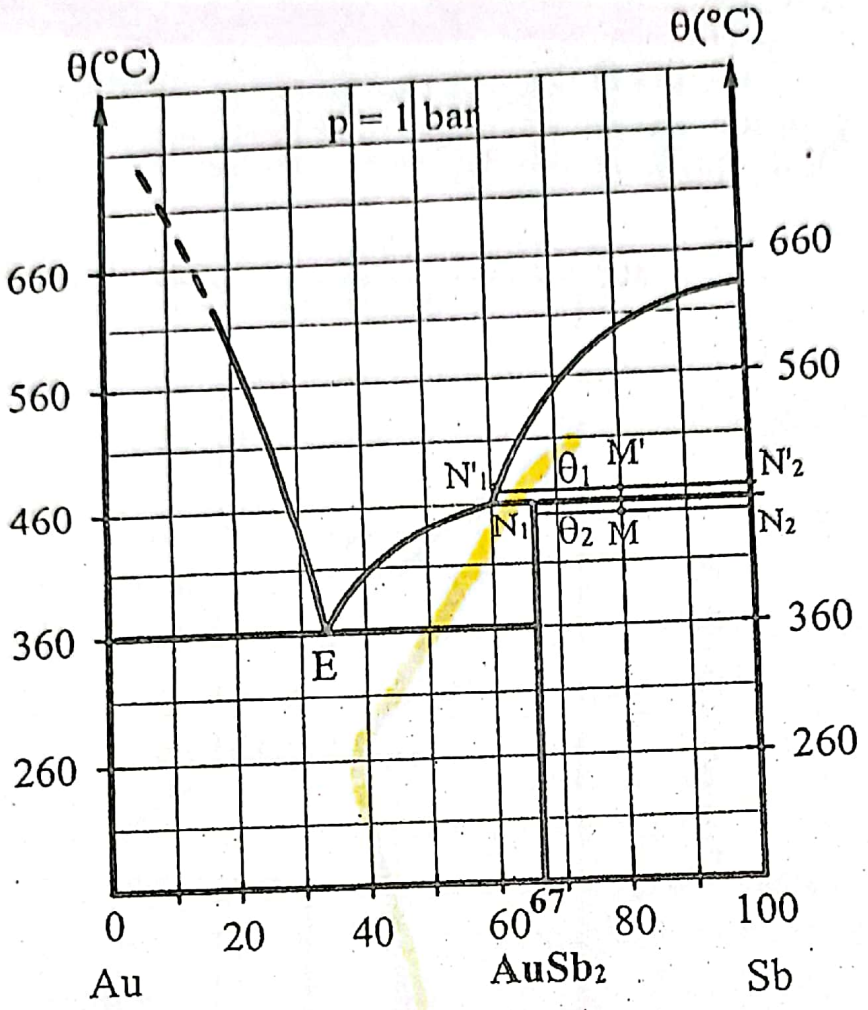
$(\%x_{Sb})_{M'} = \%x_{M'}$.

D'après le diagramme l'isotherme $\theta_1 = (460+\varepsilon)°C$ coupe les courbes aux deux points N_1' et N_2' d'abscisses respectives : $\left(\%x_{Sb}^{liq}\right)_{N_1'} = \%x_{N_1'}^{liq} =$ 67% et

$\left(\%x_{Sb}^{sd_1}\right)_{N_2'} = \%x_{N_2'}^{Sd_1} = 100\%$.

avec $\%x_{N_1'}^{liq}$ et $\%x_{N_2'}^{sd_1}$ respectivement le pourcentage molaire en Sb au point N_1' dans la phase liquide et le pourcentage molaire en Sb au point N_2' dans la phase solide.

Scanné avec CamScanner



Les quantités de matière du liquide n^L et du solide n^{sd_1} satisfont à la règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{c} \dfrac{n^{sd_1}}{n^L} = \dfrac{\%x_{M'} - \%x^L_{N'_1}}{\%x^{Sd_1}_{N'_2} - \%x_{M'}} = \dfrac{80-60}{100-80} = 1 \\ n^{sd_1} + n^L = 50\ mol \end{array} \right\}$$

La résolution de ce système fournit :

$n^{sd_1} = 25\ mol$ et $n^{liq} = 25\ mol$

Scanné avec CamScanner

Les quantités de matière de Sb dans les deux phases sont obtenues en utilisant les relations suivantes :

$$n_{Sb}^{sd_1} = \frac{\%x_{Sb}^{sd_1}}{100} \times n^{sd_1} \text{ et } n_{Sb}^{liq} = \frac{\%x_{Sb}^{liq}}{100} \times n^{liq}$$

Application numérique :

$$n_{Sb}^{sd_1} = \frac{100}{100} \times 25 = 25\ mol.$$

$$n_{Sb}^{liq} = \frac{60}{100} \times 25 = 15\ mol.$$

ii. Le point M ($\%x_M = 80\%$, $\theta_2 = (460 - \varepsilon)°C$) appartient à un domaine diphasé, (une première phase solide $AuSb_2$ notée sd_1 et une deuxième phase solide Sb notée sd_2).

Le pourcentage molaire en Sb au point M

$(\%x_{Sb})_M = \%x_M$.

D'après le diagramme l'isotherme $\theta_2 = (460 - \varepsilon)°C$ coupe les deux verticales aux deux points N_1 et N_2 d'abscisses respectives : $(\%x_{Sb}^{Sd1})_{N_1} = \%x_{N_1}^{Sd1} = 67\%$

et $(\%x_{Sb}^{Sd_2})_{N_2} = \%x_{N_2}^{Sd_2} = 100\%$.

avec $\%x_{N_1}^{Sd2}$ et $\%x_{N_2}^{Sd1}$ respectivement le pourcentage molaire en Sb au point N_1 dans la phase sd_1 et le pourcentage molaire en Sb au point N_2 dans la phase solide sd_2.

Les quantités de matière du solide n^{sd_1} et du deuxième solide n^{sd_2} satisfont à la règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{c} \dfrac{n^{sd_1}}{n^{sd_2}} = \dfrac{\%x_M - \%x_{N_2}^{sd_2}}{\%x_{N_1}^{Sd_1} - \%x_M} = \dfrac{80 - 100}{67 - 80} = 1,54 \\ n^{sd_1} + n^{sd_2} = 50\ mol \end{array} \right\}$$

La résolution de ce système fournit :

$n^{sd_1} = 30,31\ mol$ et $n^{sd_2} = 19,69\ mol$.

Le composé intermédiaire $AuSb_{2(sd)}$ doit être traité comme un mélange de deux constituants de base :

$$Au + 2Sb = AuSb_2$$

Scanné avec CamScanner

D'après cette équation on peut écrire :

$$n_{Au} = n_{AuSb_2}$$

Or $n^{sd_1} = n_{Sb}^{sd_1} + n_{Au}^{sd_1} = 30,31\ mol.$

$n_{Au}^{sd_1} = n^{sd_1} - n_{Sb}^{sd_1}$

$$n_{Au}^{sd_1} = 30,31 - n_{Sb}^{sd_1}$$

$$n_{Sb}^{sd_1} = n^{sd_1} \times \frac{(\%x_{Sb}^{Sd_1})_{N_1}}{100}$$

Application numérique :

$n_{Sb}^{sd_1} = 30,31 \times \frac{67}{100} = 20,31\ mol.$

d'où :

$$n_{Au}^{sd_1} = 30,31 - 20,31 = 10\ mol$$

Il vient alors $n_{AuSb_2} = 10\ mol.$

Scanné avec CamScanner

3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

3.1.13 Enoncé du problème (2004)

La figure ci-dessous représente le diagramme de phases isobare (composition en pourcentage massique, température) simplifié du système plomb-bismuth (Pb-Bi).

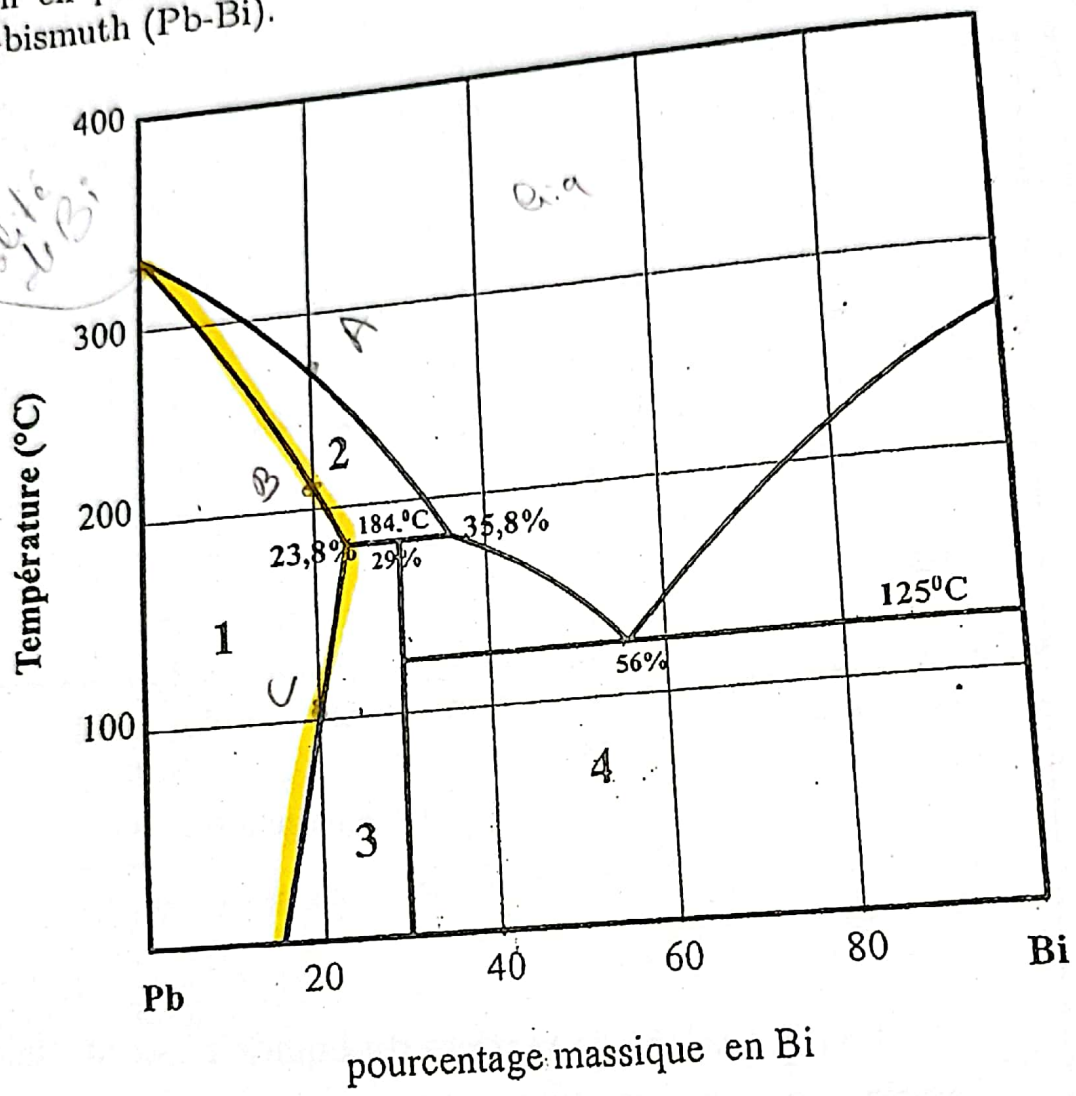


FIG. 3.7 – diagramme d'équilibre liquide-solide du système Pb-Bi à $p = 1$ *bar*.

1. Préciser la formule chimique du composé intermédiaire A.
2. Indiquer les constituants et les phases dans les domaines 1, 2, 3 et 4.
3. Déterminer la solubilité du bismuth dans le plomb solide à 100°C et à 184°C.

Scanné avec CamScanner

4.

(a) Tracer la courbe de solidification d'un alliage plomb-bismuth dont la fraction massique du bismuth Bi est égale à 0,20.

(b) Indiquer les phénomènes observés sur chaque branche de la courbe.

5. Ecrire les équations des équilibres invariants à 125°C et à 184°C en précisant la nature de la transformation.

6. On refroidit un mélange liquide renfermant 5,8 g de bismuth et 14,2 g de plomb sous pression constante jusqu'à une température :

(a) très légèrement supérieure à 184°C?

(b) très légèrement inférieure à 184°C?

Quelle est dans chaque cas la masse de chacune des phases en présence?

7. Le composé intermédiaire A est en réalité une solution solide (Pb-Bi) dont la fraction massique en bismuth varie avec la température. Ainsi, cette fraction massique est comprise entre 0,29 et 0,42 à 125°C et entre 0,29 et 0,32 à 0°C. Représenter alors l'allure réelle du diagramme de phases isobare du système plomb-bismuth (Pb-Bi).

On donne :

Masses molaires en $(g.mol^{-1})$: $Bi = 208,98$; $Pb = 207,20$.

3.1.14 Corrigé du problème (2004)

1. Le composé intermidiaire A : Pb_uBi_v

Cherchons u et v :

la fraction molaire en Bi : $x_{Bi} = \dfrac{v}{u+v}$

D'après le diagramme : $\%W_{Bi} = 29\ \%$ ce qui correspond à une fraction massique $W_{Bi} = 0,29$.

Scanné avec CamScanner

3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

$$W_{Bi} = \frac{m_{Bi}}{m_{Pb} + m_{Bi}}$$
$$= \frac{v \times M_{Bi}}{u \times M_{Pb} + v \times M_{Bi}}$$
$$= \frac{x_{Bi} \times M_{Bi}}{x_{Pb} \times M_{Pb} + x_{Bi} \times M_{Bi}}$$
$$= \frac{x_{Bi} \times M_{Bi}}{(1 - x_{Bi}) \times M_{Pb} + x_{Bi} \times M_{Bi}}$$

d'où $x_{Bi} = \dfrac{W_{Bi} \times M_{Pb}}{W_{Bi} \times (M_{Pb} - M_{Bi}) + M_{Bi}}$

Application numérique :

$$x_{Bi} = \frac{0,29 \times 207,2}{0,29 \times (207,2 - 208,98) + 208,98} = 0,29$$

$$x_{Bi} = \frac{v}{u+v} = 0,29$$

d'où

$$\frac{v}{u} = \frac{2}{5}$$

d'où la formule : A = Pb_5Bi_2

2.

Domaine 1 : solide α : solution solide de Bi dans Pb.
Domaine 2 : solide α et liquide.
Domaine 3 : solide α et composé intermidiare $A_{(sd)}$.
Domaine 4 : $Bi_{(sd)}$ et composé intermidiare $A_{(sd)}$.

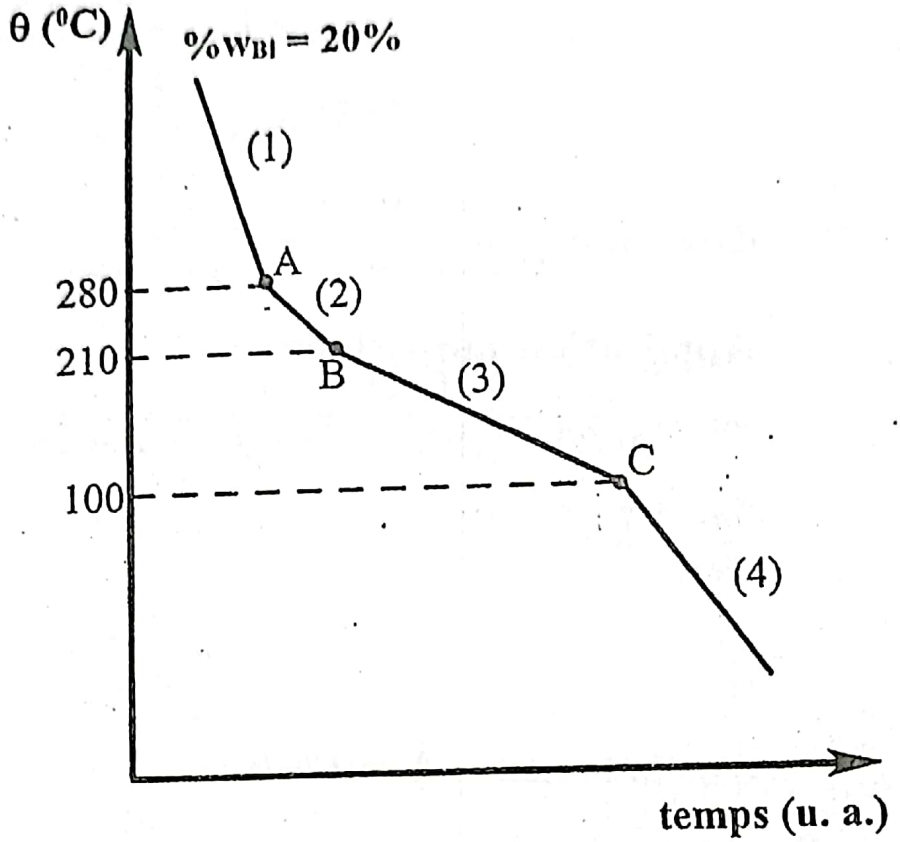
3. D'après la courbe de solubilité de Bi dans Pb on a :

A 100^0C, $\%W_{Bi} = 20\%$
A 184^0C, $\%W_{Bi} = 23,8\%$

Scanné avec CamScanner

4.

(a)



(b)

* Branche (1) : refroidissement du liquide.
* Branche (2) : précipitation du solide α avec refroidissement du liquide et du solide α.
* Branche (3) : refroidissement du solide α.
* Branche (4) : refroidissement des deux solides : α dont la composition diminue à partir de 20% en masse de Bi et A dont la composition reste constante et égale à 29% en masse de Bi.

5. A $T = 125°C$

Equilibre invariant :

$$liquide\ (56\%Bi) = A_{(sd)} + Bi_{(sd)}$$

Scanné avec CamScanner

3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

Nature de la transformation : eutectique

A $T = 184°C$

Equilibre invariant :

$$liquide\ (35,8\%Bi) + solide\ \alpha\ (23,8\%) = A_{(sd)}$$

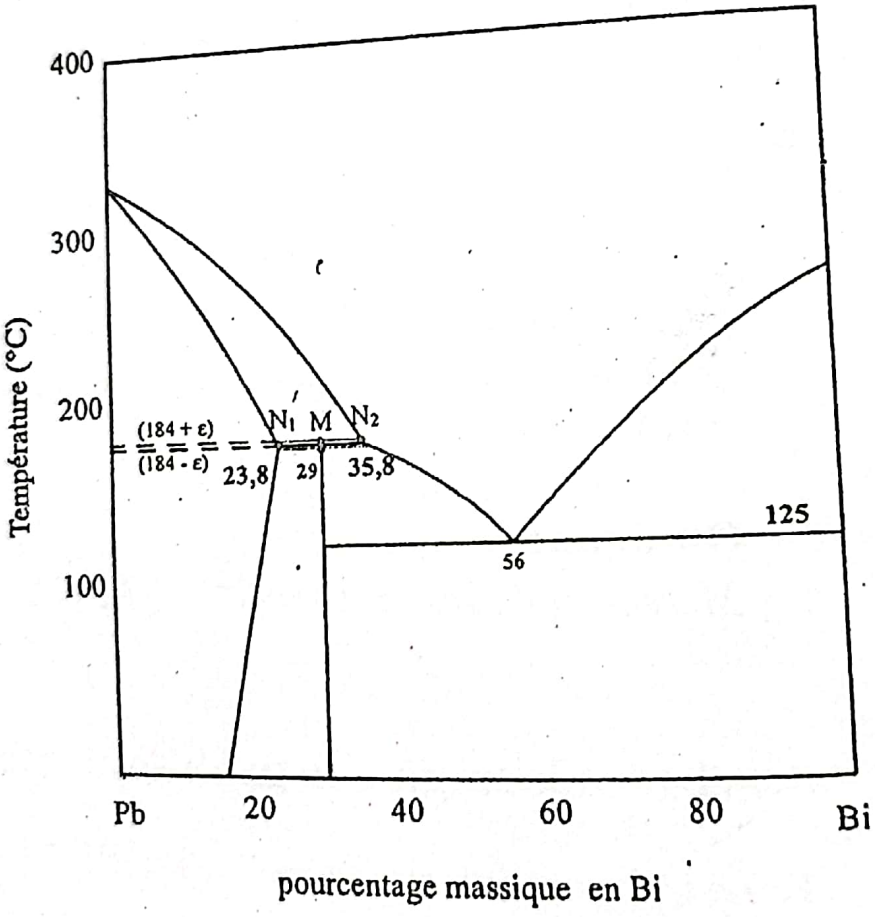
Nature de la transformation : péritectique

6. $m_{Bi} = 5,8$ g et $m_{Pb} = 14,2$ g

Soit $\%W_{Bi} = \dfrac{m_{Bi}}{m_{Bi} + m_{Pb}} \times 100$

Application numérique :

$$\%W_{Bi} = \frac{5,8}{5,8 + 14,2} \times 100 = 29\%$$



(a) Pour $T = (184 + \varepsilon)°C$

Le point M de coordonnées $(\%W_M = 29\%, (184 + \varepsilon)°C)$ appartient à un domaine diphasé (une phase solide (solide α notée sd et une phase liquide notée liq).

Scanné avec CamScanner

Le pourcentage molaire en Bi au point M :
$(\%W_{Bi})_M = \%W_M$

D'après le diagramme l'isotherme $(184+\varepsilon)°C$ coupe la courbe de solidus au point N_1 et la courbe de liquidus au point N_2 d'abscisses respectives : $(\%W_{Bi}^{sd})_{N_1} = \%W_{N_1}^{sd} = 23,8\%$ et $\left(\%W_{Bi}^{liq}\right)_{N_2} = \%W_{N2}^{liq} = 35,8\%$

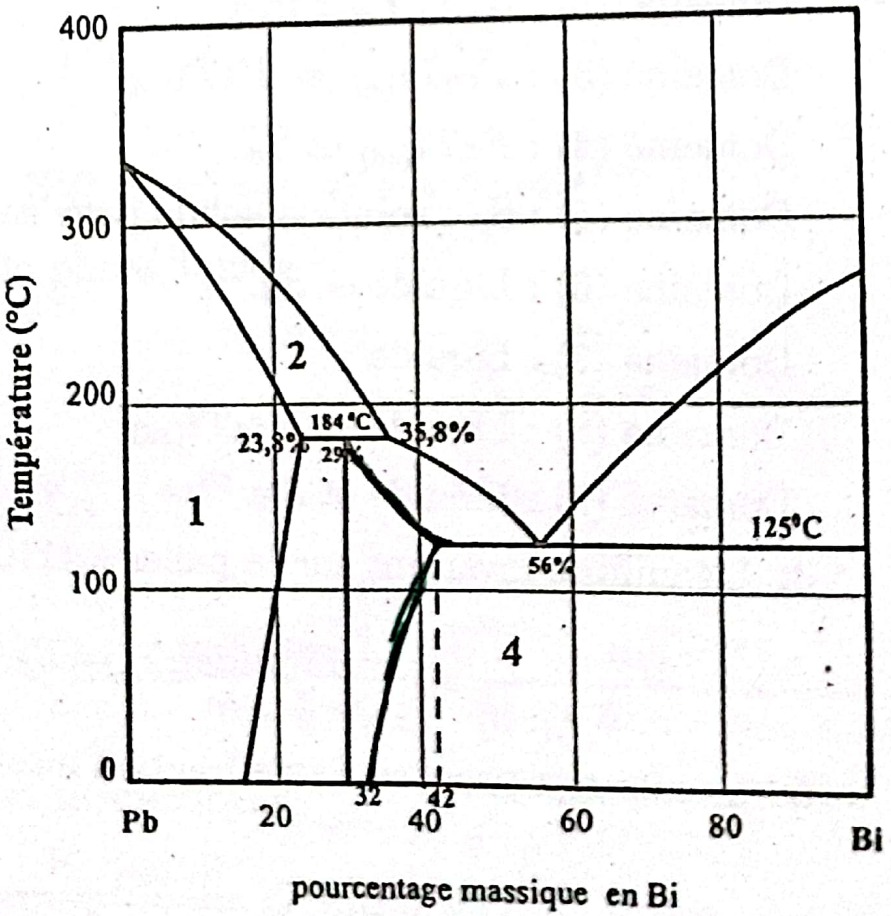
Les masses du solide α : m^{sd} et du liquide m^{liq} satisfont à la règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{c} \dfrac{m^{sd}}{m^L} = \dfrac{\left(\%W_M - \%W_{N_2}^{liq}\right)}{\left(\%W_{N_1}^{sd} - \%W_M\right)} = \dfrac{(29-35,8)}{(23,8-29)} = 1,31 \\ m^{sd} + m^{liq} = 20\ g \end{array} \right\}$$

La résolution de ce système fournit : $m^{sd} = 11,33\ g$ et $m^{liq} = 8,67\ g$.

(b) Pour $T = (184-\varepsilon)°C$, une seule phase solide $\Rightarrow \%W_{Bi} = 29\%$ la masse de la phase solide m_A=20 g.

7.



Scanné avec CamScanner

3.1.15 Enoncé du problème (2005)

La figure ci-dessous présente le diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire Fe-Ti.

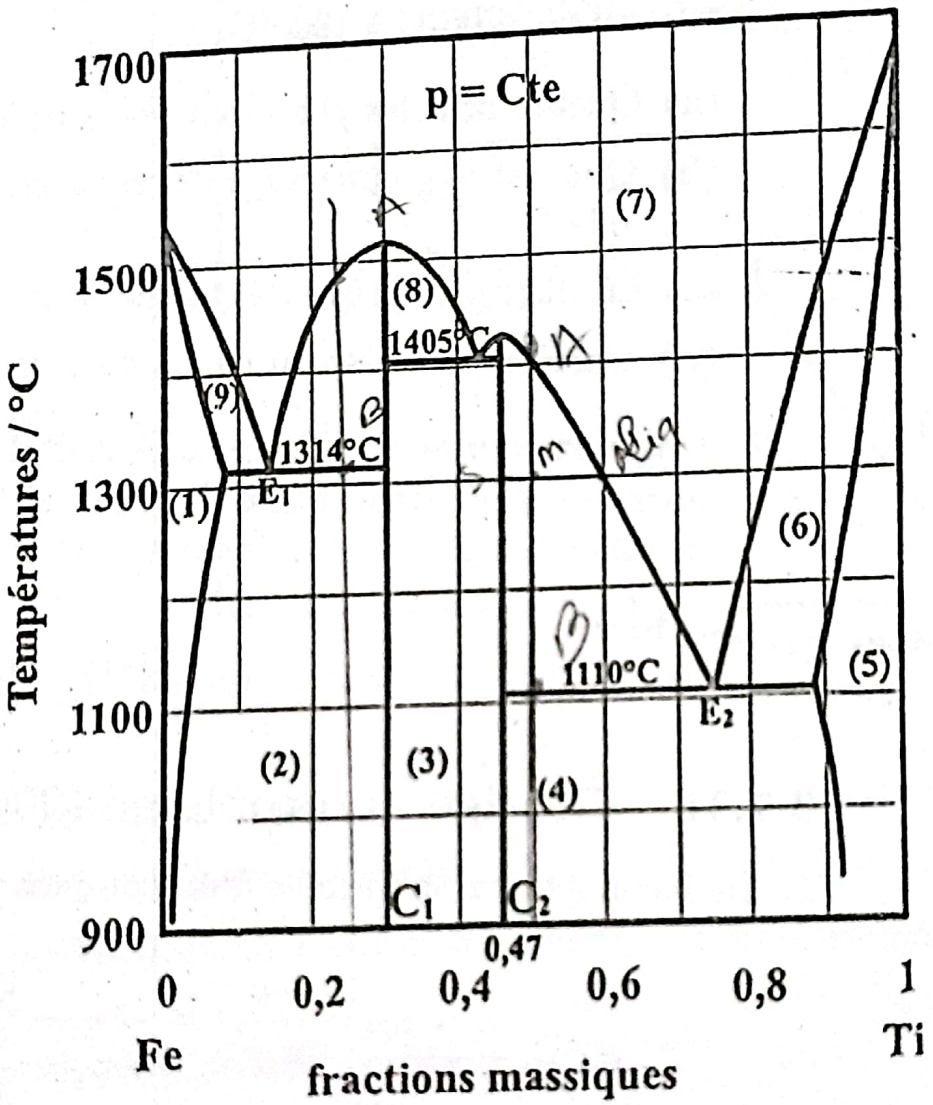


FIG. 3.8 – diagramme d'équilibre liquide-solide du système Fe-Ti à pression constante.

1. Trouver la formule chimique de chacun des composés définis C_1 et C_2.
2. Quel est leur type de fusion ?

Scanné avec CamScanner

3. Indexer le diagramme en indiquant la nature des phases qui se trouvent dans les domaines notés (1) à (9).
4. Ecrire l'équilibre invariant sur le palier de température 1110°C.
5. Un mélange liquide constitué de 3 g de fer et 3 g de titane est refroidi de 1700°C à 1300°C.
   (a) Quelles sont les phases en présence à 1300°C ?
   (b) Quel est le pourcentage massique en titane de chacune d'entre elles ?
   (c) Quelle est la masse de chaque phase ?
   (d) Calculer la masse du titane dans chacune des phases..
6. Tracer la courbe de refroidissement de 1600°C à 1000°C d'un mélange constitué de 10 moles de titane et 34 moles de fer. Expliquer les différents phénomènes observés au cours de ce refroidissement.

On donne :
Masse molaire atomique en $(g.mol^{-1})$: $M_{Ti} = 47,9$; $M_{Fe} = 55,9$.

3.1.16 Corrigé du problème (2005)

1. De façon général la formule d'un composé défini s'écrit : Fe_uTi_v

$$x_{Ti} = \frac{v}{u+v} = \frac{W_{Ti}}{W_{Fe} \times \frac{M_{Ti}}{M_{Fe}} + W_{Ti}}$$

$$x_{Ti} = \frac{W_{Ti}}{(1 - W_{Ti}) \times \frac{M_{Ti}}{M_{Fe}} + W_{Ti}}$$

Pour le composé défini C_1 on a : $W_{Ti} = 0,3$

$$x_{Ti} = \frac{0,3}{(1-0,3) \times \frac{47,9}{55,9} + 0,3} = 0,33$$

$$x_{Ti} = \frac{v}{u+v} = 0,33$$

Scanné avec CamScanner

Il vient alors, $\frac{u}{v} = \frac{2}{1}$.

D'où $u = 2$ et $v = 1$.

La formule de C_1 est Fe_2Ti.

Pour le composé défini C_2 on a : $W_{Ti} = 0,47$

$$x_{Ti} = \frac{0,47}{(1-0,47) \times \frac{47,9}{55,9} + 0,47} = 0,51$$

$$x_{Ti} = \frac{v}{u+v} = 0,51$$

Il vient alors, $\frac{u}{v} = \frac{1}{1}$.

D'où $u = 1$ et $v = 1$.

La formule de C_2 est $FeTi$.

2. Les composés C_1 et C_2 sont à fusions congruentes.

3. Domaine (1) : S_α : solution solide riche en fer.

Domaine (2) : S_α et $Fe_2Ti_{(sd)}$

Domaine (3) : $Fe_2Ti_{(sd)}$ et $FeTi_{(sd)}$

Domaine (4) : $FeTi_{(sd)}$ et S_β.

Domaine (5) : S_β : solution solide riche en titane.

Domaine (6) : Liquide et S_β.

Domaine (7) : Liquide

Domaine (8) : Liquide et $Fe_2Ti_{(sd)}$

Domaine (9) : Liquide et S_α.

4. L'équilibre invariant sur le palier à 1110^0C :

$$Liquide(Q) \rightleftharpoons S_\beta + TiFe_{(sd)}$$

5. Le mélange proposé à une fraction massique :

$$W_{Ti} = \frac{m_{Ti}}{m_{Fe} + m_{Ti}} = \frac{3}{3+3} = 0,5$$

Scanné avec CamScanner

(a) A 1300°C, on se trouve dans un domaine biphasé. Les phases en présence sont : le liquide et le composé défini $FeTi_{(sd)}$.

(b) Le composé défini a une composition massique : $\%W_{Ti}^{(sd)} = 47\%$ (d'après le diagramme).

La composition massique du liquide est : $\%W_{Ti}^{(liq)} = 60\%$ (d'après le diagramme).

(c) On applique la règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{c} \dfrac{m^{liq}}{m^{sd}} = \dfrac{W_{Ti}^{glob} - W_{Ti}^{sd}}{W_{Ti}^{liq} - W_{Ti}^{glob}} = \dfrac{0,50 - 0,47}{0,60 - 0,50} = \dfrac{0,13}{0,05} \\ m^{liq} + m^{sd} = 6\ g \end{array} \right\}$$

La résolution de ce système fournit : $m^{liq} = 1,38\ g$ et $m^{sd} = 4,62\ g$.

(d) Dans la phase solide (le composé défini C_2) :

$$W_{Ti}^{sd} = \frac{m_{Ti}^{sd}}{m^{sd}}$$

$$m_{Ti}^{sd} = W_{Ti}^{sd} \times m^{sd} = 0,47 \times 4,62 = 2,17\ g.$$

Dans la phase liquide :

$$W_{Ti}^{liq} = \frac{m_{Ti}^{liq}}{m^{liq}}$$

$$m_{Ti}^{liq} = W_{Ti}^{liq} \times m^{liq} = 0,6 \times 1,38 = 0,83\ g.$$

6.

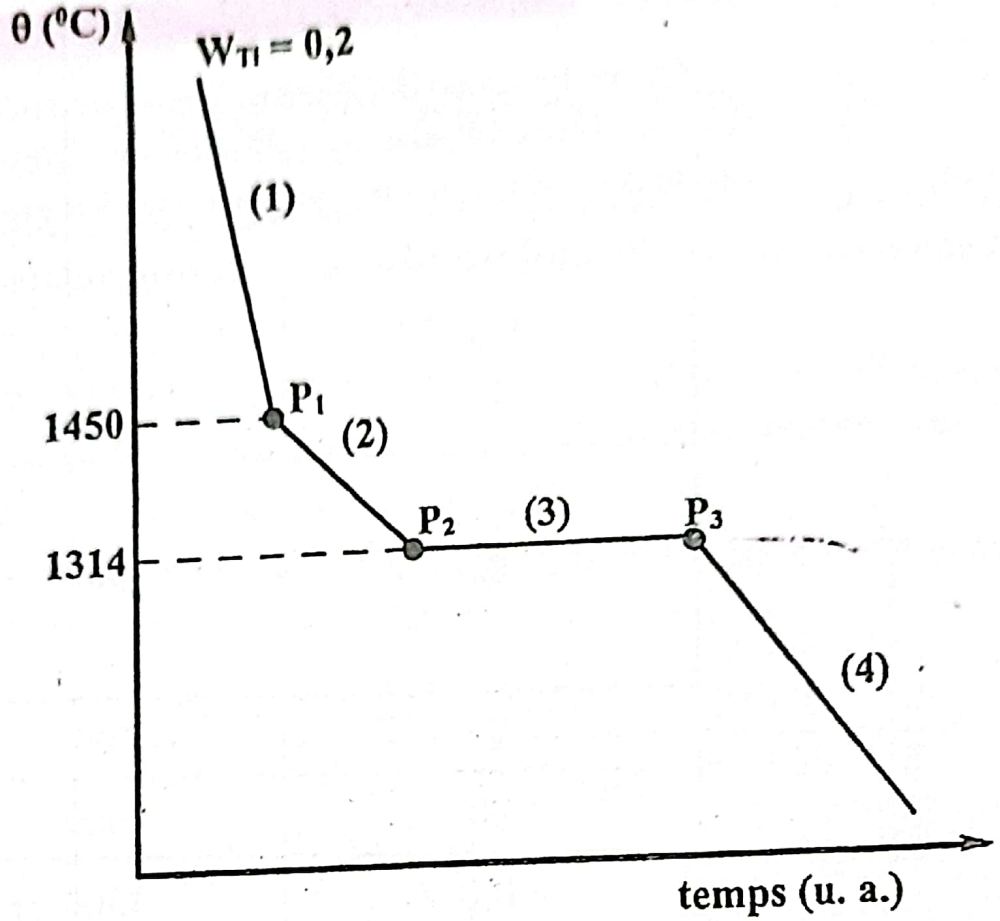
$$W_{Ti} = \frac{m_{Ti}}{m_{Ti} + m_{Fe}} = \frac{n_{Ti} \times M_{Ti}}{n_{Ti} \times M_{Ti} + n_{Fe} \times M_{Fe}}$$

Application numérique :

$$W_{Ti} = \frac{10 \times 47,9}{10 \times 47,9 + 34 \times 55,9} = 0,2$$

Scanné avec CamScanner

3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE



(1) : refroidissement du liquide.

P_1 : apparition des premiers cristaux de C_1.

(2) : précipitation de C_1 à partir du liquide et refroidissement du mélange.

P_2 : Apparition des premiers cristaux de $S\alpha$.

(3) : coprécipitation des solides $S\alpha$ et C_1 à partir du liquide.

P_3 : disparition de la dernière goutte de liquide.

(4) : refroidissement des deux solides C_1 et $S\alpha$.

Scanné avec CamScanner

3.1.17 Enoncé du problème (2006)

On se propose dans cette partie de tracer le diagramme solide-liquide d'un système binaire $A - B$ sous une pression $p = p^0 = 1$ bar. Pour cela, on dispose des données expérimentales groupées dans le tableau suivant :

% molaire de A $\%x_A$	température (^{0}C)	observations
0	1000	fusion de B
25	500	solubilité maximale de la solution solide de A dans B
50	500	eutectique « E »
60	1000	péritectique « P »
100	1500	fusion de A

1. Tracer l'allure du diagramme température en fonction du pourcentage molaire de B ($\%x_B$).

   En supposant que :
   * La miscibilité entre les liquides est totale en toute proportion.
   * La solution solide de A dans B est notée «sd_γ».
   * La courbe présentant la limite de solubilité du solide «A» dans le solide «B» est linéairement croissante en fonction de la température.
   * La limite de solubilité du solide «A» dans le solide «B» à 250^0C est égale à $\%x_A = 20\%$.

2. Indiquer sur les différents domaines de ce diagramme les phases en équilibre.

3. On refroidit un mélange formé de 2 *mol* de « B » et de 8 *mol* de «A» de 1600^0C jusqu'à 250^0C.

   (a) Représenter sur une autre copie du diagramme le chemin suivi par le point représentatif de la phase liquide au cours du refroidissement.

Scanné avec CamScanner

(b) Ecrire les équations des équilibres obtenus sur les paliers invariants en précisant à chaque fois la température, le nom de la transformation et le signe de l'enthalpie correspondante à chaque sens.

(c) Donner à la température $(500 + \varepsilon)^0 C$, avec ε infiniment petit, la composition (en mol) de chacune des phases.

3.1.18 Corrigé du problème (2006)

1. et 2. Allure du diagramme et indexation :

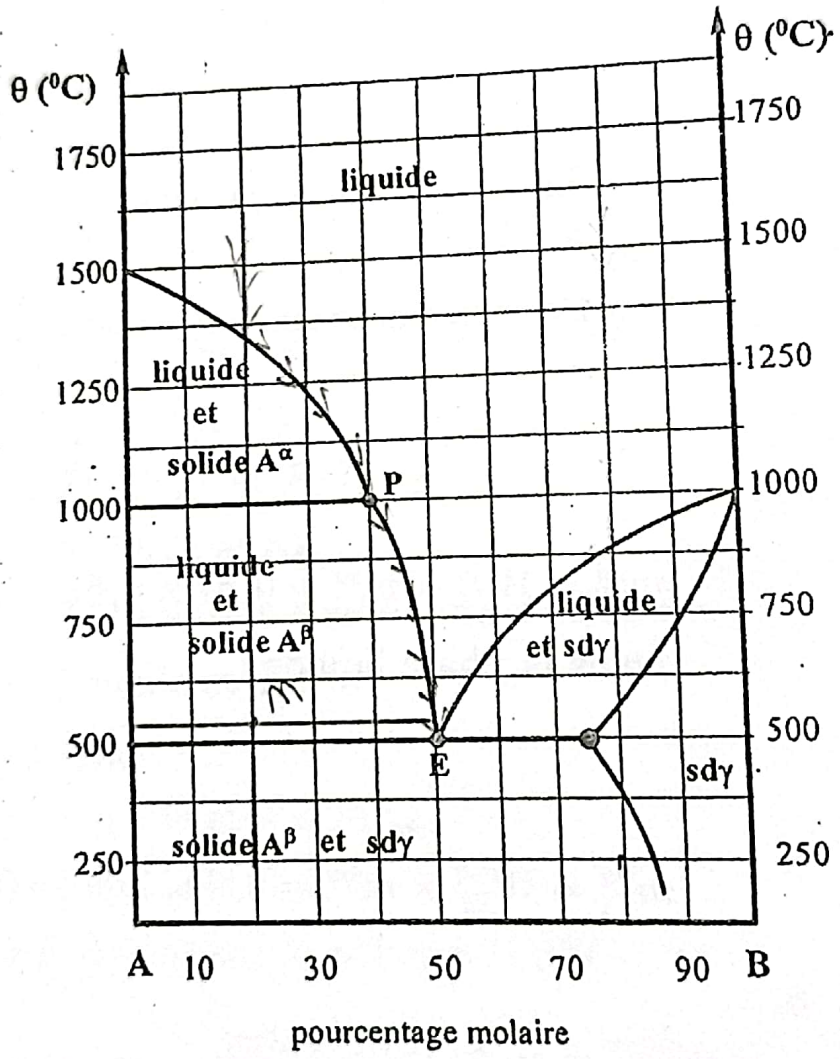


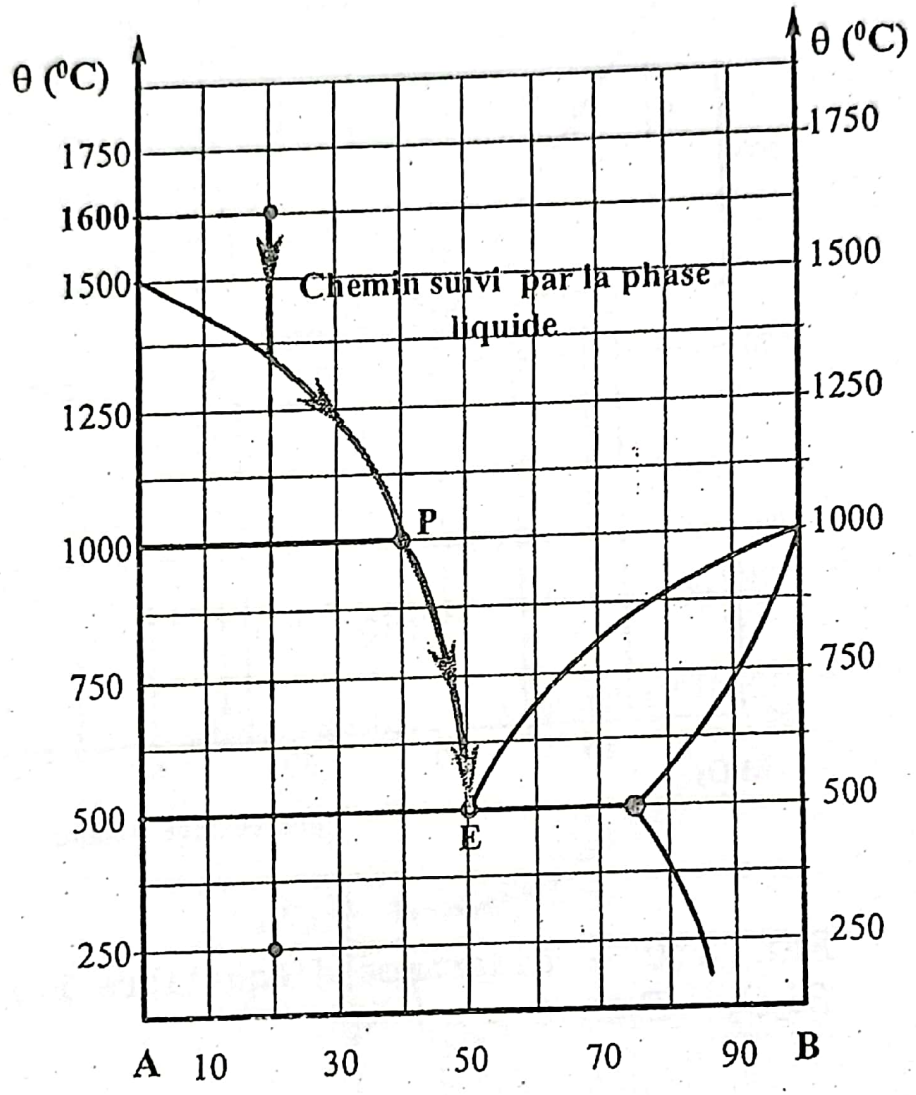
FIG. 3.9 – diagramme d'équilibre liquide-solide du système A-B à $p = 1$ *bar*.

Scanné avec CamScanner

3. $n_B = 2\,mol$ et $n_A = 8\,mol$

$$\%x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \times 100 = \frac{2}{8+2} \times 100 = 20\%$$

(a) Chemin de refroidissement suivi par la phase liquide :



(b) Les paliers invariants :

* A $\theta = \theta_p^0$: équilibre de transition de variété allotropique.

$$A^{\alpha} \underset{\Delta_{trs}H^0>0}{\overset{\Delta_{trs}H^0<0}{\rightleftarrows}} A^{\beta}$$

Scanné avec CamScanner

* A $\theta = \theta_E$: palier eutectique.

$$Liquide(E) \underset{\Delta_{tr}H^0>0}{\overset{\Delta_{tr}H^0<0}{\rightleftarrows}} solide\ A_\beta + solide\ \gamma$$

(c) Le point M de coordonnées $((\%x_B)_M = 20\%, \theta = (500+\varepsilon)^0C)$ appartient à un domaine biphasé : une phase liquide notée liq et une phase solide notée A_β.

D'après le diagramme l'isotherme $\theta = (500+\varepsilon)^0C$ coupe les courbes aux deux points N et L d'abscisses respectives

$(\%x_B)_N = 0\%$ et $(\%x_B)_L = 50\%$.

Les quantités de matière du liquide et du solide n^{A_β} satisfont à la règle des segments inverses :

$$\begin{cases} \dfrac{n^{liq}}{n^{A_\beta}} = \dfrac{(\%x_B)_M - (\%x_B)_N}{(\%x_B)_L - (\%x_B)_M} = \dfrac{20-0}{50-20} = \dfrac{2}{3} \\ n^{liq} + n^{A_\beta} = 10\ mol \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équation donne :

$n^{liq} = 4\ mol$ et $n^{A_\beta} = 6\ mol$.

Scanné avec CamScanner

3.1.19 Enoncé du problème (2007)

Une portion du diagramme isobare d'équilibre binaire liquide–solide entre le B_2O_3 et le Bi_2O_3 est donnée ci-dessous.

1. Que représentent les segments verticaux situés à C_1 (7,7%), C_2 (33,3%) et C_3 (62,5%) ?
2. Déterminer les formules chimiques des composés correspondants.
3. Préciser leur(s) type(s) de fusion.
4. Donner la nature des phases en présence dans les domaines (I), (II), (III) et (IV).
5. Expliciter les équilibres (nom et équation) ayant lieu sur les paliers de températures suivantes : 632^0C et 646^0C
6. Un mélange solide, constitué de B_2O_3 et de Bi_2O_3 de composition molaire 15% en B_2O_3 renfermant au total 10 moles, est refroidi de 800^0C à 500^0C.

   (a) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement (température en fonction du temps) pour ce mélange en donnant pour chaque portion de la courbe les phénomènes observés.

   (b) A quelle température faut-il amener le mélange considéré, pris initialement à l'état liquide si on veut récupérer le maximum de Bi_2O_3 solide ?

   (c) Calculer à cette température la masse de Bi_2O_3 déposée.

On donne :
Masses molaires atomiques $(g.mol^{-1})$:
$M_B = 10,8; M_O = 16,0; M_{Bi} = 209,0.$

Scanné avec CamScanner

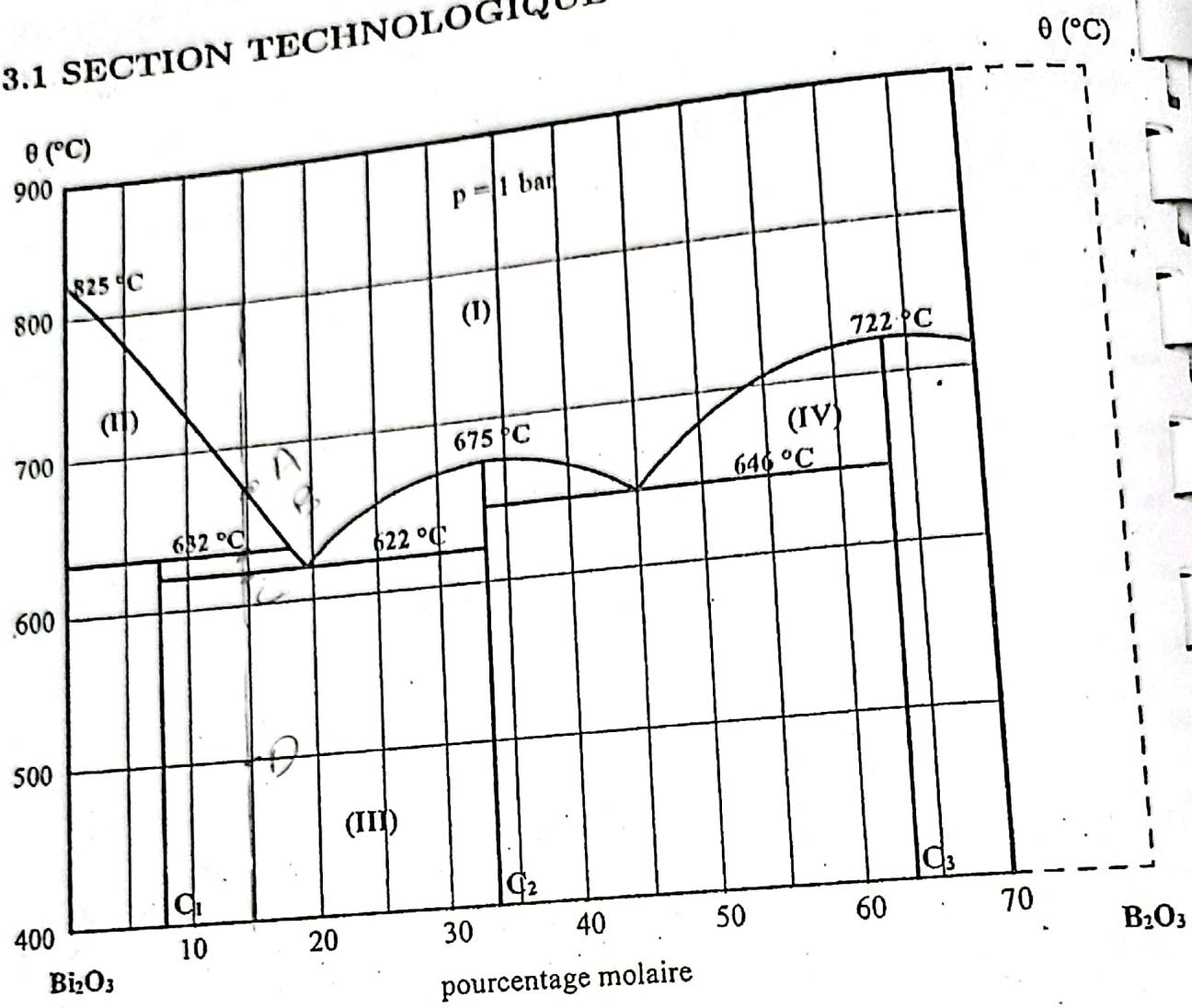


FIG. 3.10 – diagramme d'équilibre liquide-solide du système $Bi_2O_3 - B_2O_3$ à $p = 1\ bar$.

3.1.20 Corrigé du problème (2007)

1. Les segments verticaux présentent des composés définis.

2. Dans le cas général un composé défini de formule $(Bi_2O_3)_u\,(B_2O_3)_v$:

$$x_{B_2O_3} = \frac{v}{u+v}$$

$$x_{B_2O_3} \times (u+v) = v$$

$$\frac{u}{v} = \frac{1 - x_{B_2O_3}}{x_{B_2O_3}}$$

Scanné avec CamScanner

composé défini	u/v	formule
C_1 (7,7%)	12/1	$(Bi_2O_3)_{12}\,(B_2O_3)_1 \equiv Bi_{24}B_2O_{39}$
C_2 (33,3%)	2/1	$(Bi_2O_3)_2\,(B_2O_3)_1 \equiv Bi_4B_2O_9$
C_3 (62,5%)	3/5	$(Bi_2O_3)_3\,(B_2O_3)_5 \equiv Bi_3B_5O_{12}$

3. Types de fusion :
   * Le composé C_1 est à fusion non congruente.
   * Les composés C_2 et C_3 sont à fusion congruente.

4.

Domaine (I) : liquide.

