

SERIE 1 - 2019/2020
Introduction et notions de base de la cristallographie
Exercice 1:

Un cristal métallique "M" est étudié à l'aide des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. On trouve une réflexion du premier ordre sur le plan (200) pour un angle d'incidence $\theta = 22,2^\circ$.

1/ Quelle est la valeur du paramètre "a" de la maille sachant que cet élément cristallise dans le système cubique ?

2/ La masse molaire atomique de cet élément est de 197 g.mol^{-1} et sa masse volumique vaut $\rho = 19320 \text{ kg.m}^{-3}$.

2-a) Combien y-a-t-il d'atomes dans la maille?

2-b) Quel est le mode de réseau de cette structure?

3/ Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.

4/ Quelles sont les translations permises ?

5/ Représenter sur la figure de la question 3) les plans réticulaires (200) et (020).

5-a) Donner les coordonnées réduites des atomes communs à ces deux plans.

5-b) Quels sont les indices [uvw] de la direction commune à ces deux plans.

6/ Donner l'expression puis calculer la valeur du rayon métallique R_M .

Exercice 2:

On se propose d'étudier la structure cristalline du nickel (Ni). Pour cela on réalise une analyse par diffraction des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$.

Le tableau ci-dessous donne les angles de diffraction du 1^{er} ordre des rayons X ainsi que les indices de Miller des plans réfléchissants

$\theta (^\circ)$	22,24	25,92	38,19	46,46
h k l	(111)	(200)	(220)	?

I/ Sachant que le nickel cristallise dans le système cubique

- 1- Calculer une valeur moyenne du paramètre "a" de la maille du nickel (en $\text{\AA}$) ;
- 2- Déterminer les indices de Miller pour le dernier plan réfléchissant du tableau ci-dessus.
- 3- En se basant sur les règles d'extinctions déterminer le mode de réseau. Et donner les coordonnées réduites des atomes de nickel.
- 4- Donner pour ce réseau les translations permises.
- 5- Donner l'expression puis calculer la masse volumique du nickel.
- 6- Calculer le taux d'occupation dans la maille de nickel.

II/

- 1- Représenter en perspective la maille du nickel en figurant les atomes par des cercles pleins.
- 2- En se limitant à la seule maille de la question précédente, représenter sur la même figure les rangées $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$. Justifier.
- 3- Quelle est la distance qui sépare deux atomes consécutifs sur chacune d'entre elles ?
- 4- La distance réticulaire de la famille de plans (111).

DONNEES :

La masse molaire atomique de Ni : $58,7 \text{ g.mol}^{-1}$

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

On donne les conditions de diffraction sur les indices de Miller sont telle que :

$h + k + l = 2n$ dans le mode cubique centré.

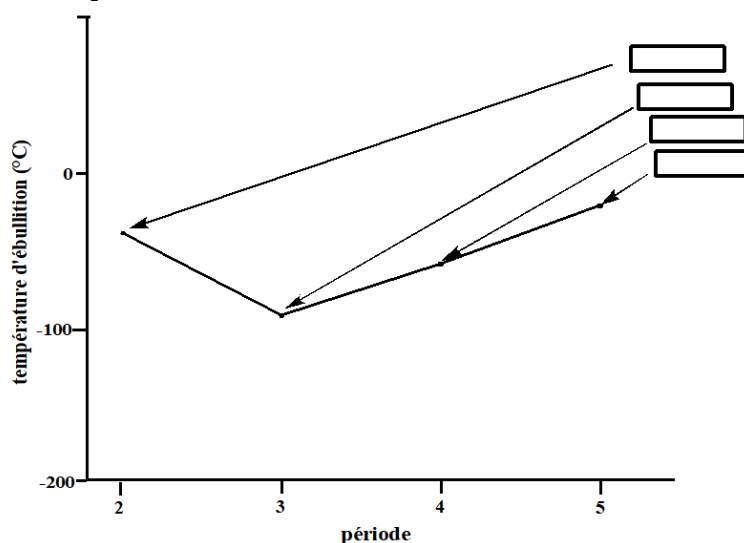
h, k, l de même parité dans le mode cubique.