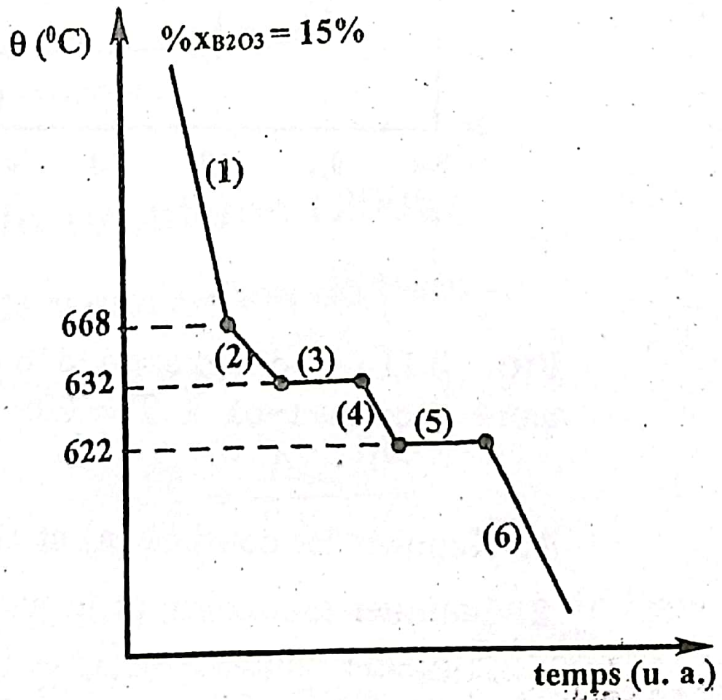
Domaine (II) : liquide + $Bi_2O_{3(sd)}$.

Domaine (III) : $C_{1(sd)} + C_{2(sd)}$.

Domaine (IV) : liquide + $C_{3(sd)}$.

5. Les paliers invariants :
   * A 632°C : $Liquide(P) + Bi_2O_{3(sd)} = C_{1(sd)}$: transformation péritectique.
   * A 646°C : $Liquide(E_2) = C_{2(sd)} + C_{3(sd)}$: transformation eutectique.

6. (a)



Scanné avec CamScanner

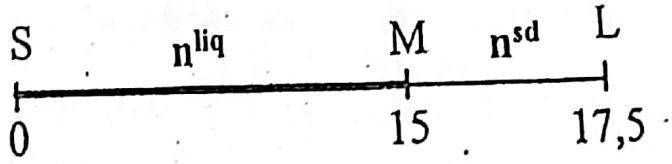
portion de la courbe	phénomène observé
(1)	refroidissement du liquide.
(2)	refroidissement du liquide et précipitation de Bi_2O_3.
(3)	équilibre péritectique.
(4)	refroidissement du liquide et précipitation de C_1.
(5)	équilibre eutectique.
(6)	refroidissement des solides.

(b) Pour récupérer le maximum de Bi_2O_3 solide, il faut amener le mélange à une température $\theta = (632 + \varepsilon)\,°C$ avec $\varepsilon << 1$.

(c) Le point M ($(\%x_{B_2O_3})_M = 15\%, \theta = (632 + \varepsilon)\,°C$) appartient à un domaine biphasé : une phase liquide notée liq et une phase solide Bi_2O_3 notée sd.

D'après le diagramme l'isotherme $\theta = (632 + \varepsilon)\,°C$ coupe les courbes aux deux points S et L d'abscisses respectives $(\%x_{B_2O_3})_S = 0\%$ et $(\%x_{B_2O_3})_L = 17,5\%$.

Les quantités de matière du liquide n^{liq} et du solide n^{sd} satisfont la règle des segments inverses :



$$\begin{cases} \dfrac{n^{liq}}{n^{sd}} = \dfrac{SM}{ML} = \dfrac{(\%x_{B_2O_3})_M - (\%x_{B_2O_3})_S}{(\%x_{B_2O_3})_L - (\%x_{B_2O_3})_M} = \dfrac{15-0}{17,5-15} = 6 \\ n^{liq} + n^{sd} = 10\ mol \end{cases}$$

Scanné avec CamScanner

La résolution de ce système fournit :

$$\begin{cases} n^{liq} = 8,57\ mol \\ n^{sd} = 1,43\ mol \end{cases}$$

La masse de Bi_2O_3 déposée :

$$m_{Bi_2O_3} = n^{sd} \times M_{Bi_2O_3}$$

$$m_{Bi_2O_3} = 1,43 \times 466 = 666,38\ g$$

3.1.21 Enoncé du problème (2008)

Données :
Température de vaporisation standard de l'eau : $T^0_{vap} = 373\ K$.
Volume molaire de l'eau liquide supposé constant : $V^{liq}_m = 18\ cm^3.mol^{-1}$.
Masse volumique de l'eau liquide : $\rho_e = 1\ g.cm^{-3}$.
Constante des gaz parfaits : $R = 8,32\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.
Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau supposée constante : $\Delta_{vap}H^0 = 42,74\ kJ.mol^{-1}$.
Masses molaires $(g.mol^{-1})$: $eau = 18$; $propan-1-ol = 60$.
Conversion : $p^0 = 1\ bar = 10^5\ Pa = 750\ mmHg$.

Partie I : Equilibre de vaporisation de l'eau :

1. Établir, à partir de la relation de Clapeyron, l'équation de la courbe de vaporisation sous la forme : $Ln\,(p) = f\left(\frac{1}{T}\right)$

(p en *bar* et T en *Kelvin*).

2. Comment appelle-t-on les deux points limitant cette courbe ? Préciser le nombre de phases en chacun de ces points.
3. À $T = 298$ K, on introduit un volume $V^0 = 1,5\ mL$ d'eau dans une enceinte préalablement sous vide et de volume constant $V = 5\ L$.
   (a) Calculer la pression de vapeur saturante de l'eau à cette température.
   (b) Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Scanné avec CamScanner

3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

Partie II : Diagramme binaire liquide-vapeur A-B

La figure ci-dessous, montre le diagramme isotherme à $T = 298\ K$ du système binaire eau, noté A, et propan-1-ol, noté B, avec en abscisse la fraction molaire en B et en ordonnée la pression en $mmHg$.

Les fractions molaires en phase liquide sont notées x_A et x_B alors qu'en phase gazeuse assimilée à un gaz parfait, ces fractions sont notées y_A et y_B.

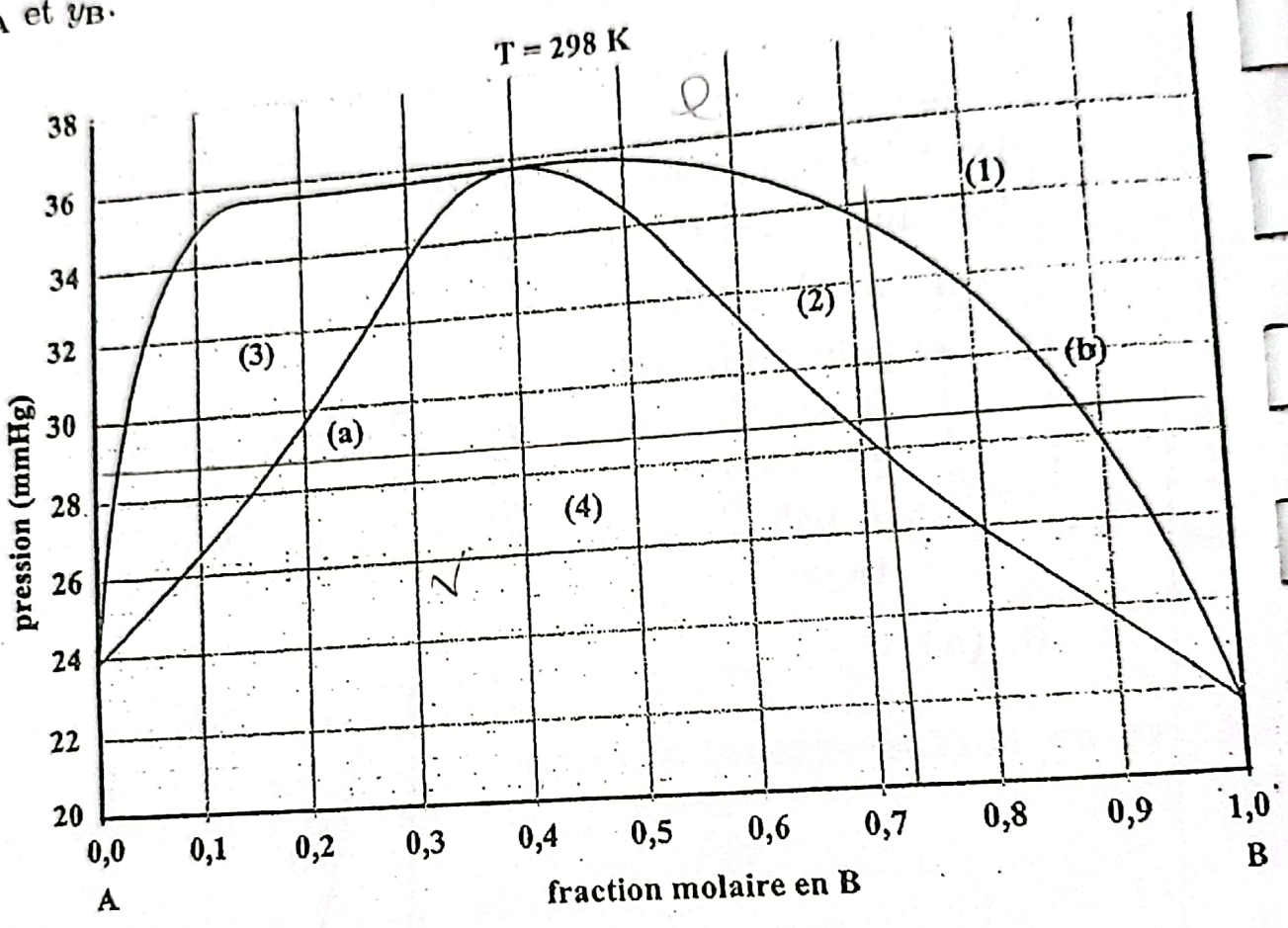


FIG. 3.11 – diagramme d'équilibre liquide-vapeur du système eau- propan-1-ol à $T = 298\ K$.

1. Nommer les courbes (a) et (b) du diagramme.
2. Indiquer le nombre et la nature des phases en équilibre dans les domaines numérotés (1) et (2).
3. Le point Z représente un mélange particulier, ses coordonnées son

Scanné avec CamScanner

$x_B^Z = 0,40$ et $p^Z = 35,8\ mmHg$; quel est le nom donné à ce mélange ?

4. Convertir la fraction molaire x_B en fraction massique w_B. Calculer la fraction massique de B au point Z .

5. On comprime, sans changer sa composition, un mélange constitué de 2,8 moles de A et 7,2 moles de B, initialement à $p_1 = 24\ mmHg$, jusqu'à $p_2 = 36\ mmHg$.

   (a) À quelle pression la liquéfaction commence-t-elle et quelle est la fraction molaire en B de la première goutte de liquide ?

   (b) À quelle pression la dernière bulle de vapeur disparaît-t-elle ? Quelle est alors sa fraction molaire en B ?

6. On porte le mélange précédent à la pression $p_3 = 28,6\ mmHg$, déterminer :

   (a) les fractions molaires en B dans les deux phases en équilibre ;

   (b) les quantités en moles de liquide et de gaz en présence ;

   (c) le volume total de la phase gazeuse.

7. Donner les allures des courbes d'analyse de pression lors de la compression des mélanges de composition $y_B = (y_B)_Z$ et $y_B = 0,8$; préciser les pressions de changement de pentes et les phases en présence pour chaque tronçon.

3.1.22 Corrigé du problème (2008)

Partie I : Équilibre de vaporisation de l'eau

1. La relation de Clapeyron s'écrit :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H^0}{T \times \Delta V_m}$$

avec $\Delta_{vap}H^0$ l'*enthalpie molaire de vaporisation de l'eau supposée constante.* et $\Delta V_m = V_m^{vap} - V_{m.}^{liq} \simeq V_m^{vap} = \dfrac{R \times T}{p}$.

Scanné avec CamScanner

L'intégration de l'équation de Clapeyron donne :

$$\int_{p^0}^{p} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap}H^0}{R} \times \int_{T^0_{vap}}^{T} \frac{dT}{T^2}$$

Soit :

$$Ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{-\Delta_{vap}H^0}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0_{vap}}\right]$$

Application numérique :

$$Ln\,(p) = \frac{-42740}{8,32}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{373}\right] = \frac{-5137,02}{T} + 13,77$$

2. La courbe d'ébullition possède deux limites : La limite inférieure est le point triple T, la limite supérieure est le point critique C.

* Au point T, il y a équilibre de trois phases.
* Au point C, il s'agit d'une seule phase appelée fluide supercritique.

3. (a) La pression de vapeur saturante de l'eau à 298 K est :

$$p = \exp\left[\frac{-5137,02}{298} + 13,77\right] = 0,03117\ bar = 3117\ Pa.$$

(b) Quantité de matière initiale :

$$m_0 = 1,5\ g\,;\ n_0 = \frac{m_0}{M} = \frac{1,5}{18} = 0,0833\ mol.$$

* Quantité de matière de la phase gazeuse à l'équilibre : à la pression $p = 3117\ Pa$ correspond un nombre de moles n^{vap} tel que :

$$n^{vap} = \frac{p \times V}{R \times T} = \frac{3117 \times 5 \times 10^{-3}}{8,32 \times 298} = 0,0063\ mol$$

$m^{vap} = 0,0063 \times 18 = 0,1134\ g.$

* Quantité de matière de la phase liquide à l'équilibre : il reste $1,5 - 0,1134 = 1,3866\ g$ d'eau à l'état liquide, soit $1,3866\ mL$;

$$n^{liq} = \frac{1,3866}{18} = 0,077\ mol.$$

Scanné avec CamScanner

Partie II : Diagramme binaire Liquide vapeur A-B

1. * Courbe (a) : courbe de rosée.
   * Courbe (b) : courbe d'ébullition.
2. * Domaine (1) : phase liquide.
   * Domaine (2) : phases liquide et vapeur en équilibre.
3. Le point Z représente le mélange azéotrope.
4. Conversion de la fraction molaire x_B en fraction massique w_B.

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{n_B \times M_B}{n_A \times M_A + n_B \times M_B}$$

$$w_B = \frac{\dfrac{n_B \times M_B}{n_A + n_B}}{\dfrac{n_A \times M_A}{n_A + n_B} + \dfrac{n_B \times M_B}{n_A + n_B}}$$

$$w_B = \frac{x_B \times M_B}{(1 - x_B) \times M_A + x_B \times M_B}$$

La fraction massique de B au point Z :

$$(w_B)_Z = \frac{0,4 \times 60}{0,6 \times 18 + 0,4 \times 60} = 0,69.$$

5. (a) La composition initiale de ce mélange est :

$$y_B = \frac{7,2}{7,2 + 2,8} = 0,72$$

La liquéfaction commence à une pression $p = 27,4\ mmHg$ et la composition de la première goutte de liquide est $x_B = 0,90$.

(b) La dernière bulle de vapeur disparaît à $p = 32,8\ mmHg$; la fraction molaire en B dans cette dernière bulle est $y_B = 0,52$.

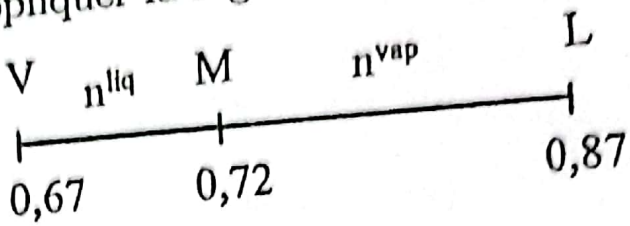
6. (a) Les fractions molaires en B dans les deux phases à la pression $p_3 = 28,6\ mmHg$ sont : $x_B = 0,87$ et $y_B = 0,67$.

(b) Le point M de coordonnée $\left(\left(x_B^{glob}\right)_M = 0,72\ ,\ p_3 = 28,6\ mmHg\right)$ appartient à un domaine biphasé : la phase liquide notée *liq* et la phase solide notée *sd*.

Scanné avec CamScanner

D'après le diagramme le palier isobare à $p_3 = 28,6\ mmHg$ coupe les deux courbes aux points V et L d'abscisses respectives : $(y_B)_V = 0,67$ et $(x_B)_L = 0,87$.

Pour déterminer les quantités en moles de liquide et de gaz en présence, on doit appliquer la règle des segments inverses :



$$\frac{n^{vap}}{n^{liq}} = \frac{\overline{ML}}{\overline{VM}} = \frac{(x_B)_L - \left(x_B^{glob}\right)_M}{\left(x_B^{glob}\right)_M - (y_B)_V}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \dfrac{n^{vap}}{n^{liq}} = \dfrac{0,87 - 0,72}{0,72 - 0,67} = 3 \\ n^{liq} + n^{vap} = 10\ mol \end{array} \right\}$$

La composition du système est : $n^{liq} = 2,50$ mol et $n^{vap} = 7,50$ mol.

(c) Le volume total de la phase gazeuse :

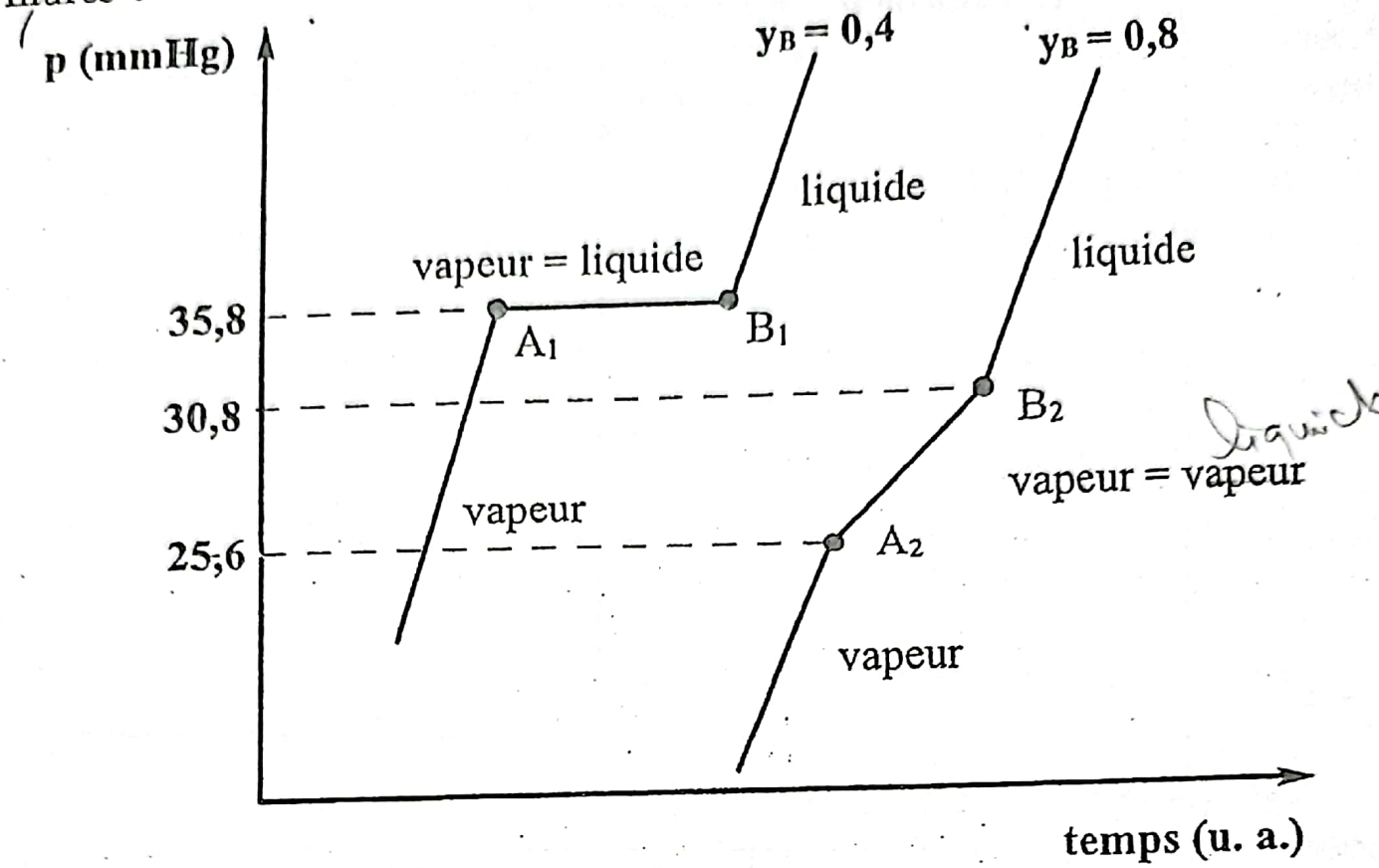
$$V^{vap} = \frac{n^{vap} \times R \times T}{p}$$

Application numérique :

$$V^{vap} = \frac{7,50 \times 8,32 \times 298}{28,6 \times \left(\dfrac{10^5}{750}\right)} = 4,88\ m^3.$$

Scanné avec CamScanner

7. Allures des courbes d'analyse de pression :



Aux points A_i : apparition de la première goutte de liquide ;
Aux points B_i : disparition de la dernière bulle de vapeur.

Scanné avec CamScanner

3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

3.1.23 Enoncé du problème (2009)

La figure ci-dessous représente une partie du diagramme isobare solide-liquide du binaire fluorure de potassium-fluorure de nickel (II) : $KF - NiF_2$ avec en abscisse le pourcentage molaire en fluorure de nickel et en ordonnées la température en ^0C. La miscibilité est totale à l'état liquide.

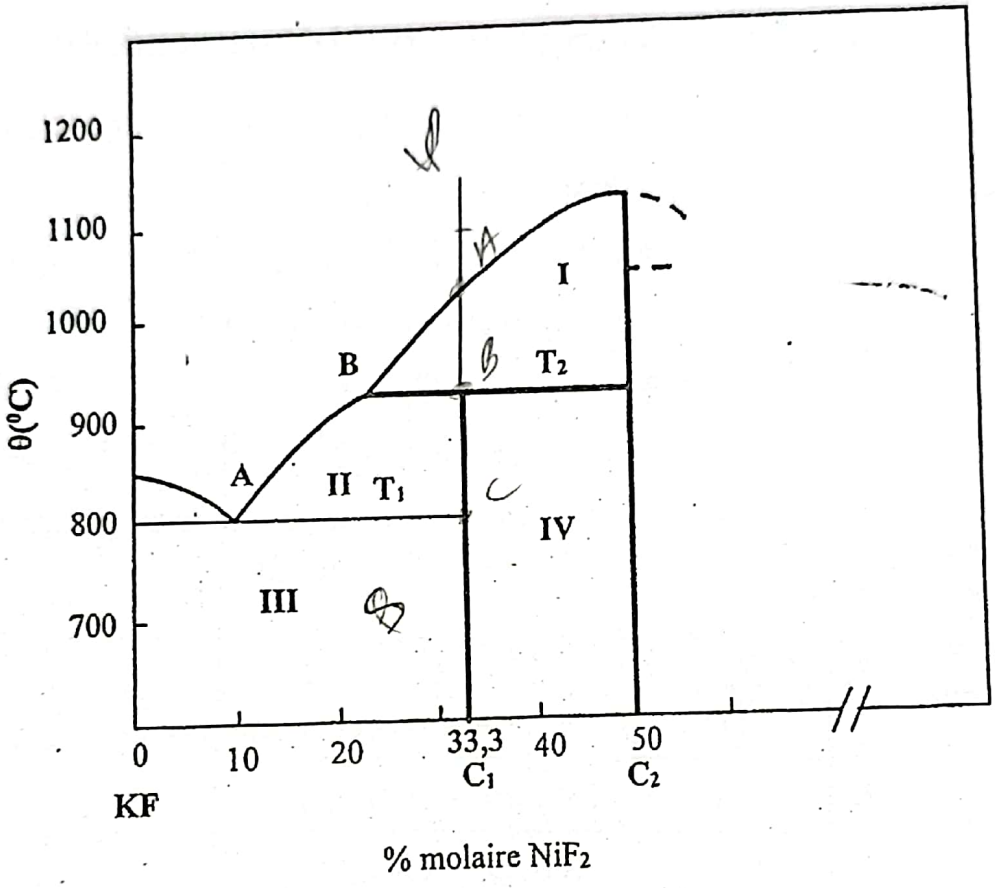


FIG. 3.12 – diagramme d'équilibre liquide-solide du système $KF - NiF_2$ à $p = 1$ *bar*.

1. (a) Déterminer les formules des composées définis C_1 et C_2.
   (b) Préciser leurs types de fusion.
2. Indexer les domaines numérotés de I à IV.
3. Nommer et écrire les équilibres invariants aux températures T_1 et T_2.

Scanné avec CamScanner

4. Un mélange de même composition que C_1 est refroidi de 1100 à 750^0C. Représenter la courbe de refroidissement correspondante. Préciser les phases en présence sur les différents tronçons et commenter chaque accident thermique.

3.1.24 Corrigé du problème (2009)

1. (a) D'une façon général, un composé défini est de formule :

$(KF)_u\,(NiF_2)_v$

* Le composé C_1 : $x_{NiF_2} = \dfrac{v}{u+v} = \dfrac{1}{3}$ d'où $u = 2$ et $v = 1$ alors la formule est : $(KF)_2\,(NiF_2)_1 \equiv K_2NiF_4$.
* Le composé C_2 : $x_{NiF_2} = \dfrac{v}{u+v} = \dfrac{1}{2}$ d'où $u = 1$ et $v = 1$ alors la formule est : $(KF)_1\,(NiF_2)_1 \equiv KNiF_3$.

(b) Le composé C_1 est à fusion non congruente et le composé C_2 est à fusion congruente.

2.

domaine	indexation
(I)	Liquide + $C_{2(sd)}$
(II)	Liquide + $C_{1(sd)}$
(III)	$KF_{(sd)}$ + $C_{1(sd)}$
(IV)	$C_{1(sd)}$ + $C_{2(sd)}$

3. A la température T_1 : équilibre **eutectique** :

$$KF_{(sd)} + C_{1(sd)} = Liq(A)$$

avec $C_{1(sd)} \equiv K_2NiF_{4(sd)}$.

A la température T_2 : équilibre **péritectique** :

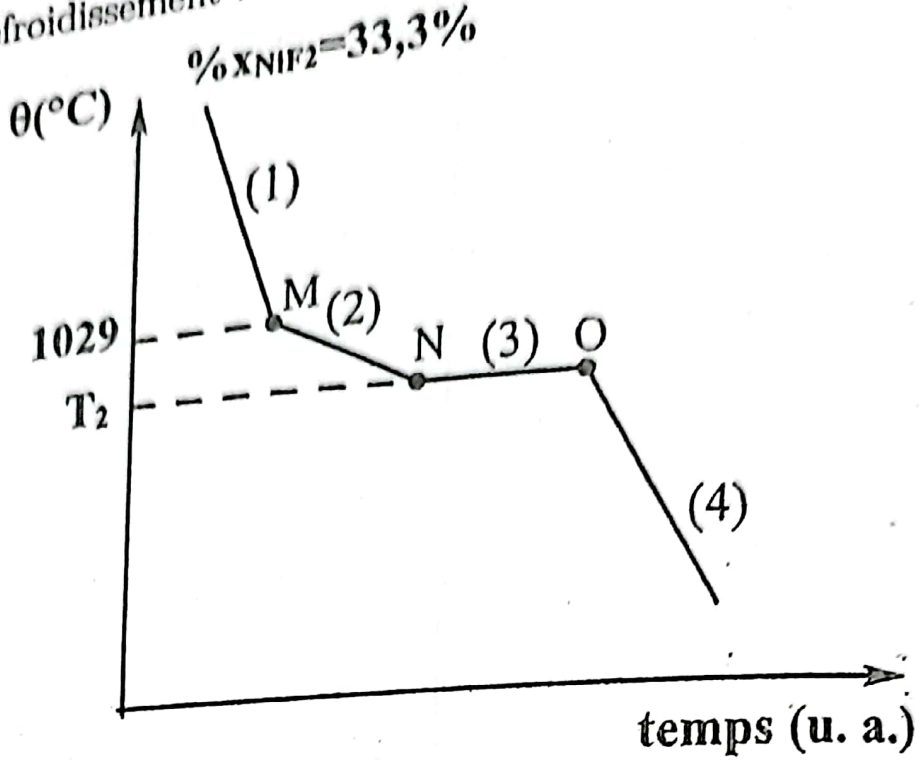
$$Liq(B) + C_{2(sd)} = C_{1(sd)}$$

avec $C_{2(sd)} \equiv KNiF_3$ et $C_{1(sd)} \equiv K_2NiF_{4(sd)}$.

Scanné avec CamScanner

3.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

4. Courbe de refroidissement :



tronçon	phases en présence
(1)	Liquide
(2)	Liquide + $C_{2(sd)}$
(3)	Liquide(B)+ $C_{1(sd)}$+ $C_{2(sd)}$
(4)	$C_{1(sd)}$

accident thermique	commentaire
M	apparition du premier cristal de $C_{2(sd)}$
N	apparition du premier cristal $C_{1(sd)}$
O	disparition simultanée de $C_{2(sd)}$ et du liquide.

Scanné avec CamScanner

3.2 Section MP

3.2.1 Enoncé du problème (2000)

Partie A :

Les pressions de vapeur du chloroforme pur (symbolisé par A) et du méthanol pur (symbolisé par B) sont données par les deux relations suivantes :

* pour le chloroforme $CHCl_3$: $log_{10}(p_A) = 7,770 - \dfrac{1170,97}{\theta + 90,76}$;
* pour le méthanol CH_3OH : $log_{10}(p_B) = 8,212 - \dfrac{1582,27}{\theta + 128,32}$

où la température θ est exprimée en °C et les pressions de vapeur en bar.

A-1. Calculer les températures d'ébullition du chloroforme et du méthanol sous la pression de 1 bar.

A-2. Expliquer la différence entre les valeurs trouvées pour les températures d'ébullition des deux corps purs.

Partie B :

Le diagramme liquide–vapeur méthanol–chloroforme présente un point azéotropique à la température

$\theta = 52,5°C$. La fraction molaire de l'azéotrope est égale à 0,35 en méthanol.

B-1. Donner l'allure de ce diagramme sous la pression de 1 bar.

B-2. On procède à une distillation fractionnée d'un mélange méthanol–chloroforme à 70% molaire en méthanol.

Qu'obtient-on comme résidu et comme distillât ?

B-3. Comment peut-on différencier un mélange azéotropique d'un corps pur ?

B-4. Représenter sur le même schéma que celui de la question B-1), l'allure qu'aurait le diagramme si l'étude est faite sous la pression de 0,5 bar.

Scanné avec CamScanner

3.2.2 Corrigé du problème (2000)

Partie A :

A-1. La température d'ébullition normale est la valeur de θ pour laquelle $p_A = p^0 = 1$ bar. Il faut donc résoudre :

$$7,770 - \frac{1170,97}{\theta^0_{eb}(A) + 90,76} = 0$$

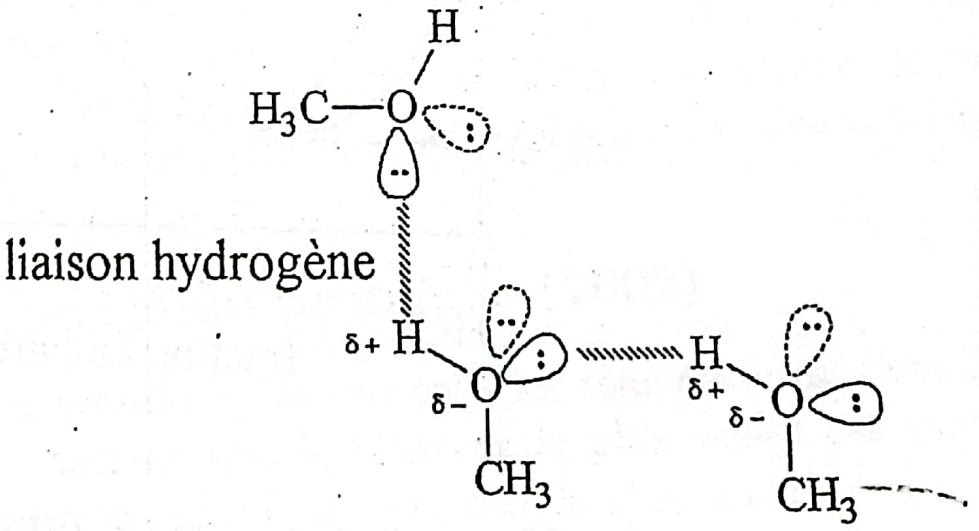
Il vient alors : $\theta^0_{eb}(A) = 59,94°C$

De même pour B, la température d'ébullition normale est la valeur de θ pour laquelle $p_B = p^0 = 1$ bar. Il faut donc résoudre :

$$8,212 - \frac{1582,27}{\theta^0_{eb}(B) + 128,32} = 0$$

Il vient alors : $\theta^0_{eb}(B) = 64,36°C$

A-2. La spécificité des molécules de méthanol (CH_3OH) est d'avoir la possibilité d'avoir des liaisons hydrogène entre les doublets non liants de l'oxygène et l'hydrogène du groupement O-H d'une autre molécule (figure ci-après). Cette interaction n'est pas possible dans le cas du chloroforme.



Scanné avec CamScanner

Le passage de l'état liquide à l'état gazeux, nécessite la rupture de ces liaisons et donc un apport d'énergie supplémentaire, d'où la température d'ébullition plus élevée :

$$\theta^0_{eb}(B) > \theta^0_{eb}(A)$$

Partie B :

B-1. D'après la partie A, on a :

$\theta^0_{eb}(A) = \theta^0_{eb}(CHCl_3) = 59,94°C$
$\theta^0_{eb}(B) = \theta^0_{eb}(CH_3OH) = 64,36°C$

En plus d'après l'énoncé $\theta_{Az} = 52,5°C$ valeur inférieure aux deux températures $\theta^0_{eb}(CHCl_3)$ et $\theta^0_{eb}(CH_3OH)$.

D'où l'allure du diagramme binaire $CHCl_3$-CH_3OH.

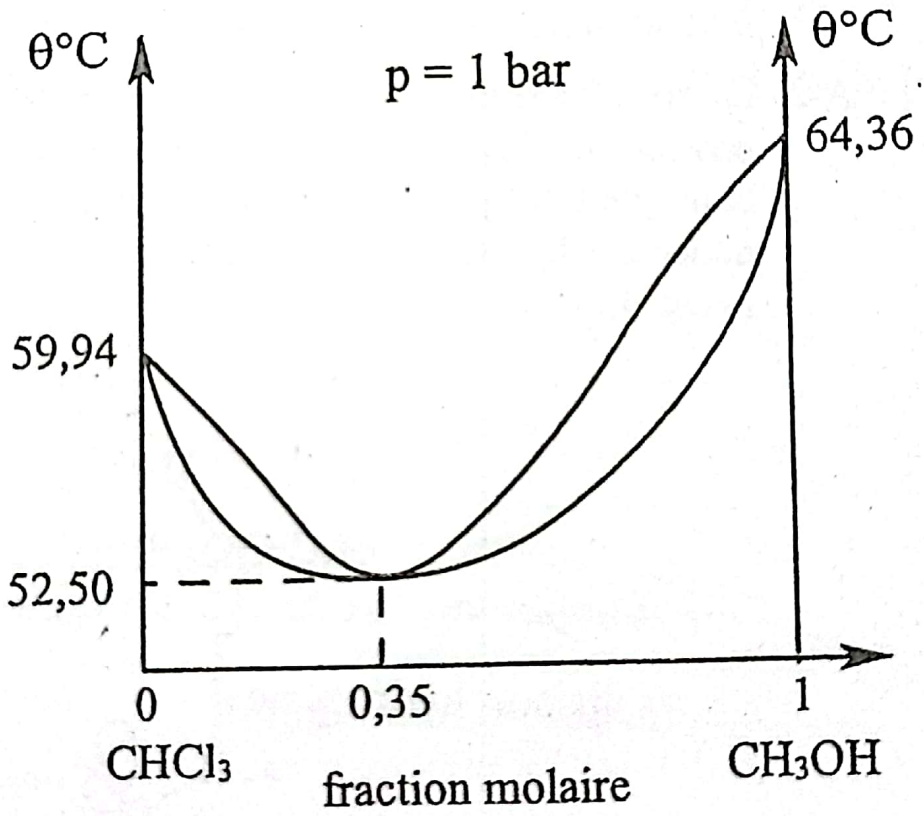
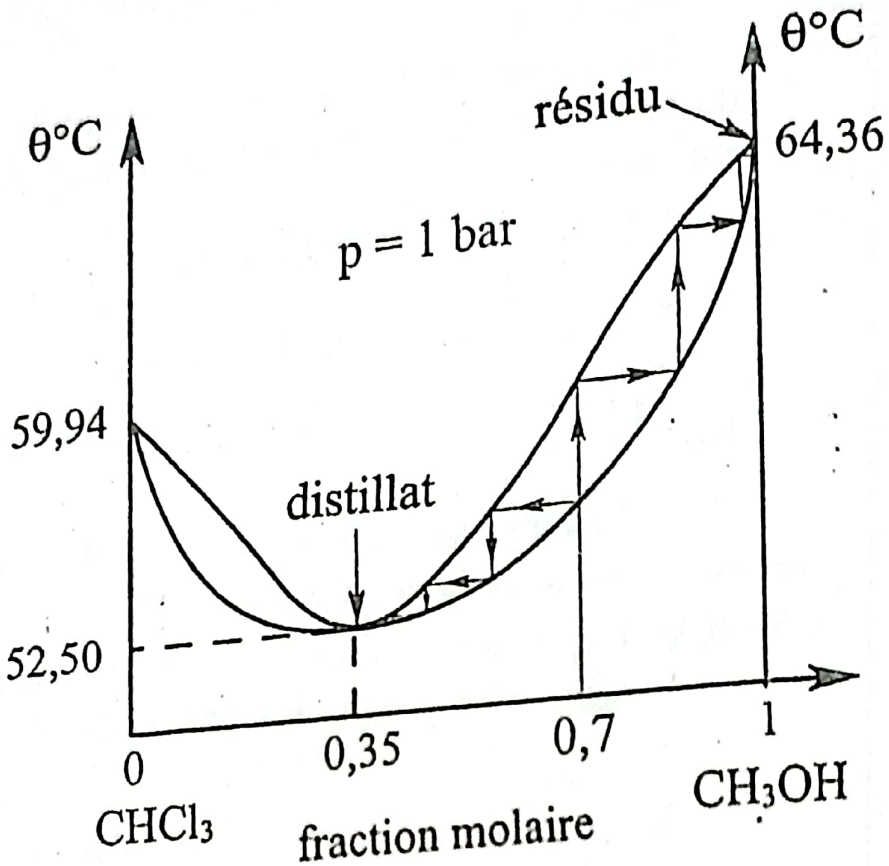


FIG. 3.13 – allure du diagramme d'équilibre liquide-vapeur du système $CHCl_3 - CH_3OH$ à $p = 1$ *bar*.

Scanné avec CamScanner

B-2. La distillation d'un mélange de fraction $x_{CH_3OH} = 0,7$ donne :

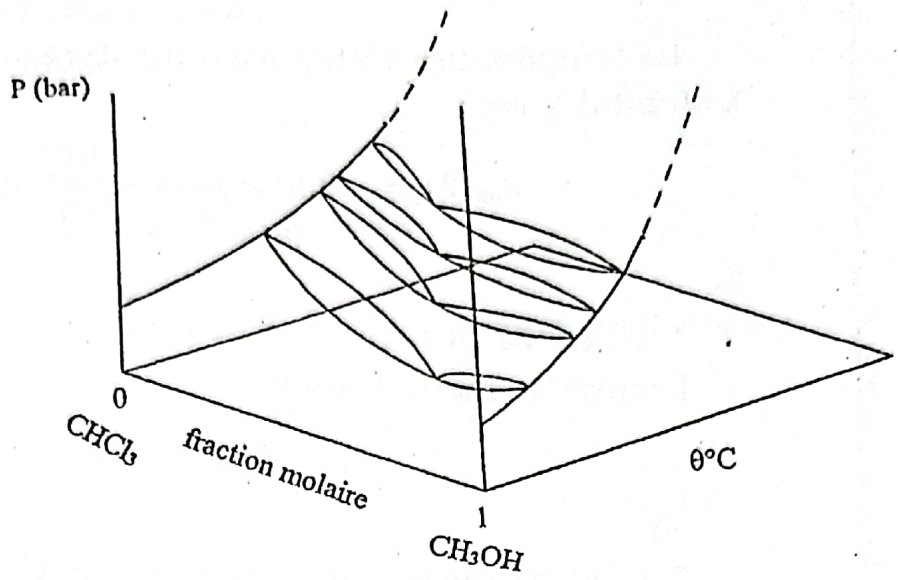


* Le distillat est un mélange de fraction $x_{CH_3OH} = 0,35$ (azéotrope)
* Le résidu de la distillation est le méthanol pur

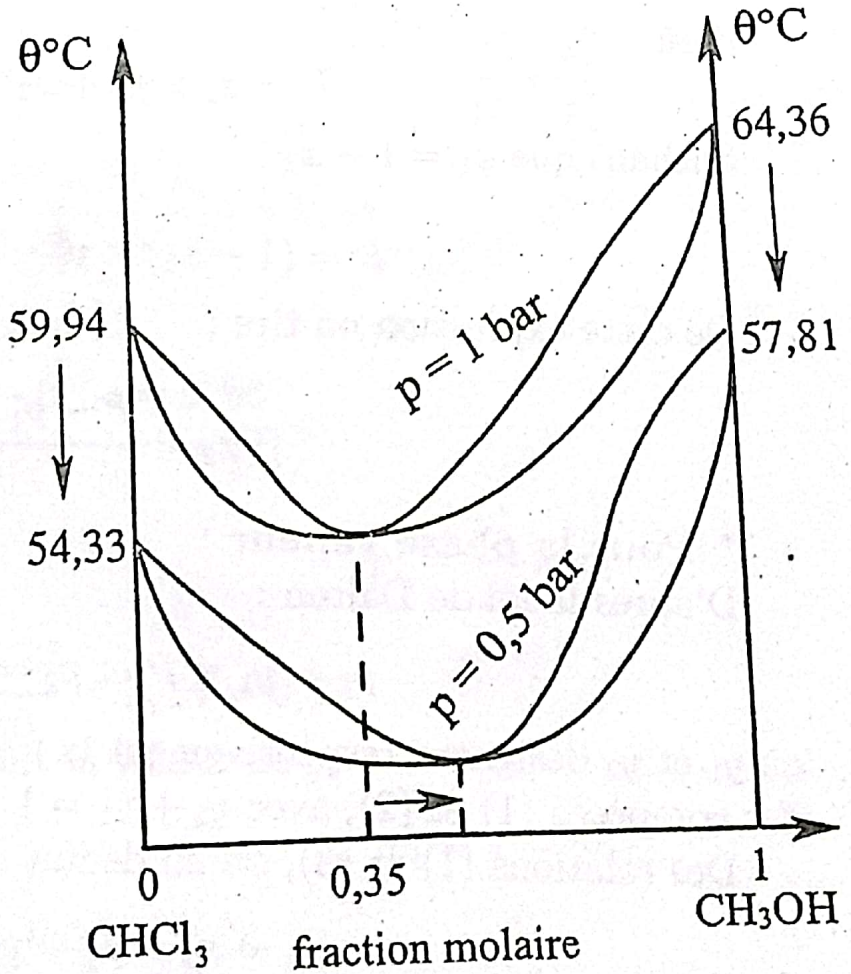
B-3. La fraction molaire de l'azéotrope varie avec un changement de pression, ce qui n'est pas le cas dans le cas du corps pur.

B-4. Si la pression diminue, les températures d'ébullition des corps purs et la température du mélange azéotropique diminuent.

Scanné avec CamScanner



d'où l'allure qu'aurait le diagramme si la pression diminue de 1 à 0,5 bar :



Scanné avec CamScanner

3.2.3 Enoncé du problème (2002)

Les tensions de vapeur p_1^* et p_2^* de l'éthylbenzène (symbolisé par 1) et du styrène (symbolisé par 2) sont données par les équations suivantes :

* pour l'éthylbenzène : $log_{10}(p_1^*) = 6,954 - \frac{1422}{\theta + 213}$;
* pour le styrène : $log_{10}(p_2^*) = 7,279 - \frac{1650}{\theta + 230}$

où la température θ est exprimée en ^{0}C et les tensions de vapeur en mmHg.

1. Lequel de ces deux composés est le plus volatil ?
2. Déterminer les températures d'ébullition de l'éthylbenzène et du styrène sous la pression de 50 mmHg.
3. On considère un mélange liquide d'éthylbenzène (1) et de styrène (2) dont le comportement est supposé idéal. Déterminer aux températures de 60°C, 62°C et 64°C, les fractions molaires de chacun des deux constituants dans la phase liquide et dans la phase vapeur en équilibre sous la pression totale de 50 mmHg.
4. Tracer, à partir des résultats précédents, le diagramme liquide vapeur du système éthylbenzène-styrène.
5. Un mélange initial contenant 100 moles d'éthylbenzène et de styrène de fraction molaire en éthylbenzène égale à 0,25 est porté à 64°C. Déterminer le nombre de moles de styrène et le nombre de moles d'éthylbenzène dans chacune des deux phases à l'équilibre.

3.2.4 Corrigé du problème (2002)

1. **1ère méthode :** On compare les températures d'ébullition normales, sachant que le composé le plus volatil est celui qui a la température d'ébullition normale la plus faible :

* La température d'ébullition normale est la valeur de θ pour laquelle

Scanné avec CamScanner

$p_1^* = p^0 = 760$ mmHg. Il faut donc résoudre :

$$log_{10}(760) = 6,954 - \frac{1422}{\theta_{eb}^0(1) + 213}$$

Il vient alors :

$$\theta_{eb}^0(1) = -213 - \frac{1422}{\log_{10}(760) - 6,954} = 136,1°C$$

* De même pour le styrène, la température d'ébullition normale est la valeur de θ pour laquelle
$p_2^* = p^0 = 760\ mmHg$. Il faut donc résoudre :

$$log_{10}(760) = 7,279 - \frac{1650}{\theta_{eb}^0(2) + 230}$$

Il vient alors :

$$\theta_{eb}^0(2) = -230 - \frac{1650}{\log_{10}(760) - 7,279} = 145,2°C$$

Comme $\theta_{eb}^0(1) < \theta_{eb}^0(2)$, l'éthylbenzène (1) est plus volatil que le styrène (2).

$2^{ème}$ **méthode :** On compare les tensions de vapeur à une température fixe, sachant que le composé le plus volatil est celui qui a la tension de vapeur la plus grande :

Soit par exemple $\theta(1) = \theta(2) = 25°C$.

$p_1^* = 9,53\ mmHg$

$p_2^* = 6,43\ mmHg$

Comme $p_1^* > p_2^*$, l'éthylbenzène (1) est plus volatil que le styrène (2).

2. La température d'ébullition de l'éthylbenzène (1) sous une pression p égale à 50 mmHg est :

$$\theta_{eb}(1) = -213 - \frac{1422}{\log_{10}(50) - 6,954} = 57,60°C$$

Scanné avec CamScanner

3.2 SECTION MP

La température d'ébullition du styrène (2) sous une pression p égale à 50 mmHg est :

$$\theta_{eb}(2) = -230 - \frac{1650}{\log_{10}(50) - 7,279} = 65,70°C$$

3.

*** Pour la phase liquide :**

D'après la loi de Raoult :

$$p_1 = x_1 \times p_1^* \quad \text{et} \quad p_2 = x_2 \times p_2^* \qquad (1)$$

où

* x_1 et x_2 désignent respectivement la fraction molaire en phase liquide des composés (1) et (2).

* p_1^* et p_2^* désignent respectivement la pression de vapeur saturante des composés (1) et (2).

On en déduit alors la pression totale :

$$P = p_1 + p_2$$

d'où

$$P = x_1 \times p_1^* + x_2 \times p_2^*$$

Sachant que $x_1 = 1 - x_2$:

$$P = (1 - x_2) \times p_1^* + x_2 \times p_2^*$$

De cette expression on tire :

$$x_2 = \frac{P - p_1^*}{p_2^* - p_1^*} \qquad (2)$$

*** Pour la phase vapeur :**

D'après la loi de Dalton :

$$p_1 = y_1 \times P \text{ et } p_2 = y_2 \times P \qquad (3)$$

où y_1 et y_2 désignent respectivement la fraction molaire en phase vapeur des composés (1) et (2), avec $y_2 + y_1 = 1$.

Des relations (1) et (3), on en déduit :

$$p_2 = x_2 \times p_2^* = y_2 \times P$$

Scanné avec CamScanner

De cette expression on tire :

$$y_2 = \frac{p_2^*}{P} \times x_2 \qquad (4)$$

Application numérique :
D'après l'énoncé : $P = 50\ mmHg$.
En plus,
* La pression de vapeur de l'éthylbenzène est donnée par :

$$p_1^* = 10^{\left(6{,}954 - \frac{1422}{\theta + 213}\right)}$$

* La pression de vapeur du styrène est donnée par :

$$p_2^* = 10^{\left(7{,}279 - \frac{1560}{\theta + 213}\right)}$$

Soit par exemple à $\theta = 60°C$,
$p_1^* = 10^{\left(6{,}954 - \frac{1422}{60+213}\right)} = 55,62\ mmHg.$
$p_2^* = 10^{\left(7{,}279 - \frac{1560}{60+213}\right)} = 38,85\ mmHg.$
D'après la relation (2) :

$$x_2 = \frac{P - p_1^*}{p_2^* - p_1^*}$$

$$x_2 = \frac{50 - 55,62}{38,85 - 55,62} = 0,34$$

$$x_1 = 1 - x_2$$

$x_1 = 1 - 0,34 = 0,66$
D'après la relation (4) :

$$y_2 = \frac{p_2^*}{P} \times x_2$$

$$y_2 = \frac{38,85}{50} \times 0,34 = 0,26$$

On déduit la valeur de y_1 :

$$y_1 = 1 - y_2$$

$y_1 = 1 - 0,26 = 0,74.$

Scanné avec CamScanner

Pour les différentes valeurs de températures on en déduit :

$\theta(°C)$	$p_1^*\,(mmHg)$	$p_2^*\,(mmHg)$	x_1	x_2	y_1	y_2
60	55,62	38,85	0,66	0,34	0,74	0,26
62	60,68	42,49	0,41	0,59	0,50	0,50
64	66,13	46,42	0,18	0,82	0,24	0,76

4. Diagramme liquide-vapeur éthylbenzène-styrène

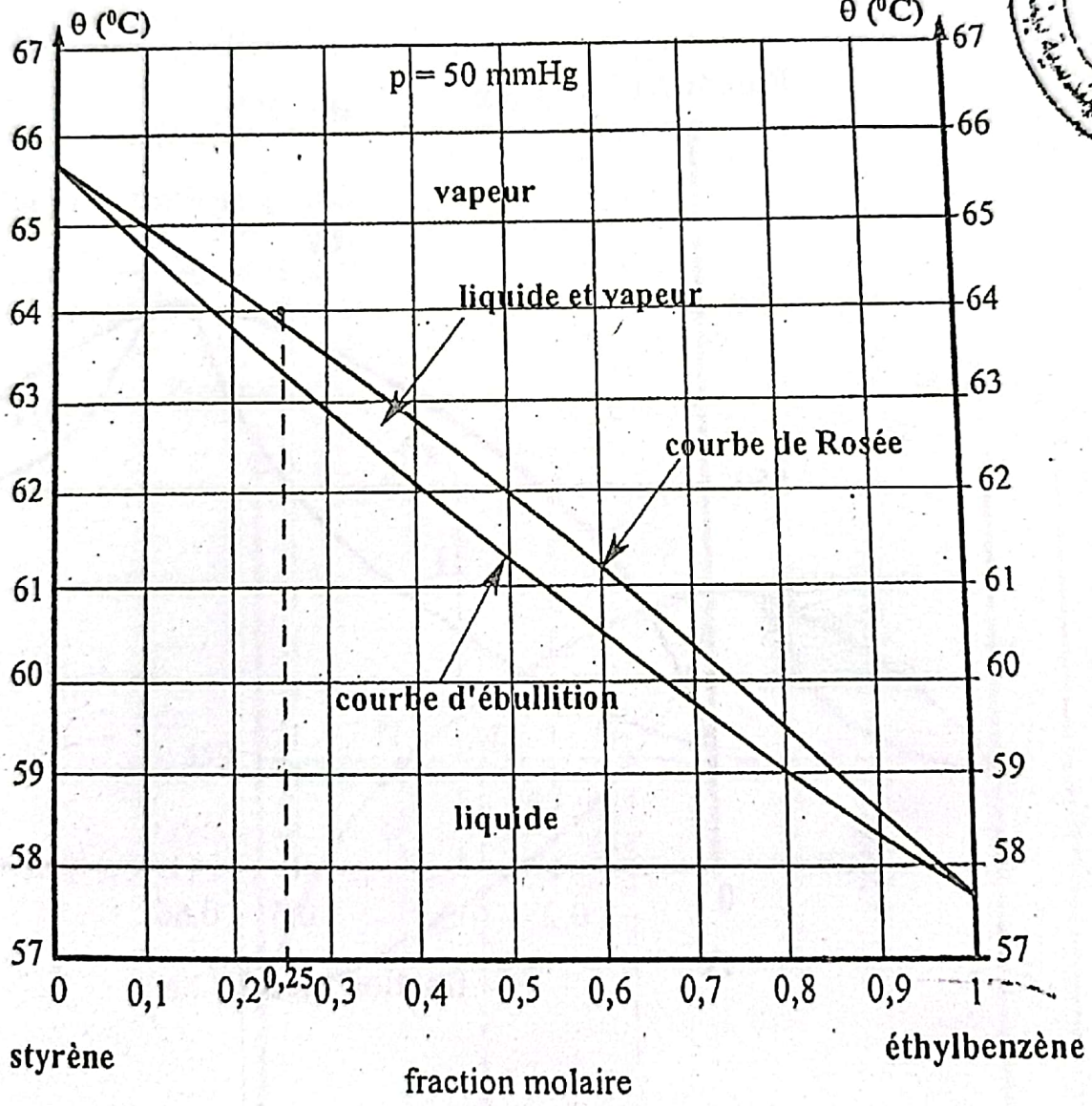


FIG. 3.14 – diagramme d'équilibre liquide-vapeur du système styrène -éthylbenzène à $p = 50\ mmHg$.