Exercice 3:

1) Identifier le type de solide cristallin (métallique, réseau covalent, ionique ou moléculaire) formé par chacune des substances suivantes : (a) $_{26}\text{Fe}$; (b) F_2 ; (c) LiF ; (d) $_{6}\text{C}$.

Justifier la réponse.

2) Sachant que les éléments N, P, As et Sb appartiennent au groupe 15 du tableau périodique, attribuer les quatre températures d'ébullitions du graphe aux composés suivants : PH_3 , SbH_3 , AsH_3 , NH_3 . Justifier la réponse.



3) Le dioxyde de soufre SO_2 a des températures de changement d'état beaucoup plus importantes que le dioxyde de carbone CO_2 , pourtant de taille comparable. De plus, SO_2 est 10 fois plus soluble que CO_2 dans l'eau. Quelle est l'origine de ces différences ?

Exercice 4:

Comparer et expliquer l'évolution des propriétés des alcools et des éthers suivants.

Nom	Représentation	Tvap sous 1 atm	Solubilité dans l'eau
Ethanol		78°C	infinie
Méthoxyméthane		-24°C	Très soluble
Hexan-1-ol		157°C	Peu soluble
1-propoxypropane		90°C	Très peu soluble

Exercice 1:

Un cristal métallique "M" est étudié à l'aide des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. On trouve une réflexion du premier ordre sur le plan (200) pour un angle d'incidence $\theta = 22,2^\circ$.

1) Quelle est la valeur du paramètre "a" de la maille sachant que cet élément cristallise dans le système cubique ?

Le métal cristallise dans le système cubique, le paramètre de la maille "a" est lié à la distance inter-réticulaire par la relation : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

Par ailleurs, la relation de Bragg lie la distance inter-réticulaire à l'angle d'incidence θ_{hkl} et à la longueur d'onde λ : $2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda$

$$\text{D'où } a = \frac{\lambda \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \times \sin(\theta_{hkl})}$$

Application numérique :

$$a = \frac{1,54 \times \sqrt{4}}{2 \times \sin(22,2)} = 4,08 \text{ \AA}$$

2) La masse molaire atomique de cet élément est de 197 g.mol^{-1} et sa masse volumique vaut $\rho = 19320 \text{ kg.m}^{-3}$.

2-a) Combien y-a-t-il d'atomes dans la maille ?

La masse volumique du métal "M" est donnée par la relation :

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

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

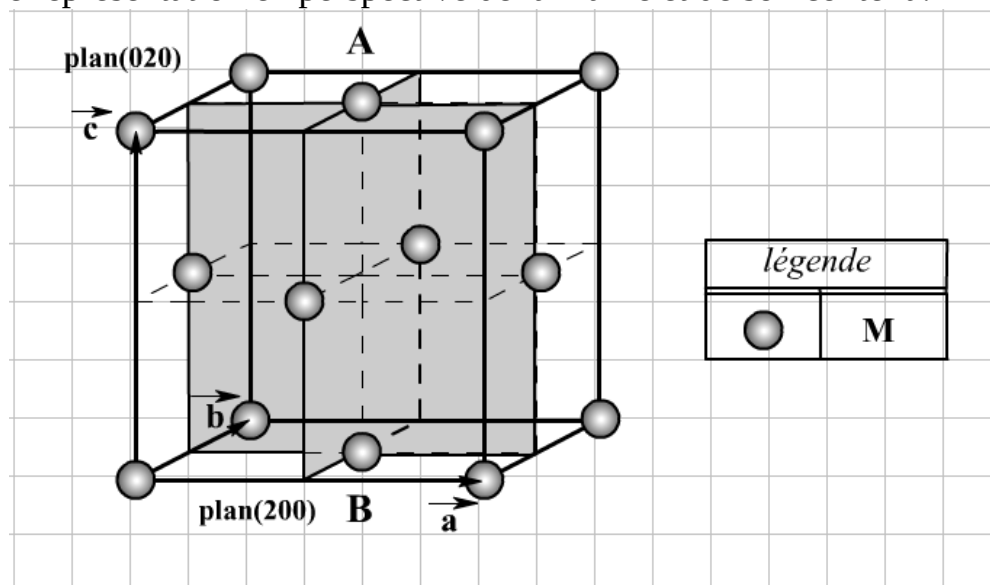
Application numérique :

$$n_{atom}(M) = \frac{19,32 \times 6,02 \times 10^{23} \times (4,08 \times 10^{-8})^3}{197} = 4$$