Scanné avec CamScanner

5. D'après le diagramme, le point figuratif du mélange est situé dans le domaine monophasé (vapeur) :

* **Phase liquide :** $n_1^{liq} = 0$ mol et $n_2^{liq} = 0$ mol
* **Phase vapeur :** $n_1^{vap} = 25$ mol et $n_2^{vap} = 75$ mol

3.2.5 Enoncé du problème (2003)

Le diagramme binaire isotherme liquide-vapeur de la propanone (symbolisé par A) et du sulfure de carbone (symbolisé par B) à la température de 35°C est représenté par la figure ci-dessous.

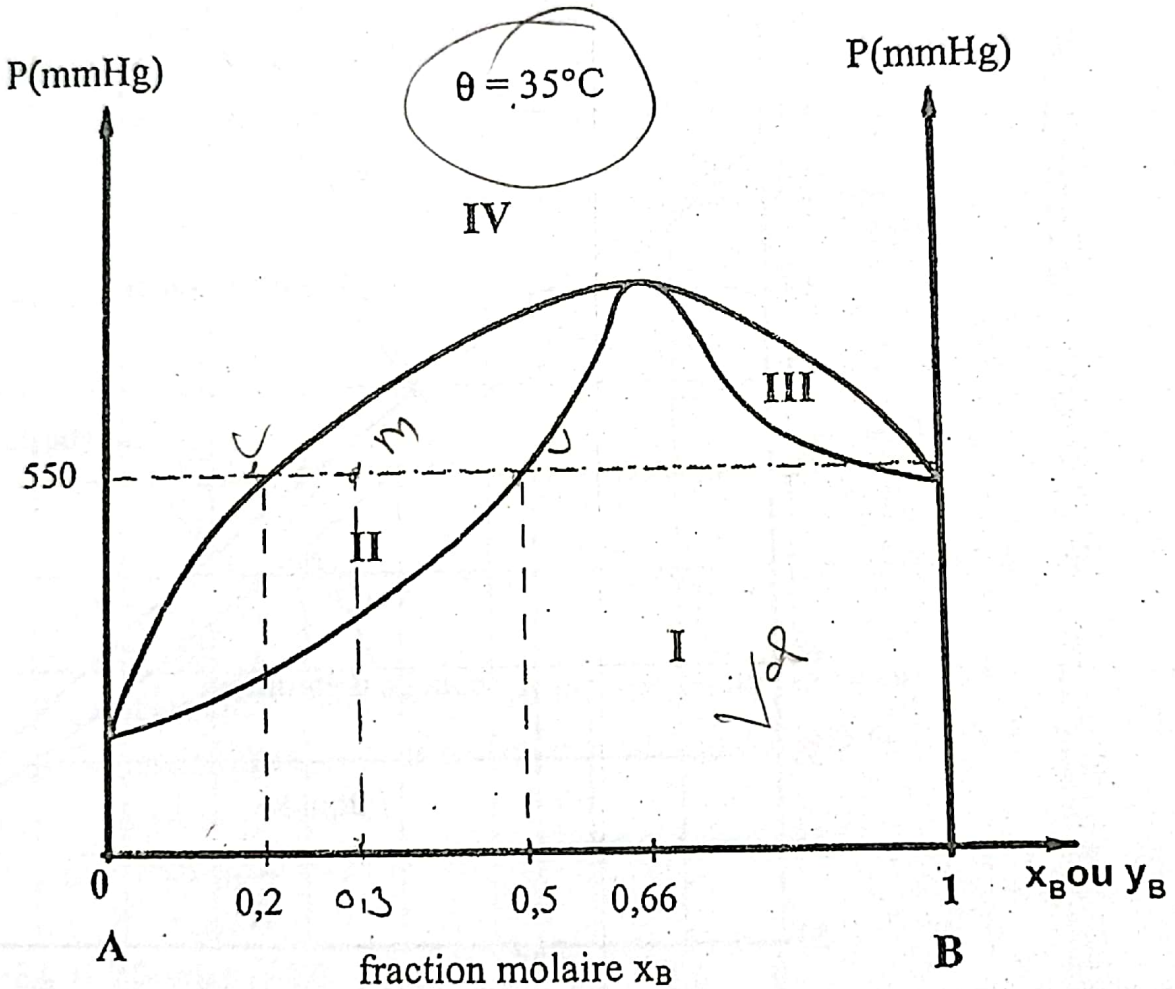


FIG. 3.15 – diagramme d'équilibre liquide-vapeur du système A-B à $\theta = 35^0 C$.

La composition est exprimée en fraction molaire du composé B. Soit x_B la fraction molaire de B dans la phase liquide et soit y_B la fraction

Scanné avec CamScanner

3.2 SECTION MP

molaire dans la phase gaz.

1. Le mélange de propanone et de sulfure de carbone est-il un mélange idéal ?
2. Indiquer la nature des phases dans les domaines I, II, III et IV.
3. (a) Comment appelle-t-on le mélange de composition $x_B = 0,66$ dans ce système ?
   (b) Citer deux propriétés importantes de ce mélange.
4. (a) Tracer, en fonction du temps, la courbe de compression d'un mélange gazeux de A et de B dont la fraction molaire en B est $y_B = 0,2$. Indiquer sur chaque portion de la courbe la valeur de la variance et la nature des phases en présence.
   (b) Interpréter les différents changements de pente observés sur la courbe de compression.
5. Un mélange liquide formé de A et de B commence à bouillir sous la pression de 550 mmHg à la température de $35°C$. Déterminer :
   (a) La fraction molaire du composé B (x_B) au moment de l'ébullition.
   (b) La fraction molaire du composé B (y_B) dans la première bulle de vapeur.
6. Un mélange liquide formé de 7 mol de A et de 3 mol de B est détendu jusqu'à la pression de 550 $mmHg$ à la température de $35°C$.
   (a) Déterminer les quantités de matière de la phase liquide et de la phase vapeur à cette pression.
   (b) Déterminer la quantité de matière du composé B dans la phase gaz dans le système à l'équilibre sous cette pression.

Scanné avec CamScanner

3.2.6 Corrigé du problème (2003)

1. Non, le mélange de propanone et de sulfure de carbone n'est pas idéal (d'après l'allure du diagramme).

2. Domaine I : vapeur.

Domaine II : liquide + vapeur.

domaine III : liquide + vapeur.

Domaine IV : liquide.

3.

1. (a) Le mélange de composition $x_B = 0,66$ est un mélange azéotropique.

   (b) Le mélange azéotropique :

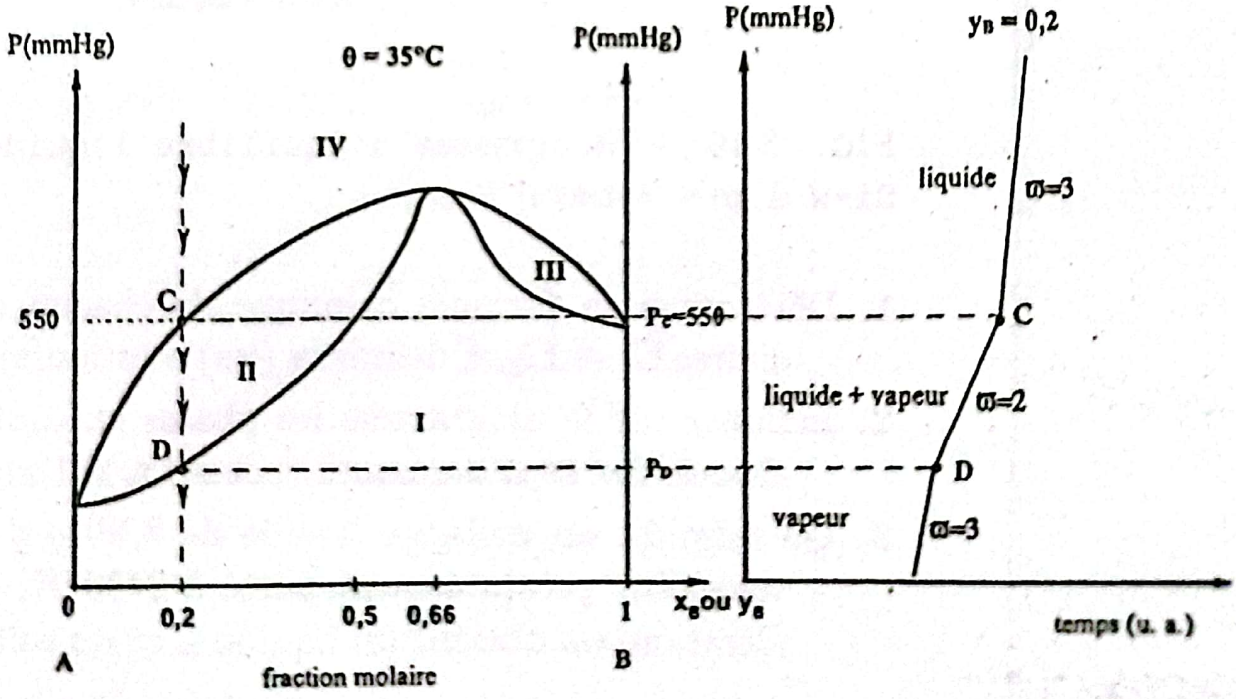
   * bout à pression constante ;

   * la fraction molaire de l'azéotrope varie avec un changement de pression ;

   * la vapeur émise à l'équilibre a la même composition que le liquide :

$$(y_B)^{Az} = (x_B)^{Az}$$

4. (a) La courbe de compression d'un mélange gazeux de A et de B dont la fraction molaire en B : $y_B = 0,2$.



Scanné avec CamScanner

(b) Au point C, disparition de la dernière bulle de vapeur et au point D, apparition de la première goutte du liquide (figure ci-dessus).

5.

1. (a) La fraction molaire du composé B au moment de l'ébullition : $x_B = 0,2$

   (b) La fraction molaire du composé B dans la première bulle de vapeur : $y_B = 0,5$.

6.

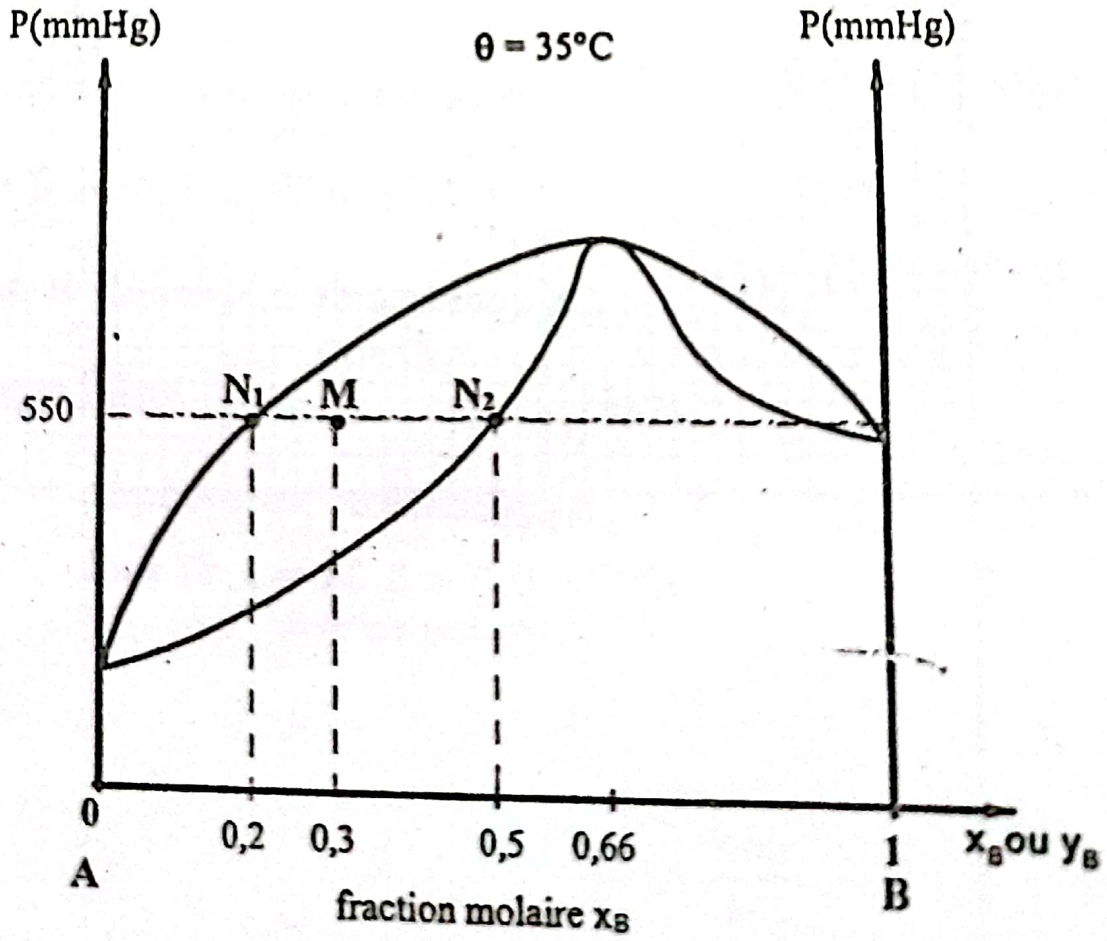
1. Le mélange liquide est formé de : $n_A = 7$ mol et $n_B = 3$ mol

   La fraction molaire de B :

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A}$$

Application numérique :

$$x_B = \frac{3}{3+7} = 0,,3$$



Scanné avec CamScanner

(a) Le point M ($x_M = 0,3, P = 550\ mmHg$) appartient à un domaine diphasé, (une phase liquide et une phase vapeur).

La fraction molaire en B au point M : $(x_B)_M = x_M$.

D'après le diagramme, l'isobare $P = 550\ mmHg$ coupe les courbes d'ébullition et de rosée aux deux points N_1 et N_2 d'abscisses respectives :

$(x_B)_{N_1} = x_{N_1} = 0,2$ et $(y_B)_{N_2} = y_{N_2} = 0,5$.

avec, x_{N_1} et y_{N_2} respectivement la frcation molaire en B au point N_1 dans la phase liquide et la fraction molaire en B au point N_2 dans la phase vapeur.

Les quantités de matière du liquide n^{liq} et de la vapeur n^{vap} satisfont à la règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \dfrac{n^{vap}}{n^{liq}} = \dfrac{x_M - x_{N_1}}{y_{N_2} - x_M} = \dfrac{0,3 - 0,2}{0,5 - 0,3} = \dfrac{1}{2} \\ n^{vap} + n^{liq} = 10\ mol \end{array} \right\}$$

La résolution de ce système fournit :

$$n^{vap} = 3,34\ mol \text{ et } n^{liq} = 6,66\ mol$$

La quantité de matière de B dans la phase vapeur :

$$n_B^{vap} = y_B \times n^{vap}$$

Application numérique :

$n_B^{vap} = 0,5 \times 3,34 = 1,67\ mol$

Scanné avec CamScanner

3.2 SECTION MP

3.2.7 Enoncé du problème (2006)

Soit le diagramme d'équilibre liquide-solide du système silicium (Si)-tungstène (W) à pression constante ($p = 1\ bar$).

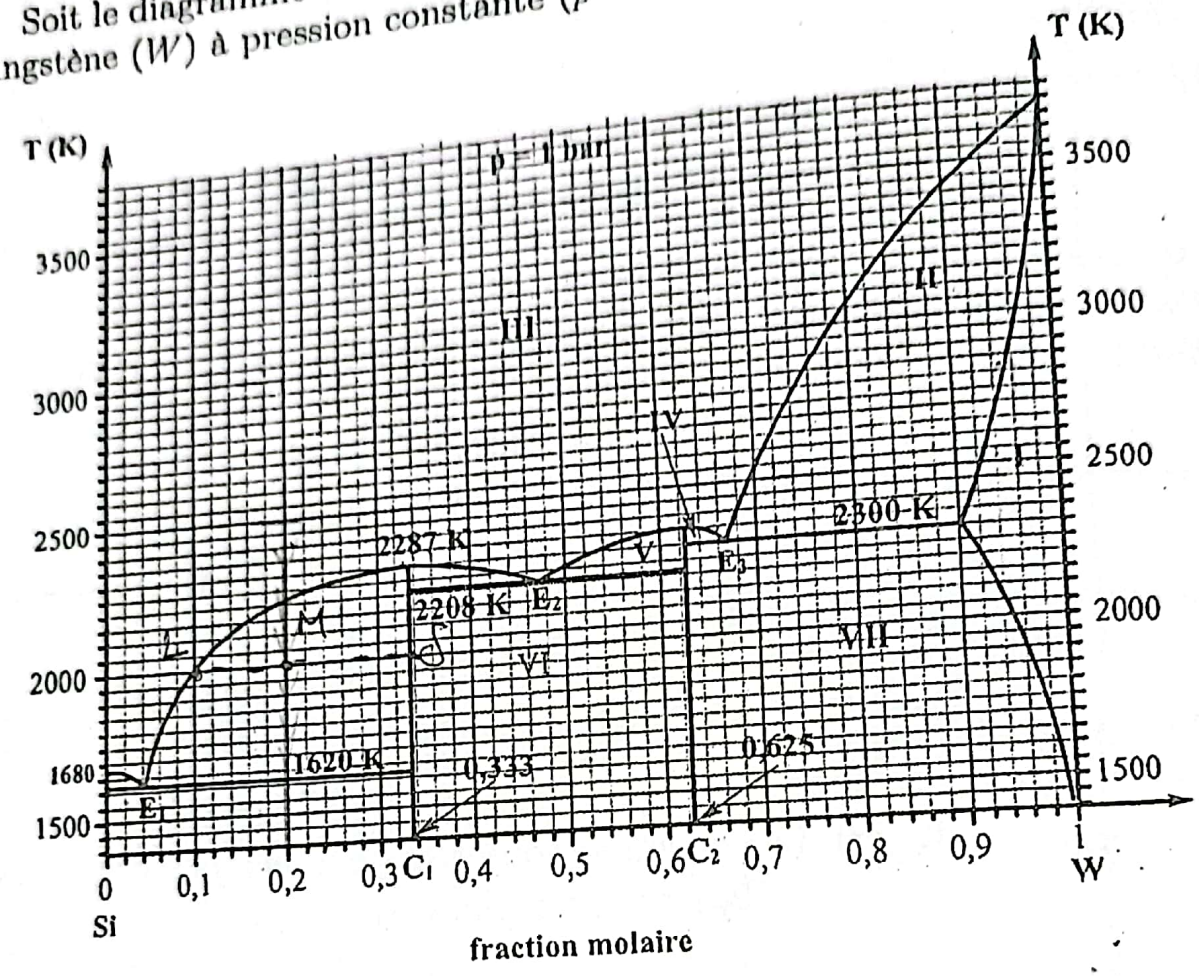


FIG. 3.16 – diagramme d'équilibre liquide-solide du système Si-W à p = 1 bar.

1. Déterminer la formule chimique de chacun des composés intermédiaires C_1 et C_2 et définir la (les) solution(s) solide(s) éventuelle(s).
2. Indiquer sur le diagramme les phases en équilibre en présence dans chacun des sept domaines (notés I à VII).
3. On refroidit un mélange liquide de 2,80 g de silicium et 4,59 g de tungstène préalablement porté à 2400 K, jusqu'à 2000 K. Après filtration, on obtient un liquide L et un solide S.
   (a) Le point M représente ce mélange à $T = 2000\ K$:

Scanné avec CamScanner

i. Représenter sa position sur le diagramme.

ii. Quelle est la nature du solide S ?

iii. Déterminer la fraction molaire du silicium dans le liquide notée x_{Si}^{L}.

iv. Calculer à cette température, la quantité de matière du liquide L.

v. Déduire à cette température, la quantité de matière du solide S.

(b) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement relative à la température en fonction du temps pour ce mélange de 2400 K à 1500 K.

(c) Donner pour chaque tronçon de la courbe et pour chaque rupture (ou changement) de pente :

i. Les phases en présence.

ii. Le phénomène observé.

On donne :
Masses molaires atomiques en $(g.mol^{-1})$: W : 183,8 ; Si : 28,1.

3.2.8 Corrigé du problème (2006)

1.

$$x_W = \frac{v}{v+u}$$

$$x_W \times (v+u) = v$$

$$x_W \times u = v \times (1 - x_W)$$

$$\frac{u}{v} = \frac{1 - x_W}{x_W}$$

Pour le composé défini C_1 : $x_W = 0,333$

$$\frac{u}{v} = \frac{1 - 0,333}{0,333} = \frac{0,667}{0,333} \approx \frac{2}{1}$$

$u = 2$ et $v = 1$

Scanné avec CamScanner

3.2 SECTION MP

D'où la formule de C_1 : Si_2W.

Pour le composé défini C_2 : $x_W = 0,625$

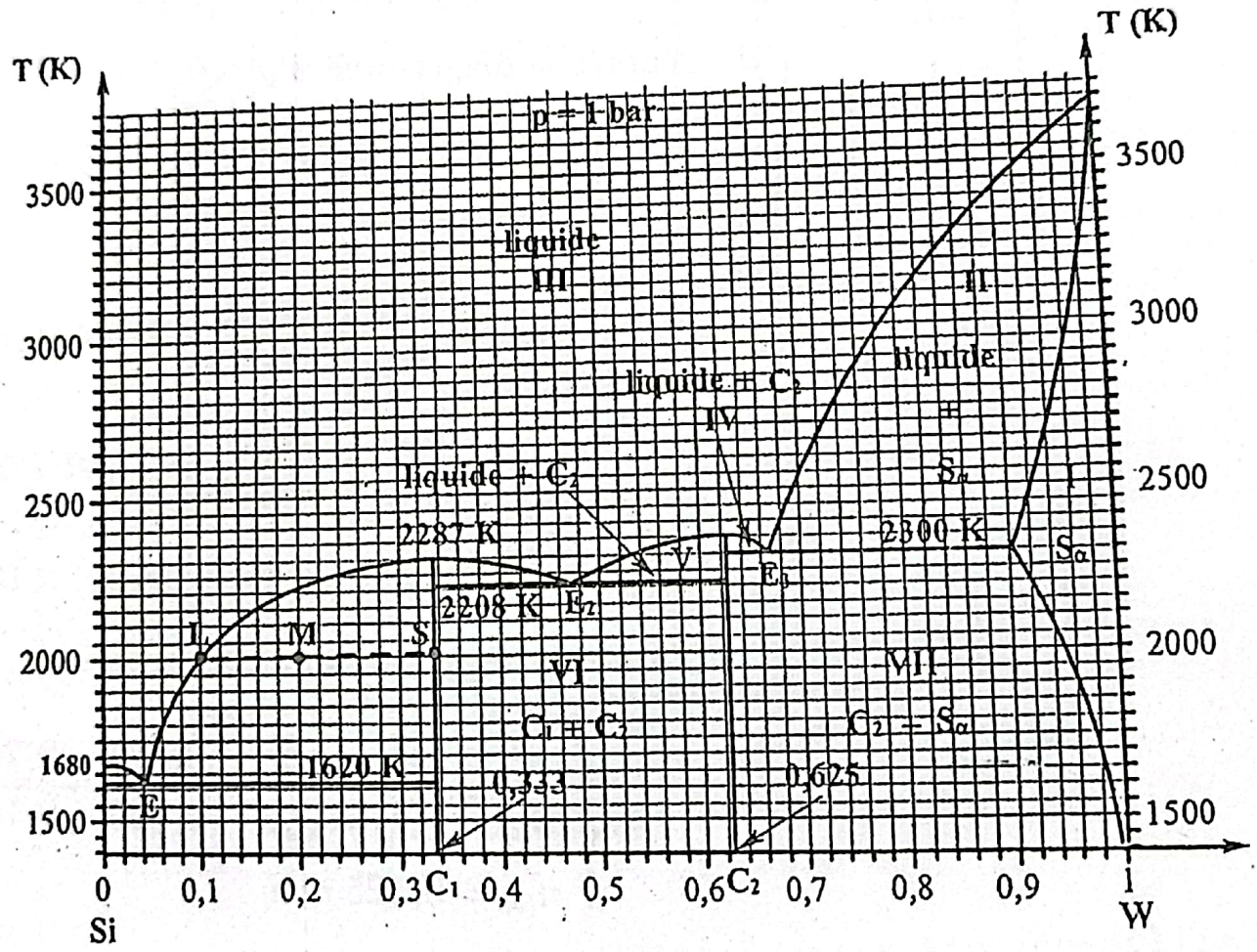
$$\frac{u}{v} = \frac{1-0,625}{0,625} = \frac{0,375}{0,625} \approx \frac{3}{5}$$

$u = 3$ et $v = 5$

D'où la formule de C_2 : Si_3W_5.

Une solution solide S_α : solution solide de Si dans W

2.



3. (a) i.

$$x_W^M = \frac{n_W}{n_W + n_{Si}} = \frac{\dfrac{m_W}{M_W}}{\dfrac{m_W}{M_W} + \dfrac{m_{Si}}{M_{Si}}}$$

Scanné avec CamScanner

Application numérique :

$$x_W^M = \frac{\frac{4,59}{183,8}}{\frac{4,59}{183,8} + \frac{2,80}{28,1}} = 0,2$$

Position du point M (voir diagramme ci-dessus).

ii. Le solide S est le composé défini C_1.

iii. D'après le diagramme $x_W^L = 0,1$

$$x_{Si}^L = 1 - x_W^L = 0,9$$

iv.

$$n_{Si} = \frac{m_{Si}}{M_{Si}} = \frac{2,80}{28,1} = 99,64 \times 10^{-3}\ mol$$

$$n_W = \frac{m_W}{M_W} = \frac{4,59}{183,8} = 24,97 \times 10^{-3}\ mol$$

$$n_{total} = n_{Si} + n_W = (99,64 + 24,97) \times 10^{-3} = 0,125\ mol$$

D'après la règle des segments inverses :

$$\begin{cases} \dfrac{n^L}{n_{tot}} = \dfrac{x_W^S - x_W^M}{x_W^S - x_W^L} = \dfrac{0,333 - 0,200}{0,333 - 0,100} = 0,57 \\ n_{tot} = 0,125\ mol \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équations fournit :

$$n^L = 0,071\ mol$$

v.

$$2Si + W \rightleftharpoons Si_2W$$

$$n_W^{sd} = n^S$$

Scanné avec CamScanner

3.2 SECTION MP

$$n^L = n^L_{si} + n^L_W = 0,071\ mol$$

$$n^L_W = x^L_W \times n^L = 0,1 \times 0,071 = 0,00071\ mol$$

$$x^{glob}_W = 0,2 = \frac{n_W}{n_{tot}}$$

$$n^{glob}_W = n_{tot} \times 0,2 = 0,125 \times 0,2 = 0,025\ mol$$

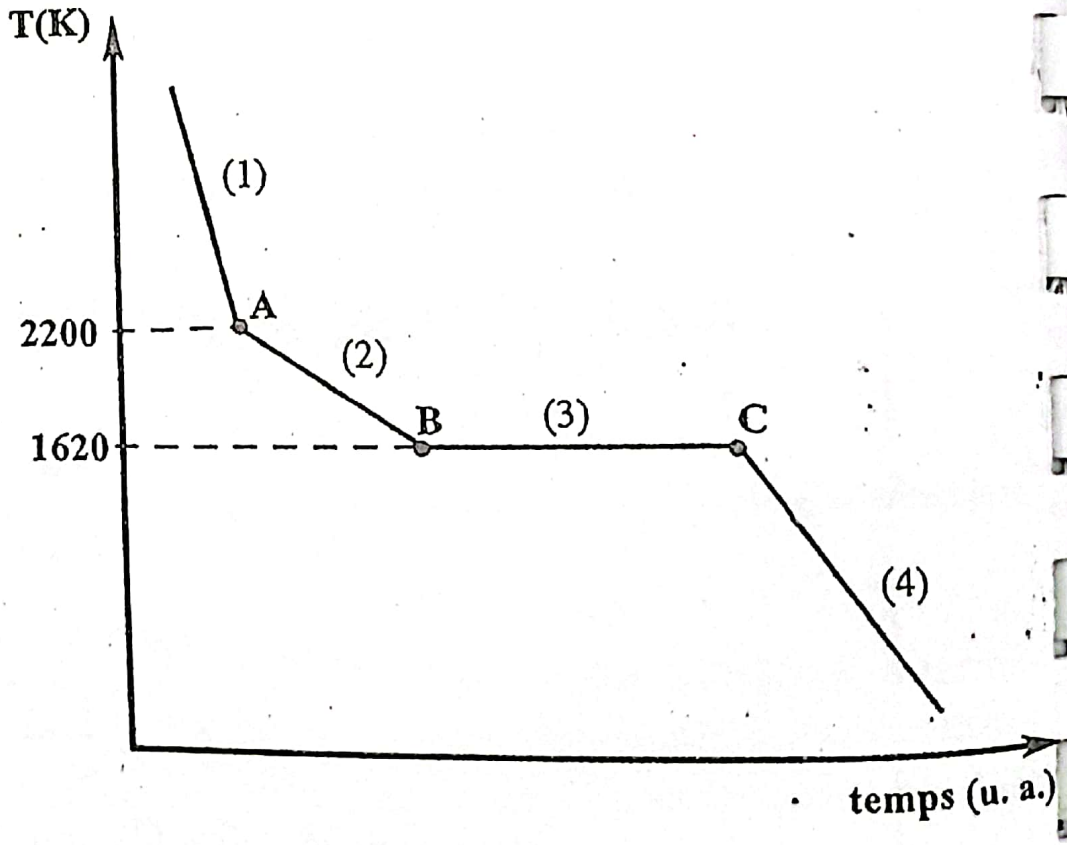
$$n^{sd}_W = n^{glob}_W - n^L_W = 0,025 - 0,00071 = 0,018\ mol$$

$$n^S = n^{sd}_W = 0,018\ mol$$

Ou bien :

$$n^{C_1} = n^S = \frac{n_{tot} - n^L}{3} = \frac{0,125 - 0,071}{3} = \frac{0,054}{3} = 0,018\ mol$$

(b)



Scanné avec CamScanner

(c) i. et ii.

tronçon	phases en présence	phénomène observé
(1)	liquide	refroidissement du liquide.
(2)	liquide et C_1	précipitation de C_1 à partir du liquide et refroidissement du mélange.
(3)	liquide (E_1), Si et C_1	coprécipitation des solides Si et C_1
(4)	Si et C_1	refroidissment des solides Si et C_1.

changement de pente	phénomène observé
A	apparition du 1^{er}cristal de C_1.
B	apparition du 1^{er}cristal de Si.
C	disparition de la dernière goutte de liquide

Scanné avec CamScanner

3.2.9 Enoncé du problème (2007)

Le diagramme isobare des équilibres binaires liquide-vapeur et liquide-solide entre $HgCl_2$ et NH_4Cl est donné ci-dessous.

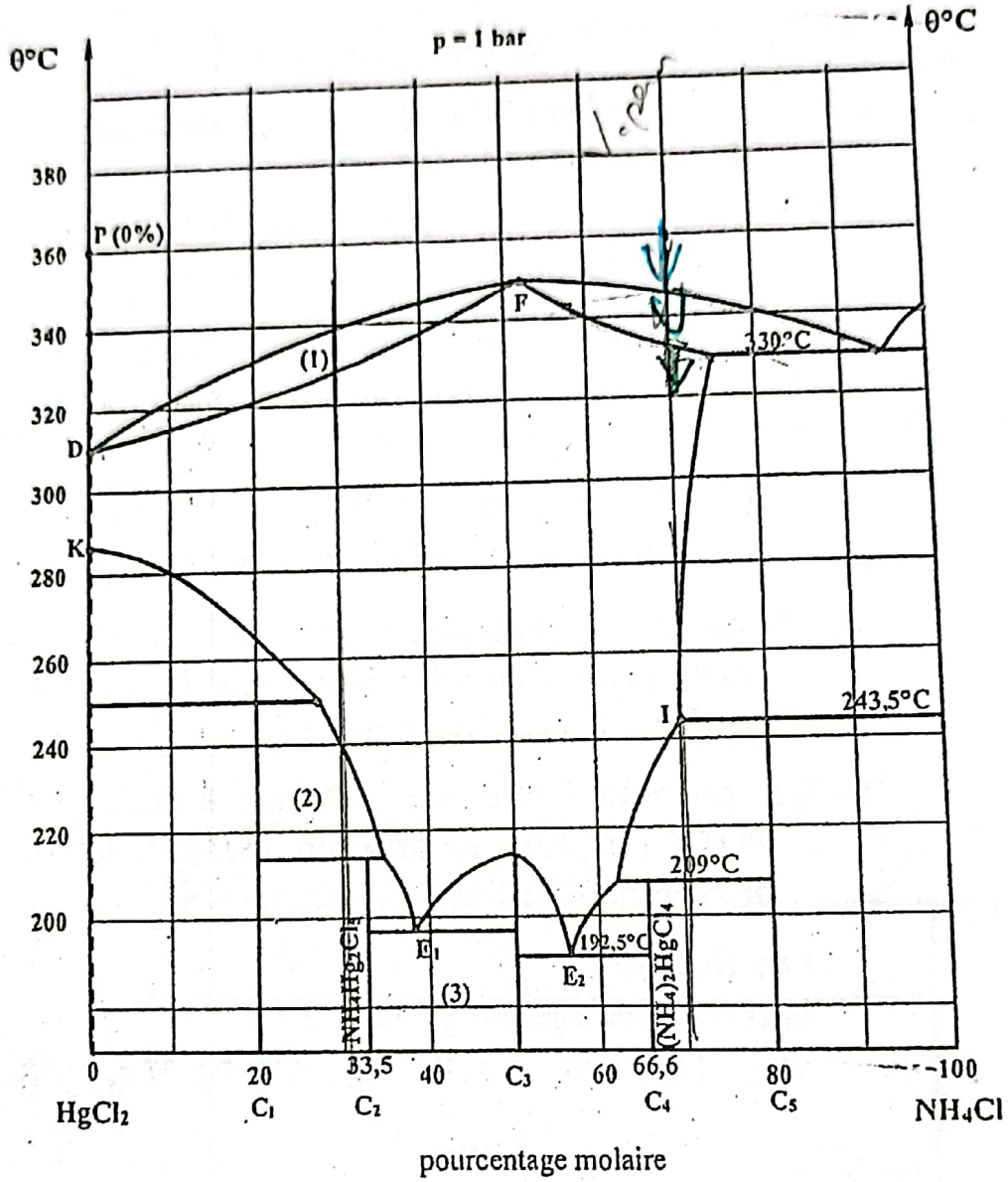


FIG. 3.17 – diagramme d'équilibres vapeur-liquide-solide du système $HgCl_2 - NH_4Cl$ à $p = 1$ *bar*.

1. Que représentent les segments verticaux situés à C_1, C_2, C_3, C_4 et C_5 ?
2. Déterminer la formule chimique du composé correspondant à C_3.

Scanné avec CamScanner

3. Quelle est la nature de sa fusion ?
4. Quelles sont les phases en présence dans les domaines numérotés de (1) à (3) ?
5. Définir les points représentatifs (F), (K) et (I).
6. Expliciter l'équilibre (nom et équation) ayant lieu sur le palier de température $243,5^0C$.
7. On refroidit un mélange formé de 0,7 mol de NH_4Cl et 0,3 mol de $HgCl_2$ de 360^0C jusqu'à 320^0C.
   (a) Représenter sur le diagramme par deux couleurs différentes les chemins suivis par les points représentatifs des phases liquide et vapeur au cours de ce refroidissement.
   (b) A quelle température, le nombre de moles de la phase gazeuse est égal à celui de la phase liquide ?
8. Tracer sans commenter l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue au cours du refroidissement du mélange représenté par le point figuratif P (voir diagramme).
9. On procède à une distillation fractionnée d'un mélange $HgCl_2 - NH_4Cl$ à 30% molaire en NH_4Cl. Qu'obtient-on comme résidu et comme distillat ? Justifier.

On donne :

Masses atomiques $(g.mol^{-1})$:

$M_N : 14,0$; $M_H : 1,0$; $M_{Cl} : 35,5$; $M_{Hg} : 200,6$; $M_F : 19,0$.

Scanné avec CamScanner

3.2 SECTION MP

3.2.10 Corrigé du problème (2007)

1. Les segments verticaux présentent des composés définis.
2. Dans le cas général un composé défini de formule $(HgCl_2)_u\,(NH_4Cl)_v$:

$$x_{NH_4Cl} = \frac{v}{u+v}$$

$$x_{NH_4Cl} \times (u+v) = v$$

$$\frac{u}{v} = \frac{1 - x_{NH_4Cl}}{x_{NH_4Cl}}$$

C_3 (50%) $\dfrac{u}{v} = \dfrac{1-0,5}{0,5} = \dfrac{1}{1}$

$(HgCl_2)_1\,(NH_4Cl)_1 \equiv NH_4HgCl_3$.

3. Le composé C_3 est à **fusion congruente.**
4.

domaine	phase présente
(1)	Liquide + gaz
(2)	Liquide + $C_{1(sd)}$
(3)	$NH_4Hg_2Cl_{5(sd)}$ + $C_{3(sd)}$

5. F : azéotrope.
   K : température de fusion standard de $HgCl_2$.
   I : point péritectique.
6. A 243,5^{0}C : $Liquide(I) + NH_4Cl_{(sd)} = C_{5(sd)}$: transformation péritectique.
7. (a)

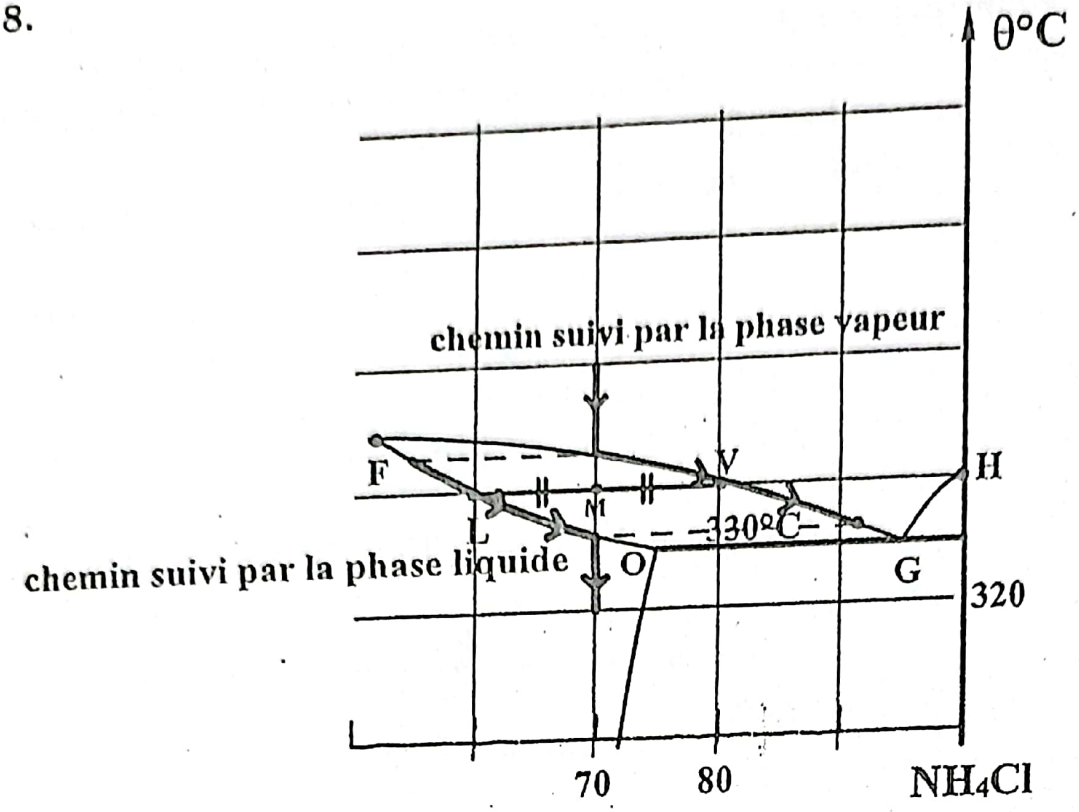
$$\%x_{NH_4Cl} = \frac{n_{NH_4Cl}}{n_{HgCl_2} + n_{NH_4Cl}} \times 100$$

$$\%x_{NH_4Cl} = \frac{0,7}{0,3+0,7} \times 100 = 70\%$$

   (b) D'après le diagramme :
   * MV : représente la quantité de matière de la phase liquide.
   * LM : représente la quantité de matière de la phase vapeur.
   Nous remarquons que distance LM sera égale à MV à une température égale à 340^{0}C. Cela revient à $n^L = n^V$.

Scanné avec CamScanner

8.



9. Le résidu est l'azéotrope. Le distillat est le composé le plus volatil : c'est-à-dire le composé dont la température d'ébullition standard T^0_{eb} la plus petite. C'est $HgCl_2$.

3.2.11 Enoncé du problème (2008)

Sur la figure ci-dessous est représentée une portion du diagramme d'équilibre entre phases solide– liquide du système binaire aluminium-manganèse.

1. Que peut-on dire de la solubilité à l'état solide du manganèse dans l'aluminium ? Justifier.
2. Quelle est la nature du composé intermédiaire C ? Justifier.
3. Trouver la formule du composé C.
4. Relever les coordonnées des points eutectiques et péritectiques dans cette portion de diagramme.
5. Indexer les domaines numérotés I, II, III et IV.
6. Que représente le point Z de coordonnées $(1,8\%, 659^0C)$?.

Scanné avec CamScanner

3.2 SECTION MP

7. On considère un mélange de composition pondérale en manganèse de 15% en équilibre à 659^0C.

   (a) Quelles sont les phases présentes à cette température ?

   (b) Représenter pour ce mélange les lignes de conjugaison contenant les points représentatifs des différentes phases et les segments qui représentent les masses de chaque phase quand le solide global pèse 2 fois plus que le liquide.

   (c) Déduire le rapport des masses des solides.

On donne :
Masses molaires $(g.mol^{-1})$ *:*
manganèse $M_{Mn} = 55$ *; aluminium* $M_{Al} = 27$ *; oxygène* $M_O = 16$.

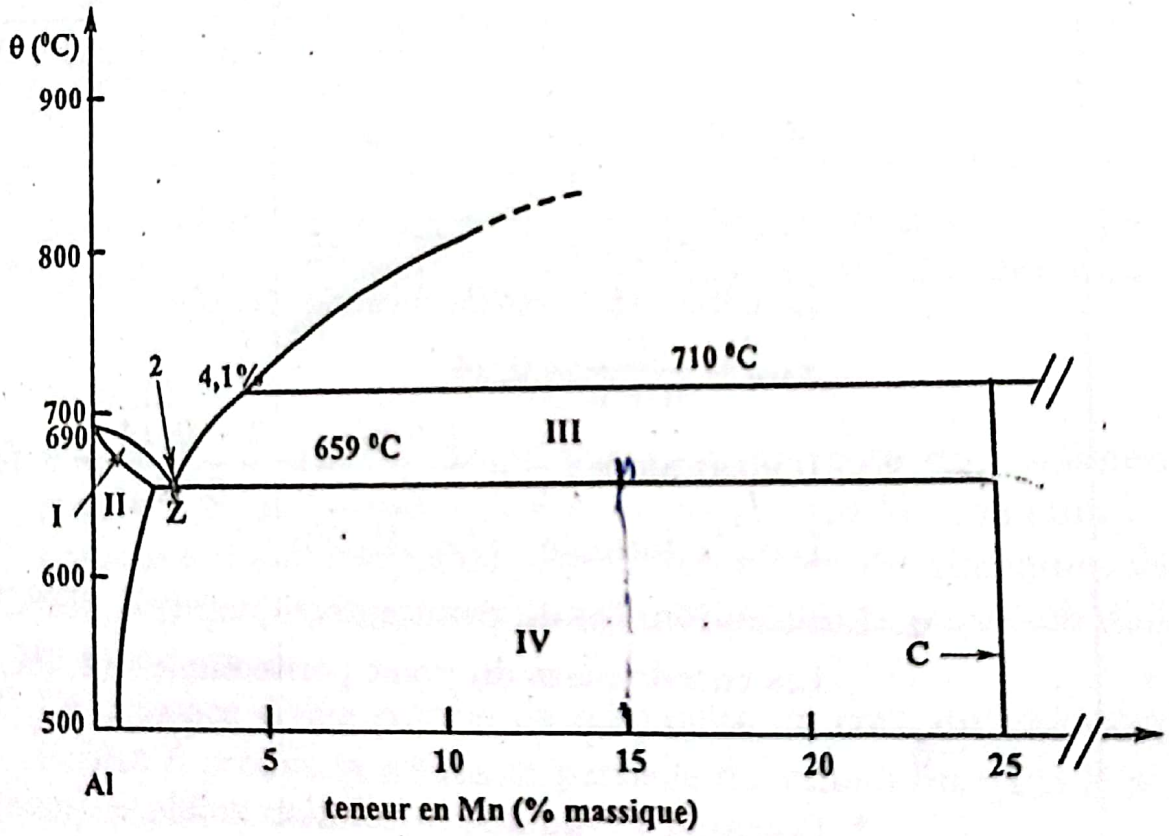


FIG. 3.18 – diagramme d'équilibre liquide-solide du système $Al - Mn$ à $p = 1$ *bar*.

Scanné avec CamScanner

3.2.12 Corrigé du problème (2008)

1. La présence d'une courbe de miscibilité solide-solide du coté de l'aluminium montre que le manganèse solide est partiellement soluble dans l'aluminium solide.

2. Le composé intermédiaire C est non congruent car il se décompose à la température $710°C$ pour donner un solide et un liquide de composition $\%W_{Mn} = 4,1\%$.

3. D'après de diagramme $\%W_{Mn} = \dfrac{m_{Mn}}{m_{Mn} + m_{Al}} \times 100 = 25\% \Longrightarrow$fraction massique $W_{Mn} = 0,25$.

   La formule de conversion en fraction molaire :

$$x_{Mn} = \frac{W_{Mn} \times M_{Al}}{W_{Mn} \times (M_{Al} - M_{Mn}) + M_{Mn}}$$

   Application numérique :

$$x_{Mn} = \frac{0,25 \times 27}{0,25 \times (27 - 55) + 55} = 0,14$$

   Le composé C est de formule Al_uMn_v.

$$x_{Mn} = \frac{v}{u+v} = 0,14$$

   Il vient alors : $\dfrac{u}{v} = \dfrac{1 - x_{Mn}}{x_{Mn}} = \dfrac{1 - 0,14}{0,14} = 6,14 \approx \dfrac{6}{1}$

   D'où la formule : $C = Al_6Mn$

4. Les coordonnées du point eutectique : $(2\%, 659^0C)$

   Les coordonnées du point péritectique : $(4,1\%, 710^0C)$.

5.

   * Domaine I : liquide + solution solide α (manganèse dans aluminium).
   * Domaine II : solution solide α.
   * Domaine III : liquide + solide C.
   * Domaine IV : solution solide α + solide C.

6. Le point Z de coordonnées $(1,8\%, 659^0C)$ représente la solution solide a la plus riche en manganèse.

Scanné avec CamScanner

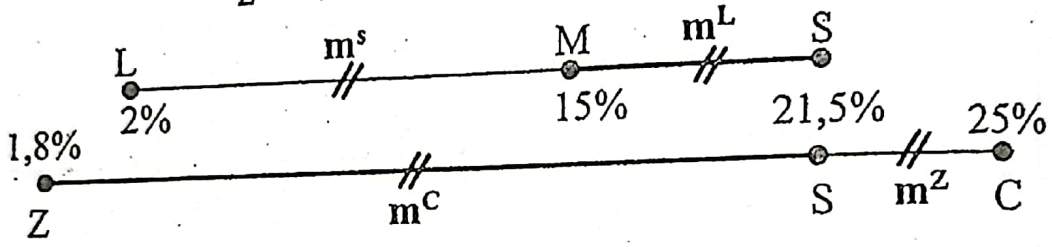
3.2 SECTION MP

7. (a) A 659^0C, le mélange de composition pondérale en manganèse de 15% contient trois phases en équilibre : liquide(E), solution solide α (Z) et le solide C.

(b) D'après l'énoncé : le solide global pèse 2 fois plus que le liquide.

$$\overline{LM} = 2 \times \overline{MS}$$

$$(\%W^M_{Mn} - \%W^L_{Mn}) = 2 \times (\%W^S_{Mn} - \%W^M_{Mn})$$
$$(15 - 2) = 2 \times (\%W^S_{Mn} - 15)$$
$$\%W^S_{Mn} = \frac{(15-2)}{2} + 15 = 21,5\%$$



(c) $\dfrac{m^C}{m^Z} = \dfrac{\overline{ZS}}{\overline{SC}} = \dfrac{\%W^S_{Mn} - \%W^Z_{Mn}}{\%W^C_{Mn} - \%W^S_{Mn}} = \dfrac{21,5 - 1,8}{25 - 21,5} = 5,63.$

Scanné avec CamScanner

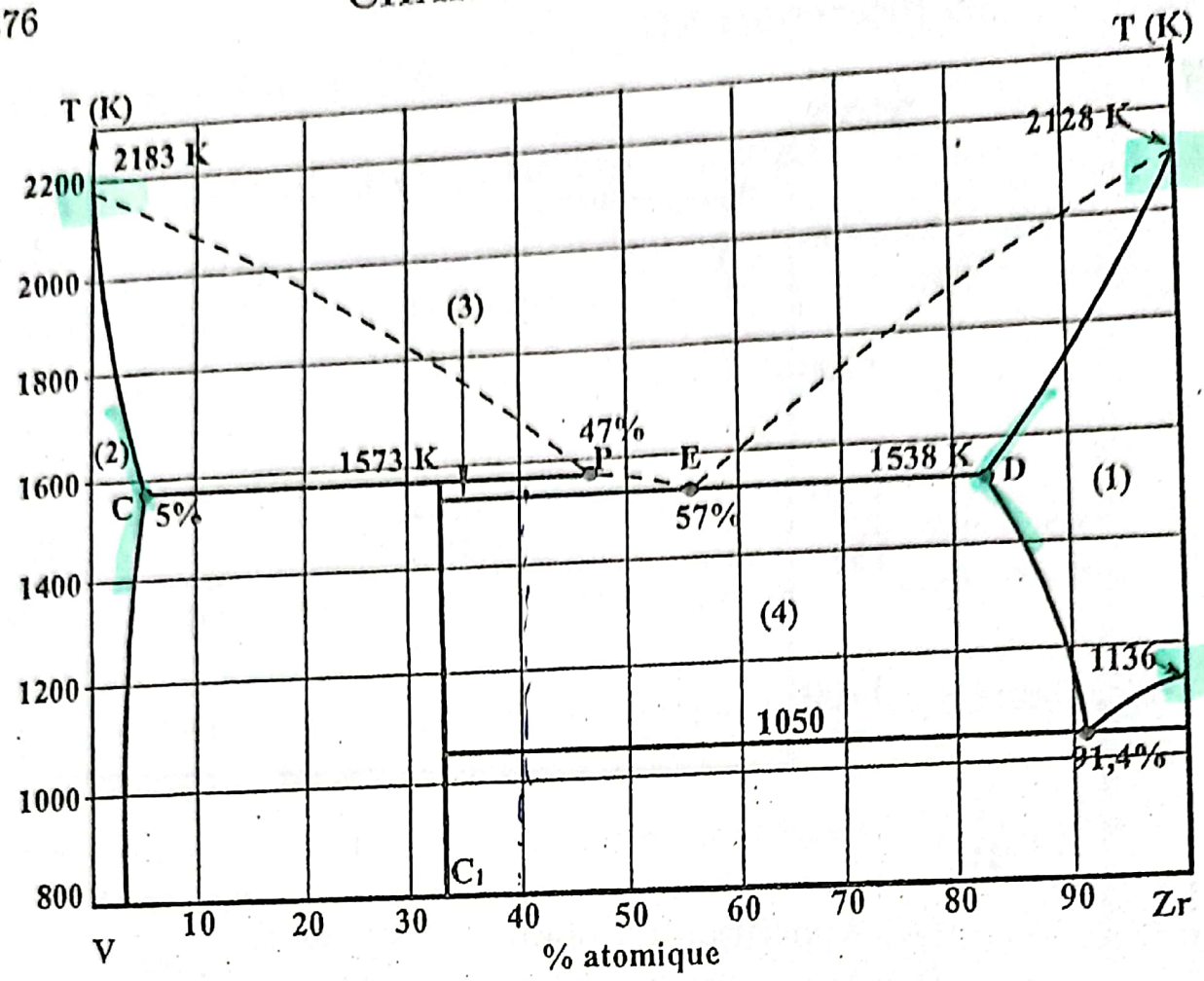


FIG. 3.19 – diagramme d'équilibre liquide-solide du système $V - Zr$ à $p = 1$ *bar*.

3.2.13 Enoncé du problème (2009)

Sur la figure ci-dessous est présenté le diagramme binaire solide-liquide du couple vanadium (V)−zirconium (Zr) sous la pression normale.

1. Donner la signification des températures $T_1 = 2183\ K$, $T_2 = 2128\ K$ et $T_3 = 1136\ K$.
2. Quelle est la nature de la miscibilité solide-solide ? Justifier.
3. Que représentent les points C et D ?
4. Quel est le type de fusion du composé intermédiaire stœchiométrique C_1 ? Donner les caractéristiques de ce composé.
5. Trouver sa formule.