2-b) Quel est le mode de réseau de cette structure ?

Le nombre d'atome par maille étant 4, le métal cristallise dans une structure cubique à faces centrées. C'est-à-dire **mode F**.

3) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



4) Quelles sont les translations permises ?

$$\vec{a}; \vec{b}; \vec{c}; \frac{a+b}{2}; \frac{a+c}{2}; \frac{b+c}{2}$$

5) Représenter sur la figure de la question 3) les plans réticulaires (200) et (020).

5-a) Donner les coordonnées réduites des atomes communs à ces deux plans.

Les atomes communs aux deux plans sont A(1/2,1/2,0) et B(1/2,1/2,0).

5-b) Quels sont les indices [u v w] de la direction commune à ces deux plans.

Le vecteur directeur de la rangée $\vec{AB} = \vec{AO} + \vec{OB}$

$$\vec{AB} = \left(-\frac{1}{2}\vec{a} - \frac{1}{2}\vec{b} - \vec{c} \right) + \left(\frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} \right) = -\vec{c}$$

D'où la rangée [00 $\bar{1}$] ou bien [00-1]

6) Donner l'expression puis calculer la valeur du rayon métallique R_M .

Dans un réseau cfc les atomes se touchent selon la diagonale d'une face du cube :

$$a \times \sqrt{2} = 4 \times R_M$$

$$\text{D'où } R_M = \frac{a \times \sqrt{2}}{4}$$

Application numérique :

$$R_M = \frac{4,08 \times \sqrt{2}}{4} = 1,44 \text{ \AA}$$

Exercice 2

I/ 1) Le Ni cristallise dans le système cubique, le paramètre de la maille "a" est lié à la distance inter-réticulaire par la relation : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

Par ailleurs, la relation de Bragg lie la distance inter-réticulaire à l'angle d'incidence θ_{hkl} et à la longueur d'onde λ : $2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda$

$$\text{D'où } a = \frac{\lambda \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \times \sin(\theta_{hkl})}$$

Application numérique :

1)

θ (°)	22,24	25,92	38,19	46,46
$h\ k\ l$	(111)	(200)	(220)	?
d (Å)	2,035	1,762	1,245	1,062
a (Å)	3,524	3,524	3,521	?

$$\text{D'où } a_{\text{moy}} = 3,523 \text{ Å}$$

2)

On a

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

$$\Rightarrow h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{a}{d}\right)^2 = \left(\frac{3,523}{1,062}\right)^2$$

$$\text{AN : } h^2 + k^2 + l^2 = 11$$

$$\text{D'où } h = 3 ; k = 1 ; l = 1$$

3) Donner pour ce réseau les translations permises.

$$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \left(\frac{1}{2} \times (\vec{a} + \vec{b})\right), \left(\frac{1}{2} \times (\vec{a} + \vec{c})\right), \left(\frac{1}{2} \times (\vec{b} + \vec{c})\right)$$

4) Quelle est le mode de ce réseau ?