Scanné avec CamScanner

6. Indexer les domaines numérotés 1, 2, 3 et 4.
7. Quel est le nom de la courbe représentée en trait discontinu ?
8. Nommer et écrire les équilibres qui se produisent à 1573 K et 1538 K.
9. Etablir les expressions puis calculer les masses de vanadium (m_V) et de zirconium (m_{Zr}) à mélanger pour avoir $m = 100\ g$ de mélange de composition $x_{Zr} = 0,4$.
10. Ce mélange est porté à 1800 K puis refroidi à 1200 K. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique qui accompagne ce refroidissement en commentant chaque accident thermique.

On donne :
Masses molaires $(g.mol^{-1})$ *: vanadium* $M_V = 50,9$ *et zirconium* $M_{Zr} = 91,2$.

3.2.14 Corrigé du problème (2009)

1. * $T_1 = 2183\ K$: température de fusion standard du vanadium pur.
   * $T_2 = 2128\ K$: température de fusion standard du zirconium pur.
   * $T_3 = 1136\ K$: température de transition de phase solide-solide du zirconium pur.
2. A l'état solide :
   * L'existence d'une courbe de miscibilité de coté du vanadium prouve la solubilité partielle du zirconium dans le vanadium.
   * L'absence d'une courbe de miscibilité de coté du zirconium variété α pour $T < T_3$ prouve la solubilité nulle du vanadium dans le zirconium α.
   * La présence d'une courbe de miscibilité de coté du zirconium variété β prouve la solubilité partielle du vanadium dans le zirconium β.
3. * Le point C représente la solution solide la plus riche en Zr dans V, noté par la suite $S_\alpha(C)$.
   * Le point D représente la solution solide la plus riche en V dans Zr, noté par la suite $S_\beta(D)$.
4. Le composé intermédiaire stœchiométrique C_1 est à fusion non congruente.

Scanné avec CamScanner

Caractéristiques : de composition $\%x_{Zr} = 33,3\%$; il se décompose à 1573 K en donnant un liquide représenté par le point P à 47% en zirconium et la solution solide de Zr dans V représentée par le point C.

5. Notons : V_uZr_v la formule du composé défini C_1.
D'après le diagramme $\%x_{Zr} = 33,10\%$.

$$x_{Zr} = \frac{v}{v+u} = 0,33 = \frac{1}{3}$$

Il vient alors, $u = 2$ et $v = 1$ d'où la formule du composé défini est ; V_2Zr.

6.

domaine	indexation
1	Solution solide de V dans Zr : S_β
2	Solution solide de Zr dans V : S_α
3	Liquide + solide C_1.
4	Solide C_1 + solution solide de V dans Zr.

7. La courbe discontinue est le liquidus.

8. * A $T = 1573\ K$: équilibre péritectique :

$$Lquide\,(P) + S_\alpha\,(C) = C_{1(sd)}$$

* A $T = 1538\ K$: équilibre eutectique :

$$Lquide\,(E) = C_{1(sd)} + S_\beta(D)$$

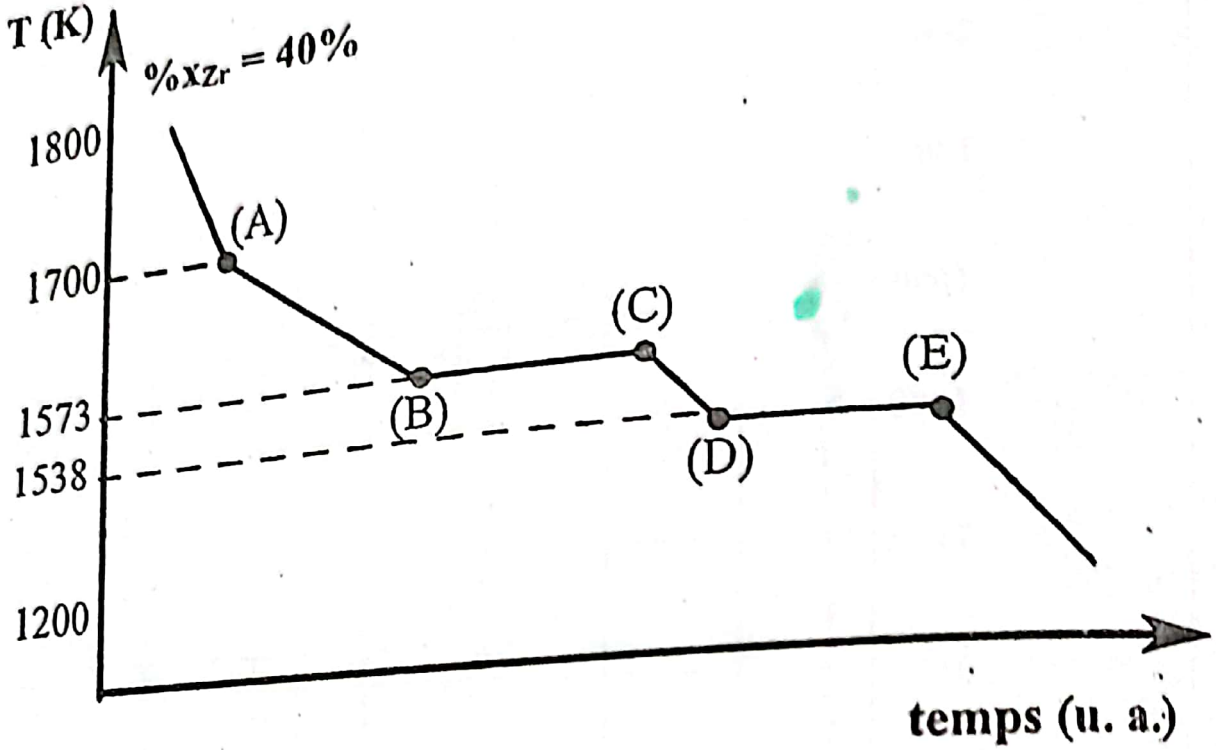
9.

$$\begin{cases} x_{Zr} = \dfrac{n_{Zr}}{n_{Zr}+n_V} = \dfrac{\dfrac{m_{Zr}}{M_{Zr}}}{\dfrac{m_{Zr}}{M_{Zr}} + \dfrac{m_V}{M_V}} \\ m = m_{Zr} + m_V = 100\ g \end{cases}$$

La résolution de ce système : $m_V = 45,6\ g$ et $m_V = 54,4\ g$.

Scanné avec CamScanner

3.2 SECTION MP



10.

(A) Apparition du premier cristal de S_α.
(B) Apparition du premier cristal du solide C_1.
(C) Disparition du dernier cristal de S_α(C).
(D) Apparition du premier cristal de S_β(D).
(E) Disparition de la dernière goutte de liquide (E).

Scanné avec CamScanner

Chapitre 4

Diagrammes potentiel-pH

4.1 Section Technologique

4.1.1 Enoncé du problème (1998)

1. Tracer le diagramme E-pH du nickel en considérant les espèces chimiques suivantes : Ni, Ni^{2+}, $Ni(OH)_2$ et $Ni(OH)_3^-$.

Les concentrations des ions Ni^{2+} et $Ni(OH)_3^-$ sont égales à 10^{-4} $mol.L^{-1}$.

Tracé du diagramme : échelle : 1 cm = 0,1 $Volt$ et 0,5 cm = une unité de pH

2. Indiquer sur ce diagramme la nature de l'espèce prépondérante dans chaque domaine.
3. On introduit une lame de nickel dans une solution acide de $pH = 1$. Quel phénomène peut-on prévoir ?. Interpréter.

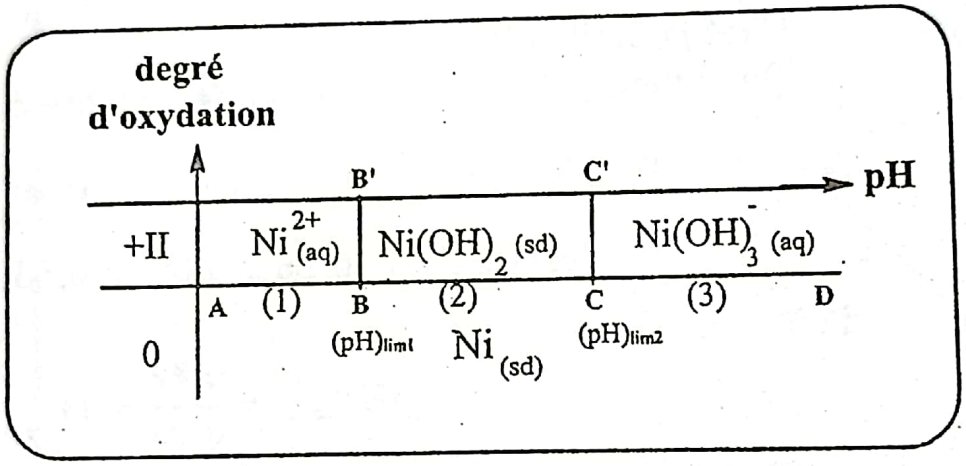
On dispose des données suivantes valables à 25°C :
$E°_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25\ Volt.$
$E°_{Ni(OH)_3^-/Ni} = 0,65\ Volt.$
$\frac{R \times T}{\mathcal{F}} \times Ln(X) = 0,06 \times log_{10}(X).$
Produit de solubilité de $Ni(OH)_{2(sd)}$: $K_s = 10^{-16}$.
Constante d'ionisation de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.
Constante des gaz parfaits : $R = 8,31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Scanné avec CamScanner

4.1.2 Corrigé du problème (1998)

1. Le système étudié fait intervenir les espèces Ni et $Ni(OH)_2$ toutes les deux sous la forme solide et les espèces Ni^{2+} et $Ni(OH)_3^-$ en solution. Entre ces espèces existent divers équilibres, pour lesquels nous allons établir la variation du potentiel "E" en fonction du "pH".

Le classement des différentes espèces intervenant suivant le pH et le degré d'oxydation, permet d'obtenir un tableau qui préfigure le diagramme E-pH :



D'après le tableau ci-dessus, les équilibres à considérer sont les suivants :

(a)

$$\underline{Ni}^{2+} + 2e^- = \underline{Ni}_{(sd)}$$

L'équation de Nernst donne :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \times log_{10}[Ni^{2+}] \qquad \text{avec } E_1^0 = -0,25 \text{ Volt}$$

Sur la frontière **AB** la concentration de Ni^{2+} est égale à la concentration du tracé C_{tra}, d'après l'énoncé

$C_{tra} = 10^{-4}\ mol.L^{-1}$.

Scanné avec CamScanner

d'où

$$E_1 = -0,25 + 0,03 \times log_{10}(10^{-4}) = -0,37 Volt$$

La courbe représentant cet équilibre est la droite AB parallèle à l'axe des abscisses.

(b)

$$Ni(OH)_{2(sd)} = Ni^{2+} + 2OH^-$$

Cet équilibre d'ionisation de $Ni(OH)_{2(sd)}$ conduit à son produit de solubilité :

$$K_s = [Ni^{2+}] \times [OH^-]^2 = 10^{-16}$$

En fixant la concentration $[Ni^{2+}]$ à la concentration du tracé $C_{tra} = 10^{-4}\ mol.L^{-1}$ on a :

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{Ks}{[Ni^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-16}}{10^{-4}}} = 10^{-6}\ \text{mol.L}^{-1}$$

d'où [1]

$$pH = (pH)_{lim1} = 8$$

$(pH)_{lim1}$ désigne le pH de précipitation de $Ni(OH)_{2(sd)}$.

La courbe représentant cet équilibre est la droite BB' parallèle à l'axe des ordonnées.

(c)

$$\underline{Ni(OH)_2}_{(sd)} + 2H^+ + 2e^- = \underline{Ni}_{(sd)} + 2H_2O$$

L'application de la formule de Nernst donne :

$$\begin{aligned} E_2 &= E_2^0 + \frac{0,06}{2} \times log_{10}([H^+]^2) \\ &= E_2^0 - 0,06 \times pH \end{aligned}$$

[1] Rappelons que :
$\log_{10}[H^+] + \log_{10}[OH^-] = -14$ soit $log_{10}[OH^-] = -14 + pH$

Scanné avec CamScanner

On obtient E_2^0 par deux méthodes :

i. Soit par continuité, à $pH = 8$ et cela suppose que nous avons une idée sur l'allure du diagramme : L'égalité $E_1 = E_2$ conduit à $-0,37 = E_2^0 - 0,06 \times 8$

d'où,

$$E_2^0 = 0,11\ Volt$$

ii. Soit en écrivant :

$$\underline{Ni}^{2+} + 2e^- = \underline{Ni}_{(sd)} \quad (1) \quad \Delta_r G_1^0$$

$$Ni(OH)_{2(sd)} = Ni^{2+} + 2OH^- \quad (2) \quad \Delta_r G_2^0$$

$$H_2O = H^+ + OH^- \quad (3) \quad \Delta_r G_3^0$$

$$\underline{Ni}(OH)_{2(sd)} + 2H^+ + 2e^- = \underline{Ni}_{(sd)} + 2H_2O \quad (4) \quad \Delta_r G_4^0$$

Avec

$\Delta_r G_1^0 = -2 \times \mathcal{F} \times E_1^0$

$\Delta_r G_2^0 = -R \times T \times Ln\,(K_s)$

$\Delta_r G_3^0 = -R \times T \times Ln\,(K_e)$

$\Delta_r G_4^0 = -2 \times \mathcal{F} \times E_2^0$

Nous remarquons que : $(4) = (1) + (2) - 2 \times (3)$

$\Delta_r G_4^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 - 2 \times \Delta_r G_3^0$

Il vient alors,

$$E_2^0 = E_1^0 + 0,03 \times \log_{10}\left(\frac{K_s}{K_e^2}\right)$$

Application numérique :

$$E_2^0 = -0,25 + 0,03 \times \log_{10}\left(\frac{10^{-16}}{10^{-28}}\right) = 0,11\ Volt$$

Soit alors,

$$E_2 = 0,11 - 0,06 \times pH$$

C'est la droite BC.

(d)

$$\underline{Ni}(OH)_{3\,(aq)}^- + 2e^- + 3H^+ = \underline{Ni}_{(sd)} + 3H_2O$$

Scanné avec CamScanner

4.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

La formule de Nernst conduit à :

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \times log_{10}([H^+]^3 \times [Ni(OH)_3^-]) \quad E_3^0 = 0,65 \text{ Volt}$$

Pour $[Ni(OH)_3^-] = 10^{-4}\ mol.L^{-1}$

$$E_3 = 0,65 + \frac{0,06}{2} \times log_{10}(10^{-4}) - 0,09 \times pH$$

Soit

$$E_3 = 0,53 - 0,09 \times pH$$

C'est la droite CD.
On obtient $(pH)_{lim2}$ par continuité, l'égalité $E_2 = E_3$ conduit à :

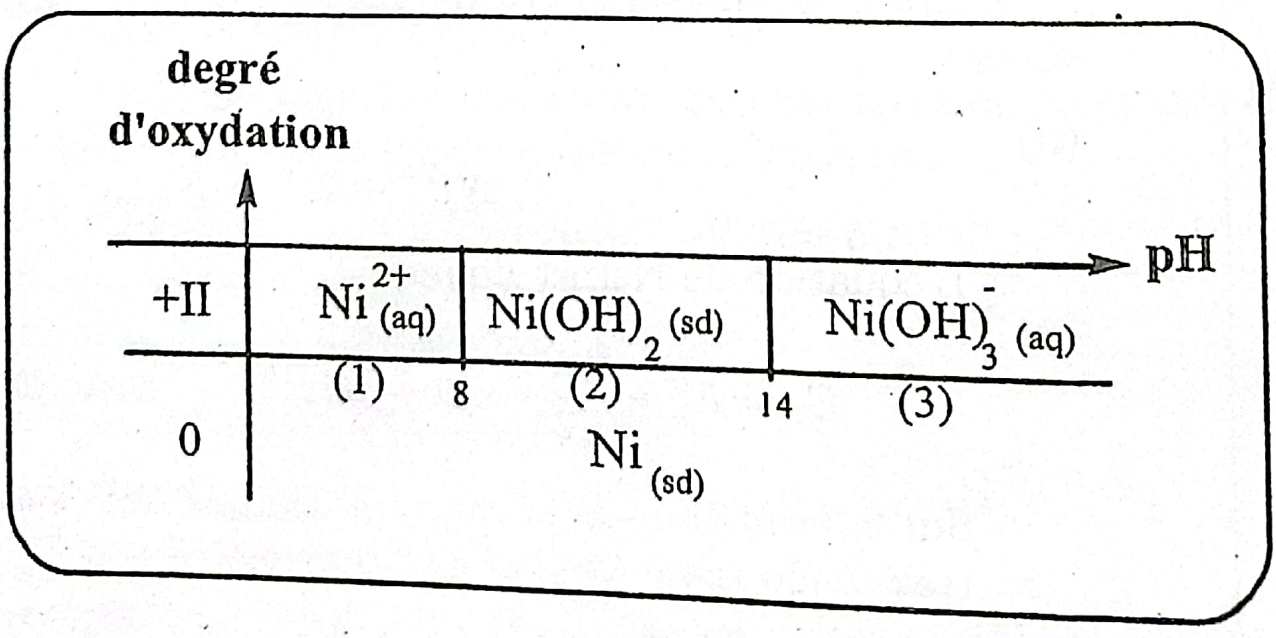
$$0,11 - 0,06 \times (pH)_{\text{lim}\,2} = 0,53 - 0,09 \times (pH)_{\text{lim}\,2}$$

$$(pH)_{\text{lim}\,2} \times (-0,06 + 0,09) = 0,53 - 0,11$$

d'où,

$$(pH)_{\text{lim}\,2} = \frac{0,42}{0,03} = 14$$

C'est la droite CC' parallèle à l'axe des ordonnées.



Scanné avec CamScanner

Le diagramme E-pH du nickel :

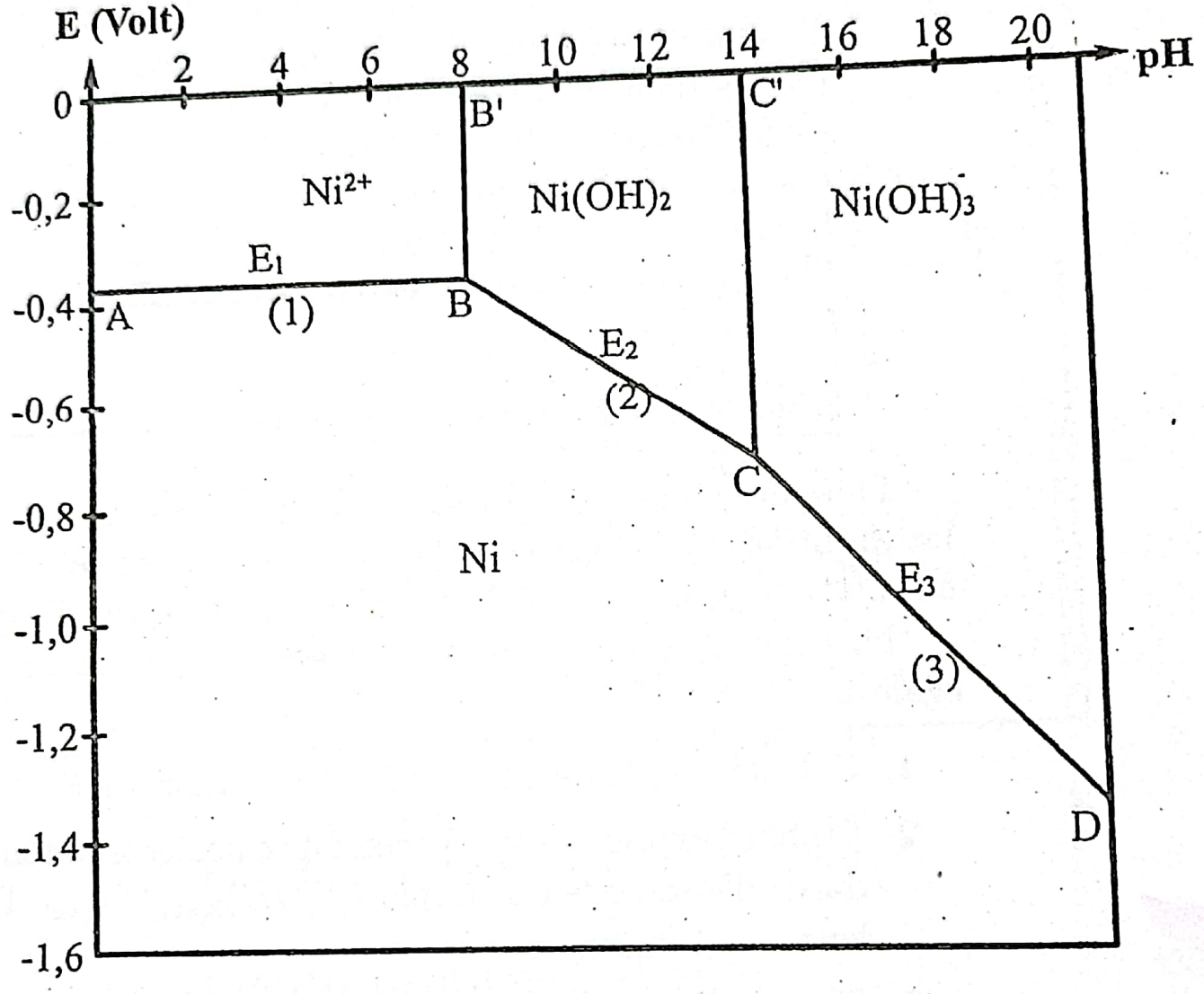


FIG. 4.1 – diagramme E-pH du nickel.

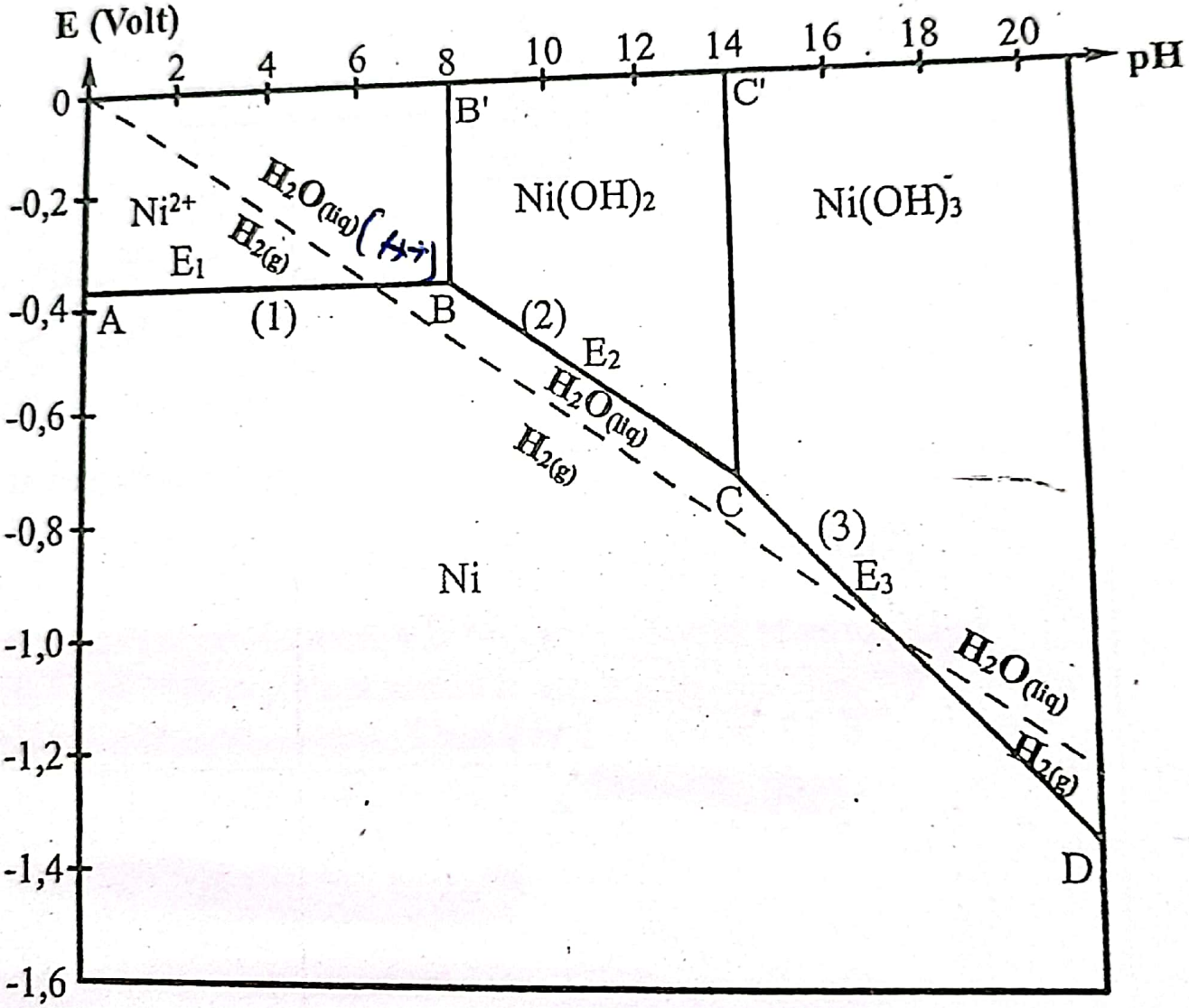
Scanné avec CamScanner

4.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

2. Les domaines d'existence et de prédominance des différentes espèces contenant l'élément nickel (voir diagramme ci-dessus).

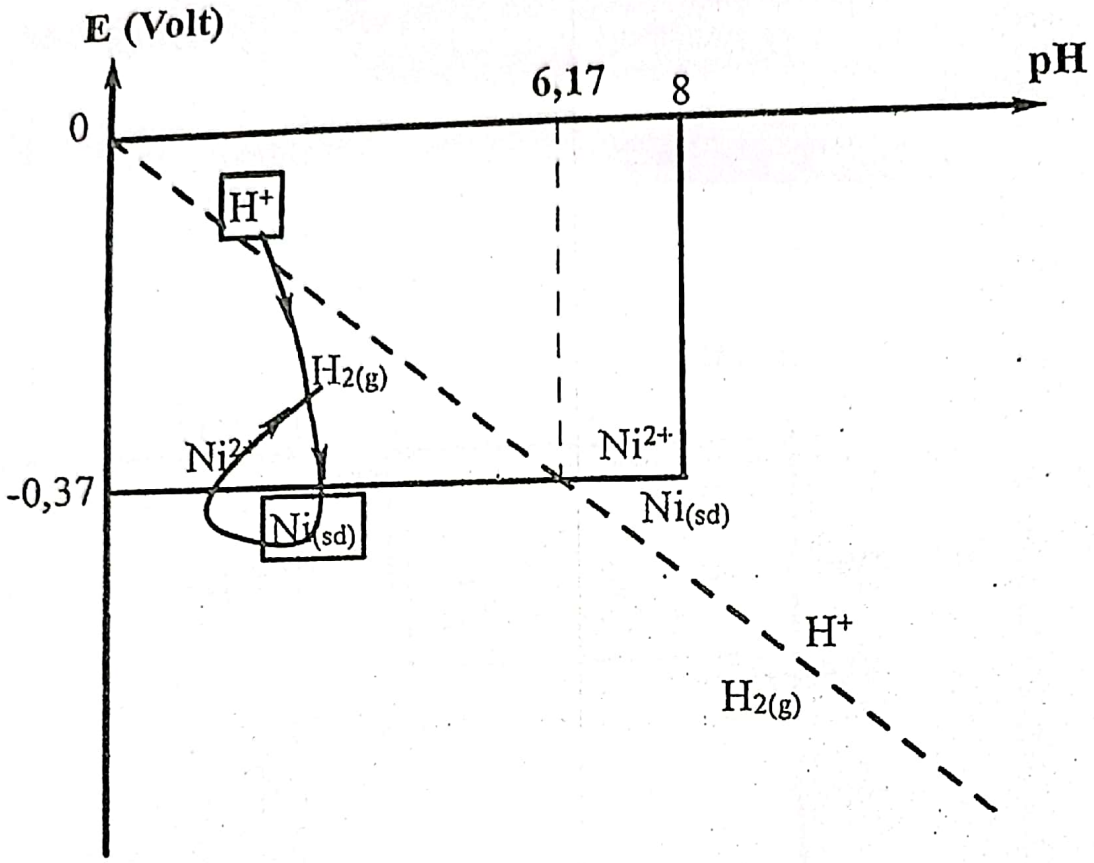
3. La superposition de la droite du couple $Ni^{2+}/Ni_{(sd)}$ et celle du couple $H_2O/H_{2(g)}$, montre que

$E_{H_2O/H_{2(g)}} > E_{Ni^{2+}/Ni_{(sd)}}$, pour les valeurs de pH strictement inférieures à 6, 17 :



En tant qu'oxydant, l'eau appartient au couple $H_2O/H_{2(g)}$ que l'on peut écrire, en tenant compte de l'ionisation formelle de l'eau (c'est-à-dire $\underline{H^+} + 1e^- = \frac{1}{2}\underline{H_{2(g)}}$) couple $H^+/H_{2(g)}$.

Scanné avec CamScanner



D'après le tracé sommaire ci-dessus, nous constatons que $Ni_{(sd)}$ et H^+ ont des domaines d'existence disjoints pour les valeurs de $pH < 6,17$. A $pH = 1$, il y aura alors une réaction totale avec dégagement de dihydrogène :

$$Ni_{(sd)} + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_{2(g)}$$

On dit que $Ni_{(sd)}$ est oxydé en Ni^{2+} par H^+ en milieu acide.

Scanné avec CamScanner

4.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

4.1.3 Enoncé du problème (1999)

On dispose des données suivantes valables à 25°C :

* *Produit de solubilité de* $Pb(OH)_{2(sd)}$: $K_s = 4 \times 10^{-15}$
* *Constante d'équilibre de la réaction :*
  $Pb(OH)_{2(sd)} + OH^- \rightleftarrows Pb(OH)_{3(aq)}^-$ $\quad K = 0,4$
* *Potentiel normal (standard) rédox :*
  $E°_{Pb^{2+}/Pb_{(sd)}} = -0,13$ Volt ;
  $E°_{Pb(OH)_3^-/Pb_{(sd)}} = 0,71$ Volt ;
  $E°_{H^+/H_{2(g)}} = 0$ Volt ;
* *Conversion :*
  $\frac{2,303 \times R \times T}{\mathcal{F}} = 0,06$ Volt.

La figure ci-dessous représente le diagramme E-pH obtenu en traçant les variations du potentiel d'électrode de certains couples redox du plomb en solution aqueuse et où le plomb est aux degrés d'oxydation 0 et + II

La concentration molaire de chaque entité chimique du plomb est égale à 10^{-2} $mol.L^{-1}$.

1. Calculer le pH de début de précipitation de $Pb(OH)_{2(sd)}$.
2. Etablir l'expression qui permet de calculer le potentiel normal (standard) d'électrode du couple $Pb(OH)_{2(sd)}/Pb_{(sd)}$. Déterminer sa valeur.
3. Donner les expressions des potentiels d'électrode des couples :
   (a) $Pb(OH)_{2(sd)}/Pb_{(sd)}$;
   (b) $Pb(OH)_3^-/Pb_{(sd)}$.
4. Indexer le diagramme $E - pH$ proposé en précisant la nature des entités chimiques présentes dans les domaines (I), (II), (III) et (IV).
5. Que se passe-t-il si on plonge une lame de plomb dans une solution d'acide chlorhydrique désaérée de concentration $C = 10^{-2}$ $mol.L^{-1}$?
6. L'expérience montre que le plomb n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique. Justifier cette observation en donnant l'allure des courbes intensité-potentiel.

Scanné avec CamScanner

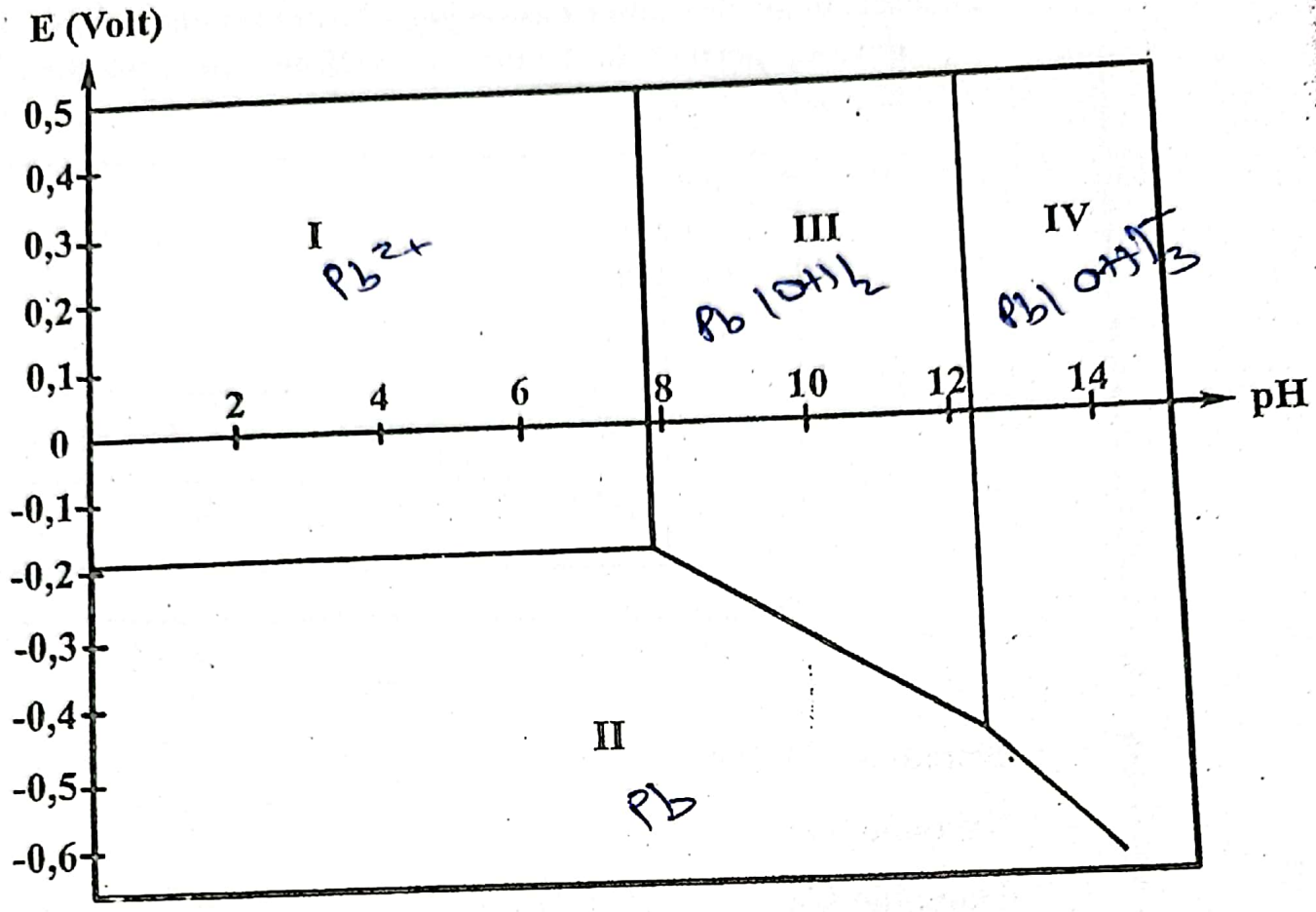


FIG. 4.2 – diagramme E-pH du plomb.

4.1.4 Corrigé du problème (1999)

1. L'équilibre d'ionisation de $Pb(OH)_{2(sd)}$ s'écrit de la manière suivant :

$$Pb(OH)_{2(sd)} = Pb^{2+} + 2OH^-$$

Le premier grain de précipité $Pb(OH)_{2(sd)}$ apparaît si :

$$Q = K_s = [Pb^{2+}] \times [OH^-]^2$$

La concentration de Pb^{2+} est égale à $10^{-2}\ mol.L^{-1}$, soit :

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{Ks}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{4 \times 10^{-15}}{10^{-2}}} = 6,32 \times 10^{-7}\ mol.L^{-1}$$

Scanné avec CamScanner

d'où [2] le pH de début de précipitation de $Pb(OH)_{2(sd)}$:

$$pH = 7,8$$

2. Notons E_2^0, le potentiel standard d'électrode du couple $Pb(OH)_{2(sd)}/Pb_{(sd)}$:

$$\underline{Pb}^{2+} + 2e^- = \underline{Pb}_{(sd)} \quad (1) \quad \Delta_r G_1^0$$

$$Pb(OH)_{2(sd)} = Pb^{2+} + 2OH^- \quad (2) \quad \Delta_r G_2^0$$

$$H_2O = H^+ + OH^- \quad (3) \quad \Delta_r G_3^0$$

$$\underline{Pb}(OH)_{2(sd)} + 2H^+ + 2e^- = \underline{Pb}_{(sd)} + 2H_2O \quad (4) \quad \Delta_r G_4^0$$

avec,

$\Delta_r G_1^0 = -2 \times \mathcal{F} \times E_1^0$

$\Delta_r G_2^0 = -R \times T \times Ln(K_s)$

$\Delta_r G_3^0 = -R \times T \times Ln(K_e)$

$\Delta_r G_4^0 = -2 \times \mathcal{F} \times E_2^0$

Nous remarquons que : $(4) = (1) + (2) - 2 \times (3)$

$$\Delta_r G_4^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 - 2 \times \Delta_r G_3^0$$

Il vient alors,

$$E_2^0 = E_1^0 + 0,03 \times \log_{10}\left(\frac{K_s}{K_e^2}\right)$$

Application numérique :

$$E_2^0 = -0,13 + 0,03 \times \log_{10}\left(\frac{4 \times 10^{-15}}{10^{-28}}\right) = 0,278\ Volt$$

3. Notons E_2 le potentiel d'électrode du couple $Pb(OH)_{2(sd)}/Pb_{(sd)}$ et E_3 celui du couple $Pb(OH)^-_{3(aq)}/Pb_{(sd)}$.

---

[2] Rappelons que :
$\log_{10}[H^+] + \log_{10}[OH^-] = -14$ soit $log_{10}[OH^-] = -14 + pH$

Scanné avec CamScanner

(a) Le couple $Pb(OH)_{2(sd)}/Pb_{(sd)}$:

$$\underline{Pb}(OH)_{2(sd)} + 2e^- + 2H^+ = \underline{Pb}_{(sd)} + 2H_2O$$

L'équation de Nernst s'écrit comme suit :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \times log_{10}([H^+]^2)$$

avec $E_2^0 = 0,278\ Volt$

Il vient alors,

$$E_2 = 0,278 - 0,06 \times pH$$

(b) Le couple $Pb(OH)^-_{3(aq)}/Pb_{(sd)}$:

$$\underline{Pb}(OH)^-_{3\,(aq)} + 2e^- + 3H^+ = \underline{Pb}_{(sd)} + 3H_2O$$

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \times log_{10}([H^+]^3 \times [Pb(OH)^-_3])$$

avec $E_3^0 = 0,71$ Volt

Il vient alors,

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \times log_{10}([Pb(OH)^-_3]) - 0,09 \times pH$$

D'après l'énoncé : $[Pb(OH)^-_3] = 10^{-2} mol.L^{-1}$

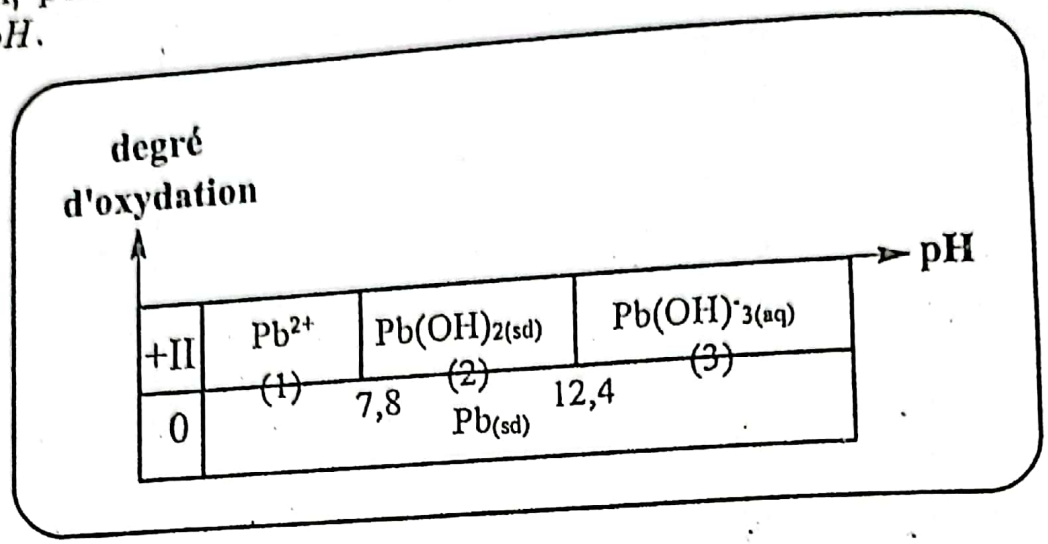
$$E_3 = 0,71 - 0,06 - 0,09 \times pH$$
$$E_3 = 0,65 - 0,09 \times pH$$

4. Le système étudié fait intervenir les espèces Pb et $Pb(OH)_2$ toutes les deux sous la forme solide et les espèces Pb^{2+} et $Pb(OH)^-_3$ en solution. Entre ces espèces existent divers équilibres, pour lesquels nous allons établir la variation du potentiel "E" en fonction du "pH".

Scanné avec CamScanner

4.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

Le classement des differentes espèces intervenant suivant le degré d'oxydation, permet d'obtenir un tableau qui préfigure le diagramme $E - pH$.



Domaine (I) :Pb^{2+}

Domaine (II) : $Pb_{(sd)}$

Domaine (III) : $Pb(OH)_{2(sd)}$

Domaine (IV) : $Pb(OH)^{-}_{3(aq)}$

5. Le couple $Pb^{2+}/Pb_{(sd)}$:

$$\underline{Pb}^{2+} + 2\grave{e} = \underline{Pb}_{(sd)}$$

L'équation de Nernst s'écrit comme suit :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \times log_{10}[Pb^{2+}]$$

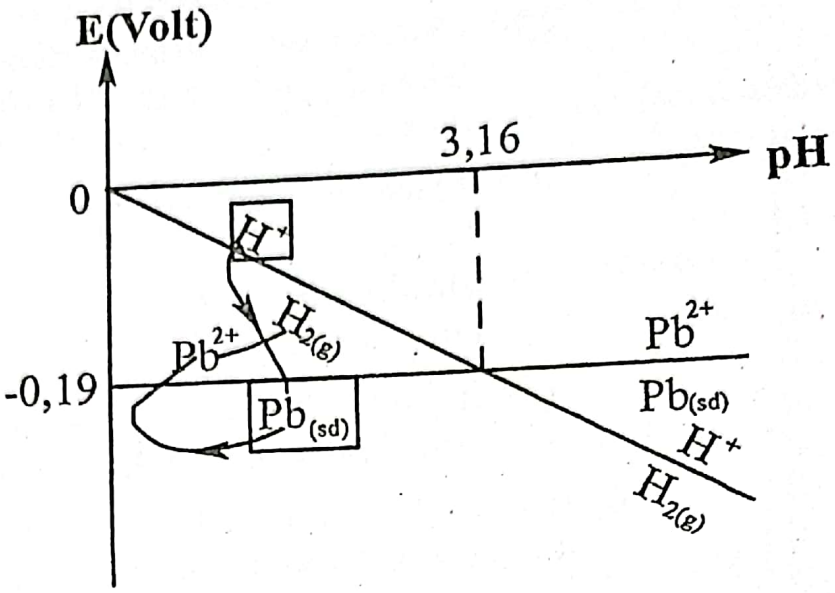
Sur la frontière : $[Pb^{2+}] = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

d'où $E_1 = -0,13 + 0,03 \times log_{10}(10^{-2}) = -0,19\ Volt$

La superposition de la droite du couple $Pb^{2+}/Pb_{(sd)}$ et celle de $H^+/H_{2(g)}$ (milieu acide) montre que :

$E_{H^+/H_{2(g)}} > E_{Pb^{3+}/Pb_{(sd)}}$, pour les valeurs de $pH < 3,16$:

Scanné avec CamScanner



D'après le tracé sommaire ci-dessus, nous constatons que $Pb_{(sd)}$ et H^+ ont des domaines d'existence disjoints pour les valeurs de $pH < 3,16$. A $pH = 2$, il y aura attaque de $Pb_{(sd)}$ par H^+ avec dégagement de $H_{2(g)}$:

$$Pb_{(sd)} + 2H^+ \rightarrow H_{2(g)} + Pb^{2+} \qquad (1)$$

Pour confirmer ce résultat :

L'affinité A est reliée à la f.é.m ε par la relation suivante :

$$A = -\Delta_r G = n \times \mathcal{F} \times \varepsilon$$

avec n est le nombre d'électron mis en jeu et $\mathcal{F}$ désigne la constante de Faraday.

A $pH = 2$,

$$E_{H^+/H_{2(g)}} > E_{Pb^{3+}/Pb_{(sd)}}$$

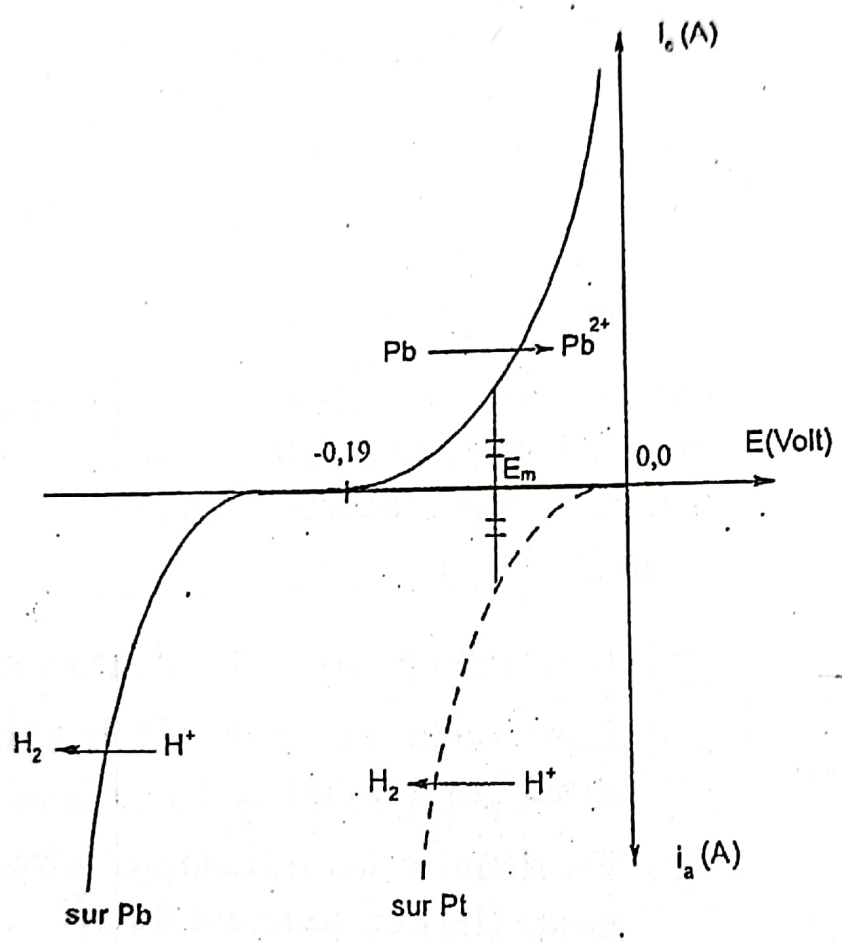
Il vient alors,

$$\varepsilon = E_{H^+/H_{2(g)}} - E_{Pb^{3+}/Pb_{(sd)}} > 0$$

d'où $A > 0$, la réaction (1) est possible spontanément dans le sens direct.

Scanné avec CamScanner

6. D'après la question précédente, le plomb devrait réduire l'eau. Si cette corrosion ne se produit pas c'est qu'elle est **cinétiquement défavorisée**. On dit qu'il y a blocage cinétique. Ce blocage provient de la forte surtension cathodique du couple $H^+/H_{2(g)}$ sur la surface du plomb.



N.B : Le couple $H^+/H_{2(g)}$ est un système quasi-rapide sur le platine. Il existe un potentiel mixte E_m et la corrosion se fait à vitesse appréciable.

Scanné avec CamScanner

4.1.5 Enoncé du problème (2003)

On connaît les potentiels normaux d'électrodes suivants :
$E^0_{Al^{3+}/Al_{(sd)}} = -1,66\ Volt$;
$E^0_{Al(OH)_4^-/Al_{(sd)}} = -1,21\ Volt$;
$E^0_{H^+/H_{2(g)}} = 0,00\ Volt$.
A la température ambiante :
* *Produit de solubilité de* $Al(OH)_{3(sd)}$:
$K_s = 10^{-32,6}$.
* *Pour le couple (acide/base)* : $Al(OH)_{3(sd)}/Al(OH)^-_{4(aq)}$:
$pK_a = 13$.
* *Produit ionique de l'eau est* : $K_e = 10^{-14}$.

1. On augmente à volume presque constant le pH d'une solution de nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3$, $10^{-2}\ mol.L^{-1}$ en ajoutant un faible volume d'une solution de soude
   $1\ mol.L^{-1}$.
   (a) Pour quelle valeur du pH peut se produire une précipitation ?
   (b) Pour quelle valeur du pH l'entité $Al(OH)_4^-$ est-elle prépondérante par rapport à $Al(OH)_{3(sd)}$?
   (c) En déduire les différentes formes prédominantes de l'aluminium (III) en fonction du pH.
2. (a) Etablir la relation qui permet de calculer la valeur du potentiel normal rédox du couple $Al(OH)_{3(sd)}/Al_{(sd)}$ à partir de la valeur de K_s et K_e et du potentiel normal rédox du couple $Al^{3+}/Al_{(sd)}$.
   (b) Déterminer cette valeur.
3. (a) Donner les expressions des potentiels d'électrode pour les couples rédox :
      i. $Al^{3+}/Al_{(sd)}$
      ii. $Al(OH)_{3(sd)}/Al_{(sd)}$
      iii. $Al(OH)^-_{4(aq)}/Al_{(sd)}$

Scanné avec CamScanner

(b) Calculer leurs valeurs dans le cas où les concentrations molaires de Al^{3+} et de $Al(OH)_4^-$ sont toutes deux égales à 10^{-2}. $mol.L^{-1}$.

(c) Tracer les courbes $E = f(pH)$ correspondantes dans le plan E-pH.
On prendra comme échelle : 1 cm pour une unité de pH et 1 cm pour 0, 2 Volt.

(d) Indiquer sur le diagramme E-pH les formes prédominantes pour les diverses régions du plan.

4. Représenter sur ce même diagramme la droite qui donne la variation du potentiel rédox en fonction du pH pour le couple $H^+/H_{2(g)}$ quand la pression du dihydrogène est égale à 1 bar.

5. (a) L'attaque de l'aluminium par les acides avec dégagement de dihydrogène est-elle thermodynamiquement possible à pH égal à 2 ?

(b) L'expérience montre qu'un système contenant de l'aluminium et de l'acide chlorhydrique à pH égal à 2 n'évolue pas.

i. De quel type d'équilibre s'agit-il ?

ii. Donner l'allure des courbes intensité-potentiel qui permettent d'expliquer pourquoi l'aluminium n'est pas attaqué par les acides à pH égal à 2.

(c) L'aluminium peut-il être attaqué par l'eau à pH égal à 12 ?. Dans l'affirmative écrire l'équation chimique de la réaction observée.

6. (a) Comment peut-on réaliser la protection anodique de l'aluminium ?

(b) Quel est l'intérêt de cette protection ?

Scanné avec CamScanner

4.1.6 Corrigé du problème (2003)

1.

(a) L'équilibre d'ionisation de $Al(OH)_{3(sd)}$ s'écrit de la manière suivante :

$$Al(OH)_{3(sd)} = Al^{3+} + 3OH^-$$

Le premier grain de précipité $Al(OH)_{3(sd)}$ apparaît si :

$$Q = K_s = [Al^{3+}] \times [OH^-]^3 = 10^{-32,6}$$

La concentration de Al^{3+} est égale à $10^{-2}\ mol.L^{-1}$, soit :

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{Ks}{[Al^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-32,6}}{10^{-2}}} = 6,31 \times 10^{-11}\ mol.L^{-1}$$

d'où [3] le pH de début de précipitation de $Al(OH)_{3(sd)}$:

$$pH = 3,8$$

La précipitation a lieu pour des valeurs de $pH > 3,8$.

(b) D'après l'énoncé $Al(OH)_{3(sd)}/Al(OH)^-_{4(aq)}$ est un couple acide/base de $pK_a = 13$.

$$Al(OH)_{3(sd)} + H_2O = Al(OH)^-_{4(aq)} + H^+$$

La limite de prédominance se définit par l'équation :

$$pH = pK_a + log_{10}\left(\frac{\left[Al(OH)^-_{4(aq)}\right]}{x_{Al(OH)_{3(sd)}}}\right)$$

Application numérique :

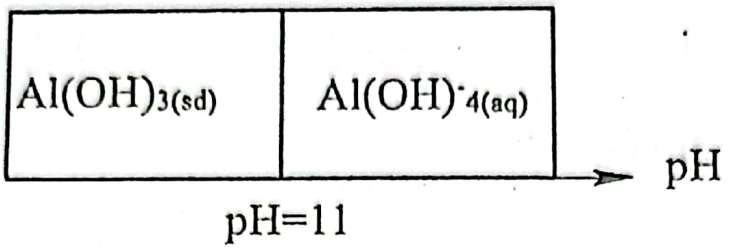
$$pH = 13 + log_{10}\left(\frac{10^{-2}}{1}\right) = 11$$

---

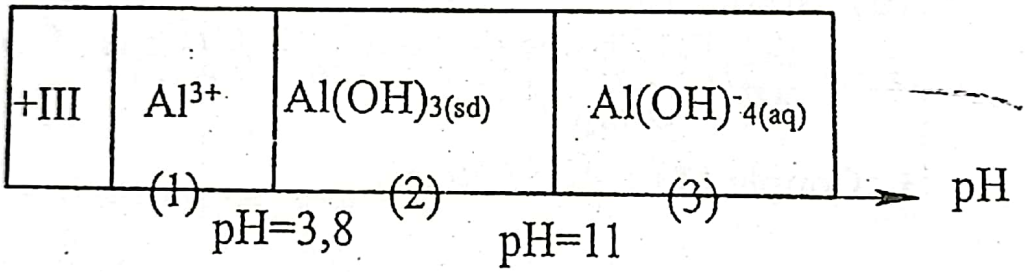
[3] Rappelons que :
$\log_{10}[H^+] + \log_{10}[OH^-] = -14$ soit $log_{10}[OH^-] = -14 + pH$

Scanné avec CamScanner

Dans le plan E-pH, le segment vertical pH=11 est la frontière entre le domaine d'existence du précipité d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_{3(sd)}$ et le domaine de prédominance de $Al(OH)^-_{4(aq)}$.



(c) Les différentes formes prépondérantes de l'Aluminium (III) en fonction du pH :



2.

(a) Notons E_2^0, le potentiel standard d'électrode du couple $Al(OH)_{3(sd)}/Al_{(sd)}$:

$\underline{Al}^{3+} + 3e^- = \underline{Al}_{(sd)}$ (1) $\Delta_r G_1^0$

$Al(OH)_{3(sd)} = Al^{3+} + 3OH^-$ (2) $\Delta_r G_2^0$

$H_2O = H^+ + OH^-$ (3) $\Delta_r G_3^0$

$\underline{Al}(OH)_{3(sd)} + 3H^+ + 3e^- = \underline{Al}_{(sd)} + 3H_2O$ (4) $\Delta_r G_4^0$

avec

$\Delta_r G_1^0 = -3 \times \mathcal{F} \times E_1^0$

Scanné avec CamScanner

$\Delta_r G_2^0 = -R \times T \times Ln\,(K_s)$
$\Delta_r G_3^0 = -R \times T \times Ln\,(K_e)$
$\Delta_r G_4^0 = -3 \times \mathcal{F} \times E_2^0$
Nous remarquons que : $(4) = (1) + (2) - 3 \times (3)$

$$\Delta_r G_4^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 - 3 \times \Delta_r G_3^0$$

Il vient alors,

$$E_2^0 = E_1^0 + 0,02 \times \log_{10}\left(\frac{K_s}{K_e^3}\right)$$

(b) **Application numérique :**

$$E_2^0 = -1,66 + 0,02 \times \log_{10}\left(\frac{10^{-32,6}}{10^{-42}}\right) = -1,472\ Volt.$$

3.

(a) Notons E_1 le potentiel d'électrode du couple $Al^{3+}/Al_{(sd)}$, E_2 le potentiel d'électrode du couple $Al(OH)_{3(sd)}/Al_{(sd)}$ et E_3 celui du couple $Al(OH)_{4(aq)}^-/Al_{(sd)}$.

i. Couple (1) : $Al^{3+}/Al_{(sd)}$:

$$\underline{Al^{3+}} + 3e^- = \underline{Al}_{(sd)}$$

L'équation de Nernst s'écrit comme suit :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{3} \times log_{10}[Al^{3+}]$$

ii. Couple (2) : $Al(OH)_{3(sd)}/Al_{(sd)}$:

$$\underline{Al}(OH)_{3(sd)} + 3H^+ + 3e^- = \underline{Al}_{(sd)} + 3H_2O$$

L'équation de Nernst s'écrit comme suit :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{3} \times log_{10}([H^+]^3)$$

$$E_2 = E_2^0 - 0,06 \times pH$$

Scanné avec CamScanner

iii. Couple (3) : $Al(OH)^-_{4(aq)}/Al_{(sd)}$:

$$\underline{Al}(OH)^-_{4\,(aq)} + 4H^+ + 3e^- = \underline{Al}_{(sd)} + 4H_2O$$

L'équation de Nernst s'écrit comme suit :

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{3} \times log_{10}([H^+]^3 \times \left[Al(OH)^-_{4(aq)}\right])$$

$$E_3 = E_3^0 + 0,02 \times log_{10}(\left[Al(OH)^-_{4(aq)}\right]) - 0,08 \times pH$$

(b) **Application numérique :**

i. Sur la frontière : $[Al^{3+}] = 10^{-2} mol.L^{-1}$

$E_1 = -1,66 + 0,02 \times log_{10}(10^{-2}) = -1,7\ Volt$ (valable pour les valeurs de $pH \leqslant 3,8$)

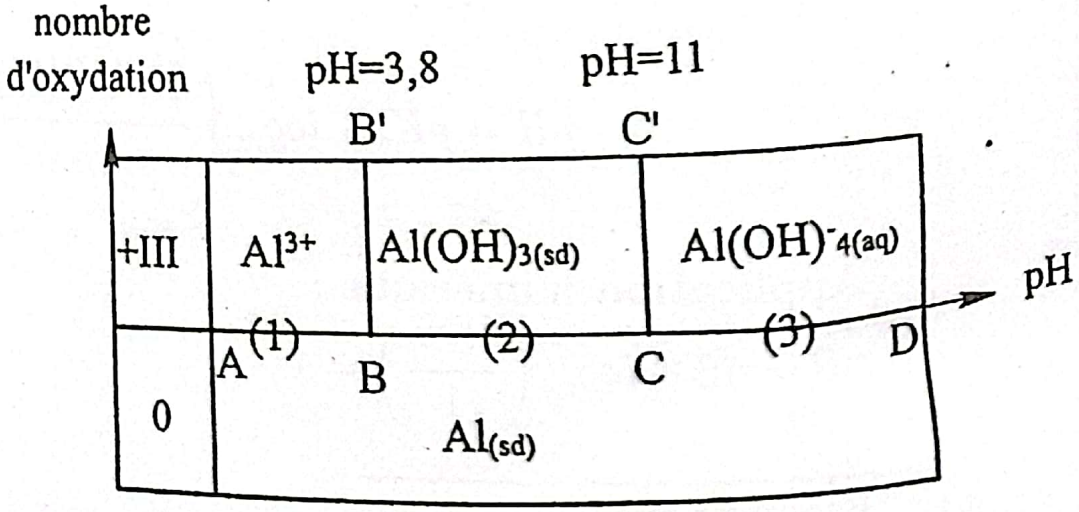
ii. $E_2 = -1,472 - 0,06 \times pH$ (valable dans l'intervalle $3,8 \leqslant pH \leqslant 11$)

iii. D'après l'énoncé : $\left[Al(OH)^-_{4(aq)}\right] = 10^{-2} mol.L^{-1}$

$E_3 = -1,21 + 0,02 \times log_{10}(10^{-2}) - 0,08 \times pH$

$E_3 = -1,25 - 0,08 \times pH$ (valable pour les valeurs de $pH \geqslant 11$)

(c) Le système étudié fait intervenir les espèces Al et $Al(OH)_3$ toutes les deux sous la forme solide et les espèces Al^{3+} et $Al(OH)^-_4$ en solution. Le classement des differentes espèces intervenant, suivant le degré d'oxydation permet d'obtenir un tableau qui préfigure le diagramme $E - pH$.



Scanné avec CamScanner

D'après le tableau ci-dessus, les équilibres à considérer sont les suivants :

* $\underline{Al^{3+}} + 3e^- = \underline{Al}_{(sd)}$ $\qquad E_1 = -1,7\ Volt$

La courbe représentant cet équilibre est la droite AB parallèle à l'axe des abscisses.

* $Al(OH)_{3(sd)} = Al^{3+} + 3OH^-$ $\qquad pH = 3,8.$

La courbe représentant cet équilibre est la droite BB' parallèle à l'axe des ordonnées.

* $\underline{Al(OH)_3}_{(sd)} + 3H^+ + 3e^- = \underline{Al}_{(sd)} + 3H_2O$

$E_2 = -1,472 - 0,06 \times pH$

C'est la droite BC.

* $Al(OH)_{3(sd)} + H_2O = Al(OH)^-_{4(aq)} + H^+$

$$pH = pK_a + log_{10}\left(\frac{\left[Al(OH)^-_{4(aq)}\right]}{x_{Al(OH)_{3(sd)}}}\right) = 11.$$

La courbe représentant cet équilibre est la droite CC' parallèle à l'axe des ordonnées.

* $\underline{Al(OH)^-_4}_{(aq)} + 4H^+ + 3e^- = \underline{Al}_{(sd)} + 4H_2O$

$E_3 = -1,25 - 0,08 \times pH$

C'est la droite CD.

D'où le diagramme E-pH de l'aluminium :

Scanné avec CamScanner

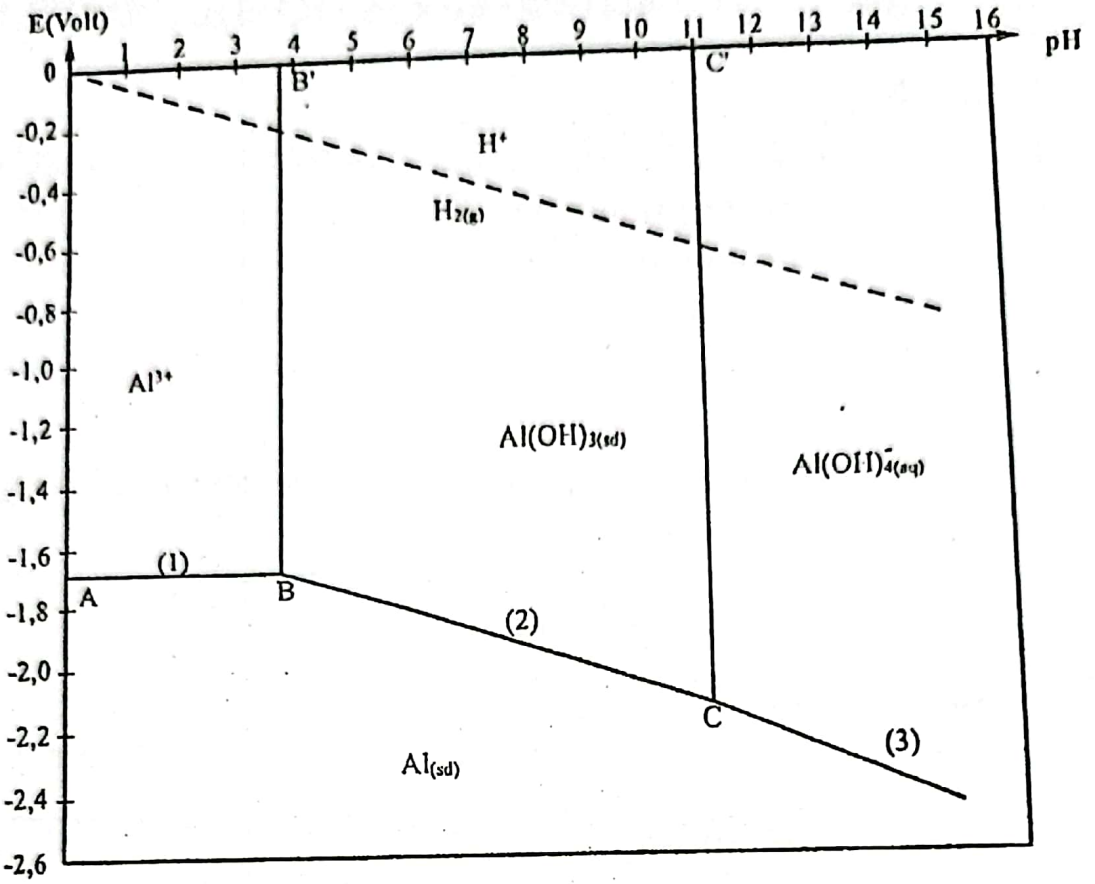


FIG. 4.3 – diagramme E-pH d'aluminium.

(d) Voir le diagramme ci-dessus.

4.

Le couple $H^+/H_{2(g)}$:

$$\underline{H^+} + 1e^- = \frac{1}{2}\underline{H_{2(g)}}$$

L'équation de Nernst s'écrit comme suit :

$$E_{H^+/H_{2(g)}} = E^0_{H^+/H_{2(g)}} + \frac{0,06}{1} \times log_{10}\left(\frac{[H^+]}{\sqrt{p_{H_{2(g)}}}}\right)$$

avec $p_{H_{2(g)}} = 1\ bar$ et $E^0_{H^+/H_{2(g)}} = 0\ Volt$

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

Pour la représentation, voir diagramme.

Scanné avec CamScanner

5.

(a) D'après le diagramme ci-dessus nous constatons que $Al_{(sd)}$ et H^+ ont des domaines d'existence disjoints. A $pH = 2$, il peut y avoir attaque de $Al_{(sd)}$ par H^+ suivant la réaction d'équation bilan :

$$Al_{(sd)} + 3H^+ = \frac{3}{2}H_{2(g)} + Al^{3+} \qquad (1)$$

Si $\Delta_r G_{(298)} < 0$ cette réaction sera possible spontanément dans le sens direct.

Calculons $\Delta_r G_{(298)}$:

$$\Delta_r G_{(298)} = \Delta_r G^0_{(298)} + R \times T \times Ln \left(\frac{[Al^{3+}] \times \left(p_{H_{2(g)}}\right)^{\frac{3}{2}}}{[H^+]^3} \right)$$

avec $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$, $[Al^{3+}] = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$
et $p_{H_{2(g)}} = 1\ bar$
De plus,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= -3 \times \mathcal{F} \times E^0_{H^+/H_{2(g)}} + 3 \times \mathcal{F} \times E^0_{Al^{3+}/Al_{(sd)}} \\ &= 3 \times \mathcal{F} \times \left(E^0_{Al^{3+}/Al_{(sd)}} - E^0_{H^+/H_{2(g)}}\right) \\ &= 3 \times 96500 \times (-1,66 - 0,00) = -480,5\ kJ.mol^{-1} \end{aligned}$$

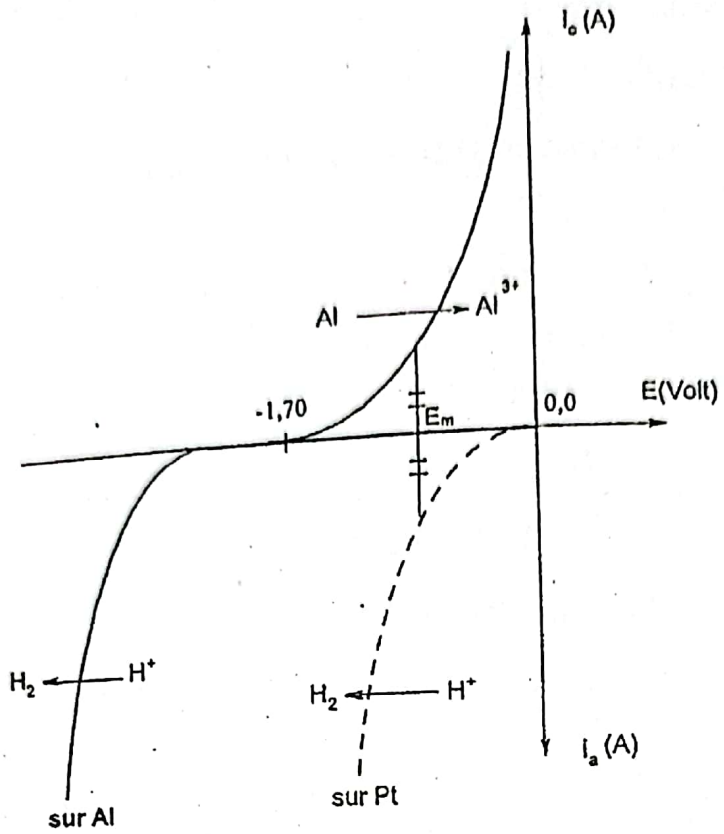
d'où la valeur de $\Delta_r G_{(298)} = -384,0\ kJ.mol^{-1} < 0$. On peut dire que la réaction (1) est thermodynamiquement possible dans le sens direct.

(b) Le système n'évolue pas

i. C'est un équilibre métastable : le système reste en équilibre pour des raisons cinétiques. Tous les réactifs de la transformation thermodynamiquement possible sont présents dans le système.

ii. L'allure de la courbe $i = f(E)$ à $pH = 2$ est :

Scanné avec CamScanner



L'aluminium n'est pas attaqué par les acides à pH = 2 car la réaction est **cinétiquement défavorisée**. On dit qu'il y a blocage cinétique. Ce blocage provient de la forte surtension cathodique du couple $H^+/H_{2(g)}$ sur la surface de Al.

(c) Oui, l'aluminium peut être attaqué par l'eau à $pH = 12$.

$$Al_{(sd)} + 3H_2O + OH^- = Al(OH)^-_{4(aq)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \qquad (2)$$

$\epsilon = E_{H_2/H_2O} - E_{Al(OH)^-_4/Al} > 0$. L'affinité $A = \epsilon \times n \times \mathcal{F}$ est positive. La réaction d'équation bilan (2) est possible spontanément dans le sens direct.

6.

(a) Protection anodique de Al : il suffit de former $Al(OH)_{3(sd)}$ en plaçant l'aluminium comme anode dans une cuve d'électrolyse contenant une base comme électrolyte.

(b) Intérêt de cette protection : la couche de $Al(OH)_{3(sd)}$ inhibe la corrosion de l'aluminium.

Scanné avec CamScanner

4.1.7 Enoncé du problème (2005)

Le diagramme potentiel-pH du titane fait intervenir les espèces chimiques suivantes : Ti, Ti^{2+}, Ti^{3+}, $Ti(OH)_{3(sd)}$ et $TiO_{(sd)}$.

La concentration globale des espèces dissoutes du titane est égale à $C_{tra} = 0,01$ mol.L^{-1}.

Etude des équilibres de précipitation et acido-basique :

1. Calculer la valeur du pH de début de précipitation de $Ti(OH)_{3(sd)}$.
2. A quelle valeur du pH se situe la limite entre Ti^{2+} et $TiO_{(sd)}$.

Etude des potentiels dans les intervalles de pH :

3. Donner pour chaque espèce, le nombre d'oxydation du métal Ti.
4. Ecrire les demi-équations redox correspondant aux différents couples.
5. Etablir la relation qui permet de calculer la valeur du potentiel normal (standard) redox du couple $Ti(OH)_{3(sd)}/Ti^{2+}$ à partir de la valeur de K_s et K_e et du potentiel normal redox du couple Ti^{3+}/Ti^{2+}. Déterminer sa valeur.
6. Déterminer les équations des lignes frontières relatives à chaque couple.
7. Tracer et indexer le diagramme du titane.

Données :

On dispose des données suivantes valables à 25°C :

Produit de solubilité de $Ti(OH)_{3(sd)}$: $K_s = 10^{-40,31}$

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Constante d'équilibre de la réaction d'équation-bilan :

$TiO_{(sd)} + H_2O = Ti^{2+} + 2OH^-$ $\qquad K_T^0 = 10^{-17,08}$

Potentiels normaux (standard) redox :

$E°(Ti^{3+}/Ti^{2+}) = -0,37 Volt$

$E°(Ti^{2+}/Ti_{(sd)}) = -1,63 Volt$

$E°(TiO_{(sd)}/Ti_{(sd)}) = -1,24 Volt$

$E°(Ti(OH)_{3(sd)}/TiO) = -0,93 Volt$

$\frac{R \times T}{\mathcal{F}} \times Ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$

Scanné avec CamScanner

4.1.8 Corrigé du problème (2005)

1. $$Ti(OH)_{3(sd)} = Ti^{3+} + 3OH^- \qquad K_s = 10^{-40,31}$$

$$K_s = [Ti^{3+}] \times [OH^-]^3$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[Ti^{3+}]}}$$

Application numérique :

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-40,31}}{0,01}} = 1,7 \times 10^{-13} mol.L^{-1}.$$

$$[H^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{1,7 \times 10^{-13}} = 5,88 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$$

d'où, $(pH)_{lim2} = 1,23$.

2. $$TiO + H_2O = Ti^{2+} + 2OH^-$$

A l'équilibre,

$$Q = K_T^0 = [Ti^{2+}] \times [OH^-]^2 = 10^{-17,08}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_T^0}{[Ti^{2+}]}}$$

Application numérique :

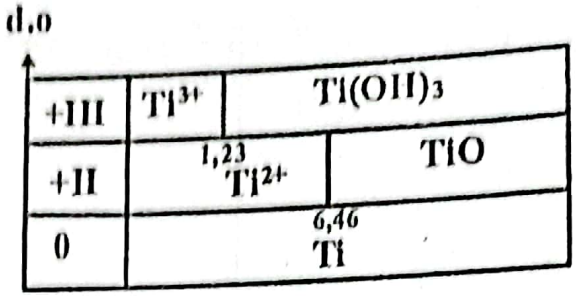
$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-17,08}}{0,01}} = 2,88 \times 10^{-8}\ mol.L^{-1}.$$

$$[H^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2,88 \times 10^{-8}} = 3,47 \times 10^{-7} mol.L^{-1}$$

d'où, $(pH)_{lim1} = 6,46$.

Scanné avec CamScanner

3.



4. Couple (1) Ti^{3+}/Ti^{2+} :

$$\underline{Ti}^{3+} + 1e^- = \underline{Ti}^{2+}$$

Couple (2) Ti^{2+}/Ti :

$$\underline{Ti}^{2+} + 2e^- = \underline{Ti}_{(sd)}$$

Couple (3) $Ti(OH)_3/\ Ti^{2+}$:

$$\underline{Ti}\,(OH)_{3(sd)} + 3H^+ + 1e^- = \underline{Ti}^{2+} + 3H_2O$$

Couple (4) $Ti(OH)_3/\ TiO$:

$$\underline{Ti}\,(OH)_{3(sd)} + H^+ + 1e^- = \underline{Ti}O + 2H_2O$$

Couple (5) TiO/Ti :

$$\underline{Ti}O + 2H^+ + 2e^- = \underline{Ti}_{(sd)} + H_2O$$

5. Détermination de E_3^0 :

$\underline{Ti}^{3+} + 1e^- = \underline{Ti}^{2+}$ (1) $\Delta_r G_1^0$

$Ti\,(OH)_{3(sd)} = Ti^{3+} + 3OH^-$ (2) $\Delta_r G_2^0$

$H_2O = H^+ + OH^-$ (3) $\Delta_r G_3^0$

$\underline{Ti}\,(OH)_{3(sd)} + 3H^+ + 1e^- = \underline{Ti^{2+}} + 3H_2O$ (4) $\Delta_r G_4^0$

avec

$\Delta_r G_1^0 = -\mathcal{F} \times E_1^0$

$\Delta_r G_2^0 = -R \times T \times Ln\,(K_s)$

$\Delta_r G_3^0 = -R \times T \times Ln\,(K_e)$

$\Delta_r G_4^0 = -\mathcal{F} \times E_3^0$

Scanné avec CamScanner

Nous remarquons que : $(4) = (1) + (2) - 3 \times (3)$

$$\Delta_r G_4^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 - 3 \times \Delta_r G_3^0$$

$$-\mathcal{F} \times E_3^0 = -\mathcal{F} \times E_1^0 - R \times T \times Ln(K_s) + 3 \times R \times T \times Ln(K_e)$$

$$E_3^0 = E_1^0 + \frac{R \times T \times Ln(K_s)}{\mathcal{F}} - \frac{3 \times R \times T \times Ln(K_e)}{\mathcal{F}}$$

$$E_3^0 = E_1^0 + \frac{R \times T}{\mathcal{F}} \times Ln\left(\frac{K_s}{K_e^3}\right) = E_1^0 + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{K_s}{K_e^3}\right)$$

Application numérique :

$$E_3^0 = -0,37 + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{10^{-40,31}}{10^{-42}}\right) = -0,27\ Volt.$$

6. Couple (1) Ti^{3+}/Ti^{2+} :

$$\underline{Ti}^{3+} + 1e^- = \underline{Ti}^{2+}$$

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{[Ti^{3+}]}{[Ti^{2+}]}\right)$$

Convention de frontière : $[Ti^{3+}] = [Ti^{2+}] = 0,01\ mol.L^{-1}$.

$$E_1 = E_1^0 = -0,37\ Volt$$

La courbe représentant cet équilibre est la droite AB parallèle à l'axe des abscisses.

Couple (2) Ti^{2+}/Ti :

$$\underline{Ti}^{2+} + 2e^- = \underline{Ti}_{(sd)}$$

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_2 = E_2^0 + 0,06 \times \log_{10}\left([Ti^{2+}]\right)$$

Convention de frontière : $[Ti^{2+}] = 0,01\ mol.L^{-1}$.

$$E_2 = -1,63 - 0,06 = -1,69\ Volt$$

La courbe représentant cet équilibre est la droite CD parallèle à l'axe des abscisses.

Scanné avec CamScanner

Couple (3) $Ti(OH)_3/\ Ti^{2+}$:

$$\underline{Ti}\,(OH)_{3(sd)} + 3H^+ + 1e^- = \underline{Ti}^{2+} + 3H_2O$$

L'équation de Nernst s'écrit comme suite :

$$E_3 = E_3^0 + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{[H^+]^3}{[Ti^{2+}]}\right)$$

Convention de frontière : $[Ti^{2+}] = 0,01\ mol.L^{-1}$.

$$E_3 = E_3^0 - 0,06 \times \log_{10}\left([Ti^{2+}]\right) - 0,18 \times pH$$

$$E_3 = -0,27 + 0,12 - 0,18 \times pH$$

$$E_3 = -0,15 - 0,18 \times pH$$

La courbe représentant cet équilibre est la droite BD'.

Couple (4) $Ti(OH)_3/\ TiO$:

$$\underline{Ti}\,(OH)_{3(sd)} + H^+ + 1e^- = \underline{Ti}O + 2H_2O$$

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_4 = E_4^0 + 0,06 \times \log_{10}\left([H^+]\right)$$

$$E_4 = E_4^0 - 0,06 \times pH$$

$$E_4 = -0,93 - 0,06 \times pH$$

La courbe représentant cet équilibre est la droite D'F.

Couple (5) TiO/Ti :

$$\underline{Ti}O + 2H^+ + 2e^- = \underline{Ti}_{(sd)} + H_2O$$

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_5 = E_5^0 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left([H^+]^2\right)$$

$$E_5 = E_5^0 - 0,06 \times pH$$

$$E_5 = -1,24 - 0,06 \times pH$$

La courbe représentant cet équilibre est la droite DE.

Scanné avec CamScanner

7.

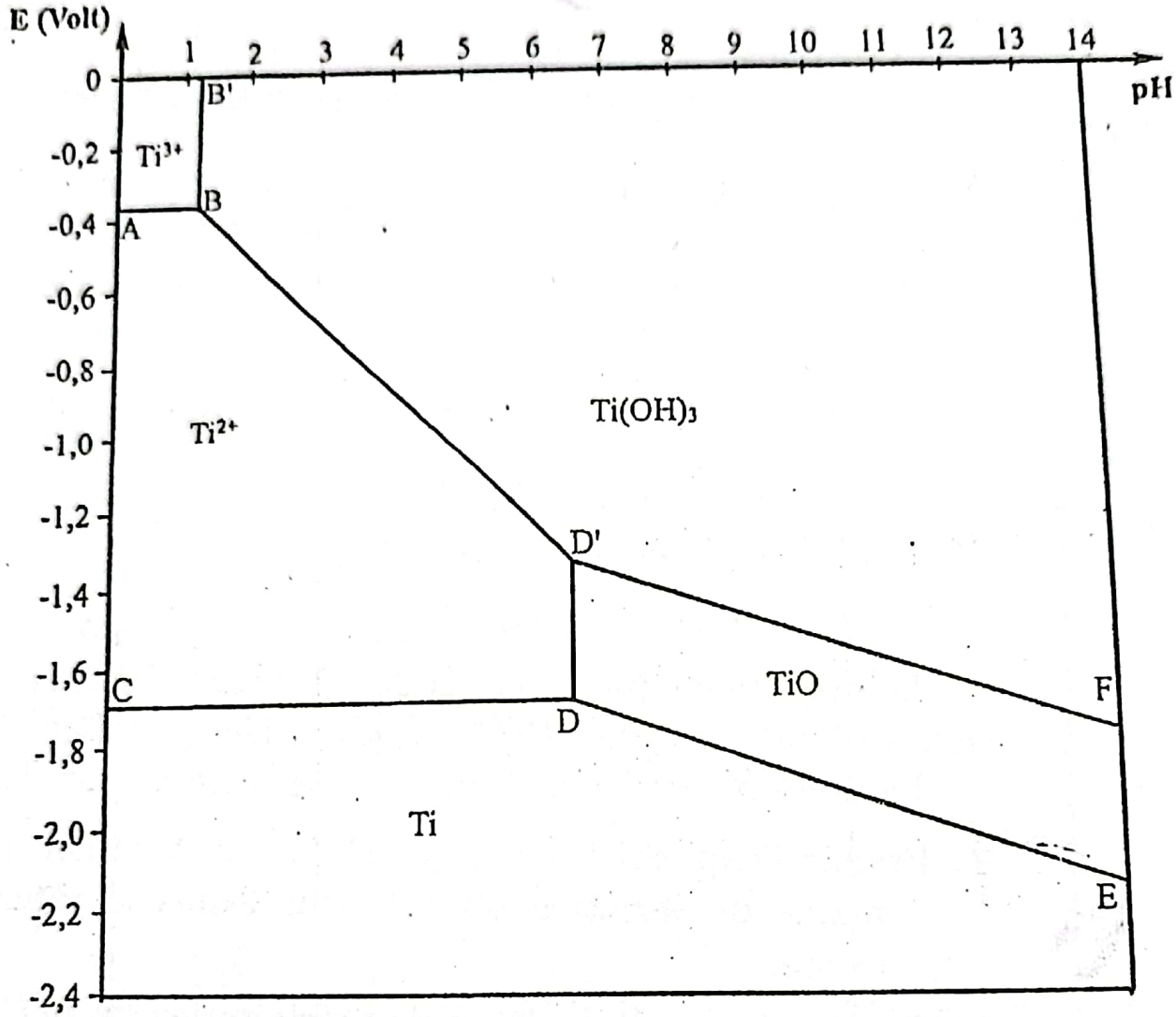


FIG. 4.4 – diagramme E-pH du titane.

Scanné avec CamScanner

4.1.9 Enoncé du problème (2006)

Données :

On dispose des données suivantes valables à 25°C :

* *Produit de solubilité de* $Be(OH)_{2(sd)}$ *:* $K_s = 10^{-26,25}$.
* *Constante d'autoprotolyse de l'eau :* $K_e = 10^{-14}$.
* *Constante d'équilibre de la réaction d'équation-bilan :*

$$2Be(OH)_{2(sd)} = Be_2O_3^{2-} + 2H^+ + H_2O \qquad K_T^0 = 10^{-27,67}$$

* *Potentiel standard redox :*

$H_2O/H_{2(g)}$ $\quad E_b^0 = 0\ Volt$

$\frac{R \times T}{\mathcal{F}} \times Ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$

Le diagramme potentiel-pH du béryllium donné ci-dessous est relatif aux espèces suivantes : Be^{2+}, $Be_2O_3^{2-}$, $Be_{(sd)}$ et $Be(OH)_{2(sd)}$.

La concentration globale des espèces dissoutes est $C_{tra} = 10^{-6}\ mol.L^{-1}$.

1. Etablir l'expression de $\log_{10}([Be^{2+}])$ en fonction du pH dans le domaine de variation du pH pour lequel le précipité $Be(OH)_{2(sd)}$ existe.
2. En déduire le pH de début de précipitation de $Be(OH)_{2(sd)}$ pour une solution aqueuse contenant des ions Be^{2+} de concentration 10^{-6} $mol.L^{-1}$ dont on augmente le pH par addition d'une base forte sans variation de volume.
3. Pour quelle valeur du pH, l'entité $Be_2O_3^{2-}$ devient-elle prépondérante par rapport à $Be(OH)_{2(sd)}$?
4. En déduire les zones de prédominance et d'existence des espèces du béryllium en fonction du pH.
5. Compléter et indexer le diagramme potentiel-pH du béryllium.
6. (a) Ecrire l'équation de réduction de l'eau et déduire le potentiel E_b du couple $H^+/H_{2(g)}$, en fonction du pH, pour une pression en dihydrogène égale à 1 bar.

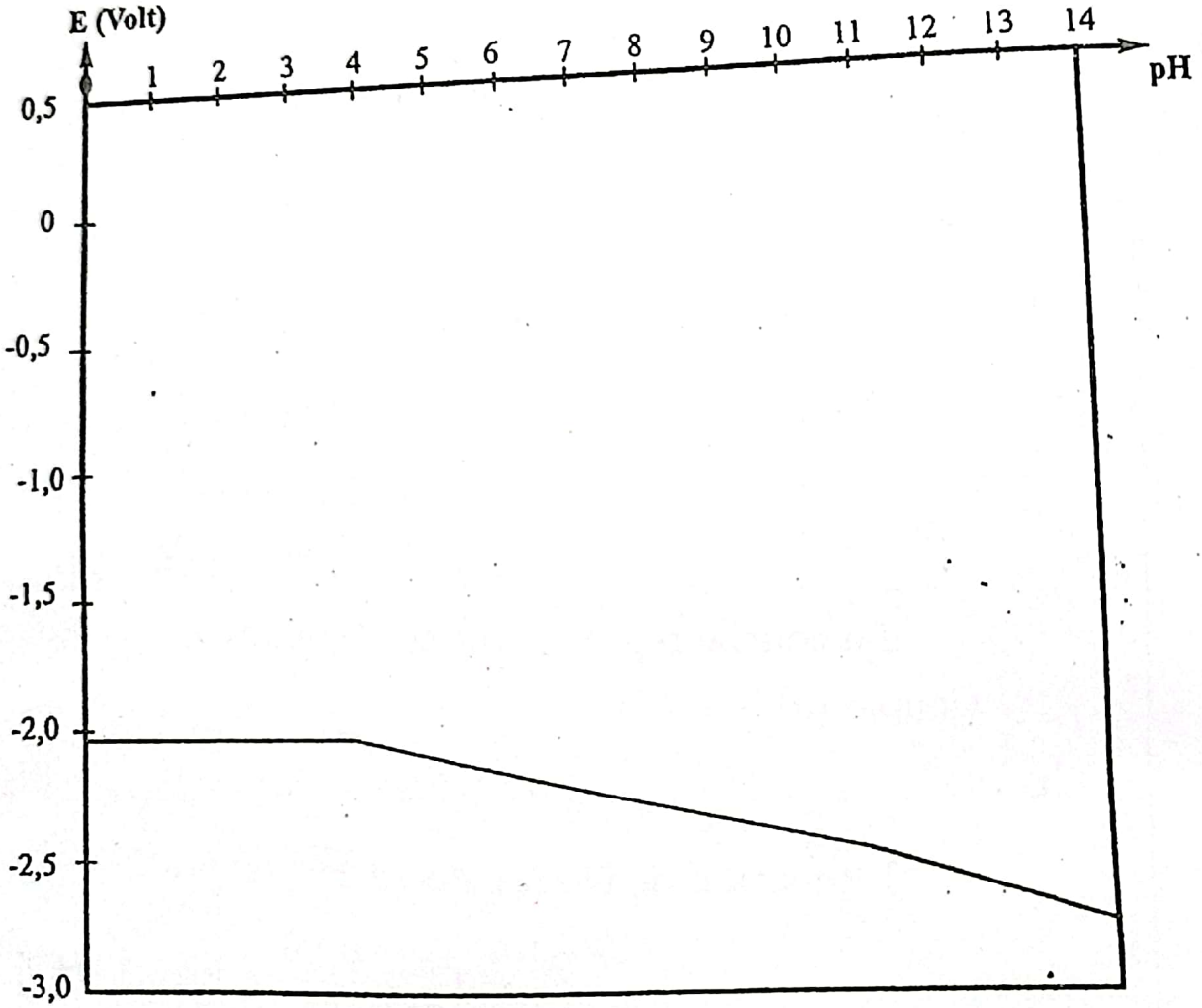
   (b) Représenter la courbe $E_b = f(pH)$ sur le diagramme potentiel-pH du béryllium de la question (5.). Indexer.

Scanné avec CamScanner

7. On introduit de la poudre de béryllium dans deux solutions aqueuses désaérées notées S_1 et S_2 telles que :

   (a) La solution S_1 est de pH acide (HCl, $10^{-1}\ mol.L^{-1}$). Ecrire l'équation bilan de la réaction et décrire le(s) phénomène(s) observé(s).

   (b) La solution S_2 est de pH basique (NaOH, $10^{-4}\ mol.L^{-1}$). Ecrire l'équation bilan de la réaction et décrire le(s) phénomène(s) observé(s).



Scanné avec CamScanner

4.1.10 Corrigé du problème (2006)

1. $Be(OH)_{2(sd)} = Be^{2+} + 2\,OH^-$ $\quad K_s = [Be^{2+}] \times [OH^-]^2$

$$[Be^{2+}] = \frac{K_s}{[OH^-]^2} \quad \text{et} \quad [OH^-] = \frac{K_e}{[H^+]}$$

$$\log_{10}([Be^{2+}]) = \log_{10}(K_s) - 2 \times \log_{10}\left(\frac{K_e}{[H^+]}\right)$$

$$\log_{10}([Be^{2+}]) = \log_{10}(K_s) - 2 \times \log_{10}(K_e) + 2 \times \log_{10}([H^+])$$

$$\log_{10}([Be^{2+}]) = -26,25 + 2 \times 14 - 2 \times pH.$$

$$\log_{10}[Be^{2+}] = 1,75 - 2 \times pH$$

2. Le pH de début de précipitation de $Be(OH)_{2(sd)}$:

$$pH = \frac{1,75 - \log_{10}[Be^{2+}]}{2}$$

Application numérique :

$$pH = \frac{1,75 - \log_{10}(10^{-6})}{2} = 3,88$$

3. La réaction d'équation bilan :

$$2Be(OH)_{2(sd)} = Be_2O_{3(aq)}^{2-} + 2H^+ + H_2O \qquad K_T^0$$

A l'équilibre :

$$K_T^0 = [Be_2O_3^{2-}] \times [H^+]^2$$

$$pH = \frac{1}{2} \times (pK_T^0 + \log_{10}(C_{tra}))$$

Application numérique :

$$pH = \frac{1}{2} \times (27,67 + \log_{10}(10^{-6})) = 10,84$$

Scanné avec CamScanner

4. Le classement des differentes espèces intervenant suivant le degré d'oxydation permet d'obtenir un tableau qui préfigure le diagramme $E - pH$.

+II	Be^{2+}	$Be(OH)_2$	$Be_2O_3^{2-}$	pH
0	3,88	Be	10,84	

5.

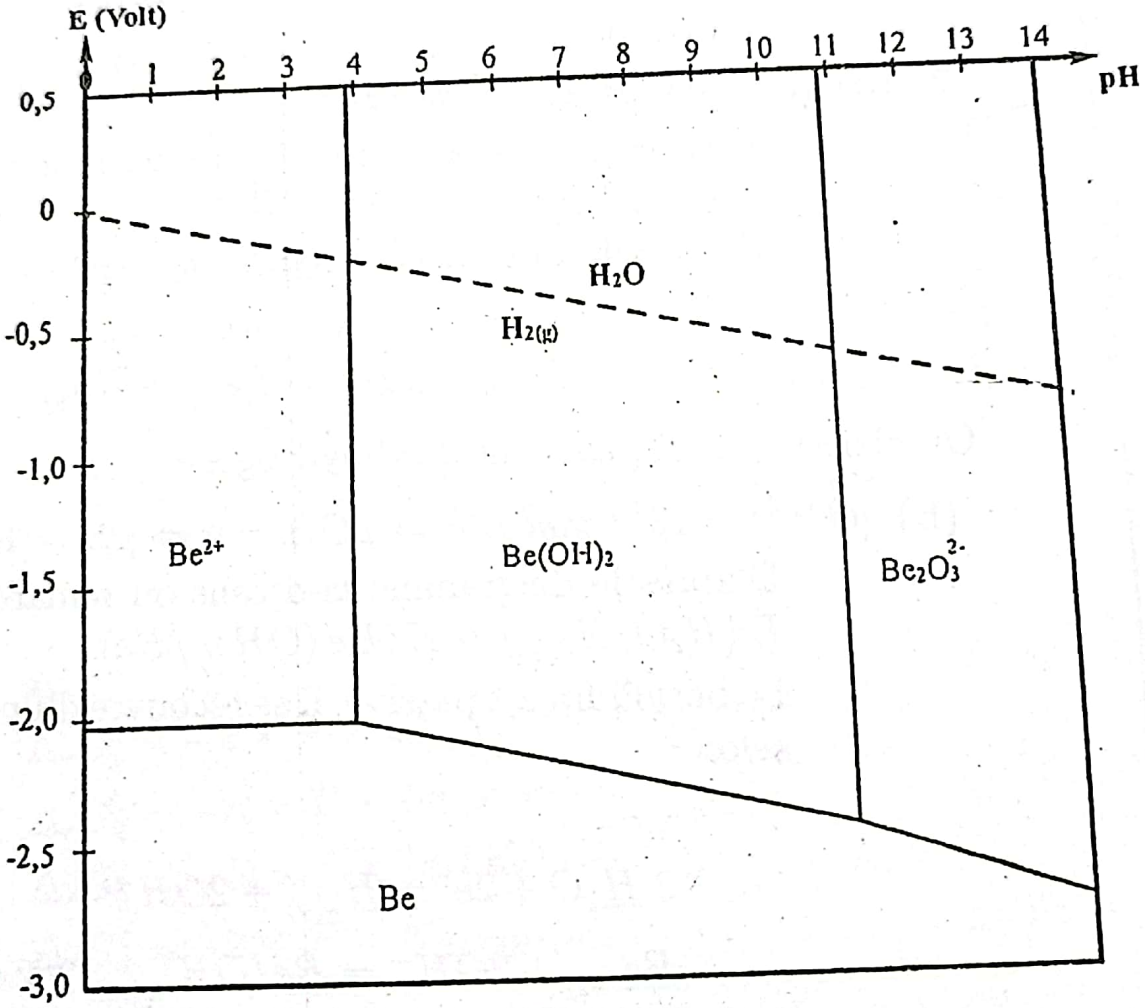


FIG. 4.5 – diagramme E-pH du béryllium.

Scanné avec CamScanner

6.

(a) Réduction de l'eau : $2H^+ + 2e^- = H_{2(g)}$

L'équation de Nernst s'écrit : $E_b = E_b^0 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left(\frac{\left(\frac{[H^+]}{C^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)}\right)$

$$E_b = -0,06 \times pH$$

(b) Représentation de la courbe $E_b = f(pH)$ voir diagramme de la question 5.

7. (a) $[H^+] = 0,1 mol.L^{-1} \Rightarrow pH = 1$

D'après le diagramme ci-dessus on remarque qu'à pH = 1 : $E\left(H^+/H_{2(g)}\right) > E\left(Be^{2+}/Be\right)$

Le béryllium est oxydé par les ions H^+ de l'eau selon :

$$Be_{(sd)} + 2H^+ = Be^{2+} + H_{2(g)}$$

On observe un dégagement du dihydrogène.

(b) $[OH^-] = 10^{-4}\, mol.L^{-1} \Rightarrow pOH = 4 \Rightarrow pH = 10$

D'après le diagramme ci-dessus on remarque qu'à pH = 10 : $E\left(H_2O/H_{2(g)}\right) > E\left(Be(OH)_2/Be\right)$

Le béryllium est passivé, il se recouvre d'une couche de $Be(OH)_2$ selon :

$$2\,\underline{H_2O} + 2e^- = \underline{H_{2(g)}} + 2OH^-$$

$$\underline{Be_{(sd)} + 2OH^- = Be(OH)_{2(sd)} + 2e^-}$$

$$Be_{(sd)} + 2H_2O = Be(OH)_{2(sd)} + H_{2(g)}$$

Scanné avec CamScanner

4.1.11 Enoncé du problème (2008)

La figure ci-dessous représente le diagramme simplifié du cobalt établi pour une concentration en cobalt dissout $C_{tra} = 0,01 mol.L^{-1}$ où seules sont considérées les entités suivantes : $Co_{(s)}$, Co^{2+}, Co^{3+}, $Co(OH)_{2(s)}$ et $Co(OH)_{3(s)}$.

1. Attribuer à chacun des domaines numérotés (3) et (4) l'espèce correspondante en précisant s'il s'agit de domaine de prédominance ou d'existence.
2. Établir les expressions puis calculer les grandeurs suivantes :
   (a) Le potentiel standard du couple $Co^{2+}/Co_{(s)}$.
   (b) Le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de cobalt(II).
   (c) Le potentiel standard redox $E^0_{Co(OH)_2/Co}$ à partir de $E^0_{Co^{2+}/Co(s)}$, K_e et K_s.
3. Établir l'équation de la droite frontière (MC).
4. Montrer analytiquement que les deux droites frontières (AB) et (CD) sont parallèles.
5. Écrire les expressions des potentiels d'électrode pour les couples redox $H_2O/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O$ (on prendra $p_{H_2} = p_{O_2} = 1\ bar$).
6. Discuter la stabilité du cobalt métallique en solution aqueuse.
7. Les ions Co^{3+} sont-ils stables en solution aqueuse ? Justifier votre réponse.

Données :

On dispose des données suivantes valables à 25°C :

Produit de solubilité de l'hydroxyde $Co(OH)_2$: $K_s = 10^{-15}$.

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

Potentiels standard :

Couple redox Co^{3+}/Co^{2+} : $E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1,83\ Volt$;

Couple redox $H_2O/H_{2(g)}$: $E^0_a = 0,00\ Volt$;

Couple redox $O_{2(g)}/H_2O$: $E^0_b = 1,23\ Volt$..

$\frac{RT}{\mathcal{F}} \times Ln(x) = 0,06\ \log_{10}(x)$.

Scanné avec CamScanner

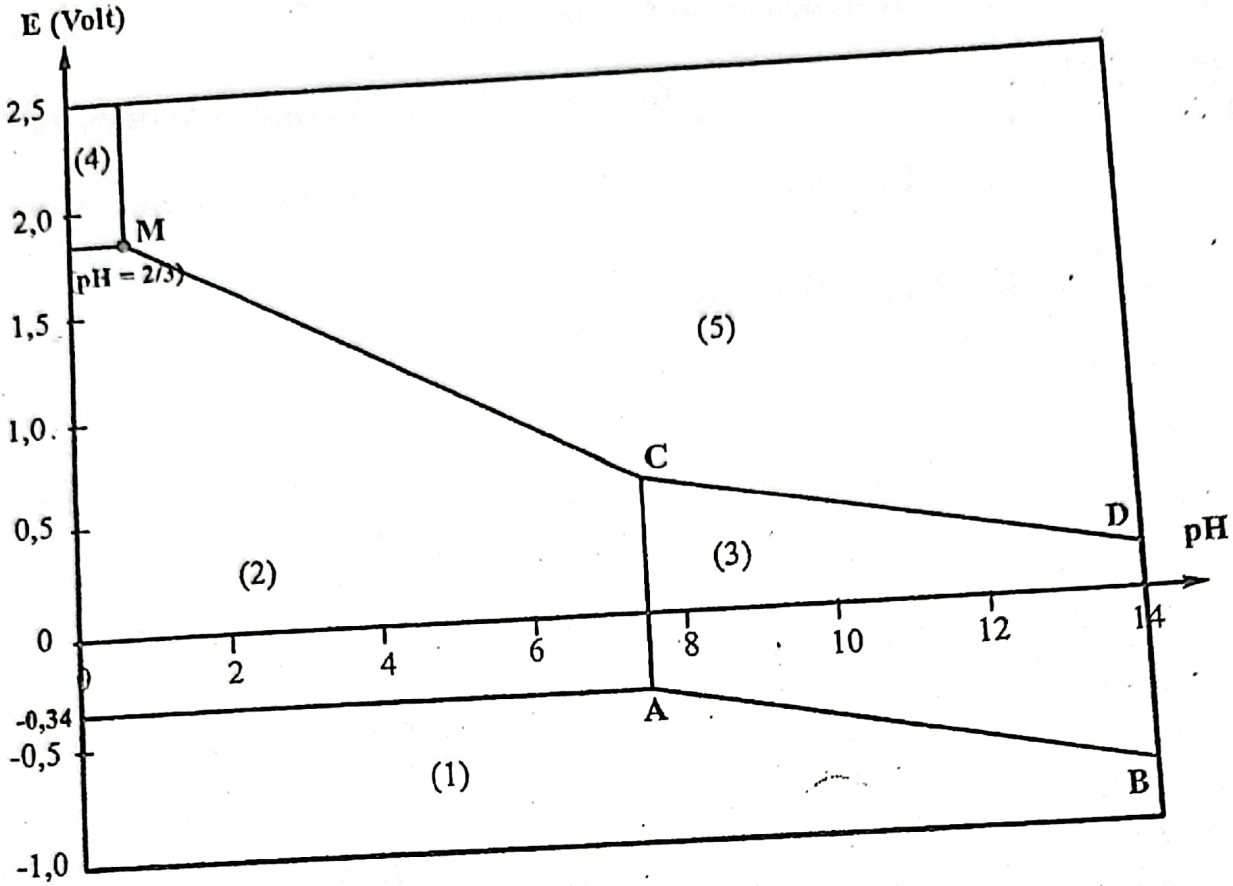


FIG. 4.6 – diagramme E-pH du cobalt.

4.1.12 Corrigé du problème (2008)

1. Indexation de deux domaines du diagramme :
   * (3) : domaine d'existence de $Co(OH)_{2(sd)}$;
   * (4) : domaine de prédominance de Co^{3+}.
2. (a) Le couple $Co^{2+}/Co_{(sd)}$:

$$\underline{Co}^{2+} + 2e - = \underline{Co}_{(sd)}.$$

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_{Co^{2+}/Co} = E^0_{Co^{2+}/Co} + 0,03 \times \log_{10}(C_{tra.}) = -0,34\ Volt.$$

$$E^0_{Co^{2+}/Co} = -0,34 - 0,03 \times \log_{10}(C_{tra.})$$

$$E^0_{Co^{2+}/Co} = -0,34 + 0,03 \times 2 = -0,28\ Volt$$

Scanné avec CamScanner

(b) Expression du pH de début de précipitation de l'hydroxyde du cobalt (II) :

$$Co(OH)_{2(sd)} = Co^{2+} + 2OH^-.$$

$$Ks = [Co^{2+}] \times [OH^-]^2 = C_{tra.} \times \left(\frac{K_e}{[H^+]}\right)^2.$$

$$[H^+] = K_e \left(\frac{C_{tra.}}{Ks}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Soit : $pH_{\lim} = pK_e - \frac{1}{2} \times (pKs + \log_{10}(C_{tra.})) = 7,5$.

Le premier grain de l'hydroxyde du cobalt (II) apparaît à $pH_{lim.} = 7,5$.

(c) $E^0_{Co(OH)_2/Co}$ en fonction de $E^0_{Co^{2+}/Co}$, K_e et K_s :

$$\underline{Co}^{2+} + 2e^- = \underline{Co}_{(sd)} \quad (1)$$

$$Co(OH)_{2(sd)} = Co^{2+} + 2OH^- \quad (2)$$

$$H_2O = H^+ + OH^- \quad (3)$$

$$\underline{Co}(OH)_{2(sd)} + 2H^+ + 2e^- = \underline{Co}_{(sd)} + 2H_2O \quad (4)$$

On a :

$$(4) = (1) + (2) - 2 \times (3)$$

avec

$\Delta_r G^0_1 = -2 \times \mathcal{F} \times E^0_{Co^{2+}/Co}$

$\Delta_r G^0_2 = -R \times T \times Ln(Ks)$

$\Delta_r G^0_3 = -R \times T \times Ln(K_e)$

$\Delta_r G^0_4 = -2 \times \mathcal{F} \times E^0_{Co(OH)_2/Co}$

soit

$$\Delta_r G^0_4 = \Delta_r G^0_1 + \Delta_r G^0_2 - 2.\Delta_r G^0_3$$

Il vient :

$$E^0_{Co(OH)_2/Co} = E^0_{Co^{2+}/Co} + 0,03 \times \log_{10}\left(\frac{Ks}{K_e^2}\right) = 0,11\ Volt.$$

Scanné avec CamScanner

3. Les coordonnées du point M sont $M(\frac{2}{3}, 1,83)$: M est un point de la frontière entre les espèces du couple Co^{3+}/Co^{2+} qui ne dépend pas du pH ($\underline{Co}^{3+} + 1e^- = \underline{Co}^{2+}$; $E_{Co^{3+}/Co^{2+}} = E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1,83\ Volt$).
La droite (MC) est la frontière entre les espèces du couple $Co(OH)_{3(sd)}/Co^{2+}$.