Mode (F)

5) la masse volumique :

$$\rho = \frac{Z \times M_{Ni}}{N_A \times a^3} = \frac{4(58,7)}{6,023 \times 10^{23} \times (3,532 \times 10^{-8})^3} = 8,848 \text{ g. mol}^{-1}$$

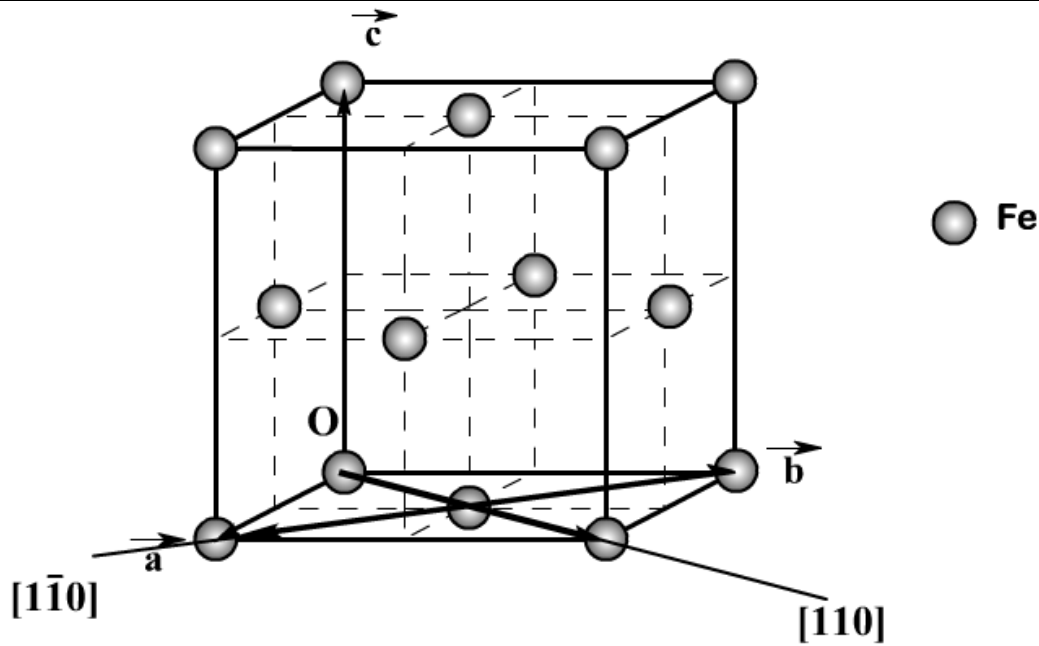
6) le taux d'occupation :

$$C = \frac{n \times V_{at}}{V_{maille}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \times R^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \times (1,245)^3}{(3,523)^3} = 0,74$$

$$\text{Avec le rayon de l'atome de nickel : } R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 1,245 \text{ Å}$$

II.

1) Dessiner en perspective la maille en figurant les atomes par des cercles pleins.



2) En se limitant à la seule maille de la question précédente, représenter sur la même figure les rangées $[110]$ et $[1\bar{1}0]$. Justifier.

Justificatif pour la rangée $[110]$	Justificatif pour la rangée $[1\bar{1}0]$
La rangée $[110] : \vec{r} = \vec{a} + \vec{b}$	La rangée $[1\bar{1}0] : \vec{r}' = \vec{a} - \vec{b}$

3) Quelle est la distance qui sépare deux atomes consécutifs sur chacune d'entre elles ?

Pour les deux rangées, la distance qui sépare 2 atomes consécutifs est de $a \times \frac{\sqrt{2}}{2}$

4) La distance réticulaire de la famille de plans (111).

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

Application numérique : $d_{111} = \frac{3,523}{\sqrt{3}} = 2,034 \text{ \AA}$

Exercice 3:

1) Identifier le type de solide cristallin (métallique, covalent, ionique ou moléculaire) formé par chacune des entités suivantes : (a) ${}_{26}\text{Fe}$; (b) F_2 ; (c) LiF ; (d) ${}_6\text{C}$.

Justifier la réponse.

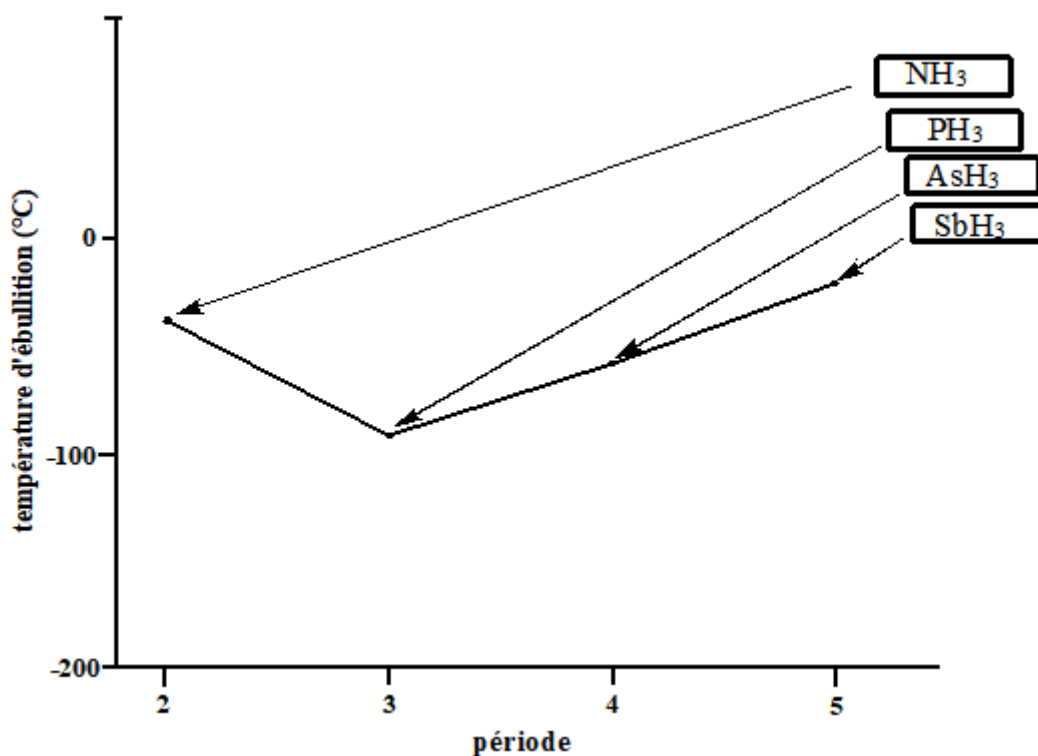
(a) Le fer forme **un solide métallique** puisque la cohésion entre les atomes est assurée par des interactions entre les cations de fer chargés positivement et les électrons qui gravitent autour (liaisons métalliques).

(b) Le fluor forme **un solide moléculaire** puisque les molécules F_2 sont liées entre eux par des liaisons faibles de type Van Der Waals.

(c) Le LiF forme **un solide ionique** puisque la cohésion entre l'ion Li^+ et l'ion F^- est assurée par une interaction électrostatique anion - cation présentant une grande différence d'électronégativité.

(d) Le carbone : le diamant et le graphite sont tous deux **des solides covalents**, la cohésion entre les atomes est due à la mise en commun d'un doublet d'électrons assurant des liaisons de covalences .

2) Sachant que les éléments N, P, As et Sb appartiennent au groupe 15 du tableau périodique, attribuer les quatre températures d'ébullitions du graphe aux composés suivants : PH_3 , SbH_3 , AsH_3 , NH_3 . Justifier la réponse.



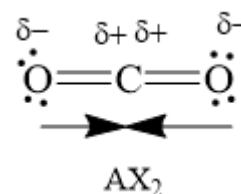
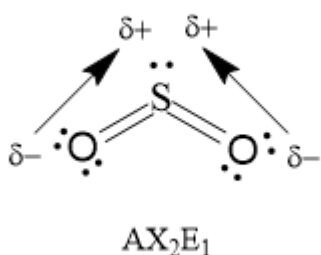
Justification :

NH₃ : La cohésion entre les molécules est due à des liaisons de types VDW (Forces de dispersions de London) et des liaisons hydrogènes d'où la température d'éb relativement élevée.

PH₃, AsH₃ et SbH₃ : Pour ces molécules, les liaisons sont faibles de type VDW.