Demi-équation redox :

$$\underline{Co}(OH)_{3(sd)} + 3H^+ + 1e^- = \underline{Co}^{2+} + 3H_2O.$$

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_{(MC)} = E^0_{Co(OH)_3/Co^{2+}} - 0,06 \times \log_{10}[Co^{2+}] - 0,18 \times pH$$
$$E_{(MC)} = Cte - 0,18\ pH$$

Par continuité à $pH = \frac{2}{3}$:

$$E_{(MC)} = Cte - 0,18 \times \frac{2}{3} = 1,83 Volt$$

d'où $Cte = 1,83 + 0,18 \times \frac{2}{3} = 1,95\ Volt$

Soit :

$$E_{(MC)} = 1,95 - 0,18 \times pH$$

4. Les deux droites (AB) et (CD) sont les frontières respectives entre les espèces des couples $Co(OH)_{2(sd)}/Co_{(sd)}$ et $Co(OH)_{3(sd)}/Co(OH)_{2(sd)}$;
Couple $Co(OH)_{2(sd)}/Co_{(sd)}$:

$$\underline{Co}(OH)_{2(sd)} + 2H^+ + 2e^- = \underline{Co}_{(sd)} + 2H_2O.$$

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_{(AB)} = E^0_{Co(OH)_2/Co} - 0,06 \times pH$$

Couple $Co(OH)_{3(sd)}/Co(OH)_{2(sd)}$:

$$\underline{Co}(OH)_{3(sd)} + H^+ + 1e^- = \underline{Co}(OH)_{2(sd)} + H_2O.$$

Scanné avec CamScanner

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_{(CD)} = E^0_{Co(OH)_3/Co(OH)_2} - 0,06 \times pH.$$

Les deux droites frontières ont la même pente et donc sont parallèles.

5. Couple $H_2O/H_{2(g)}$: $\quad 2\underline{H}^+ + 2e^- = \underline{H}_{2(g)}$.

$$E_{H_2O/H_2(g)} = E^0_{H_2O/H_2(g)} - 0,03 \times \log_{10}\left(\frac{p_{H_2}}{p^0}\right) - 0,06 \times pH$$

$$E_{H_2O/H_2(g)} = -0,06 \times pH.$$

Couple $O_{2(g)}/H_2O$:

$$\underline{O}_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- = 2H_2\underline{O}$$

$$E_{O_2(g)/H_2O} = E^0_{O_2(g)/H_2O} + \frac{0,06}{4} \times \log_{10}\left(\frac{p_{O_2}}{p^0}\right) - 0,06 \times pH$$

$$E_{O_2(g)/H_2O} = 1,23 - 0,06 \times pH.$$

6. Par superposition du diagramme de l'eau à celui du cobalt, on observe qu'à pH acide le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau est disjoint au domaine du cobalt métallique qui est oxydé en ions Co^{2+} selon la réaction : $Co_{(sd)} + 2H^+ \rightarrow Co^{2+} + H_{2(g)}$. Cette réaction est possible pour $pH \leq pH_i$: abscisse du point d'intersection des droites frontières des couples $H_2O/H_{2(g)}$ et $Co^{2+}/Co_{(sd)}$: Soit : $-0,06 \times pH_i = -0,34$; $pH_i = 5,67$.

7. $E_{Co^{3+}/Co^{2+}} > E_b$: les ions Co^{3+} ne sont pas stables en solution aqueuse et sont réduits par l'eau en ions Co^{2+}.

Scanné avec CamScanner

4.1.13 Enoncé du problème (2009)

On limite le diagramme aux espèces suivantes : Ni^{2+}, $Ni_{(sd)}$, $Ni(OH)_{2(sd)}$ et $NiO_{2(sd)}$. La concentration de l'espèce Ni^{2+} en solution est prise égale à $C_{tra} = 0,01\ mol.L^{-1}$.

1. Etablir l'expression puis calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $Ni(OH)_{2(sd)}$.

2. Ecrire les demi-équations de réaction des différents couples redox mis en jeu. Exprimer leurs potentiels en fonction de pH.

3. Tracer le diagramme potentiel-pH et l'indexer.

4. (a) Quelle est la réaction spontanée qui peut se produire lorsqu'on introduit du nickel métallique en solution acide de $pH = 1$ (on prendra $p_{H_2} = 1$ bar) ? Calculer sa constante d'équilibre.

   (b) En fait, dans les conditions sus-indiquées, la corrosion du nickel ne se produit pratiquement pas. Proposer une interprétation.

Données :

On dispose des données suivantes valables à 25°C :

* *Potentiels redox standard :*

couple redox	$H^+/H_{2(g)}$	$Ni^{2+}/Ni_{(sd)}$	$NiO_{(sd)}/Ni^{2+}$
$E^0\ (Volt)$	0	$-0,24$	$1,59$

* *Produit de solubilité de l'hydroxyde* $Ni(OH)_{2(sd)}$: $K_s = 10^{-16}$.

* *Produit ionique de l'eau :* $K_e = 10^{-14}$.

* $\frac{RT}{\mathcal{F}} \times Ln(x) = 0,06\ \log_{10}(x)$.

Scanné avec CamScanner

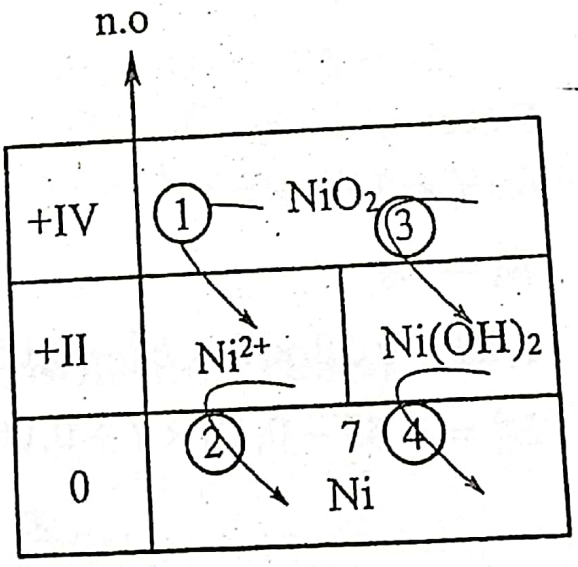
4.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

4.1.14 Corrigé du problème (2009)

1. $Ni(OH)_{2(sd)} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2OH^-$

$$K_s = [Ni^{2+}] \times [OH^-]^2$$
$$K_s = [Ni^{2+}] \times \left(\frac{K_e}{[H^+]}\right)^2$$
$$-\log_{10}(K_s) = -\log_{10}\left([Ni^{2+}] \times \left(\frac{K_e}{[H^+]}\right)^2\right)$$
$$pK_s = -\log_{10}(C_{tra}) + 2 \times pK_e - 2 \times pH$$
$$pH = pK_e - \frac{1}{2} \times (pK_s + \log_{10}(C_{tra}))$$
$$pH = 14 - \frac{1}{2} \times (16 - 2) = 7$$

2. Le classement des differentes espèces intervenant suivant le degré d'oxydation permet d'obtenir un tableau qui préfigure le diagramme $E - pH$. et de déterminer les différents couples mis en jeu :



Couple (1) : NiO_2/Ni^{2+} :

$$\underline{Ni}O_2 + 4H^+ + 2e^- = \underline{Ni}^{2+} + 2H_2O$$

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left(\frac{[H^+]^4}{[Ni^{2+}]}\right)$$

Scanné avec CamScanner

$$E_1 = E_1^0 - 0,03 \times \log_{10}([Ni^{2+}]) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left([H^+]^4\right)$$

$E_1 = 1,65 - 0,12 \times pH$

Couple (2) : Ni^{2+}/Ni :

$$\underline{Ni}^{2+} + 2e^- = \underline{Ni}$$

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([Ni^{2+}])$$

$E_2 = -0,24 - 0,06 = -0,3V$

Couple (3) : $NiO_2/Ni(OH)_2$:

$$\underline{Ni}O_2 + 2H^+ + 2e^- = \underline{Ni}(OH)_2$$

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left([H^+]^2\right)$$

$E_3 = E_3^0 - 0,06 \times pH$

Détermination de E_3^0 :

A $pH = 7$ on a :

$E_1 = E_3$

$1,59 - 0,12 \times 7 = E_3^0 - 0,06 \times 7$

$E_3^0 = 1,65 - 0,12 \times 7 + 0,06 \times 7 = 1,23\ V$

$$E_3 = 1,23 - 0,06 \times pH$$

Couple (4) : $Ni(OH)_2/Ni$:

$$\underline{Ni}(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = \underline{Ni} + 2H_2O$$

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_4 = E_4^0 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left([H^+]^2\right)$$

$E_4 = E_4^0 - 0,06 \times pH$

Scanné avec CamScanner

Détermination de E_4^0 :

A $pH = 7$ on a :

$E_2 = E_4$

$-0,3 = E_4^0 - 0,06 \times 7$

$E_4^0 = -0,3 + 0,06 \times 7 = 0,12\ V$

$$E_4 = 0,12 - 0,06 \times pH$$

3.

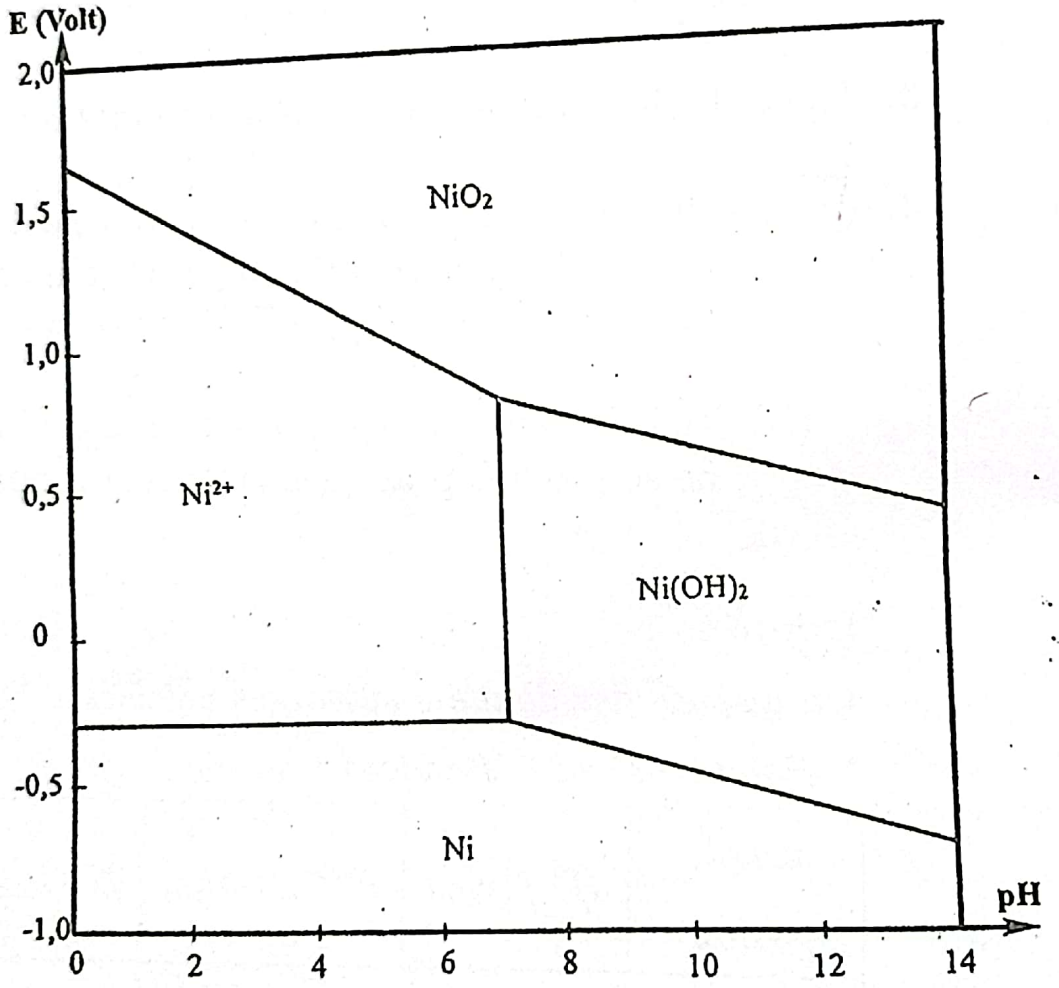


FIG. 4.7 – diagramme E-pH du nickel.

a) A $pH = 1$, $E_{H^+/H_2} > E_{Ni^{2+}/Ni}$: le nickel est oxydé en Ni^{2+} selon la réaction :

$$Ni + 2H^+ \longrightarrow Ni^{2+} + H_{2(g)}$$

Scanné avec CamScanner

A l'équilibre, les deux potentiels sont égaux :

$$E_{H^+/H_2} = E_{Ni^{2+}/Ni}$$

$$E^0_{H^+/H_2} + 0,03 \times \log_{10}\left(\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}\right) = E^0_{Ni^{2+}/Ni} + 0,03 \times \log_{10}\left([Ni^{2+}]\right)$$

$$E^0_{H^+/H_2} - E^0_{Ni^{2+}/Ni} = 0,03 \times \log_{10}\left(\frac{[Ni^{2+}] \times P_{H_2}}{[H^+]^2}\right) = 0,03 \times \log_{10}\left(K^0\right)$$

$$K^0_T = \frac{[Ni^{2+}] \times P_{H_2}}{[H^+]^2} = 10^{\frac{-E^0_{Ni^{2+}/Ni}}{0,03}} = 10^8$$

(b) La corrosion du nickel ne se produit pratiquement pas : il s'agit d'un **blocage cinétique.**

Scanné avec CamScanner

4.2 Section MP

4.2.1 Enoncé du problème (1998)

On considère les deux couples du nickel.
* couple A : $Ni_2O_{3(sd)}/Ni^{2+}$ ($E^0_A = 1{,}74$ Volt) ;
* couple B : $NiO_{2(sd)}/Ni_2O_{3(sd)}$ ($E^0_B = 1{,}43$ Volt) ;

1. Représenter sur un même diagramme les variations de $E_A = f(pH)$ et $E_B = f(pH)$ sachant que la concentration en ions Ni^{2+} est égale à 1 mol.L^{-1}. Echelle pour le tracé du diagramme : pH : 2 cm pour 1 unité de pH ; E(Volt) : 2 cm pour 0,1 Volt. On prendra comme origine le point de coordonnées (0,1).
2. Montrer ; à l'aide de ce diagramme ; que le Ni_2O_3 se dismute dans un domaine de pH qu'on déterminera.
3. Ecrire l'équation de dismutation de Ni_2O_3.
4. Déduire le couple d'oxydoréduction (C) qui délimite les zones de prédominance des espèces chimiques dans ce domaine de pH.
5. Donner l'expression de E_C en fonction du pH et tracer la droite correspondante sur le diagramme.
6. Préciser sur le diagramme le domaine de prédominance de chaque espèce chimique.

4.2.2 Corrigé du problème (1998)

1.

* Couple A : $Ni_2O_{3(sd)}/Ni^{2+}$:

$$\underline{Ni_2}O_{3(sd)} + 2e^- + 6H^+ = 2\underline{Ni}^{2+} + 3H_2O$$

L'équation de Nernst s'écrit comme suit :

$$E_A = E^0_A + \frac{0{,}06}{2} \times log_{10}\left(\frac{[H^+]^6}{[Ni^{2+}]^2}\right)$$

Scanné avec CamScanner

$$E_A = E_A^0 - \frac{0,06}{2} \times log_{10}\left([Ni^{2+}]\right) - 0,18 \times pH$$

Sachant que $[Ni^{2+}] = 1\ mol.L^{-1}$ on aura :

$$E_A = 1,74 - \frac{0,06}{2} \times log_{10}(1) - 0,18 \times pH$$

$$E_A = 1,74 - 0,18 \times pH$$

* **Couple B :** $NiO_{2(sd)}/Ni_2O_{3(sd)}$:

$$2\underline{Ni}O_{2(sd)} + 2e^- + 2H^+ = \underline{Ni_2}O_{3(sd)} + H_2O$$

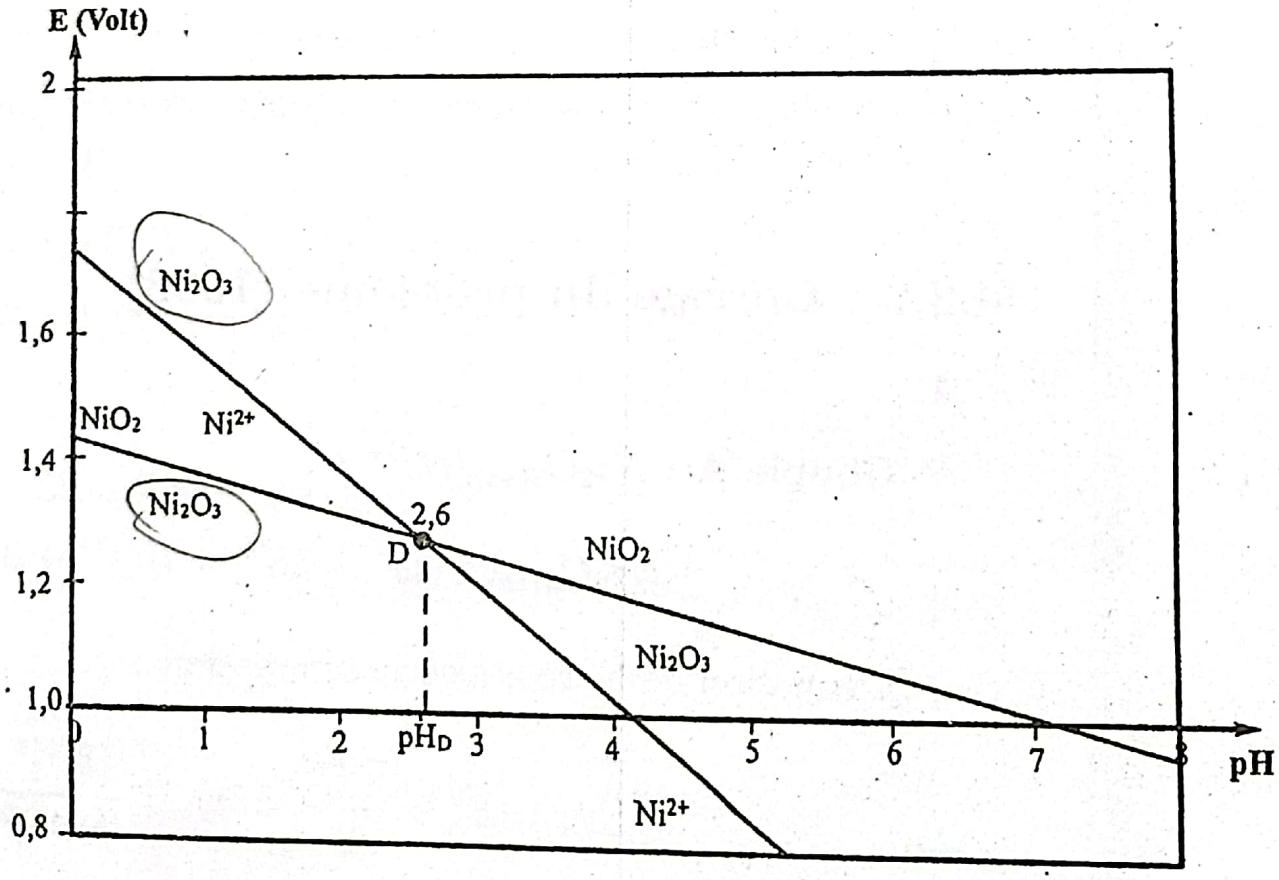
L'équation de Nernst s'écrit comme suit :

$$E_B = E_B^0 + \frac{0,06}{2} \times log_{10}\left([H^+]^2\right)$$

$$E_B = E_B^0 - 0,06 \times pH$$

d'où

$$E_B = 1,43 - 0,06 \times pH$$



Scanné avec CamScanner

2. Les deux droites E_A et E_B se coupent au point D ($pH_D = 2,6$). Pour les valeurs de $pH < 2,6$; $Ni_2O_{3(sd)}$ est à la fois l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort, donc $Ni_2O_{3(sd)}$ se dismute.

3. La réaction de dismutaion est la suivante :

$$Ni_2O_{3(sd)} + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + NiO_{2(sd)} + H_2O$$

4. Pour les valeurs de $pH < pH_D = 2,6$, on tient compte du couple C : $NiO_{2(sd)}/Ni^{2+}$.

$$\underline{Ni}O_{2(sd)} + 2e^- + 4H^+ = \underline{Ni}^{2+} + 2H_2O$$

5. Pour le couple C, l'équation de Nernst s'écrit comme suit :

$$E_C = E_C^0 + \frac{0,06}{2} \times log_{10}\left(\frac{[H^+]^4}{[Ni^{2+}]}\right)$$

$$E_C = E_C^0 - \frac{0,06}{2} \times log_{10}\left([Ni^{2+}]\right) - 0,12 \times pH$$

Sur la frontière $[Ni^{2+}] = 1\ mol.L^{-1}$

d'où

$$E_C = E_C^0 - 0,12 \times pH$$

On obtient E_C^0 par continuité à $pH = 2,6$; $E_C = E_B$

$$E_C^0 - 0,12 \times 2,6 = 1,43 - 0,06 \times 2,6$$

d'où $E_C^0 = 1,59\ Volt$ on en déduit alors

$E_C = 1,59 - 0,12 \times pH$ (valable pour les valeurs de $pH \leqslant 2,6$)

Scanné avec CamScanner

Diagramme E-pH du Nickel :

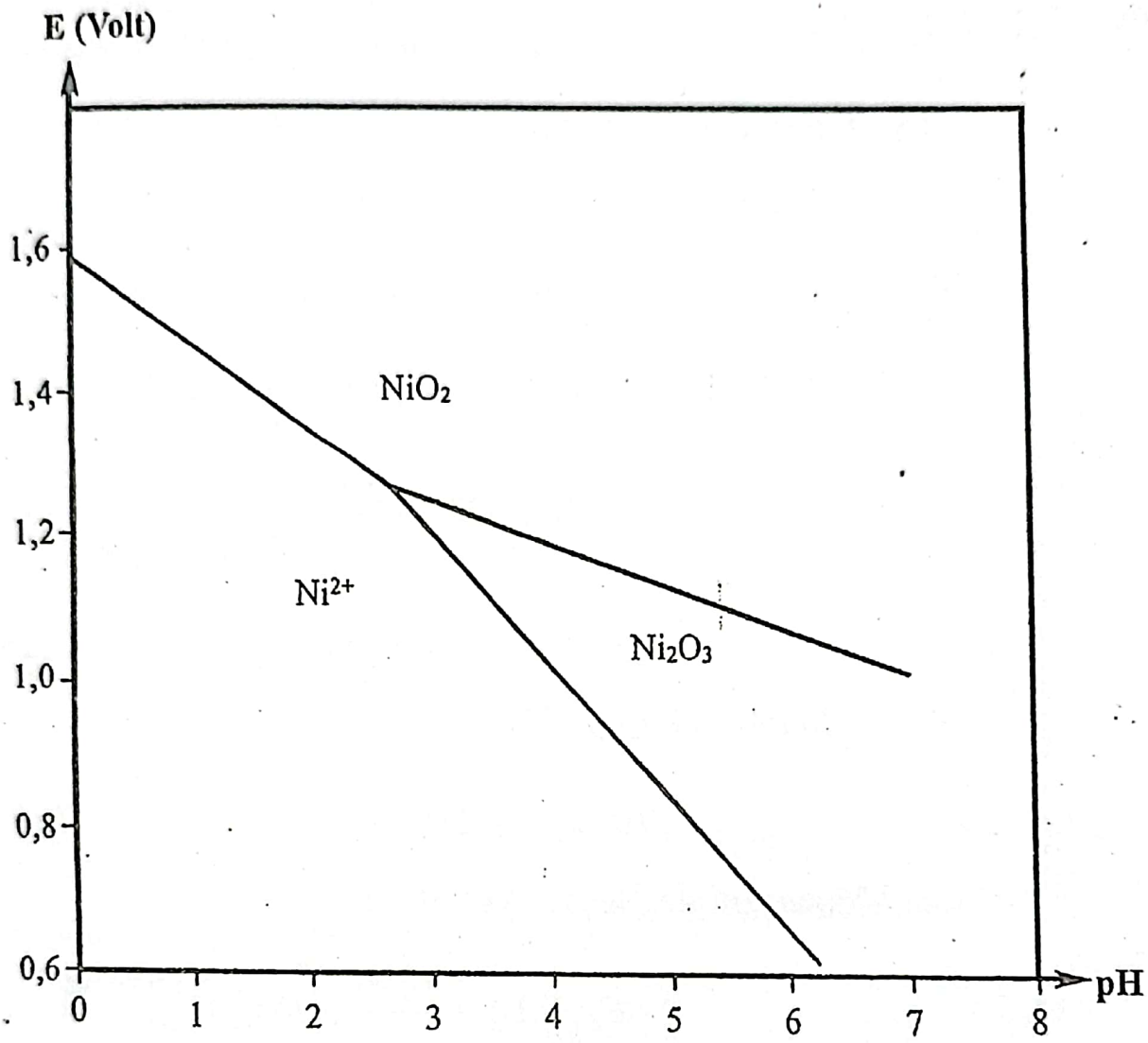


FIG. 4.8 – diagramme E-pH du nickel.

6. Voir diagramme ci-dessus.

Scanné avec CamScanner

4.2.3 Enoncé du problème (2000)

On dispose des données suivantes valables à $25°C$:

* *produit de solubilité de* $Ni(OH)_{2(sd)}$: $K_s = 10^{-16}$.
* *potentiel normal (standard) rédox :*
  $E^0_{NiO_{2(sd)}/Ni_2O_{3(sd)}} = 1,43$ Volt ;
  $E^0_{Ni_2O_{3(sd)}/Ni^{2+}} = 1,75$ Volt ;
  $E^0_{H^+/H_{2(g)}} = 0,00$ Volt.
* *le produit ionique de l'eau* K_e *est égal à* 10^{-14}.
* *le rapport* $\dfrac{2,303 \times R \times T}{\mathcal{F}}$ *est égal à* $0,06\ Volt$.

1. Déterminer la valeur du potentiel standard (normal) d'électrode du couple $NiO_{2(sd)}/Ni^{2+}$.

2. Une pile à un seul compartiment est constituée de deux électrodes métalliques inertes ; l'une recouverte d'un dépôt de $Ni_2O_{3(sd)}$ et l'autre d'un dépôt de $NiO_{2(sd)}$, plongeant toutes les deux dans une solution acidifiée de nitrate de nickel de concentration molaire égale à $0,01\ mol.L^{-1}$.

   (a) Symboliser la pile ainsi constituée.

   (b) Ecrire l'équation chimique de la réaction associée à cette pile.

   (c) Etablir l'expression de la f.é.m. de cette pile en fonction du pH.

   (d) Sous quelle condition de pH observe-t-on la réaction de dismutation du nickel quand la pile débite du courant ?

3. On ajoute dans ce compartiment, sans variation du volume, de la soude concentrée de telle sorte que le pH final se stabilise à la valeur 8.

   (a) Que se passe-t-il ?

   (b) Avec ces nouvelles conditions, quelle réaction se produit quand la pile débite du courant ?

   (c) On ajoute une faible quantité de $Ni(OH)_{2(sd)}$. Cette addition a-t-elle une influence sur la valeur de la f.é.m de la pile ?

Scanné avec CamScanner

4.2.4 Corrigé du problème (2000)

1. Notons respectivement E_1^0, E_2^0 et E_3^0 les potentiels standard d'électrode des couples $Ni_2O_{3(sd)}/Ni^{2+}$, $NiO_{2(sd)}/Ni_2O_{3(sd)}$ et $NiO_{2(sd)}/Ni^{2+}$:

$$\underline{Ni}_2O_{3(sd)} + 2e^- + 6H^+ = 2\underline{Ni}^{2+} + 3H_2O \quad (1) \quad \Delta_r G_1^0$$

$$2\underline{Ni}O_{2(sd)} + 2e^- + 2H^+ = \underline{Ni}_2O_{3(sd)} + H_2O \quad (2) \quad \Delta_r G_2^0$$

$$\underline{Ni}O_{2(sd)} + 4H^+ + 2e^- = \underline{Ni}^{2+} + 2H_2O \quad (3) \quad \Delta_r G_3^0$$

avec,

$\Delta_r G_1^0 = -2 \times \mathcal{F} \times E_1^0$
$\Delta_r G_2^0 = -2 \times \mathcal{F} \times E_2^0$
$\Delta_r G_3^0 = -2 \times \mathcal{F} \times E_3^0$

Nous remarquons que : $(3) = \dfrac{(1)+(2)}{2}$

$$\Delta_r G_3^0 = \frac{\Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0}{2}$$

$$-2 \times \mathcal{F} \times E_3^0 = \frac{-2 \times \mathcal{F} \times E_1^0 - 2 \times \mathcal{F} \times E_2^0}{2}$$

$$E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}$$

Application numérique :

$$E_3^0 = \frac{1,75 + 1,43}{2} = 1,59\ Volt$$

2.

(a) Symbole de la pile :

$$Pt/Ni_2O_{3(sd)}/Ni^{2+}\ (0,01\ mol.L^{-1})\ /NiO_{2(sd)}/Pt$$

(b) Equation de la réaction associée à cette pile :

Oxydation : $2\underline{Ni}^{2+} + 3H_2O = \underline{Ni}_2O_{3(sd)} + 2e^- + 6H^+ \quad (-1)$

Réduction : $\underline{Ni}O_{2(sd)} + 4H^+ + 2e^- = \underline{Ni}^{2+} + 2H_2O \quad (3)$

Scanné avec CamScanner

L'équation bilan d'oxydo-réduction :(4) = (3) + (−1) :

$$Ni^{2+} + H_2O + NiO_{2(sd)} = 2H^+ + Ni_2O_{3(sd)} \quad (4)$$

(c) Expression de la f.é.m. de cette pile :

* Couple $Ni_2O_{3(sd)}/Ni^{2+}$:

$$\underline{Ni_2}O_{3(sd)} + 2e^- + 6H^+ = 2\underline{Ni}^{2+} + 3H_2O$$

L'équation de Nernst s'écrit comme suit :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \times log_{10}\left(\frac{[H^+]^6}{[Ni^{2+}]^2}\right)$$

$$E_1 = E_1^0 - 0,06 \times log_{10}\left([Ni^{2+}]\right) - 0,18 \times pH$$

* Couple $NiO_{2(sd)}/Ni^{2+}$:

$$\underline{Ni}O_{2(sd)} + 4H^+ + 2e^- = \underline{Ni}^{2+} + 2H_2O$$

L'équation de Nernst s'écrit comme suit :

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \times log_{10}\left(\frac{[H^+]^4}{[Ni^{2+}]}\right)$$

$$E_3 = E_3^0 - 0,03 \times log_{10}\left([Ni^{2+}]\right) - 0,12 \times pH$$

La f.é.m de la pile : $\varepsilon = E_3 - E_1$

$$\varepsilon = E_3^0 - E_1^0 + 0,06 \times pH + 0,03 \times log_{10}\left([Ni^{2+}]\right)$$

Application numérique :

$\varepsilon = 1,59 - 1,75 + 0,06 \times pH + 0,03 \times log_{10}\left([Ni^{2+}]\right)$

$\varepsilon = -0,16 + 0,06 \times pH + 0,03 \times log_{10}\left([Ni^{2+}]\right)$

avec $[Ni^{2+}] = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

$\varepsilon = -0,16 + 0,06 \times pH + 0,03 \times log_{10}\left(10^{-2}\right)$

$\varepsilon = -0,22 + 0,06 \times pH$

Scanné avec CamScanner

(d) La réaction de dismutation du nickel est la réaction inverse (-4). Pour que cette réaction puisse se produire spontanément il faut que l'affinité de la réaction soit négative.

si $\varepsilon < 0$ le nickel se dismute, soit $-0,22 + 0,06 \times pH < 0$ d'où la condition $pH < 3,67$.

3.

(a) Il se produit la réaction d'équation bilan :

$$Ni(OH)_{2(sd)} = Ni^{2+} + 2OH^-$$

La fonction Q est telle que :

$$Q = [Ni^{2+}] \times [OH^-]^2 = [Ni^{2+}] \times \left(\frac{K_e}{[H^+]}\right)^2$$

$$Q = [Ni^{2+}] \times \left(\frac{K_e}{10^{-pH}}\right)^2$$

Application numérique :

$Q = 10^{-2} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-8}}\right)^2 = 10^{-14} > Ks \Longrightarrow$ La réaction inverse est possible spontanément, d'où il se produit la précipitation de $Ni(OH)_{2(sd)}$

(b)

$$\varepsilon = -0,16 + 0,06 \times pH + 0,03 \times log_{10}([Ni^{2+}])$$

L'équilibre dynamique est établi pour :

$$Ni(OH)_{2(sd)} = Ni^{2+} + 2OH^-$$

On a donc

$$Q = K_s = [Ni^{2+}] \times [OH^-]^2$$

d'où

$$[Ni^{2+}] = \frac{K_s}{[OH^-]^2} = \frac{K_s}{\left(\frac{K_e}{10^{-pH}}\right)^2} = \frac{K_s \times 10^{-2 \times pH}}{K_e^2}$$

Scanné avec CamScanner

$$\varepsilon = -0,16 + 0,06 \times pH + 0,03 \times log_{10}\left(\frac{K_s \times 10^{-2\times pH}}{K_e^2}\right)$$

$$\varepsilon = -0,16 + 0,06 \times pH + 0,03 \times log_{10}\left(\frac{K_s}{K_e^2}\right) - 0,06 \times pH$$

$$\varepsilon = -0,16 + 0,03 \times log_{10}\left(\frac{K_s}{K_e^2}\right)$$

Application numérique :

$$\varepsilon = -0,16 + 0,03 \times log_{10}\left(\frac{10^{-16}}{(10^{-14})^2}\right) = 0,20\ Volt > 0$$

L'affinité $A = n \times \epsilon \times \mathcal{F} > 0$.

La réaction d'équation bilan :

$$Ni(OH)_{2(sd)} + NiO_{2(sd)} = H_2O + Ni_2O_{3(sd)}$$

est possible spontanément dans le sens direct.

(c) L'addition d'une faible quantité de $Ni(OH)_{2(sd)}$ n'a aucun influence sur la valeur de la f.é.m. de la pile car ε ne dépend que de la température.

4.2.5 Enoncé du problème (2007)

On se propose de tracer une portion du diagramme E-pH simplifié du mercure. Pour cela, on va considérer seulement les espèces dissoutes suivantes : $Hg^{2+}_{(aq)}$, $Hg^{2+}_{2(aq)}$, $Hg(OH)_{2(aq)}$ et $HHgO^-_{2(aq)}$.

Les conventions adoptées pour tracer ce diagramme sont :

* La concentration totale en élément Hg dissous est égale à la concentration du tracé $C_{tra} = 10^{-3}\ mol.L^{-1}$.
* A la frontière séparant les deux domaines des deux espèces dissoutes, les concentrations atomiques en élément Hg sont égales.

1. Donner les expressions puis calculer les valeurs des potentiels d'électrode pour les couples redox suivants :

Scanné avec CamScanner

(a) Hg^{2+}/Hg_2^{2+}.

(b) $Hg(OH)_{2(aq)}/Hg_2^{2+}$.

(c) $HHgO_{2(aq)}^{-}/Hg_2^{2+}$.

2. Etablir l'expression puis calculer la valeur de pH :

(a) à partir de laquelle l'entité $Hg(OH)_{2(aq)}$ est prépondérante par rapport à Hg^{2+};

(b) à partir de laquelle l'entité $HHgO_{2(aq)}^{-}$ est prépondérante par rapport à $Hg(OH)_{2(aq)}$.

3. En déduire les différentes formes prédominantes de Hg (+II) en fonction du pH.

4. Tracer et indexer le diagramme $E = f(pH)$ simplifié du mercure.

Données :

On dispose des données suivantes valables à 25°C :

$Hg^{2+} + 2H_2O = Hg(OH)_{2(aq)} + 2H^+ \qquad pK_T^0 = 6,09.$

$pK_A\left(Hg(OH)_{2(aq)}/HHgO_{2(aq)}^{-}\right) = 14,88.$

Le produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

Les potentiels normaux (standard) :

$E^0_{\left(Hg^{2+}/Hg_2^{2+}\right)} = 0,920\ Volt.$

$E^0_{\left(Hg(OH)_{2(aq)}/Hg_2^{2+}\right)} = 1,279\ Volt.$

$E^0_{\left(HHgO_{2(aq)}^{-}/Hg_2^{2+}\right)} = 2,159\ Volt.$

Conversion :

$\frac{RT}{\mathcal{F}} \times Ln(X) = 0,059 \times log_{10}(X)$.

4.2.6 Corrigé du problème (2007)

1. (a) Couple Hg^{2+}/Hg_2^{2+} :

$$\underline{2Hg^{2+}} + 2e^- = \underline{Hg_2^{2+}}$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}\left(\frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}]}\right)$$

Scanné avec CamScanner

4.2 SECTION MP

Convention de frontière : $2 \times [Hg_2^{2+}] = [Hg^{2+}]$

$$C_{tra} = [Hg^{2+}] + 2 \times [Hg_2^{2+}]$$

$$[Hg^{2+}] = \frac{C_{tra}}{2} \text{ et } [Hg_2^{2+}] = \frac{C_{tra}}{4}$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}(C_{tra})$$

$$E_1 = 0,920 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}(10^{-3}) = 0,832\ Volt.$$

(b) $Hg(OH)_{2(aq)}/Hg_2^{2+}$:

$$2\underline{Hg}(OH)_{2(aq)} + 4H^+ + 2e^- = \underline{Hg_2^{2+}} + 4H_2O$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}\left(\frac{[Hg(OH)_2]^2 \times [H^+]^4}{[Hg_2^{2+}]}\right)$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}\left(\frac{[Hg(OH)_2]^2}{[Hg_2^{2+}]}\right) - 0118 \times pH$$

Convention de frontière : $2 \times [Hg_2^{2+}] = [Hg(OH)_{2(aq)}]$

$$C_{tra} = [Hg(OH)_{2(aq)}] + 2 \times [Hg_2^{2+}]$$

$$[Hg(OH)_{2(aq)}] = \frac{C_{tra}}{2} \text{ et } [Hg_2^{2+}] = \frac{C_{tra}}{4}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}(C_{tra}) - 0118 \times pH$$

$$E_2 = 1,191 - 0,118 \times pH$$

(c) $HHgO_2^-/Hg_2^{2+}$:

$$2H\underline{Hg}O_2^- + 6H^+ + 2e^- = \underline{Hg_2^{2+}} + 4H_2O$$

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}\left(\frac{[HHgO_2^-]^2 \times [H^+]^6}{[Hg_2^{2+}]}\right)$$

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}\left(\frac{[HHgO_2^-]^2}{[Hg_2^{2+}]}\right) - 0,177 \times pH$$

Scanné avec CamScanner

Convention de frontière : $2 \times [Hg_2^{2+}] = [HHgO_2^-]$

$C_{tra} = [HHgO_2^-] + 2 \times [Hg_2^{2+}]$

$[HHgO_2^-] = \frac{C_{tra}}{2}$ et $[Hg_2^{2+}] = \frac{C_{tra}}{4}$

$E_3 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}(C_{tra}) - 0,177 \times pH$

$E_3 = 2,071 - 0,177 \times pH$

2. (a) $Hg^{2+} + 2H_2O = Hg(OH)_{2(aq)} + 2H^+ \qquad pK_T^0 = 6,09.$

$$K_T^0 = \frac{\left[Hg(OH)_{2(aq)}\right] \times [H^+]^2}{[Hg^{2+}]}$$

$$pK_T^0 = -\log_{10}\left(\frac{\left[Hg(OH)_{2(aq)}\right]}{[Hg^{2+}]}\right) + 2 \times pH$$

$$pH = \frac{1}{2} \times \left(pK_T^0 + \log_{10}\left(\frac{\left[Hg(OH)_{2(aq)}\right]}{[Hg^{2+}]}\right)\right)$$

A la frontière : $\left[Hg(OH)_{2(aq)}\right] = [Hg^{2+}]$

$$pH = \frac{1}{2} \times pK_T^0$$

Application numérique :

$pH = \frac{1}{2} \times 6,09 = 3,05$

(b) $Hg(OH)_{2(aq)} = HHgO_{2(aq)}^- + H^+ \qquad pK_A = 14,88$

$$K_A = \frac{\left[HHgO_{2(aq)}^-\right] \times [H^+]}{\left[Hg(OH)_{2(aq)}\right]}$$

$$pH = pK_A + \log_{10}\left(\frac{\left[HHgO_{2(aq)}^-\right]}{\left[Hg(OH)_{2(aq)}\right]}\right)$$

A la frontière : $\left[Hg(OH)_{2(aq)}\right] = \left[HHgO_{2(aq)}^-\right]$

Scanné avec CamScanner

4.2 SECTION MP

$$pH = pK_A = 14,88.$$

3.

+II	Hg^{2+}	$Hg(OH)_{2(aq)}$	$HHgO_2^-$

pH

3,05 14,88

4.

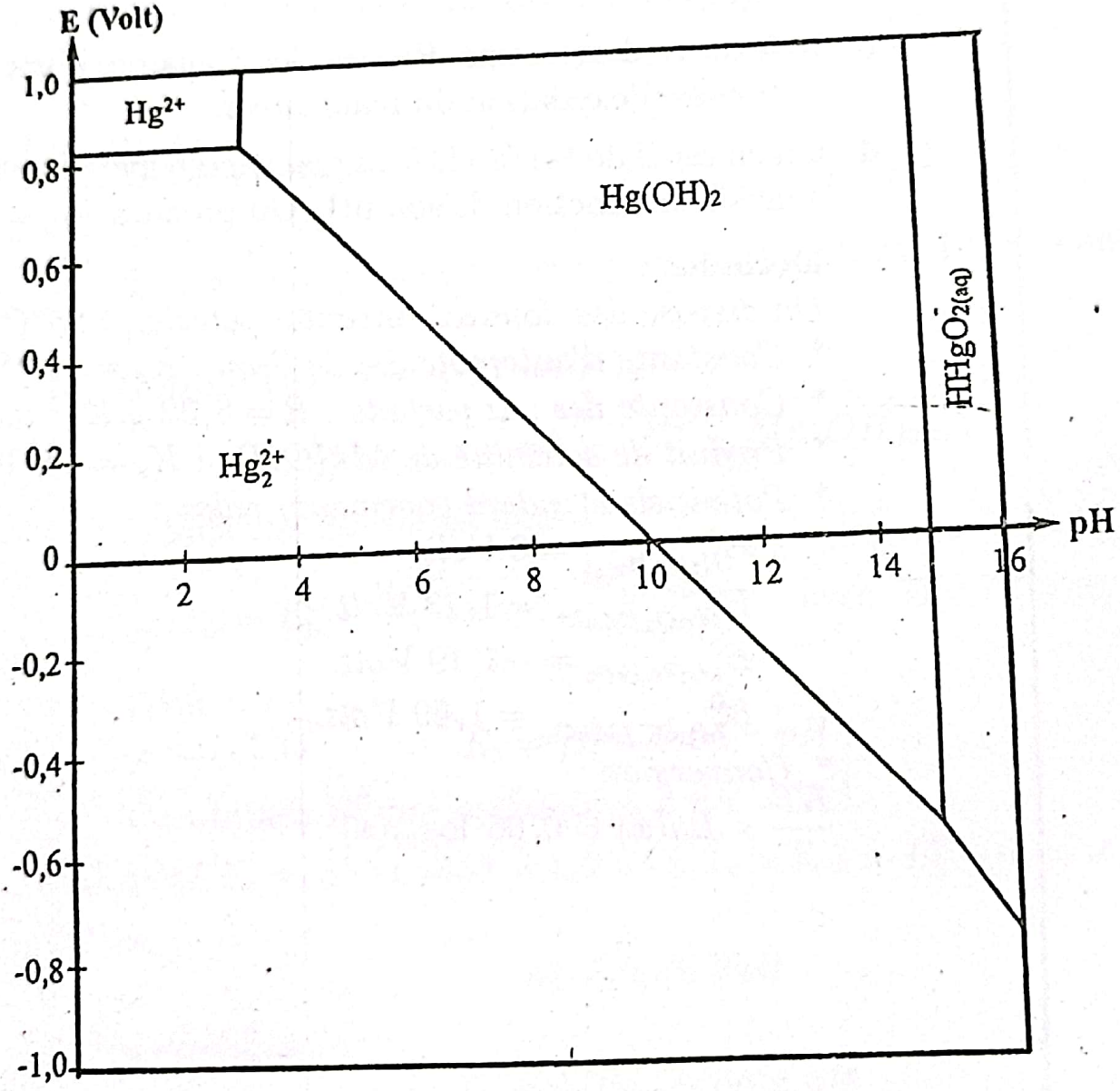


FIG. 4.9 – diagramme E-pH du mercure.

Scanné avec CamScanner

4.2.7 Enoncé du problème (2008)

En considérant à 298 K , les espèces solides suivantes : Mn ; MnO_2 et $Mn(OH)_2$.et les ions en solution une fois molaire : Mn^{2+} et MnO_4^-.

1. Établir les équations $E = f(pH)$ des courbes frontières en calculant les potentiels normaux des couples Ox/Red inconnus si nécessaire.

2. Tracer le diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse en solution aqueuse.

3. Indexer ce diagramme. Préciser les domaines d'immunité, de passivation et d'oxydation du manganèse..

4. Qu'en est-il de la stabilité du manganèse métallique dans une solution acide en fonction de son pH (On prendra $P_{H_2} = 1\ bar$) ? Justifier.

Données :

On dispose des données suivantes valables à 25°C :

* *Constante d'autoprotolyse de l'eau* : $K_e = 10^{-14}$.
* *Constante des gaz parfaits* : $R = 8,32\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.
* *Produit de solubilité de* $Mn(OH)_2$: $K_s = 4 \times 10^{-14}$.
* *Potentiels standard (normaux) redox* :

$$E^0_{H_2O/H_{2(g)}} = 0\ Volt.$$
$$E^0_{MnO_2/Mn^{2+}} = 1,23\ Volt.$$
$$E^0_{Mn^{2+}/Mn} = -1,19\ Volt.$$
$$E^0_{MnO_4^-/MnO_2} = 1,69\ Volt.$$

* *Conversion* :

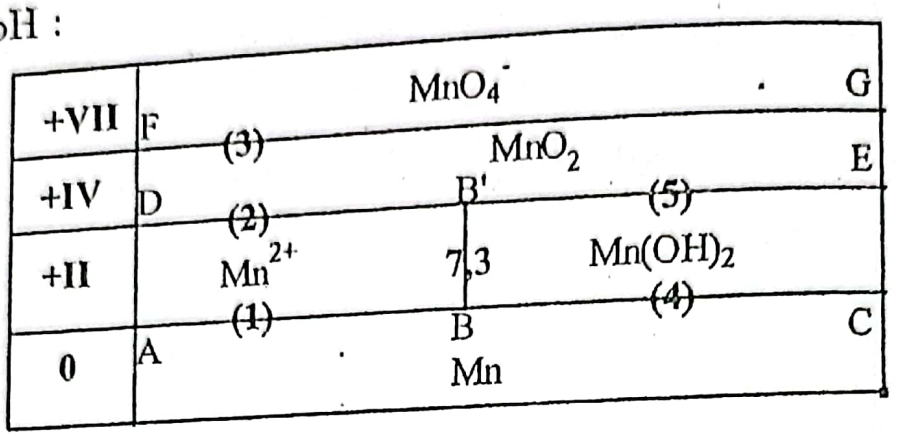
$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \times Ln(x) = 0,06\ \log_{10}(x)\ .$$

Scanné avec CamScanner

4.2 SECTION MP

4.2.8 Corrigé du problème (2008)

1. Le classement des différentes espèces intervenant suivant le pH et le degré d'oxydation, permet d'obtenir un tableau qui préfigure le diagramme E-pH :



Etude de réaction de précipitation :

$Mn(OH)_{2(sd)} = Mn^{2+} + 2OH^-$

A l'équilibre $\Pi = K_s = [Mn^{2+}] \times [OH^-]^2 = 4 \times 10^{-14}$

En fixant la concentration $[Mn^{2+}]$ à la concentration du tracé $C_{tra} = 1$ $mol.L^{-1}$ on a :

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{4 \times 10^{-14}}{[Mn^{2+}]}} = \sqrt{\frac{4 \times 10^{-14}}{1}} = 2 \times 10^{-7}\ mol.L^{-1}$$

Rappelons que : $pH + pOH = 14$

$pH = 14 - pH = 14 + \log_{10}[OH^-] = 14 + \log_{10}(2 \times 10^{-7}) = 7,3$

D'après le tableau ci-dessus, les équilibres à considérer sont les suivants :

(a) Couple (1) : Mn^{2+}/Mn :

$$\underline{Mn}^{2+} + 2e^- = \underline{Mn}_{(sd)}$$

L'équation de Nernst donne :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \times log_{10}[Mn^{2+}] \qquad \text{avec} \quad E_1^0 = -1,19 \text{ Volt}$$

Sur la frontière **AB** la concentration de Mn^{2+} est égale à la concentration du tracé C_{tra}, d'après l'énoncé $C_{tra} = 1\ mol.L^{-1}$.

Scanné avec CamScanner

D'où

$$E_1 = -1,19 + 0,03 \times log_{10}(1) = -1,19\ Volt$$

La courbe représentant cet équilibre est la droite AB parallèle à l'axe des abscisses.

(b) Couple (2) : MnO_2/Mn^{2+} :

$$\underline{Mn}O_{2(sd)} + 2e^- + 4.H^+ = \underline{Mn}^{2+}{}_{(aq)} + 2H_2O$$

L'équation de Nernst donne :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \times log_{10}\left(\frac{[H^+]^4}{[Mn^{2+}]}\right) \quad \text{avec} \quad E_2^0 = 1,23 \text{ Volt}$$

Sur la frontière **DB'** la concentration de Mn^{2+} est égale à la concentration du tracé C_{tra}, d'après l'énoncé $C_{tra} = 1mol.L^{-1}$.

D'où

$$E_2 = 1,23 - 0,12 \times pH$$

La courbe représentant cet équilibre est la droite DB' de pente négative.

(c) Couple (3) : $MnO^-_{4(aq)}/MnO_2$:

$$\underline{Mn}O^-_{4(aq)} + 3e^- + 4H^+ = \underline{Mn}O_{2(sd)} + 2H_2O$$

L'équation de Nernst donne :

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{3} \times log_{10}\left([MnO_4^-] \times [H^+]^4\right) \quad \text{avec} \quad E_3^0 = 1,69 \text{ Volt}$$

Sur la frontière **FG** la concentration de MnO_4^- est égale à la concentration du tracé C_{tra}, d'après l'énoncé $C_{tra} = 1\ mol.L^{-1}$.

D'où

$$E_3 = 1,69 - 0,08 \times pH$$

La courbe représentant cet équilibre est la droite FG de pente négative.

Scanné avec CamScanner

(d) Couple (4) : $Mn(OH)_2/Mn$

$$\underline{Mn}(OH)_{2(sd)} + 2e^- + 2H^+ = \underline{Mn}_{(sd)} + 2H_2O$$

L'équation de Nernst donne :

$$E_4 = E_4^0 + \frac{0,06}{2} \times log_{10}\left([H^+]^2\right) \qquad \text{avec } E_4^0 = ??\ \text{Volt}$$

D'où

$$E_4 = E_4^0 - 0,06 \times pH$$

On obtient E_4^0 par continuité, à $pH = 7,3$.

L'égalité $E_1 = E_4$ conduit à $-1,19 = E_4^0 - 0,06 \times 7,3$

D'où,

$$E_4^0 = -0,75 Volt$$

Il vient alors,

$$E_4 = -0,75 - 0,06 \times pH$$

La courbe représentant cet équilibre est la droite BC de pente négative.

(e) Couple (5) : $MnO_2/Mn(OH)_2$

$$\underline{MnO_2}_{(sd)} + 2e^- + 2H^+ = \underline{Mn}(OH)_{2(sd)}$$

L'équation de Nernst donne :

$$E_5 = E_5^0 + \frac{0,06}{2} \times log_{10}\left([H^+]^2\right) \qquad \text{avec } E_5^0 = ??\ \text{Volt}$$

D'où

$$E_5 = E_5^0 - 0,06 \times pH$$

On obtient E_5^0 par contunuité, à $pH = 7,3$.

L'égalité $E_2 = E_5$ conduit à $1,23 - 0,12 \times 7,3 = E_5^0 - 0,06 \times 7,3$

D'où,

$$E_5^0 = 0,79\ Volt$$

Il vient alors,

$$E_5 = 0,79 - 0,06 \times pH$$

La courbe représentant cet équilibre est la droite B'E de pente négative.