Le classement: Le rayon et la polarisabilité augmentent de P à Sb → Les liaisons de VDW augmentent d'intensité dans le même sens. Donc température d'ébullition pour SbH₃ est plus forte que celle de AsH₃, plus forte que celle de PH₃.

3) Le dioxyde de soufre SO₂ a des températures de changement d'état beaucoup plus importantes que le dioxyde de carbone CO₂, pourtant de taille comparable. De plus, SO₂ est 10 fois plus soluble que CO₂ dans l'eau. Quelle est l'origine de ces différences ?



SO₂ est polaire, CO₂ est apolaire.

Les interactions dipôles-dipôles dans SO₂ sont plus importantes que dans CO₂ donc les liaisons sont plus importantes ce qui explique les températures de changement d'états élevées pour SO₂.

La solubilité dans l'eau augmente avec le caractère polaire.

Exercice 4:

Il s'agit de comparer des molécules présentant deux fonctions chimiques différentes : Deux alcools (éthanol et hexanol) et deux éthers (méthoxyméthane et propoxyméthane). Parmi ces molécules, deux possèdent deux atomes de carbone (hexanol et propoxypropane).

Température de vaporisation

- Pour deux molécules qui présentent la même fonction chimique, la molécule qui a le plus de carbones a un volume plus grand, elle est donc polarisable : elle peut établir des interactions dipôle instantané-dipôle le induit plus fortes (forces de London). La cohésion du liquide est donc plus forte pour la molécule qui a le plus grand volume : $T_{\text{vap}}(\text{éthanol}) < T_{\text{vap}}(\text{hexanol})$ et $T_{\text{vap}}(\text{méthoxyméthane}) < T_{\text{vap}}(\text{propoxypropane})$.
- Pour deux molécules avec le même nombre de carbones, donc approximativement le même volume, l'alcool présente une cohésion du liquide plus grande que l'éther car l'alcool est capable d'établir des liaisons hydrogène intermoléculaires alors que l'éther ne le peut pas :

$T_{\text{vap}}(\text{éthanol}) > T_{\text{vap}}(\text{méthoxyméthane})$ et $T_{\text{vap}}(\text{hexanol}) > T_{\text{vap}}(\text{propoxypropane})$.

Solubilité dans l'eau

La solubilité dans l'eau (solvant très polaire) est d'autant meilleure que la molécule est polaire, qu'elle peut établir des liaisons hydrogène et qu'elle a peu de parties hydrophobes.

- Pour deux molécules qui sont polaires et qui peuvent établir des liaisons hydrogène, celle qui a la plus petite partie hydrophobe est la plus soluble dans l'eau : la solubilité de l'éthanol est très supérieure à celle de l'hexanol.
- De même pour deux molécules qui ne peuvent pas établir de liaisons hydrogène mais qui sont polaires, celle qui a la plus petite partie hydrophobe est la plus soluble dans l'eau : la solubilité du méthoxyméthane est très supérieure à celle de propoxypropane.

I.P.E.I.Manar	Travaux dirigés de chimie inorganique : Série n°2	A.U. 2019/2020 2 ^{ème} Années MP, PT & PC
	Cristaux métalliques	

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

Exercice 1

Le cobalt cristallise à température ordinaire dans le système hexagonal compact. Les paramètres de la maille sont $a = 2,52 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ et $c = 4,12 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

- 1) Donner une description de la maille du cobalt.
- 2) On suppose que, pour décrire la structure du cobalt, l'hypothèse d'un empilement compact de plans de sphères tangentes est correcte.
 - 2-a) Donner le rapport c/a idéal d'un empilement hexagonal.
 - 2-b) Comparer à la valeur obtenue pour la variété hexagonale compacte du cobalt. Conclure.
- 3) Donner l'expression puis calculer le rayon R_{Co} métallique du cobalt.
- 4) Déterminer le nombre d'atomes par maille, ainsi que la coordinence de chaque atome.
- 5) Quel est le mode de réseau de cette structure ? En déduire le nombre de motifs par maille.
- 6) Donner l'expression puis calculer la masse volumique du cobalt.