Scanné avec CamScanner

2. Diagramme potentiel-pH du manganèse :

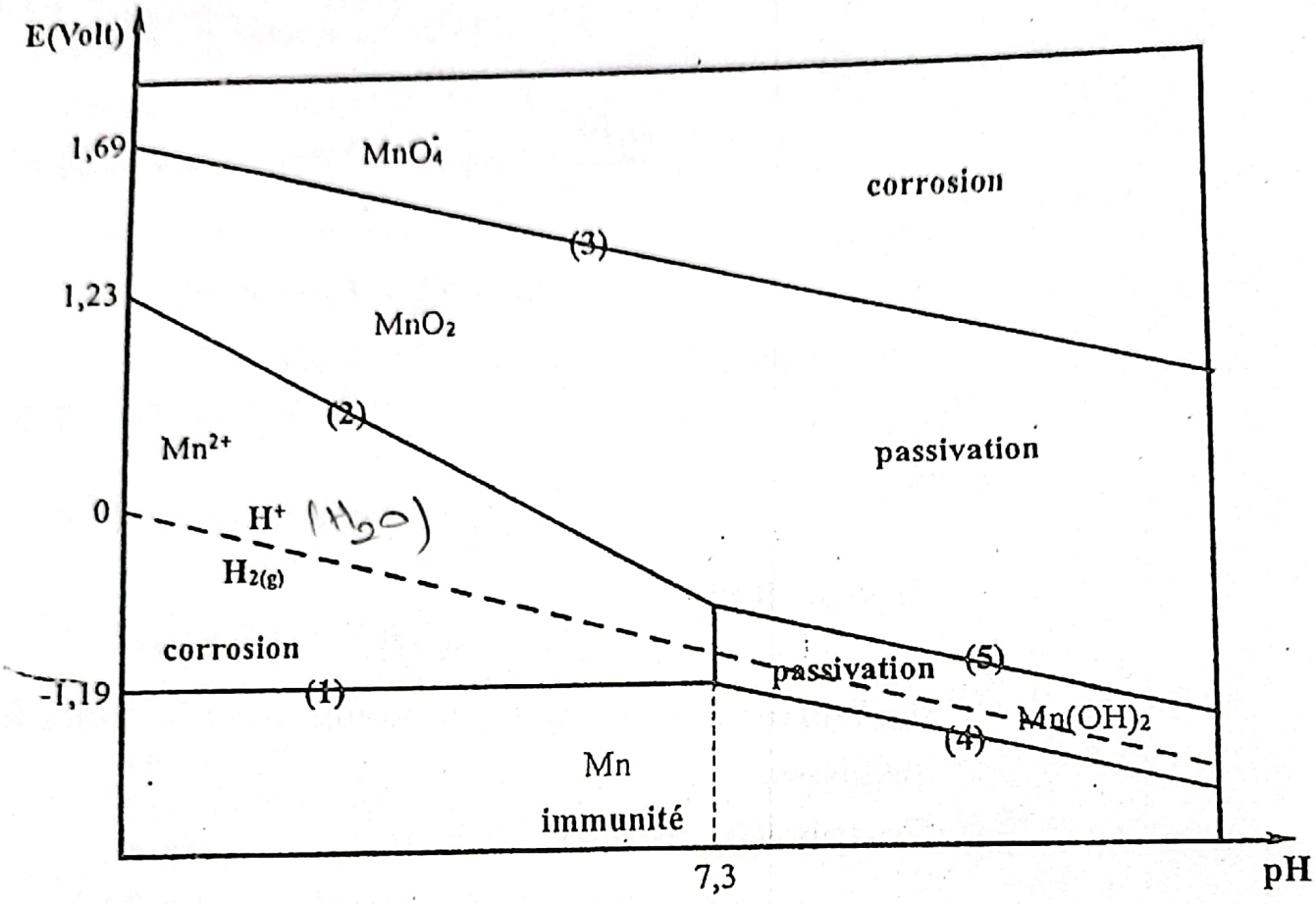


FIG. 4.10 – diagramme E-pH du manganèse.

3. Voir diagramme potentiel-pH.

4. La courbe de réduction de l'eau (en pointillé) montre qu'une lame de manganèse plongée dans une solution acide sera attaquée. Le potentiel du couple H^+/H_2 est supérieur à celui du couple Mn^{2+}/Mn.

Scanné avec CamScanner

4.2.9 Enoncé du problème (2009)

On considère le diagramme de Pourbaix simplifié du vanadium représenté sur la figure ci-dessous.

1. Attribuer sur la figure les domaines numérotés de 1 à 7 aux espèces suivantes : $V_{(sd)}$, V^{2+}, V^{3+}, $(VO)^{2+}$, $(VO_2)^{+}$, $V_2O_{2(sd)}$ et $V_2O_{3(sd)}$.
2. Désigner sur la figure les domaines de corrosion, de passivation et d'immunité..
3. Etablir l'expression des équations des courbes frontières nommées (a), (b) et (c) pour une concentration des espèces en solution C_{tra}.
4. Trouver l'expression du pH de frontière d'une mole de $V_2O_{2(sd)}$ en fonction de la constante K_T^0 du couple acido-basique $V^{2+}/V_2O_{2(sd)}$ et de C_{tra}.

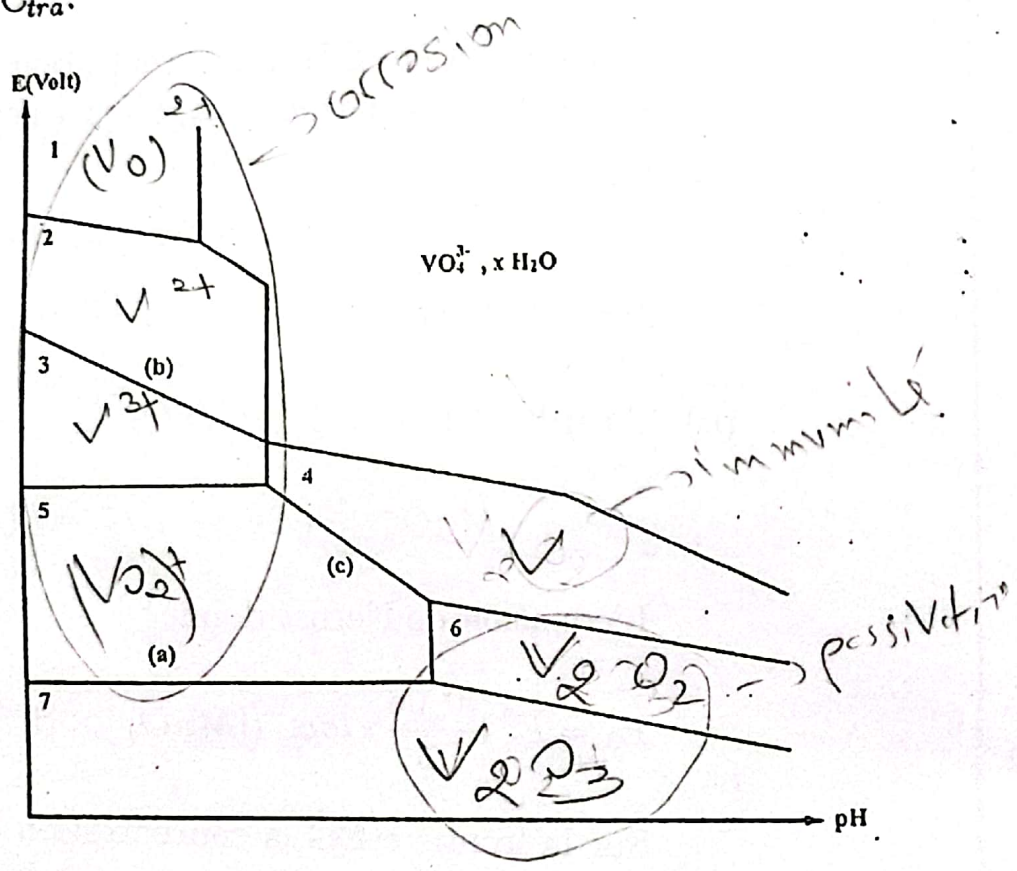


FIG. 4.11 – diagramme E-pH du vanadium.

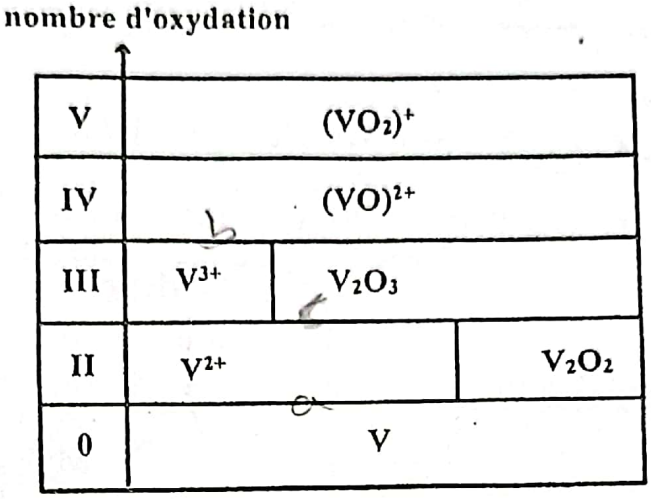
On donne :

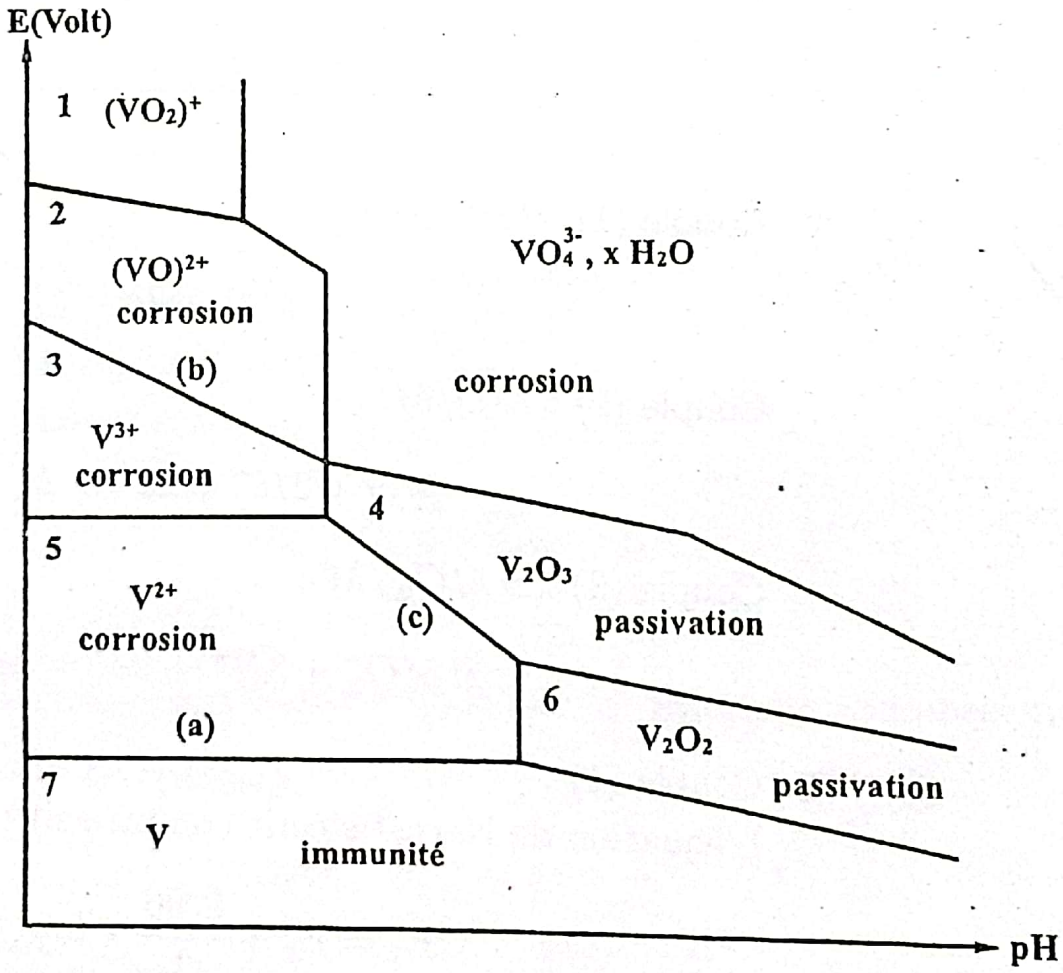
$$\frac{R \times T}{\mathcal{F}} \times Ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x) \text{ à } 298 \text{ K}.$$

Scanné avec CamScanner

4.2.10 Corrigé du problème (2009)

1.





Scanné avec CamScanner

4.2 SECTION MP

2. Voir figure ci-dessus.
3. (a) Couple V^{2+}/V :

$$\underline{V}^{2+} + 2e^- = \underline{V}$$

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_a = E_a^0 + 0,03 \times \log_{10}(C_{tra})$$

(b) Couple $(VO)^{2+}/V^{3+}$:

$$(\underline{V}O)^{2+} + 2H^+ + 1e^- = \underline{V}^{3+} + H_2O$$

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_b = E_b^0 - 0,12 \times pH$$

(c) Couple V_2O_3/V^{2+} :

$$\underline{V}_2O_3 + 2e^- + 6H^+ = 2\underline{V}^{2+} + 3H_2O$$

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_c = E_c^0 - 0,18 \times pH - 0,06 \times \log_{10}(C_{tra})$$

4. La réaction correpondant au couple acido-basique $V^{2+}/V_2O_{2(sd)}$ s'écrit :

$$2V^{2+} + 2H_2O = V_2O_2 + 4H^+$$

A l'équilibre :

$$K_T^0 = \frac{[H^+]^4}{[V^{2+}]^2}$$

Il vient alors :

$$pH = -\frac{1}{4} \times \log_{10}(K_T^0) - \frac{1}{2} \times \log_{10}(C_{tra})$$

Scanné avec CamScanner

Chapitre 5

Diagrammes d'Ellingham

5.1 Section Technologique

5.1.1 Enoncé du problème (1998)

On considère les réactions suivantes :

$2Ni_{(sd)} + O_{2(g)} = 2NiO_{(sd)}$ (1)

$\Delta_r G_1^0(T) = -490 + 0,19 \times T$ (kJ.mol^{-1})

$2C_{(sd)} + O_{2(g)} = 2CO_{(g)}$ (2)

$\Delta_r G_2^0(T) = -220 - 0,18 \times T$ (kJ.mol^{-1})

1. A partir de quelle température peut-on réduire l'oxyde de nickel solide par le carbone $C_{(sd)}$?
2. On introduit dans un réacteur de volume 15 litres maintenu à la température de 900 K, 0,3 mol de $NiO_{(sd)}$ et 0,1 mol de $C_{(sd)}$.

(a) Que se passe t-il ?

(b) Déterminer la composition du système (en mole et en fraction molaire) à cette température.

(c) Calculer la pression du dioxygène à l'équilibre.

On donne :

La constante des gaz parfaits :

$R = 8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1} = 0,082\ L.atm.K^{-1}.mol^{-1}$.

Scanné avec CamScanner

5.1.2 Corrigé du problème (1998)

1. L'équation bilan de la réaction de réduction de $NiO_{(sd)}$ par $C_{(sd)}$ s'écrit :

$$NiO_{(sd)} + C_{(sd)} = Ni_{(sd)} + CO_{(g)} \quad (3) \quad \Delta_r G_3^0(T)$$

$$2Ni_{(sd)} + O_{2(g)} = 2NiO_{(sd)} \quad (1) \quad \Delta_r G_1^0(T)$$

$$2C_{(sd)} + O_{2(g)} = 2CO_{(g)} \quad (2) \quad \Delta_r G_2^0(T)$$

avec,

$\Delta_r G_1^0(T) = -490 + 0,19 \times T$

$\Delta_r G_2^0(T) = -220 - 0,18 \times T$

Nous remarquons que : $(3) = \frac{1}{2} \times ((2) - (1))$

A une température donnée :

$\Delta_r G_3^0(T) = \frac{1}{2} \times (\Delta_r G_2^0(T) - \Delta_r G_1^0(T))$

d'où

$$\Delta_r G_3^0(T) = 135 - 0,185 \times T$$

La réaction est possible dans le sens direct si $\Delta_r G_3(T) < 0$

$$\Delta_r G_3(T) = \Delta_r G_3^0(T) + R \times T \times Ln\left(\frac{p_{CO}}{p^0}\right)$$

$$\Delta_r G_3(T) = 135 - 0,185 \times T + R \times T \times Ln\left(\frac{p_{CO}}{p^0}\right)$$

$$\Delta_r G_3(T) = 135 + T \times \left(R \times Ln\left(\frac{p_{CO}}{p^0}\right) - 0,185\right) < 0$$

$$T \times \left(R \times Ln\left(\frac{p_{CO}}{p^0}\right) - 0,185\right) < -135$$

* Si $\left(R \times Ln\left(\frac{p_{CO}}{p^0}\right) - 0,185\right) > 0$ alors

$$T < \frac{-135}{\left(R \times Ln\left(\frac{p_{CO}}{p^0}\right) - 0,185\right)}$$

* Si $\left(R \times Ln\left(\frac{p_{CO}}{p^0}\right) - 0,185\right) < 0$ alors

$$T > \frac{-135}{\left(R \times Ln\left(\frac{p_{CO}}{p^0}\right) - 0,185\right)}$$

Scanné avec CamScanner

En pariculier, si $p_{CO} = p^0 = 1$ bar : $T > \dfrac{-135}{-0,185} = 729,73\ K$

On peut donc réduire l'oxyde de nickel solide par le carbone pour les températures $T > 729,73K$.

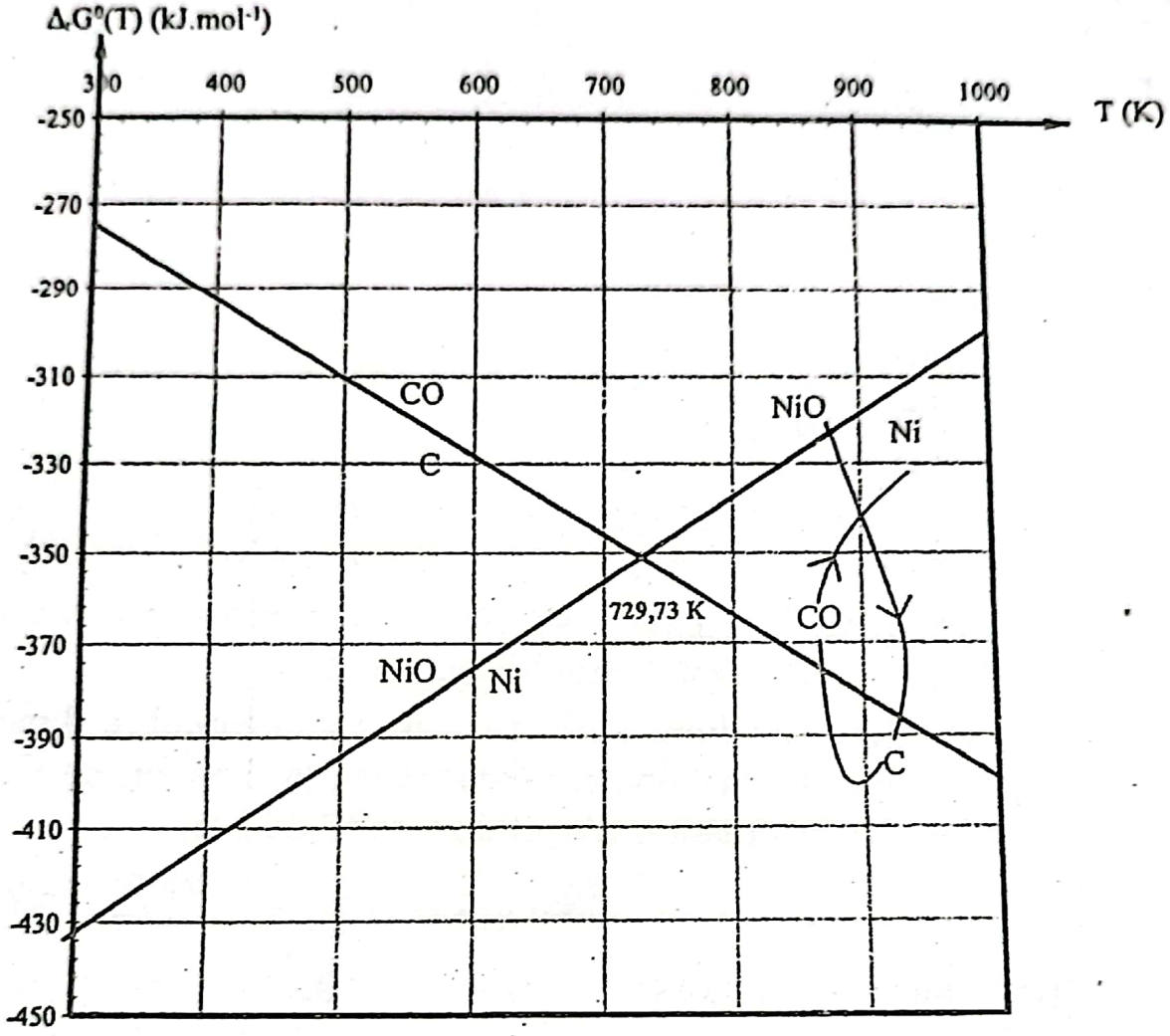


FIG. 5.1 – diagrammes d'Ellingham NiO/Ni et CO/C.

2.

(a)

	$NiO_{(sd)}$ +	$C_{(sd)}$ =	$Ni_{(sd)}$	+ $CO_{(g)}$
Bilan initial (mol)	0,3	0,1	0	0
Bilan final (mol)	0,3-b	0,1-b	b	b

Scanné avec CamScanner

A $T = 900K$:
$\Delta_r G_3^0(900) = 135 - 0,185 \times 900 = -31,5\ kJ.mol^{-1}$

$$K_3^0(900) = \left(\frac{p_{CO(g)}}{p^0}\right)_{eq} = e^{\left(-\frac{\Delta_r G_3^0(900)}{R \times T}\right)}$$

$$K_3^0(900) = e^{\left(\frac{31,5 \times 10^3}{8,314 \times 900}\right)} = 67,34$$

d'où $\left(\frac{p_{CO(g)}}{p^0}\right)_{eq} = 67,34$ avec $p^0 = 1\ bar$ et

$(p_{CO(g)})_{eq} = 67,34$ bar.

Or

$(p_{CO(g)})_{eq} \times V_g = (n_{CO})_{eq} \times R \times T$

d'où

$$(n_{CO})_{eq} = \frac{(p_{CO(g)})_{eq} \times V_g}{R \times T} = \frac{67,34 \times 15}{0,082 \times 900} = 13,7 \text{ mol.}$$

En plus, la récation s'arrête si la totalité du carbone solide est consommé, c'est-à-dire $b = 0,1$ mol.

Alors, l'état final n'est pas un état d'équilibre dynamique car la totalité du carbone est consommé, la pression de CO ne peut atteindre la pression d'équilibre de 67,34 bar.

(b)

	$NiO_{(sd)}$ +	$C_{(sd)}$ =	$Ni_{(sd)}$	+ $CO_{(g)}$
Bilan initial (mol)	0,3	**0,1**	0	0
Bilan final (mol)	0,2	0	0,1	**0,1**

Etat final :

$n_{C_{(sd)}} = 0$ mol ; $n_{NiO_{(sd)}} = 0,2$ mol ;

$n_{CO_{(g)}} = n_{Ni_{(sd)}} = 0,1$ mol

$x_{C_{(sd)}} = 0$; $x_{NiO_{(sd)}} = 1$; $y_{CO_{(g)}} = 1$; $x_{Ni_{(sd)}} = 1$.

(c) La pression de dioxygène est fixée par le couple :

$NiO_{(sd)}/Ni_{(sd)} : 2.Ni_{(sd)} + O_{2(g)} = NiO_{(sd)}$ (1) $\Delta_r G_1^0(T)$

A $T = 900\ K$: $\Delta_r G_1^0(900) = -319$ kJ.mol^{-1}

Scanné avec CamScanner

$$K_1^0(900) = \left(\frac{p^0}{p_{O_2(g)}}\right)_{eq}$$

$$K_1^0(900) = e^{\left(-\frac{\Delta_r G_1^0(900)}{R \times T}\right)}$$

$$K_1^0(900) = e^{\left(\frac{319 \times 10^3}{8,314 \times 900}\right)}$$

$$K_1^0(900) = 3,27 \times 10^{18}$$

d'où $(p_{O_{2(s)}})_{eq} = 3,06 \times 10^{-19}$ bar

5.1.3 Enoncé du problème (2004)

Soit la réaction : $\frac{4}{3}\,Bi_{(sd)} + O_{2(g)} = \frac{2}{3}\,Bi_2O_{3(sd)}$ (1)

pour laquelle l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^0$ est donnée par la relation :

$\Delta_r G_1^0 = -382,27 + 179,73.10^{-3} \times T$ (en kJ.mol^{-1})

valable dans l'intervalle de température compris entre 300 et 544 K.

1. Déterminer la pression du dioxygène à l'équilibre à la température de 500 K.
2. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_2^0$ pour cette même réaction dans l'intervalle de température compris entre 544 et 1050 K.
3. L'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_3^0$ pour la réaction : $2.C_{(graph)} + O_{2(g)} = 2.CO_{(g)}$ (3)

dans l'intervalle de température compris entre 300 K et 1050 K est : $\Delta_r G_3^0 = -221 - 0,179 \times T$ (en kJ.mol^{-1}).

(a) Peut-on réduire l'oxyde de bismuth par le carbone à 300 K et sous une pression de 1 bar ?

(b) À partir de quelle température la réduction de l'oxyde de bismuth est-elle possible spontanément dans les conditions standard ?

Scanné avec CamScanner

4. Calculer la pression de CO à l'équilibre à 800 K.
5. Proposer deux méthodes pour améliorer le rendement de la réaction de réduction de l'oxyde de bismuth par le carbone.

Données :

Constante des gaz parfaits :
$R = 8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1} = 0,082\ L.atm.K^{-1}.mol^{-1}$.
Température normale de fusion du Bismuth :
$\theta^0_{fus} = 271°C$.
Température normale de fusion de l'oxyde de Bismuth Bi_2O_3 *:*
$\theta^0_{fus} = 825°C$.
Température normale de fusion du carbone graphite :
$\theta^0_{fus} > 1500°C$.
Enthalpie normale de fusion du Bismuth :
$\Delta_{fus}H^0_{298}(Bi_{(sd)}) = 11,3\ kJ.mol^{-1}$

5.1.4 Corrigé du problème (2004)

1.

$$\frac{4}{3}\,Bi_{(sd)} + O_{2(g)} = \frac{2}{3}\,Bi_2O_{3(sd)}\ (1)$$

$\Delta_r G^0_1(T) = -382,27 + 179,73.10^{-3} \times T$ (en kJ.mol^{-1})

Pour $T = 500$ K,

$$\Delta_r G^0_1(500) = -382,27 + 179,73.10^{-3} \times 500$$
$$\Delta_r G^0_1(500) = -292,405\ kJ.mol^{-1}$$

A l'équilibre statistique : $Q_1 = K^0_1 = \left(\frac{p^0}{p_{O_2}}\right)_{eq}$

avec $K^0_1 = Exp\left(\frac{-\Delta_r G^0_1}{R \times T}\right)$

A $T = 500$ K,

$K^0_1 = Exp\left(\frac{292,405}{8,314 \times 10^{-3} \times 500}\right) = 3,54 \times 10^{30}$

On obtient alors,

Scanné avec CamScanner

$$(p_{O_2})_{eq} = \frac{p^0}{K_1^0} = \frac{1}{3,54 \times 10^{30}}$$
$$(p_{O_2})_{eq} = 2,83 \times 10^{-31} bar$$

2. $Bi_{(sd)}$ fond à 544 K, if faut donc considérer la transformation (2') pour les températures $T \geqslant 544\ K$

A $T = 544$ K : $Bi_{(sd)} = Bi_{(liq)}$ (2')

$\Delta_{fus}H^0 = 11,3$ kJ.mol^{-1}

$$\Delta_{fus}S^0 = \frac{\Delta_{fus}H^0}{T^0_{fus}} = \frac{11,3}{544} = 2,08 \times 10^{-2}\ kJ.K^{-1}.mol^{-1}$$

Dans l'intervalle de température [544 – 1050] K, il faut considérer la réaction d'équation bilan :

$$\frac{4}{3}\ Bi_{(liq)} + O_{2(g)} = \frac{2}{3}\ Bi_2O_{3(sd)}\ (2)$$

$\Delta_r G_2^0(T) = \Delta_r H_2^0 - \Delta_r S_2^0 \times T$

Nous constatons que $(2) = (1) - \frac{4}{3} \times (2')$

$$\Delta_r H_2^0 = \Delta_r H_1^0 - \frac{4}{3} \times \Delta_{fus}H^0$$

$$\Delta_r S_2^0 = \Delta_r S_1^0 - \frac{4}{3} \times \Delta_{fus}S^0$$

Application numérique :

$$\Delta_r H_2^0 = -382,27 - \frac{4}{3} \times 11,3 = -397,34\ kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_2^0 = -179,73 \times 10^{-3} - \frac{4}{3} \times 2,08 \times 10^{-2}$$

$\Delta_r S_2^0 = -0,208\ kJ.K^{-1}.mol^{-1}$

D'où,

$$\Delta_r G_2^0(T) = -397,34 + 0,208 \times T\ (en\ kJ.mol^{-1})$$

3.

$2\ C_{(graph)} + O_{2(g)} = 2\ CO_{(g)}\ (3)$

$\Delta_r G_3^0 = -221 - 0,179 \times T$ (en kJ.mol^{-1})

Scanné avec CamScanner

(a)

1ère méthode :

A $T = 300$ K :

Couple $Bi_2O_3/Bi_{(sd)}$:

$\Delta_r G_1^0(300) = -382,27 + 179,73.10^{-3} \times 300$

$\Delta_r G_1^0(300) = -328,35\ kJ.mol^{-1}$

Couple $CO_{(g)}/C_{(gr)}$:

$\Delta_r G_3^0(300) = -221 - 0,179 \times 300$

$\Delta_r G_3^0(300) = -274,7\ kJ.mol^{-1}$

Nous avons $\Delta_r G_3^0(300) > \Delta_r G_1^0(300) \Rightarrow Bi_{(sd)}$ est plus réducteur que $C_{(gr)}$.

Bi_2O_3 et $C_{(gr)}$ ont un domaine d'existence commun, on ne peut pas alors réduire l'oxyde de bismuth par le carbone à 300 K et sous une pression de 1 bar.

2ème méthode :

L'équation bilan de la réaction de réduction de l'oxyde de bismuth par le carbone :

$$\frac{2}{3}\,Bi_2O_{3(sd)} + 2\,C_{(gr)} = \frac{4}{3}\,Bi_{(sd)} + 2\,CO_{(g)} \quad (4)$$

Nous constatons que : (4) = (3) - (1)

$\Delta_r G_4^0 = \Delta_r G_3^0 - \Delta_r G_1^0$

$\Delta_r G_4^0 = -221 - 0,179 \times T + 382,27 - 179,73.10^{-3} \times T$

$\Delta_r G_4^0 = 161,27 - 0,359 \times T$

A $T = 300$ K :

$\Delta_r G_4^0 = 161,27 - 0,359 \times 300 = 53,57$ kJ.mol^{-1}.

Or

$$\Delta_r G_4 = \Delta_r G_4^0 + R \times T \times Ln(\frac{p_{CO}}{p^0})^2$$

avec $P_{CO} = 1$bar. D'où, $\Delta_r G_4 = \Delta_r G_4^0 > 0$, l'oxyde de bismuth ne peut pas être réduit par le carbone à 300K et sous une pression de 1 bar.

(b) L'équation bilan de la réaction de réduction de l'oxyde de bismuth par le carbone :

$$\frac{2}{3}\,Bi_2O_{3(sd)} + 2\,C_{(gr)} = \frac{4}{3}\,Bi_{(sd)} + 2\,CO_{(g)} \quad (4)$$

Nous constatons que : (4) = (3) - (1)

$\Delta_r G_4^0 = \Delta_r G_3^0 - \Delta_r G_1^0$

Scanné avec CamScanner

$\Delta_r G_4^0 = -221 - 0,179 \times T + 382,27 - 179,73.10^{-3} \times T$

$\Delta_r G_4^0 = 161,27 - 0,359 \times T$

La réaction d'équation bilan (4) est possible dans le sens direct : $Bi_2O_{3(sd)}$ est réduit par $C_{(gr)}$ si $\Delta_r G_4 < 0$

Or $\Delta_r G_4 = \Delta_r G_4^0 + R \times T \times Ln(Q_4) < 0$

$$\Delta_r G_4 = \Delta_r G_4^0(T) + R \times T \times Ln\left(\left(\frac{p_{CO}}{p^0}\right)^2\right)$$

$$\Delta_r G_4 = 161,27 - 0,359 \times T + R \times T \times Ln\left(\left(\frac{p_{CO}}{p^0}\right)^2\right)$$

$$\Delta_r G_4 = 161,27 + T \times \left(R \times Ln\left(\left(\frac{p_{CO}}{p^0}\right)^2\right) - 0,359\right)$$

$$161,27 + T \times \left(R \times Ln\left(\left(\frac{p_{CO}}{p^0}\right)^2\right) - 0,359\right) < 0$$

$$T \times \left(R \times Ln\left(\left(\frac{p_{CO}}{p^0}\right)^2\right) - 0,359\right) < -161,27$$

En pariculier, si $p_{CO} = p^0 = 1$ bar

$$T > \frac{-161,27}{-0,359} = 449,22\ K$$

$$T > 449,2K$$

La réduction de l'oxyde de bismuth est possible à partir de $T = (449,2 + \varepsilon)\ K$

4. A 800 K, Bi est à l'état liquide

L'équation (4) devient :

$$\frac{2}{3}\ Bi_2O_{3(sd)} + 2\ C_{(gr)} = \frac{4}{3}\ Bi_{(liq)} + 2.CO_{(g)} \quad (5)$$

Nous constatons que : (5) = (3) - (2)

$\Delta_r G_5^0 = \Delta_r G_3^0 - \Delta_r G_2^0$

$\Delta_r G_5^0 = -221 - 0,179 \times T + 397,34 - 0,208 \times T$

$\Delta_r G_5^0 = 176,34 - 0,387 \times T$

A 800 K,

$\Delta_r G_5^0(800) = 176,34 - 0,387 \times 800 = -133,26\ kJ.mol^{-1}$

Scanné avec CamScanner

A l'équilibre statistique :

$$Q_5 = K_5^0$$
$$Q_5 = \left(\frac{p_{CO}}{p^0}\right)^2_{eq}$$
$$Q_5 = Exp\left(\frac{-\Delta_r G_5^0}{R \times T}\right)$$

D'où, $(p_{CO})_{eq} = p^0 \times \sqrt{Exp\left(\frac{-\Delta_r G_5^0}{R \times T}\right)}$

Application numérique :

$$(p_{CO})_{eq} = 1 \times \sqrt{Exp\left(\frac{133,26}{8,314 \times 10^{-3} \times 800}\right)}$$
$$(p_{CO})_{eq} = 2,242 \times 10^4 \; bar$$

5. Pour améliorer le rendement de la réaction de réduction de l'oxyde de bismuth par le carbone il suffit d' :

* augmenter la température.
* éliminer $CO_{(g)}$ au fur et à mesure qu'il se forme.

Scanné avec CamScanner

5.1 SECTION TECHNOLOGIQUE

5.1.5 Enoncé du problème (2007)

On se propose d'étudier la réduction de l'oxyde de bore B_2O_3 par le magnésium Mg dans l'intervalle de température allant de 300 K à 2600 K.

Le diagramme d'Ellingham du couple B_2O_3/B est représenté ci-dessous.

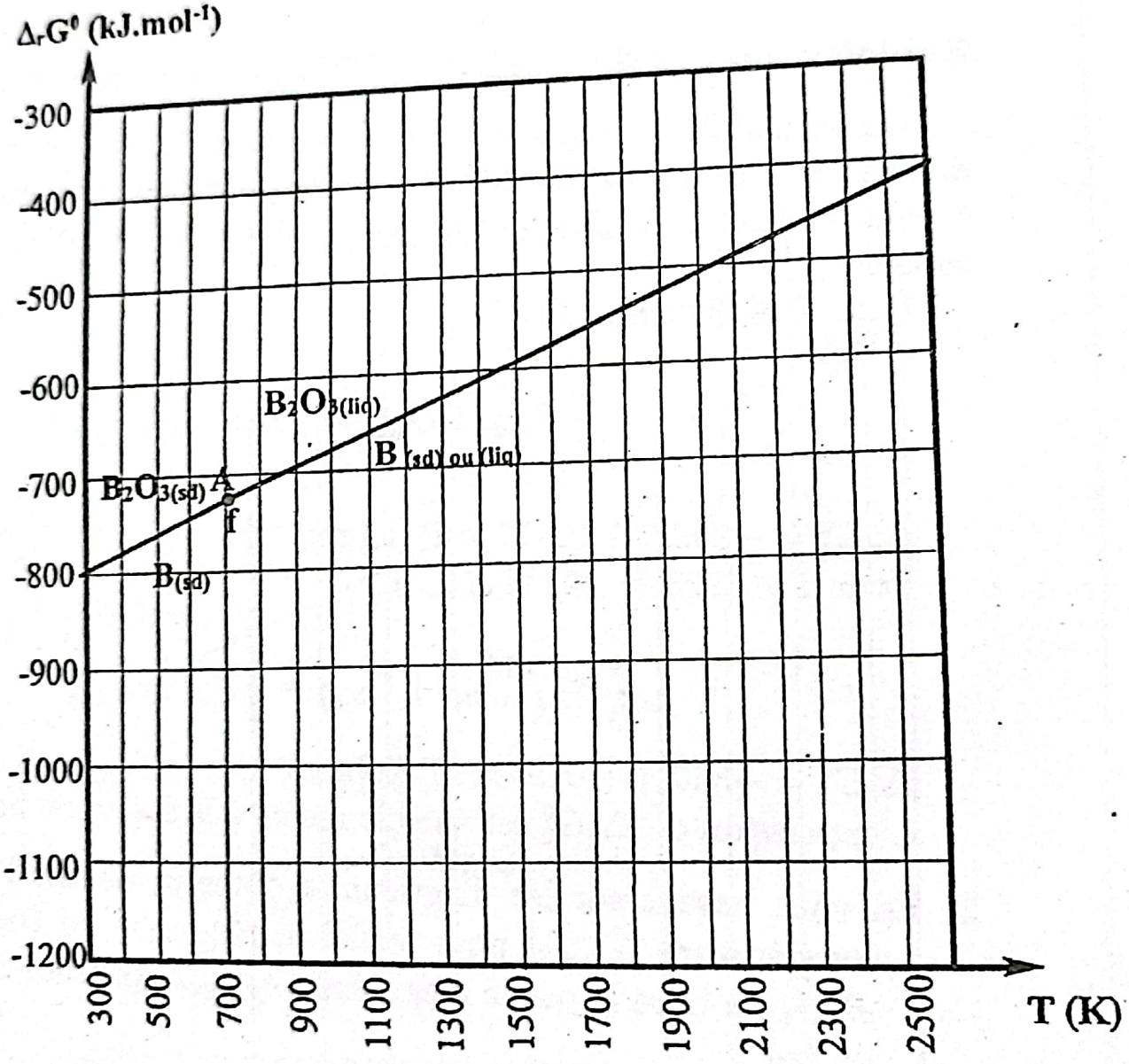


FIG. 5.2 – diagramme d'Ellingham du couple B_2O_3/B.

Scanné avec CamScanner

Etude du diagramme d'Ellingham de Mg

1. En considérant les différents états physiques possibles du magnésium et de l'oxyde de magnésium, dans l'intervalle de température [300 – 2600] K, établir les expressions de l'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation du magnésium en oxyde de magnésium rapporté à une mole de dioxygène pour chaque domaine considéré.

2. Représenter et indexer le diagramme d'Ellingham du couple MgO/Mg dans l'intervalle d'étude.

Exploitation des diagrammes d'Ellingham de Mg et de B

Les enthalpies libres standard de réaction $\Delta_r G_i^0$ relatives à l'oxydation du bore en oxyde de bore B_2O_3 pour une mole de dioxygène, s'expriment, selon le domaine de température, à l'aide des relations suivantes :

Pour T $\in$ [300 K, 723 K] :

$$\frac{4}{3}B_{(sd)} + O_{2(g)} = \frac{2}{3}B_2O_{3(sd)} \qquad (1)$$

$\Delta_r G_1^0 = -848,7 + 0,177 \times T$ (kJ.mol^{-1}).

Pour T $\in$ [723 K , 2600 K] :

$$\frac{4}{3}B_{(sd\ ou\ liq)} + O_{2(g)} = \frac{2}{3}B_2O_{3(liq)} \qquad (2)$$

$\Delta_r G_2^0 = -840,1 + 0,166 \times T$ (kJ.mol^{-1}).

L'expression de $\Delta_r G_2^0$ est valable même à la fusion du bore (2313 K).

3. En vous basant sur les diagrammes obtenus, donner l'intervalle de température $[T_1, T_2]$ pour lequel la réduction de l'oxyde de bore B_2O_3 en bore B par le magnésium est possible sous la pression de un bar.

4. On envisage la réduction de B_2O_3 en bore B par le magnésium Mg, dans l'intervalle de température [1400 K, 2600 K]. Les phases en présence sont non miscibles, les activités des phases condensées sont prises égales à 1.

Scanné avec CamScanner

(a) Ecrire la réaction de réduction d'une mole d'oxyde de bore B_2O_3 en bore B par le magnésium Mg, équation notée (I).

(b) Donner l'expression de l'enthalpie libre standard relative à cette réaction.

(c) Calculer la température d'équilibre «$T_{équilibre}$» de cette réaction sous la pression de un bar.

(d) Que peut-on dire de la réaction lorsque $T < T_{équilibre}$ et $T > T_{équilibre}$ sous la pression de un bar ?

(e) On opère à la température de 1500 K, Donner l'expression puis calculer la constante d'équilibre relative à la réaction (I). Conclure

On donne :

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

Données thermodynamiques à 298 K :

Espèces	$\Delta_f H^0_{298}$ $(kJ.mol^{-1})$	S^0_{298} $(J.K^{-1}.mol^{-1})$	$T^0_{fus}\ (K)$	$T^0_{vap}\ (K)$
$O_{2(g)}$	0	205,0		
$B_{(sd)}$			2313	2800
$B_2O_{3(sd)}$			723	2520
$Mg_{(sd)}$	0	32,7	923	1393
$MgO_{(sd)}$	-601,5	27,0	3075	

Enthalpie normale de fusion de Mg : $\Delta_{fus}H^0 = 9,2\ kJ.mol^{-1}$.

Enthalpie normale de fusion de MgO : $\Delta_{fus}H^0 = 7,7\ kJ.mol^{-1}$.

Enthalpie normale de vaporisation de Mg : $\Delta_{vap}H^0 = 131,8\ kJ.mol^{-1}$.

5.1.6 Corrigé du problème (2007)

1. – Pour $T \in [300K,\ 923K]$:

$$2Mg_{(sd)} + O_{2(g)} = 2MgO_{(sd)} \quad (a)$$

Scanné avec CamScanner

$\Delta_r H_a^0 = 2 \times \Delta_f H^0 \left(MgO_{(sd)}\right) - \Delta_f H^0 \left(O_{2(g)}\right) - 2 \times \Delta_f H^0 \left(Mg_{(sd)}\right)$
$\Delta_r H_a^0 = 2 \times (-601,5) - 0 - 2 \times 0 = -1203,0\ kJ.mol^{-1}$
$\Delta_r S_a^0 = 2 \times S^0 \left(MgO_{(sd)}\right) - S^0 \left(O_{2(g)}\right) - 2 \times S^0 \left(Mg_{(sd)}\right)$
$\Delta_r S_a^0 = 2 \times 27,0 - 205,0 - 2 \times 32,7 = -216,4\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

$$\Delta_r G_a^0 = \Delta_r H_a^0 - T \times \Delta_r S_a^0 \quad \left(kJ.mol^{-1}\right)$$

$$\Delta_r G_a^0 = -1203,0 + T \times 0,2164 \quad \left(kJ.mol^{-1}\right)$$

- Pour $T = 923\,K$:

$$Mg_{(sd)} = Mg_{(liq)} \quad (b)$$

$\Delta_r H_b^0 = \Delta_{fus} H^0 \left(Mg_{(sd)}\right) = 9,2\ kJ.mol^{-1}.$
$\Delta_r S_b^0 = \dfrac{\Delta_{fus} H^0 \left(Mg_{(sd)}\right)}{T_{fus} \left(Mg_{(sd)}\right)} = \dfrac{9,2}{923} = 9,97 \times 10^{-3}\ kJ.K^{-1}.mol^{-1}$

* Pour $T \in [923K,\ 1393K]$:

$$2Mg_{(liq)} + O_{2(g)} = 2MgO_{(sd)} \quad (c)$$

$(c) = (a) - 2 \times (b)$
$\Delta_r H_c^0 = \Delta_r H_a^0 - 2 \times \Delta_r H_b^0$
$\Delta_r H_c^0 = -1203 - 2 \times 9,2 = -1221,4\ kJ.mol^{-1}$
$\Delta_r S_c^0 = \Delta_r S_a^0 - 2 \times \Delta_r S_b^0$
$\Delta_r S_c^0 = -0,2164 - 2 \times 9,97 \times 10^{-3} = -0,2363\ kJ.K^{-1}.mol^{-1}$

$$\Delta_r G_c^0 = -1221,4 + T \times 0,2363 \quad \left(kJ.mol^{-1}\right)$$

* Pour $T = 1393\,K$:

$$Mg_{(liq)} = Mg_{(g)} \quad (d)$$

$\Delta_r H_d^0 = \Delta_{vap} H^0 \left(Mg_{(liq)}\right) = 131,8\ kJ.mol^{-1}$
$\Delta_r S_d^0 = \dfrac{\Delta_{vap} H^0 \left(Mg_{(liq)}\right)}{T_{vap} \left(Mg_{(liq)}\right)} = \dfrac{131,8}{1393} = 94,62 \times 10^{-3}\ kJ.K^{-1}.mol^{-1}$

* Pour $T \in [1393K,\ 2600K]$:

Scanné avec CamScanner

$$2Mg_{(g)} + O_{2(g)} = 2MgO_{(sd)} \quad (e)$$

$(e) = (c) - 2 \times (d)$
$\Delta_r H_e^0 = \Delta_r H_c^0 - 2 \times \Delta_r H_d^0$
$\Delta_r H_e^0 = -1221,4 - 2 \times 131,8 = -1485\ kJ.mol^{-1}$
$\Delta_r S_e^0 = \Delta_r S_c^0 - 2 \times \Delta_r S_d^0$
$\Delta_r S_e^0 = -0,2363 - 2 \times 94,62 \times 10^{-3} = -0,426\ kJ.K^{-1}.mol^{-1}$

$$\Delta_r G_e^0 = -1485 + T \times 0,426 \quad (kJ.mol^{-1})$$

2.

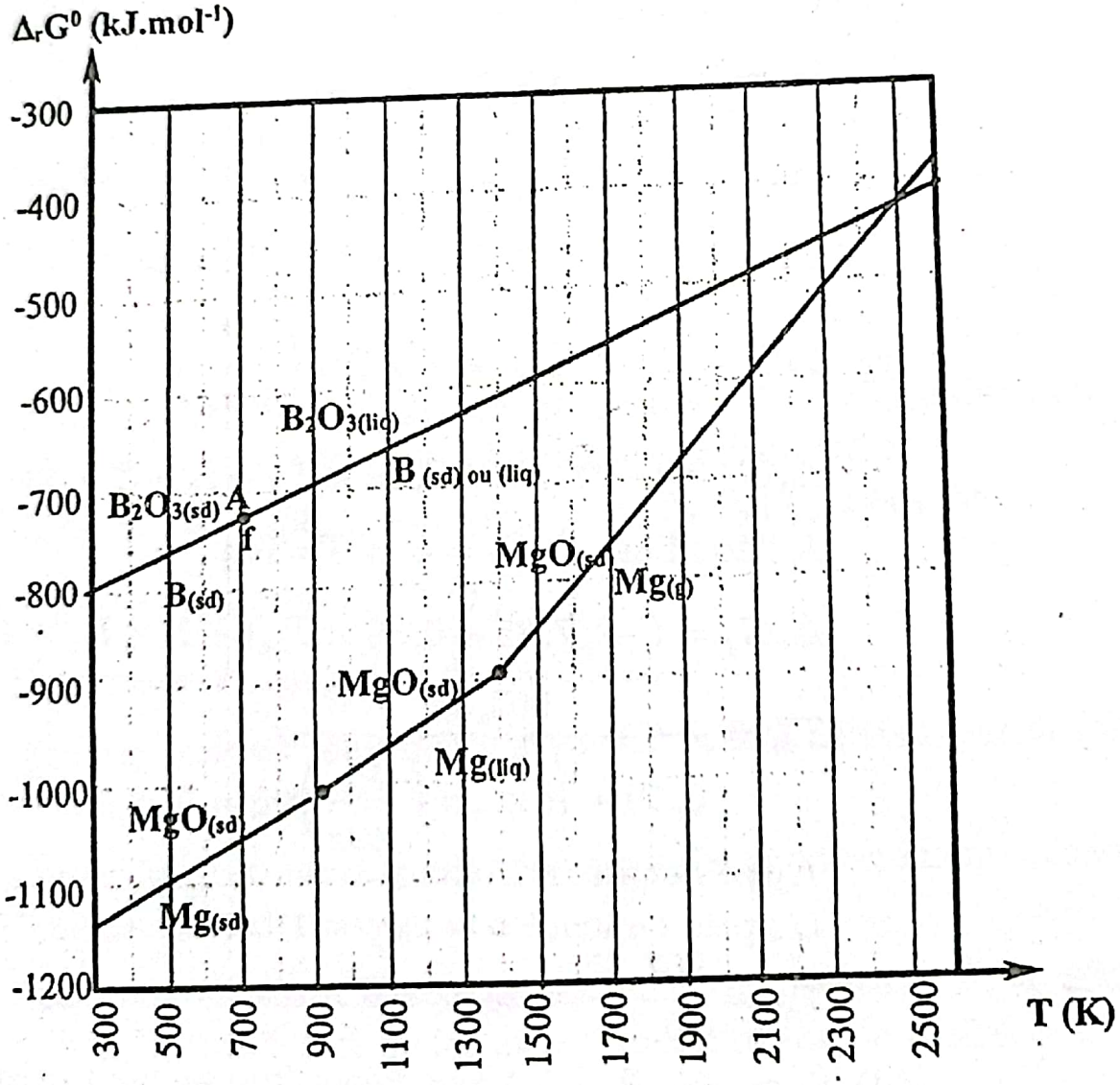


FIG. 5.3 – diagrammes d'Ellingham des couples B_2O_3/B et MgO/Mg

Scanné avec CamScanner

3. La lecture du diagramme montre que le magnésium est capable de réduire l'oxyde de bore en bore de 300K à 2480K car dans cet intervalle les droites d'Ellingham du couple MgO/Mg sont au dessous de celles du couple B_2O_3/B.

4. (a) Pour $T \in [1400K,\ 2600K]$:

$$2Mg_{(g)} + O_{2(g)} = 2MgO_{(sd)} \quad (e)$$
$$\frac{4}{3}B_{(sd\ ou\ liq)} + O_{2(g)} = \frac{2}{3}B_2O_{3(liq)} \quad (2)$$
$$2Mg_{(g)} + \frac{2}{3}B_2O_{3(liq)} = \frac{4}{3}B_{(sd\ ou\ liq)} + 2MgO_{(sd)}$$

D'après l'énoncé « la réaction de réduction d'une mole d'oxyde de bore B_2O_3 »

$$3Mg_{(g)} + B_2O_{3(liq)} = 2B_{(sd\ ou\ liq)} + 3MgO_{(sd)} \quad (I).$$

(b) D'après la question précédente : $(I) = \frac{3}{2} \times [(e) - (2)]$

$$\Delta_r G_I^0 = \frac{3}{2} \times [\Delta_r G_e^0 - \Delta_r G_2^0]$$
$$\Delta_r G_I^0 = \frac{3}{2} \times [(-1485 + 0,426 \times T) - (-840,1 + 0,166 \times T)]$$
$$\Delta_r G_I^0 = -967,35 + 0,39 \times T \ (kJ.mol^{-1})$$

(c) $\Delta_r G_I = \Delta_r G_I^0 + R \times T \times Ln\left(\frac{p^0}{p_{Mg}}\right)^3$

$$\Delta_r G_I = (-967,35 + 0,39 \times T) + R \times T \times Ln\left(\frac{p^0}{p_{Mg}}\right)^3$$

À l'équilibre $\Delta_r G_I = 0$ et T=Teq

$$\Delta_r G_I = (-967,35 + 0,39 \times T_{eq}) + R \times T_{eq} \times Ln\left(\frac{p^0}{p_{Mg}}\right)^3 = 0$$

$$T_{eq} = \frac{967,35}{0,39 + R \times Ln\left(\frac{p^0}{p_{Mg}}\right)^3}$$

Application numérique :

D'après l'énoncé $p = p_{Mg} = 1$ bar.

$$T_{eq} = \frac{967,35}{0,39} = 2480,4\ K.$$

(d) Si on fixe P_{Mg} à 1 bar, l'équilibre ne peut exister qu'à T=T_{eq}. Pour $T < T_{eq}$: $\Delta_r G_I < 0$ et la réaction se produit spontanément dans le sens directe.

Scanné avec CamScanner

Pour $T > T_{eq}$: $\Delta_r G_I > 0$ et la réaction se produit dans le sens inverse (réduction de MgO par B).

(e) $\Delta_r G_I^0 = -R \times T \times Ln\,(K_T^0)$

$K_T^0 = Exp\left(-\frac{\Delta_r G_I^0}{R \times T}\right) = Exp\left(-\frac{-967,35 + 0,39 \times T}{R \times T}\right)$

Application numérique :

A 1500K, $K_T^0 = Exp\left(\frac{967,35 - 0,39 \times 1500}{8,314 \times 10^{-3} \times 1500}\right)$

$K_T^0 = 2,07 \times 10^{13} >> 1.$

Conclusion : Réaction pratiquement totale.

5.1.7 Enoncé du problème (2008)

Soit la réaction :

$$\frac{3}{2}Co_{(s)} + O_{2(g)} = \frac{1}{2}Co_3O_{4(s)}$$

pour laquelle l'équation de la droite d'Ellingham dans l'intervalle de température [298 K– 1000K] est :

$$\Delta_r G_1^0(T) = -455 + 0,193 \times T \quad (en\ \ kJ.mol^{-1})$$

1. Déterminer l'enthalpie standard de formation de l'oxyde $Co_3O_{4(s)}$.
2. Donner l'expression puis calculer la pression de dioxygène à l'équilibre à $T = 298\ K$
3. Le cobalt est-il oxydable par l'oxygène de l'air ($p_{O_2}^{air} = 0,2\ bar$) à $T = 298\ K$?
4. Le cobalt peut être obtenu par réduction de l'oxyde $Co_3O_{4(s)}$ par le carbone. L'équation de la droite d'Ellingham correspondant à la réaction d'équation-bilan : $2C_{(s)} + O_{2(g)} = 2CO_{(g)}$ est $\Delta_r G_2^0(T) = -221 - 0,179 \times T$ (en $kJ.mol^{-1}$). Écrire l'équation de la réaction de réduction. Déterminer le domaine de température dans lequel cette réduction est possible dans les conditions standard.