Données : Masse molaire atomique du cobalt : $M(\text{Co}) = 58,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 2

Le calcium cristallise à la température ambiante dans un empilement compact. Le volume de sa maille est $173,7 \text{ Å}^3$. Sa masse molaire est $40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et sa masse volumique vaut $1,52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

- 1) Calculer le nombre d'atomes par maille et en déduire le système cristallin et le mode de réseau.
- 2) Donner l'expression puis calculer :
 - 2-a) le rayon de l'atome de calcium.
 - 2-b) la compacité.
- 3) Représenter la projection cotée de la maille et de son contenu sur le plan (001) passant par l'origine.
- 4) Représenter le plan réticulaire (101) et donner les coordonnées des atomes de calcium de la maille faisant partie de ce plan.
- 5) Sites interstitiels
 - 5-a) Donner les coordonnées réduites des sites octaédriques dans cette structure.
 - 5-b) Dénombrer les sites octaédriques et les sites tétraédriques dans cette maille.
 - 5-c) Donner l'expression puis calculer le rayon maximum de l'atome qui pourrait s'insérer dans :
 - 5-c i) un site octaédrique.
 - 5-c ii) un site tétraédrique.
 - 5-d) Un atome X de rayon $0,7 \text{ Å}$ peut s'insérer dans les sites interstitiels. Quel serait la formule de cet alliage ?
 - 5-e) Le métal de calcium peut former un alliage avec un élément M. La maille comporte un atome de calcium sur les sommets et un atome M au centre de toutes les faces du cube.
 - 5-e i) Quel est le type de cet alliage ?
 - 5-e ii) Déterminer la formule de cet alliage.

Correction de série 2 AU 2019-2020

Exercice 1

1) La maille hexagonale compacte est un prisme droit à base losange. Les atomes occupent les sommets et un nœud a pour coordonnée $(2/3, 1/3, 1/2)$ ou $(1/3, 2/3, 1/2)$.

2-a) Le rapport $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1,63$

2-b) $\frac{c}{a} = \frac{412}{252} = 1,63$

D'où l'empilement hexagonal compact est idéal.

3) Les atomes sont tangents selon l'arête $a = 2R$

$$R = \frac{a}{2} = \frac{252}{2} = 1,26 \text{ \AA}$$

4) $n_{at} = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

La coordinence est 12.

5) Le mode de réseau est primitif. On a un seul motif par maille constitué de deux atomes.

6) $\rho = \frac{n_{at} \times M}{N_A \times a^2 \times c \times \sin(120)} = \frac{2 \times 589}{6,022 \times 10^{23} \times (2,52 \times 10^{-8})^2 \times 4,12 \times 10^{-8} \times \frac{\sqrt{3}}{2}} = 8,6 \text{ g.cm}^3$

Exercice 2

1) $n_{at} = \frac{\rho \times N_A \times V_{maille}}{M} = \frac{1,52 \times 6,0210^{23} \times 173,7 \times 10^{-24}}{40} = 3,97$

Le système cristallin est cubique et le mode de réseau est F.

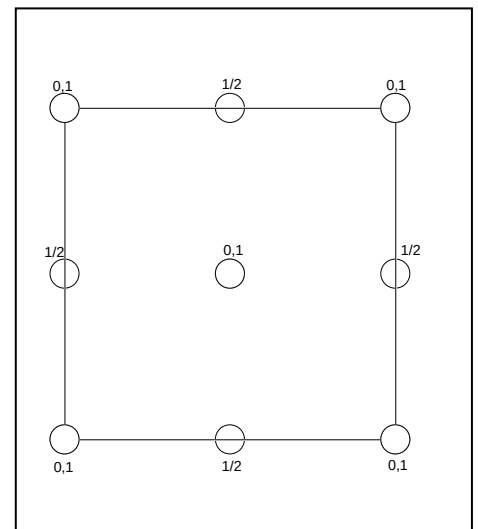
2) Les atomes sont tangents selon la diagonale d'une face