On donne :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,32\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Scanné avec CamScanner

5.1.8 Corrigé du problème (2008)

1. $\Delta_r G_1^0(T) = -455 + 0,193 \times T$

   $\Delta_r H_1^0(T) = -455\ kJ.mol^{-1} = \frac{1}{2} \times \Delta_f H^0\left[Co_3O_{4(sd)}\right]$.

   Soit : $\Delta_f H^0\left[Co_3O_{4(sd)}\right] = -455 \times 2 = -910\ kJ.mol^{-1}$.

2. La constante d'équilibre de la réaction (1) est :

$$K_1^0(T) = \left(\frac{p^0}{p_{O_2}}\right)_{eq} = \exp\left[\frac{-\Delta_r G_1^0(T)}{R \times T}\right]$$

   On déduit :

$$(p_{O_2})_{eq} = p^0 \times \exp\left[\frac{\Delta_r G_1^0(T)}{RT}\right]$$

   Application numérique :

   A $T = 298\ K$:

$$(p_{O_2})_{eq} = p^0 \times \exp\left[\frac{-455 + 0,193 \times 298}{8,32\ 10^{-3} \times 298}\right] = 2,37\ 10^{-70}\ bar.$$

3. $(p_{O_2})_{eq} << p_{O_2}^{air} = 0,2\ bar$: le cobalt, comme la plupart des métaux, est oxydable par le dioxygène de l'air.

4. Réaction de réduction :

$$\frac{3}{2}Co_{(sd)} + O_{2(g)} = \frac{1}{2}Co_3O_{4(sd)} \qquad (1)\quad \Delta_r G_1^0(T)$$

$$C_{(sd)} + O_{2(g)} = 2CO_{(g)} \qquad (2)\quad \Delta_r G_2^0(T)$$

$$C_{(sd)} + \frac{1}{2}Co_3O_{4(sd)} = 2CO_{(g)} + \frac{3}{2}Co_{(sd)} \qquad (3)\quad \Delta_r G_3^0(T)$$

   On a : (3) = (2) - (1).

   soit : $\Delta_r G_3^0(T) = \Delta_r G_2^0(T) - \Delta_r G_1^0(T)$.

$$\Delta_r G_3^0(T) = [-221 - 0,179 \times T] - [-455 + 0,193 \times T]$$

$$\Delta_r G_3^0(T) = 234 - 0,372 \times T$$

   La réaction de réduction est possible si $\Delta_r G_3(T) < 0$

$$\Delta_r G_3(T) = \Delta_r G_3^0(T) + R \times T \times Ln\,(Q)$$

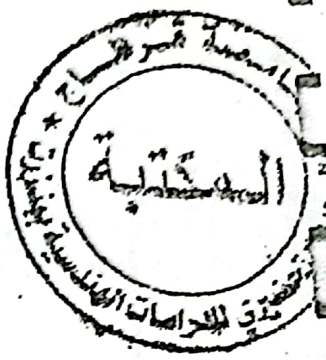
Scanné avec CamScanner

avec $Q = \left(\frac{p_{Co}}{p^0}\right)^2$

Dans les conditions standard $p = p_{Co} = 1\ bar \Longrightarrow Q = 1$ et $\Delta_r G_3(T) = \Delta_r G_3^0(T)$

Dans ce cas la réaction de réduction est possible si $\Delta_r G_3^0(T) < 0$ soit : $T > 629$ K.

Le domaine de température est : [629 K - 1000 K].



5.1.9 Enoncé du problème (2009)

Dans cette étude :
Les gaz ont un comportement parfait.
Aucune miscibilité n'est observée à l'état solide.
Soient les réactions :

$$2Ni_{(sd)} + O_{2(g)} = 2NiO_{(sd)} \quad (1)$$

$$2Fe_{(sd)} + O_{2(g)} = 2FeO_{(sd)} \quad (2)$$

Pour lesquelles les équations des droites d'Ellingham dans l'intervalle de température [298 K-1000 K] sont respectivement :
$\Delta_r G_1^0(T) = -488,6 + 0,189 \times T$ et $\Delta_r G_2^0(T)$ à établir.

1. Préciser l'unité de $\Delta_r G_1^0(T)$.
2. Déterminer l'expression de $\Delta_r G_2^0(T)$.
3. Montrer que les deux métaux (nickel et fer) ne sont pas stables dans l'air à $T = 800$ K.
4. Ecrire, en justifiant, la réaction possible spontanément faisant intervenir les quatre solides.
5. Dans une enceinte thermostatée à la température $T = 800\ K$, on introduit 0,1 mol de fer et 0,2 mol d'oxyde de nickel.
   (a) la quantité de chaque solide.
   (b) la pression du dioxygène.

Scanné avec CamScanner

On donne :

Grandeurs thermodynamiques (A 298 K)

Composé	$NiO_{(sd)}$	$FeO_{(sd)}$	$O_{2(g)}$	$Ni_{(sd)}$	$Fe_{(sd)}$
$\Delta_f H^0\,(kJ.mol^{-1})$	-244,3	-272,1	0	0	0
$S^0\,(J.K^{-1}.mol^{-1})$	38,0	57,5	205,0	29,9	27,3

Constante des gaz parfaits : $R = 8,32\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Pression du dioxygène dans l'air : $p^{air}_{O_2} = 0,2\,bar$.

5.1.10 Corrigé du problème (2009)

1. L'unité est $kJ.mol^{-1}$

2. Expression de $\Delta_r G^0_2(T)$. :

$$\Delta_r G^0_2 = \left(2 \times \Delta_f H^0_{FeO_{(sd)}} - 2 \times \Delta_f H^0_{Fe_{(sd)}} - \Delta_f H^0_{O_{2(g)}}\right) - T \times \left(2 \times S^0_{FeO_{(sd)}} - 2 \times S^0_{Fe_{(sd)}} - S^0_{O_{2(g)}}\right)$$

$$\Delta_r G^0_2 = -544,2 + 0,145 \times T$$

3.

$$K^0 = \left(\frac{P^0}{P_{O_2}}\right)_{eq} = exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{R \times T}\right) = exp\left(-\frac{\Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0}{R \times T}\right)$$

$$(p_{O_2})_{eq} = p^0 \times exp\left(\frac{\Delta_r G^0}{R \times T}\right) = p^0 \times exp\left(\frac{\Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0}{R \times T}\right).$$

A T = 800 K :

- Pour la réaction (1) :

$$(p_{O_2})_{eq} = 1 \times exp\left(\frac{(-488,6 + 800 \times 0,189)}{8,32 \times 10^{-3} \times 800}\right) = 9,66 \times 10^{-23} bar$$

- Pour la réaction (2) :

$$(p_{O_2})_{eq} = 1 \times exp\left(\frac{(-544,2 + 800 \times 0,145)}{8,32 \times 10^{-3} \times 800}\right) = 1,15 \times 10^{-28} bar$$

Scanné avec CamScanner

Les deux pressions de corrosion sont très inférieures à la pression du dioxygène dans l'air ($P_{O2} = 0{,}2$ bar) : le nickel et le fer ne sont pas stable dans l'air.

4. Les expressions de $\Delta_r G_1^0 = f(T)$montrent que la droite du couple FeO/Fe est en dessous de celle du couple NiO/Ni : donc le fer est susceptible de réduire l'oxyde de nickel.

$$Fe_{(sd)} + NiO_{(sd)} \rightarrow FeO_{(sd)} + Ni_{(sd)}$$

5. (a)

$$Fe + NiO \rightarrow FeO + Ni$$

EI	0,1	0,2	0	0
EF	0	0,1	0,1	0,1

Le fer est le réactif en défaut, donc : $n_{Fe} = 0$ mol ; $n_{NiO} = n_{FeO} = n_{Ni} = 0{,}1$ mol.

(b) La pression de dioxygène à l'équilibre est fixé par le couple NiO/Ni :

$$(p_{O_2})_{eq} = 9{,}66 \times 10^{-23} bar$$

Scanné avec CamScanner

5.2 Section MP

5.2.1 Enoncé du problème (2005)

1. Considérons le couple $TiO_{2(sd)}/Ti_{(sd)}$.
   Ecrire l'équation-bilan (1) d'obtention de l'oxyde en partant du réducteur, on faisant intervenir une mole de dioxygène.
2. Rappeler les approximations d'Ellingham.
3. Dans ces hypothèses et pour T < 1500K, exprimer $\Delta_r G_1^0(T)$ pour la réaction d'équation-bilan (1). On admettra que le métal et l'oxyde de titane sont solides dans ces conditions.
4. A P_{O_2} donnée, on définit les droites d'équation
   $y = R \times T \times Ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)$ où P^0 est une pression de référence.
   La courbe $\Delta_r G_1^0(T) = f(T)$ permet de définir trois zones : $y = \Delta_r G_1^0(T)$, $y > \Delta_r G_1^0(T)$ et $y < \Delta_r G_1^0(T)$. Définir pour chacune de ces trois zones la nature des systèmes Ti-TiO_2 pouvant exister (on justifiera soigneusement la réponse en précisant en particulier s'il s'agit de zones d'existence exclusive ou de coexistence d'espèces).
5. Le diagramme d'Ellingham de l'aluminium correspondant à la réaction d'équation-bilan (2) :

$$\frac{4}{3}Al + O_{2(g)} = \frac{2}{3}Al_2O_3 \qquad (2)$$

   est résumé par les deux relations suivantes :
   $\Delta_r G_2^0 = -1118 + 0,209 \times T$ $(kJ.mol^{-1})$ pour $T \leqslant 933\ K$
   $\Delta_r G_2^0 = -1132 + 0,224 \times T$ $(kJ.mol^{-1})$ pour $T \geqslant 933\ K$

   (a) A quel phénomène physique correspond la température $T = 933$ K ?

   (b) Tracer schématiquement sur votre copie les diagrammes d'Ellingham de l'aluminium et du titane entre $T = 300K$ et $T = 1500K$.

   (c) Montrer qu'il est possible d'obtenir le titane en réduisant TiO_2 par l'aluminium et indiquer les conditions d'obtention.

Scanné avec CamScanner

On donne :

Grandeurs standard à $T = 298$ K.

Enthalpies standard de formation et entropies standard absolues supposées constantes en fonction de T :

	Ti	TiO_2	O_2	Al	Al_2O_3
$\Delta_f H°$ $(kJ.mol^{-1})$	0	-942,5	0	0	-1677,0
$S°$ $(J.K^{-1}.mol^{-1})$	30,5	50,2	205,0	28,3	50,9

5.2.2 Corrigé du problème (2005)

1. $Ti_{(sd)} + O_{2(g)} = TiO_{2(sd)}$ (1)
2. L'approximation d'Ellingham consiste à supposer que $\Delta_r H_1^0$ et $\Delta_r S_1^0$ sont indépendantes de la température en dehors des changements d'état. $\Delta_r G_1^0$ est une fonction affine de T.
3. $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T \times \Delta_r S_1^0$

   D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H^0_{TiO_2(sd)} - \Delta_f H^0_{O_2(g)} - \Delta_f H^0_{Ti(sd)}$$

Application numérique :

$$\Delta_r H_1^0 = -942,5 - 0,0 - 0,0 = -942,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

De même, l'entropie standard de réaction est :

$$\Delta_r S_1^0 = S^0_{TiO_2(sd)} - S^0_{O_2(g)} - S^0_{Ti(sd)}$$

Application numérique :

$$\Delta_r S_1^0 = 50,2 - 205,0 - 30,5 = -185,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

On a donc :

$\Delta_r G_1^0 = -942,5 + 0,185 \times T$ (kJ.mol^{-1}) (Pour T<1500 K)

Scanné avec CamScanner

4. La constante d'équilibre de la réaction d'équation bilan (1) :

$$K_T^0 = \left(\frac{P^0}{P_{O_2}}\right)_{eq}$$

On a : $$\Delta_r G_1^0 = -R \times T \times Ln\left(K_T^0\right)$$

D'où : $$\Delta_r G_1^0 = -R \times T \times Ln\left(\frac{p^0}{p_{O_2}}\right)_{eq}$$

Considérons la droite

$$y = R \times T \times Ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^0}\right)$$

L'affinité chimique du système :

$$A = R \times T \times Ln\left(\frac{p_{O_2}}{(p_{O_2})_{eq}}\right)$$

Sur la droite $y = \Delta_r G_1^0$, on a $p_{O_2} = (p_{O_2})_{eq}$ soit $A = 0$. Le système est donc à l'équilibre et les trois constituants coexistent.

Dans le domaine $y > \Delta_r G_1^0$, on a $p_{O_2} > (p_{O_2})_{eq}$ soit $A > 0$. Le système n'est pas à l'équilibre et la réaction se fait dans le sens direct, c'est-à-dire, dans le sens de production de $TiO_{2(sd)}$ jusqu'à épuisement de $Ti_{(sd)}$. Ce domaine est donc le domaine d'existence de $TiO_{2(sd)}$.

Dans le domaine $y < \Delta_r G_1^0$, on a $p_{O_2} < (p_{O_2})_{eq}$soit $A < 0$. Le système n'est donc pas à l'équilibre et la réaction se fait dans le sens inverse, c'est-à-dire, dans le sens de la production de $Ti_{(sd)}$ jusqu'à épuisement de $TiO_{2(sd)}$. Ce domaine est le domaine d'existence de $Ti_{(sd)}$.

5. (a) La température $T = 933K$ est la température de fusion de l'aluminium. A cette température il y a rupture de la pente sur la courbe correspondante à $\Delta_r G_2^0$.

Scanné avec CamScanner

5.2 SECTION MP

(b)

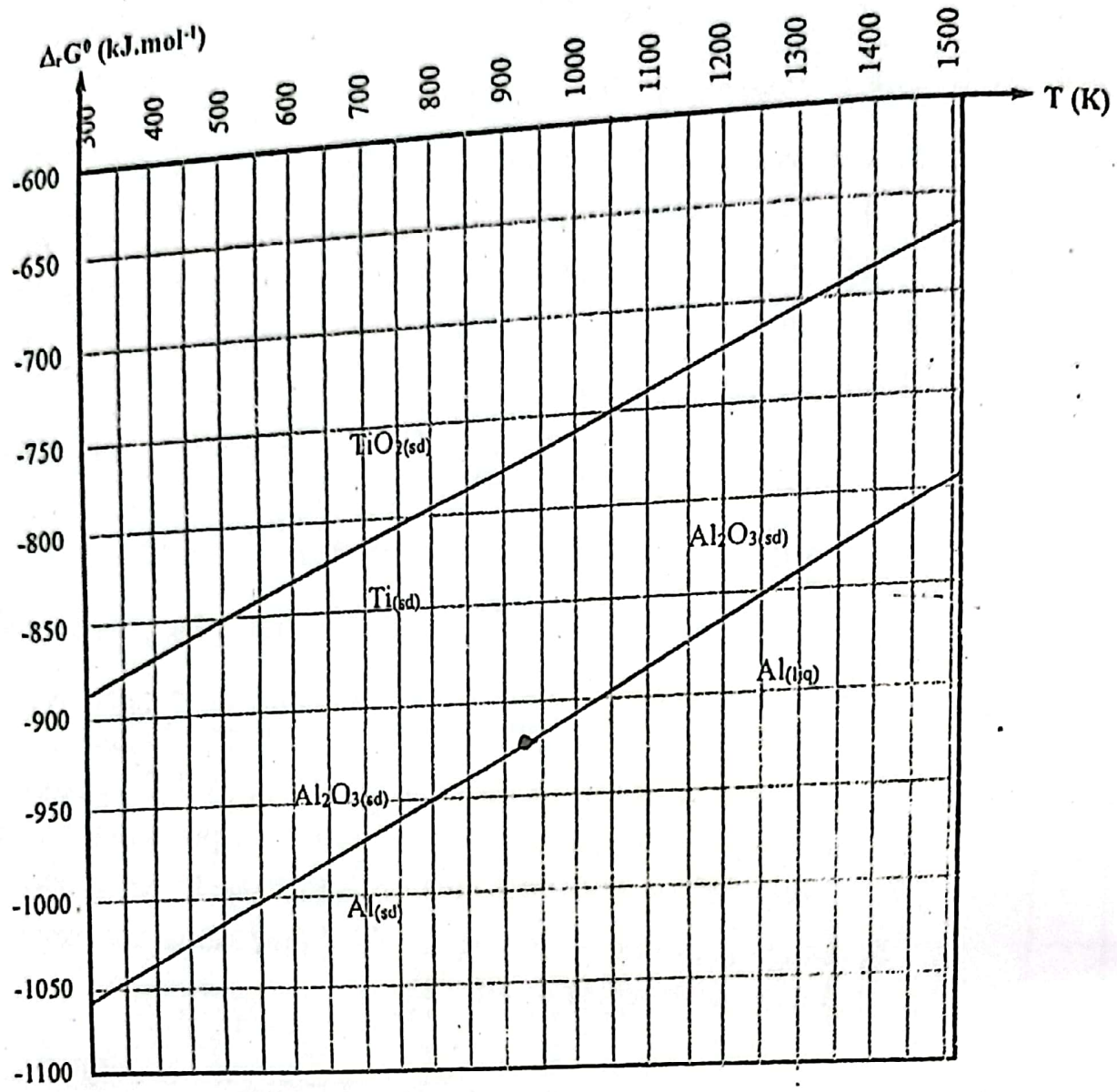


FIG. 5.4 – diagrammes d'Ellingham des couples TiO_2/Ti, Al_2O_3/Al.

(c) On constate sur le digramme que les domaines du TiO_2 et de Al sont disjoints. Cela signifie que TiO_2 et Al ne peuvent pas coexister.

Le domaine de l'aluminium étant en dessous de celui de TiO_2, Al joue le rôle de réducteur.

La réaction qui se produit est : $3TiO_2 + 2Al = 3Ti + 2Al_2O_3$

Cette réaction est possible sur toute la gamme de température étudiée ici ($300K < T < 1500K$).

Scanné avec CamScanner

5.2.3 Enoncé du problème (2006)

On se propose de construire le diagramme d'Ellingham du tungstène et d'étudier la réduction de son oxyde $WO_{3(sd)}$ par le dihydrogène dans l'intervalle de température allant de 500 à 1500 K.

1. Rappeler les approximations d'Ellingham.
2. (a) Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation du tungstène $W_{(sd)}$ en oxyde de tungstène (+VI) $WO_{3(sd)}$ pour une mole de dioxygène, équation notée (1).
   (b) Exprimer la variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^0$ de cette réaction en fonction de la température.
3. (a) Représenter le diagramme d'Ellingham indexé du couple $WO_{3(sd)}/W_{(sd)}$ dans l'intervalle d'étude.
   (b) Tracer, sur le même graphe le diagramme d'Ellingham indexé correspondant à la réaction :

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(g)} \qquad (2)$$

$\Delta_r G_2^0 = -483,6 + 0,0889 \times T \quad (kJ.mol^{-1})$

Où T désigne la température en kelvin.

4. On envisage la réduction de $WO_{3(sd)}$ en $W_{(sd)}$ par le dihydrogène $H_{2(g)}$ avec la formation de $H_2O_{(g)}$.
   (a) Ecrire l'équation bilan de la réaction de réduction envisagée relative à une mole de $WO_{3(sd)}$, équation notée (3).
   (b) Calculer la température d'inversion de l'équilibre (3) puis comparer la valeur trouvée à celle déduite graphiquement.
   (c) Donner le domaine de température pour lequel l'oxyde de tungstène $WO_{3(sd)}$ est réductible par le dihydrogène.
   (d) On opère à la température de 1500 K, établir l'expression puis calculer la constante d'équilibre relative à la réaction (3).
   (e) Dans un four maintenu à 1500 K, on introduit du dihydrogène sur l'oxyde de tungstène $WO_{3(sd)}$. La pression totale est de 1 *bar*, déterminer la pression partielle des différentes espèces gazeuses présentes à l'équilibre.

Scanné avec CamScanner

On donne :

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

A $T = 298\ K$:

Composés	$O_{2(g)}$	$WO_{3(sd)}$	$W_{(sd)}$
$\Delta_f H^0\ (kJ.mol^{-1})$	0	-842,7	0
$S^0\ (J.K^{-1}.mol^{-1})$	205,0	75,9	32,6

5.2.4 Corrigé du problème (2006)

1. L'approximation d'Ellingham consiste à supposer que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendantes de la température en dehors des changements d'état.

2. (a)

$$\frac{2}{3}W_{(sd)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{2}{3}WO_{3(sd)}$$

(b)

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T \times \Delta_r S_1^0$$

$$\Delta_r H_1^0 = \frac{2}{3} \times \Delta_f H^0_{WO_3(sd)} - \Delta_f H^0_{O_2(g)} - \frac{2}{3} \times \Delta_f H^0_{W(sd)}$$

Application numérique :

$$\Delta_r H_1^0 = \frac{2}{3} \times (-842,7) - 0,0 - 0,0 = -561,8\ kJ.mol^{-1}$$

De même, l'entropie standard de réaction est :

$$\Delta_r S_1^0 = \frac{2}{3} \times S^0_{WO_3(sd)} - S^0_{O_2(g)} - \frac{2}{3} \times S^0_{W(sd)}$$

Application numérique :

$$\Delta_r S_1^0 = \frac{2}{3} \times 75,9 - 205,0 - \frac{2}{3} \times 32,6 = -176,13\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

On a donc :

$$\Delta_r G_1^0 = -561,8 + 0,176 \times T \qquad (kJ.mol^{-1})$$

Scanné avec CamScanner

3. (a) et (b)

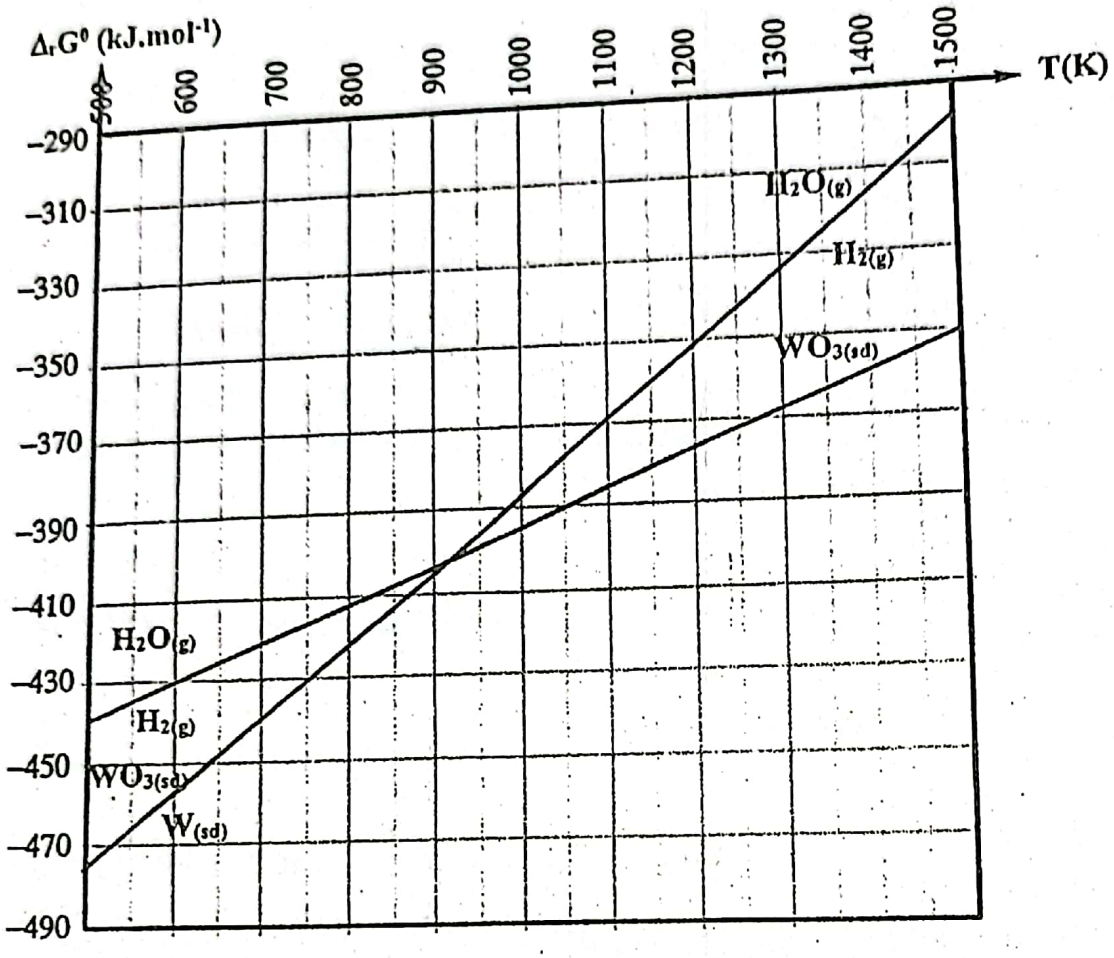


FIG. 5.5 – diagrammes d'Ellingham des couples H_2O/H_2,WO_3/W.

4. (a) L'équation de la réaction de réduction relative à une mole de $WO_{3(sd)}$.

$$WO_{3(sd)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons W_{(sd)} + 3H_2O_{(g)} \quad (3)$$

(b) A $T = T_i$: température d'inversion correspond à l'intersection des deux droites.

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r G_2^0$$

$$-561,8 + 0,176 \times T_i = -483,6 + 0,0889 \times T_i$$

$$T_i = \frac{561,8 - 483,6}{0,176 - 0,0889} = 897,8K$$

Scanné avec CamScanner

(c) La réduction de $WO_{3(sd)}$ intervient bien avant la température d'inversion de 897,8 K. Ceci provient de la présence d'une phase gazeuse, ce qui implique que la valeur de K_3^0 peut différer de 1. Dans la pratique, on peut considérer que la réduction intervient dès que $K_3^0 > 10^{-2}$ et qu'elle est totale lorsque $K_3^0 > 10^2$. Soit,

$$\Delta_r G_3 = \Delta_r G_3^0 + R \times T \times Ln\,(Q)$$

$$\Delta_r G_3 = \frac{3}{2} \times \left(\Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_1^0\right) + R \times T \times Ln\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^3$$

A l'équilibre, $\Delta_r G_3 = 0$

$$\Delta_r G_3 = \frac{3}{2} \times \begin{pmatrix} (-483,6 + 0,0889 \times T) - \\ (-561,8 + 0,176 \times T) \end{pmatrix}$$
$$+R \times T \times Ln\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^3 = 0$$

$$T = \frac{-\frac{3}{2} \times (-561,8 - 483,6)}{\frac{3}{2} \times (0,0889 - 0,176) + \frac{2}{3} \times R \times Ln\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^3}$$

$$T = \frac{-\frac{3}{2} \times (-561,8 - 483,6)}{\frac{3}{2} \times (0,0889 - 0,176) + \frac{2}{3} \times 8,314 \times 10^{-3} \times Ln\,(10^{-2})^3} = 623,67K$$

$WO_{3(sd)}$ est réductible par le dihydrogène pour les températures supérieures à 623,67 K

(d)

$$\frac{2}{3}W_{(sd)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{2}{3}WO_{3(sd)} \quad (1)\ \Delta_r G_1^0$$
$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_2O \quad (2)\ \Delta_r G_2^0$$
$$WO_{3(sd)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons W_{(sd)} + 3H_2O \quad (3)\ \Delta_r G_3^0 = -R \times T \times Ln\,(K_T^0)$$

Scanné avec CamScanner

La réaction (3) est la combinaison linéaire des réactions (1) et (2) :

$$(3) = \frac{3}{2} \times ((2) - (1))$$

$$\Delta_r G_3^0 = \frac{3}{2} \times (\Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_1^0) = -R \times T \times Ln\left(K_T^0\right)$$

$$K_T^0 = Exp\left(-\frac{\Delta_r G_3^0}{R \times T}\right)$$

Application numérique :

$$\Delta_r G_3^0 = \frac{3}{2} \times ((-483,6 + 0,0889 \times 1500) - (-561,8 + 0,176 \times 1500))$$

$$= -78,675\ kJ.mol^{-1}$$

$$K_{1500}^0 = Exp\left(\frac{+78,675}{8,314 \times 10^{-3} \times 1500}\right) = 549,30$$

(e)

$$WO_{3(sd)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons W_{(sd)} + 3H_2O \quad (3)$$

$$\text{A l'équilibre } Q = K_{1500}^0 = \frac{\left(\frac{p_{H_2O}}{p^0}\right)_{eq}^3}{\left(\frac{p_{H_2}}{p^0}\right)_{eq}^3} = \frac{(p_{H_2O})_{eq}^3}{(p_{H_2})_{eq}^3}$$

$$\begin{cases} K_{1500}^0 = \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)_{eq}^3 = 549,30 \\ p_{H_2O} + p_{H_2} = 1\ bar \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équations fournit :

$p_{H_2O} = 0,891\ bar$ et $p_{H_2} = 0,109\ bar$.

Scanné avec CamScanner

5.2.5 Enoncé du problème (2007)

1. Ecrire pour une mole de dioxygène, l'équation-bilan d'oxydation du mercure liquide en oxyde de mercure HgO solide.
2. En appliquant la loi d'action de masse et en supposant que les réactifs et les produits se comportent de manière idéale, donner l'expression de la constante d'équilibre K_T^0 relative à ce système.
3. Donner l'expression de l'enthalpie libre de la réaction.
4. Etablir l'expression numérique de l'enthalpie libre standard de cette réaction en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham.
5. Quel est l'effet d'une augmentation de température à pression constante, sur cette réaction ? Justifier.
6. Quelle est la pression partielle p_{O_2} du dioxygène O_2 dans l'air ?
7. Etablir l'expression puis calculer la température d'équilibre d'oxydation de $Hg_{(liq)}$ dans l'air.
8. Peut-on obtenir du mercure liquide par simple chauffage de $HgO_{(sd)}$ dans l'air ? Justifier votre réponse.

On donne :

Température d'ébullition standard du mercure : 630 K.

Données thermodynamiques à 298 K :

	$\Delta_f H^0$ *en* $kJ.mol^{-1}$	S^0 *en* $J.K^{-1}.mol^{-1}$
$Hg_{(liq)}$	0	76,0
$HgO_{(sd)}$	-90,8	70,3
$O_{2(g)}$	0	205,0

Scanné avec CamScanner

5.2.6 Corrigé du problème (2007)

1. $$2Hg_{(liq)} + O_{2(g)} = 2HgO_{(sd)}$$

2. A l'équilibre, $K_T^0 = \left(\frac{p^0}{p_{O_2}}\right)_{eq}$

3. $$\Delta_r G = \Delta_r G_T^0 + R \times T \times Ln\left(\frac{p^0}{p_{O_2}}\right)$$

4. $$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \times \Delta_r S_{298}^0$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2 \times \Delta_f H_{HgO_{(sd)}}^0 - 2 \times \Delta_f H_{Hg_{(liq)}}^0 - \Delta_f H_{O_{2(g)}}^0$$
$$\Delta_r H_{298}^0 = 2 \times (-90;8) - 2 \times 0 - 0 = -181,6\ kJ.mol^{-1}$$
$$\Delta_r S_{298}^0 = 2 \times S_{HgO_{(sd)}}^0 - 2 \times S_{Hg_{(liq)}}^0 - S_{O_{2(g)}}^0$$
$$\Delta_r S_{298}^0 = 2 \times 70,3 - 2 \times 76,0 - 205,0 = -216,4\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_T^0 = -181,6 + T \times 0,216 \quad (kJ.mol^{-1})$$

5. L'augmentation de la température favorise la réaction dans le sens endothermique. C'est-à-dire dans le sens inverse.

D'après la loi de Van't Hoff : $\frac{d(LnK_T^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{R \times T^2}$

Si T $\nearrow \Rightarrow dT > 0 \Rightarrow d(LnK_T^0) < 0$ car $\Delta_r H_T^0 < 0 \Rightarrow K_T^0 \searrow$

alors la réaction est possible spontanément dans le sens inverse.

6. L'air est constitué de 20% de $O_{2(g)}$. Dans l'air $p_{O_2} = 0,2\ bar$.

7. A l'équilibre : $\Delta_r G = \Delta_r G_{T_{eq}}^0 + R \times T_{eq} \times Ln\left(\frac{p^0}{p_{O_2}}\right) = 0$

$$\Delta_r G_{T_{eq}}^0 = -R \times T_{eq} \times Ln\left(\frac{p^0}{p_{O_2}}\right)$$

Scanné avec CamScanner

$$-181,6 + T_{eq} \times 0,216 = -R \times T_{eq} \times Ln\left(\frac{p^0}{p_{O_2}}\right)$$

$$T_{eq}\left(0,216 + R \times Ln\left(\frac{p^0}{p_{O_2}}\right)\right) = 181,6$$

$$T_{eq} = \frac{181,6}{0,216 + R \times Ln\left(\frac{p^0}{p_{O_2}}\right)}$$

Application numérique :

$$T_{eq} = \frac{181,6}{0,216 + 8,314 \times 10^{-3} \times Ln\left(\frac{1}{0,2}\right)} = 791,7\ K$$

8. D'après l'énoncé $T^0_{eb}(Hg) = 630\ K < T_{eq}$. En conséquence la droite $y = R \times T \times Ln(p_{O_2}/p^0)$ ne croise pas le segment correspondant au couple HgO(sd)/Hg(liq). Elle se situe au dessus. En conséquence nous avons toujours $y > \Delta_r G^0 \Longrightarrow \Delta_r G < 0$ la réaction a lieu de façon totale dans le sens de la formation de l'oxyde de mercure, il n'est donc pas possible d'obtenir du mercure liquide.

5.2.7 Enoncé du problème (2008)

Les températures normales de fusion T^0_{fus} et de vaporisation T^0_{vap} d'un métal M sont largement supérieures à l'ambiante. Ce métal s'oxyde à l'air libre pour donner un composé de formule MO supposé solide dans le reste de cette partie.

1. Écrire l'équation chimique d'oxydation, relative à une mole de dioxygène, du métal M à la température ambiante en précisant l'état physique de chacun des intervenants.
2. Sans appliquer les approximations d'Ellingham, de quelles données thermodynamiques a-t-on besoin pour exprimer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ en fonction de la température T ?
3. On se place dans les approximations d'Ellingham. Établir l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température T, des entropies standard et des enthalpies de formation standard des produits et des réactifs.
4. Exprimer la loi d'action de masse relative à cet équilibre.

Scanné avec CamScanner

5. Établir la relation entre $\Delta_r G^0$ et la constante d'équilibre K_T^0.

6. On considère le diagramme d'Ellingham du système étudié représenté sur la figure 5.6. En explicitant votre raisonnement, déduire du graphe :

   (a) l'expression numérique de $\Delta_r G_I^0(T)$ pour $T \leq T_{fus}^0$,

   (b) l'expression numérique de $\Delta_r G_{II}^0(T)$ pour $T_{fus}^0 \leq T \leq T_{vap}^0$,

   (c) l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ de l'oxyde MO,

   (d) l'enthalpie standard de fusion $\Delta_{fus} H^0$ du métal M,

   (e) l'entropie standard de fusion $\Delta_{fus} S^0$ du métal M.

7. Établir l'expression puis calculer la pression du dioxygène à l'équilibre $(P_{O_2})_{eq}$ à 300 K.

On donne :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,32\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

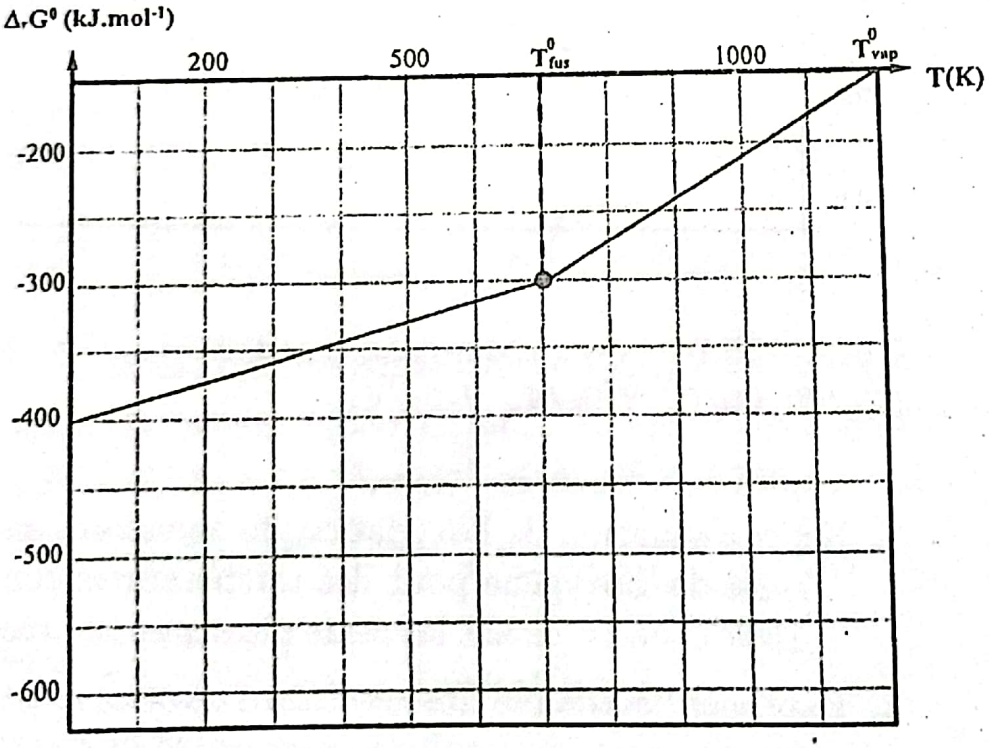


FIG. 5.6 – diagramme d'Ellingham du couple MO/M.

Scanné avec CamScanner

5.2 SECTION MP

5.2.8 Corrigé du problème (2008)

1.

$$2M_{(sd)} + O_{2(g)} = 2MO_{(sd)}$$

2. On a besoin des expressions des capacités calorifiques standard C_p^0 en fonction de la température.

3.

$$\Delta_r G^0 = \left(2 \times \Delta_f H^0_{MO_{(sd)}} - 2 \times \Delta_f H^0_{M_{(sd)}} - \Delta_f H^0_{O_{2(g)}}\right) - T \times \left(2 \times S^0_{MO_{(sd)}} - 2 \times S^0_{M_{(sd)}} - S^0_{O_{2(g)}}\right)$$

4. D'après la loi d'action de masse, à l'équilibre : $K_T^0 = \left(\frac{p^0}{p_{O_2}}\right)_{eq}$

5.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \times T \times Ln\,(Q)$$

A l'équilibre $\Delta_r G = 0$ *et* $Q = K_T^0$.

D'où

$$\Delta_r G^0 = -R \times T \times Ln\left(K_T^0\right)$$

6. (a) Pour $T \leq T^0_{fus}$: $\Delta_r G^0_I = -400 + 0,143 \times T$ $(kJ.mol^{-1})$.

(b) Pour $T^0_{fus} \leq T \leq T^0_{vap}$: $\Delta_r G^0_{II} = -510 + 0,300 \times T$ $(kJ.mol^{-1})$.

(c)

$$\Delta_r G^0_I = \left(2 \times \Delta_f H^0_{MO_{(sd)}} - 2 \times \Delta_f H^0_{M_{(sd)}} - \Delta_f H^0_{O_{2(g)}}\right) - T \times \left(2 \times S^0_{MO_{(sd)}} - 2 \times S^0_{M_{(sd)}} - S^0_{O_{2(g)}}\right)$$

$\Delta_r G^0_I = -400 + 0,143 \times T$

Par identification $-400 = 2 \times \Delta_f H^0_{MO_{(sd)}} - 2 \times \Delta_f H^0_{M_{(sd)}} - 2 \times \Delta_f H^0_{O_{2(g)}}$

Sachant qu'à 298 K :

Scanné avec CamScanner

$\Delta_f H^0_{O_{2(g)}} = 0\ kJ.mol^{-1}$et $\Delta_f H^0_{M_{(sd)}} = 0\ kJ.mol^{-1}$

$$\Delta_f H^0_{MO_{(sd)}} = -\frac{400}{2} = -200\ kJ.mol^{-1}$$

(d)

$$\Delta_r G^0_I = \left(2 \times \Delta_f H^0_{MO_{(sd)}} - 2 \times \Delta_f H^0_{M_{(sd)}} - \Delta_f H^0_{O_{2(g)}}\right) - T \times \left(2 \times S^0_{MO_{(sd)}} - 2 \times S^0_{M_{(sd)}} - S^0_{O_{2(g)}}\right)$$

$$\Delta_r G^0_I = \alpha_1 + T \times \beta_1$$

$$\Delta_r G^0_{II} = \left(2 \times \Delta_f H^0_{MO_{(sd)}} - 2 \times \Delta_f H^0_{M_{(liq)}} - \Delta_f H^0_{O_{2(g)}}\right) - T \times \left(2 \times S^0_{MO_{(sd)}} - 2 \times S^0_{M_{(liq)}} - S^0_{O_{2(g)}}\right)$$

$$\Delta_r G^0_{II} = \alpha_2 + T \times \beta_2$$

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \left(2 \times \Delta_f H^0_{MO_{(sd)}} - 2 \times \Delta_f H^0_{M_{(sd)}} - \Delta_f H^0_{O_{2(g)}}\right) - \left(2 \times \Delta_f H^0_{MO_{(sd)}} - 2 \times \Delta_f H^0_{M_{(liq)}} - \Delta_f H^0_{O_{2(g)}}\right)$$

$$\alpha_1 - \alpha_2 = 2 \times \Delta_f H^0_{M_{(liq)}} - 2 \times \Delta_f H^0_{M_{(sd)}}$$

$$\Delta_{fus} H^0_M = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} = \frac{-400 + 510}{2} = 55\ kJ.mol^{-1}$$

(e)

$$\Delta_{fus} S^0_M = \frac{\Delta_{fus} H^0_M}{T^0_{fus}} = \frac{55}{700} = 7,86 \times 10^{-2} kJ.mol^{-1}.K^{-1}$$

7. A $T = 300\ K$: $\Delta_r G^0_I = -400 + 0,143 \times 300 = -357,1\ kJ.mol^{-1}$

$$\left(\frac{p^0}{p_{O_2}}\right)_{eq} = e^{-\left(\frac{\Delta_r G^0}{R \times T}\right)} \Rightarrow (p_{O_2})_{eq} = \frac{p^0}{e^{-\left(\frac{\Delta_r G^0}{R \times T}\right)}} = P^0 \times e^{\left(\frac{\Delta_r G^0}{R \times T}\right)}$$

Application numérique :

$$(p_{O_2})_{eq} = 1 \times e^{\left(\frac{-357,1}{8,32 \times 10^{-3} \times 300}\right)} = 7,34 \times 10^{-63}\ bar.$$

Scanné avec CamScanner

5.2.9 Enoncé du problème (2009)

Les diagrammes d'Ellingham du vanadium et du carbone pour des températures comprises entre 0 et 2000^0C sont donnés ci-dessous.

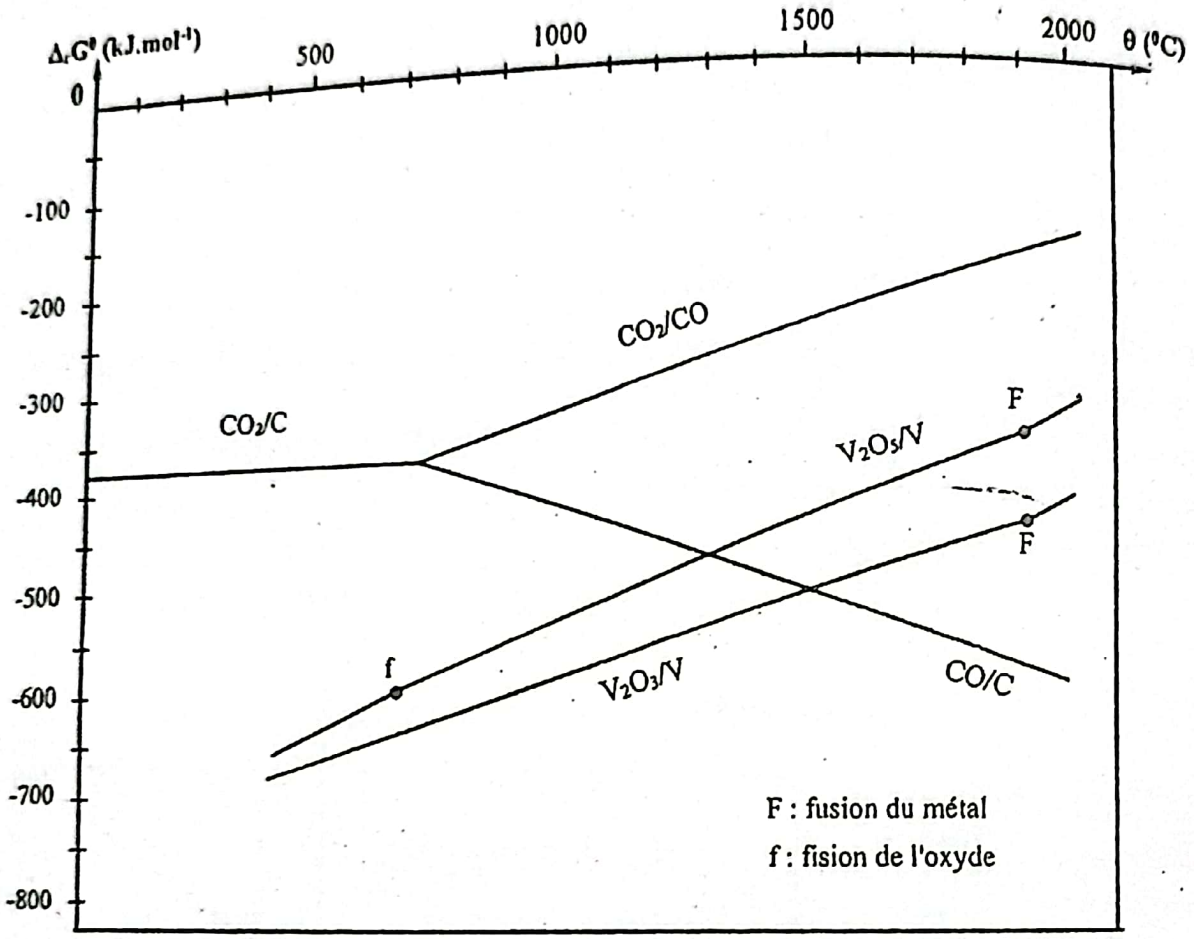


FIG. 5.7 – diagrammes d'Ellingham des couples CO_2/C, CO_2/CO, CO/C, V_2O_5/V, V_2O_3/V.

1. Ecrire l'équation de l'oxydation du vanadium en V_2O_5 relative à une mole de dioxygène pour des températures comprises entre 1000 et 1500^0C en précisant les états physiques des réactifs et des produits.
2. Exprimer l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température, des enthalpies standard de formation des produits et des réactifs et de leurs entropies standard en respectant l'approximation d'Ellingham.

Scanné avec CamScanner

3. En utilisant le diagramme ci-dessous, exprimer numériquement l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température en kelvin.
4. En déduire l'enthalpie standard de formation du composé V_2O_5 sachant que son enthalpie de fusion vaut $\Delta_{fus}H^0_{V_2O_{5(sd)}} = 64\ kJ.mol^{-1}$.
5. Ecrire la réaction de réduction de l'oxyde V_2O_5 solide par du carbone pour $T < 1900^0$C.
6. Montrer graphiquement que cette réaction n'est possible qu'à partir d'une température Ti.
7. Donner cette température en kelvin.
8. Y a-t-il un sous produit de cette réaction auquel on pourrait s'attendre ? Leque ?

On donne :
Constante des gaz parfaits : $R = 8,32\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

5.2.10 Corrigé du problème (2009)

1. $\frac{4}{5}V_{(sd)} + O_{2(g)} = \frac{2}{5}V_2O_{5(sd)}$
2. $\Delta_rG^0 = \Delta_rH^0 - T \times \Delta_rS^0$

$$\Delta_rG^0 = \frac{2}{5} \times \Delta_fH^0_{V_2O_{2(sd)}} - T \times \left(\frac{2}{5} \times S^0_{V_2O_5} - \frac{4}{5} \times S^0_{V_{(sd)}} - S^0_{O_{2(g)}}\right)$$

3. On prendra deux points sur la courbe V_2O_5/V de coordonnées (T, Δ_rG^0) :
Par exemple les points $f\ (680\,°C, -600\ kJ.mol^{-1})$ et $F\ (1910\,°C, -360\ kJ.mol^{-1}$
$\Delta_rS^0 = 0,195\ kJ.K^{-1}.mol^{-1}$ et $\Delta_rH^0 = -785\ kJ.mol^{-1}$

$$\Delta_rG^0 = -785 + 0,195 \times T \quad (kJ.mol^{-1})$$

4. $\Delta_rH^0 = \frac{2}{5} \times \left(\Delta_fH^0_{V_2O_{5(sd)}} + \Delta_{fus}H^0_{V_2O_5}\right)$

$$\Delta_fH^0_{V_2O_{5(sd)}} = \frac{2}{5} \times \Delta_rH^0 - \Delta_{fus}H^0_{V_2O_5}$$

$$\Delta_fH^0_{V_2O_{5(sd)}} = -2026\ kJ.mol^{-1}$$

Scanné avec CamScanner

5. $V_2O_{5(sd)} + 3C_{(sd)} = 3CO_{(g)} + 2V_{(sd)}$.
6. La température d'équilibre T_i de cette réaction est obtenue par l'intersection des diagrammes d'Ellingham des couples V_2O_5/V et CO/C. Pour $T = T_i$: $\Delta_r G^0_{CO/C} \leq \Delta_r G^0_{V_2O_5/V}$ donc, à partir de T_i le carbone réduira spontanément V_2O_5 en vanadium et donnera du CO.
7. Graphiquement $T_i = 1773\ K$.
8. Oui, il est possible, par exemple, de former des carbures de vanadium VC.

Scanné avec CamScanner

7.2 Section MP

7.3 Enoncé du problème (2006)

On considère les éléments chimiques : chrome « Cr », molybdène « Mo » et tungstène « W » appartenant respectivement au même groupe et à des périodes successives et croissantes.

1. Ecrire la configuration électronique du chrome.
   (a) Encadrer les sous-couches de valence.
   (b) Donner le nombre d'électrons de valence.
   (c) A quelle période (ligne) appartient le chrome ?
2. Déduire le numéro atomique de chacun des éléments « Mo » et « W ».
3. Dans certains de ses composés, le tungstène présente les états d'oxydation (+IV) et (+VI), quelle est la formule de l'oxyde de tungstène correspondant à chaque état d'oxydation ?

On donne :
Numéro atomique du chrome (Cr) : $Z = 24$

7.3.1 Corrigé du problème (2006)

1. et (a) $_{24}Cr$: $1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6\ \boxed{4s^1\ 3d^5}$
   (b) Le nombre d'électrons de valence : 6.
   (c) Le chrome appartient à la $4^{ème}$ période.
2. D'après l'énoncé : Cr, Mo et W appartiennent au même groupe et à des périodes successives et croissantes :

élément	période	Numéro atomique Z
Cr	$4^{ème}$	$Z = 24$
Mo	$5^{ème}$	$Z = 24 + 8 + 10 = 42$
W	$6^{ème}$	$Z = 42 + 8 + 10 + 14 = 74$

Scanné avec CamScanner

3. L'oxyde correspondant à W(+IV) est WO_2. L'oxyde correspondant à W(+VI) est WO_3.

7.3.2 Enoncé du problème (2008)

1. Écrire la structure électronique externe de l'atome de manganèse.
2. Montrer qu'il s'agit d'un élément de transition.
3. À quel groupe et période du tableau périodique appartient cet élément ? Justifier.
4. Quel est l'état d'oxydation de l'ion manganèse le plus stable ? Justifier.

On donne :
Le manganèse, de symbole Mn et de numéro atomique 25.

7.3.3 Corrigé du problème (2008)

1. La structure électronique externe de l'élément manganèse : $4s^2 3d^5$.
2. La sous couche « d » de l'élément manganèse est en cours de remplissage donc c'est un élément de transition
3. Cet élément appartient :
   * à la $4^{ème}$ période car $n = 4$;
   * au groupe 7 car le nombre d'électrons de valence ($N_v = 5 + 2 = 7$)
4. L'état d'oxydation $(+II)$ est le plus stable car il correspond à une sous couche $3d^5$ à moitié garnie.

7.3.4 Enoncé du problème (2009)

1. Citer les règles à appliquer lors du remplissage des niveaux électroniques.
2. Ecrire la structure électronique du vanadium dans son état le plus stable.
3. Déduire ses états d'oxydation les plus probables.
4. Parmi ces degrés d'oxydation, quels sont les plus stables ?

Scanné avec CamScanner

On donne :
Numéro atomique du vanadium : $Z_V = 23$.

7.3.5 Corrigé du problème (2009)

1. Règle de Klechkovsky, règle de Hund et principe de Pauli.
2. ${}_{23}V$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^3\ 4s^2$ ou [Ar] $3d^3\ 4s^2$.
3. +II, +III, +IV et +V.
4. Les plus stables sont : +V et +III.

Scanné avec CamScanner