$$V_{maille} = a^3 \Rightarrow a = \sqrt[3]{V_{maille}} = 5,58 \text{ \AA}$$

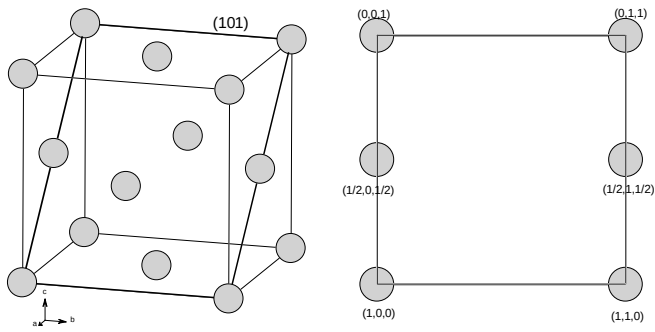
2-a) $R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{5,58 \times \sqrt{2}}{4} = 1,97 \text{ \AA}$

2-b) $\tau = \frac{V_{occ}}{V_{maille}} = \frac{4 \times \frac{4\pi}{3} \times R^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$

3)



4)



5-a) Les sites octaédriques ont pour coordonnées réduites :

$(1/2,0,0), (0,1/2,0), (0,0,1/2), (1/2, 1/2,1/2)$

5-b) Le nombre de sites octaédriques : $1+12 \times \frac{1}{4} = 4$

Le nombre de sites tétraédriques = 8

5-c) i) $R+r_o = \frac{a}{2} \Rightarrow r_o = \frac{a}{2} - R = \frac{2\sqrt{2} \times R}{2} - R = 0,414 \times R = 0,82 \text{ \AA}$

ii) $R+r_t = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow r_t = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R = \frac{2\sqrt{2} \times R \times \sqrt{3}}{4} - R = 0,225 \times R = 0,44 \text{ \AA}$

5-d) Un atome X de rayon $0,7 \text{ \AA}$ ne peut s'insérer que dans les sites octaédriques.

$$n_X = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$$

$$n_{Ca} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

donc on a 4 motifs de CaX dans la maille.

5-e) i) C'est un alliage de substitution.

ii) $n_{Ca} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$

$$n_M = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

Donc on a 1 motif de CaM_3 dans la maille.



Thème : Cristallographie

Série N°3

Les alliages

Exercice 1

Sous une pression de 1 bar, le fer existe sous deux formes allotropiques : fer (α) cubique centré et fer (γ) cubique à faces centrées.

1. Déterminer le rayon du fer dans chaque structure puis commenter la légère différence entre les deux valeurs.
2. Le carbone peut s'insérer dans le réseau le plus compact, sa solubilité maximale dans ce réseau correspond à une concentration égale à 1,98% en masse du carbone.
 - 2.a. Déterminer la formule de ce carbure.
 - 2.b. Donner l'expression puis calculer la masse volumique de cet alliage (on supposera négligeable la variation de l'arête de la maille en fonction de la quantité de carbone).
3. Dans la forme la moins compacte, le cobalt peut **substituer** le fer et on obtient des solutions solides. Exprimer en fonction de la fraction molaire en cobalt :
 - 3.a. Les formules de ces solutions solides.
 - 3.b. On considère **les solutions solides** contenant autant d'atomes de fer que de cobalt.
 - i. Quelles sont les formules de ces solutions solides ?
 - ii. Préciser le mode de réseau et le motif selon que cette substitution est ordonnée ou désordonnée.
 - iii. Donner l'expression puis calculer la masse volumique de ces alliages, (on supposera négligeable la variation de l'arête de la maille en fonction de la quantité de cobalt).

Données :

Paramètres de maille (pm) : $a_\alpha = 293$; $a_\gamma = 365$;

Masses molaires (g.mol^{-1}) : Co = 59 ; Fe = 56 ; C = 12.

Exercice 2

Dans l'hypothèse où **A** cristallise dans une maille cubique à faces centrées.

Le métal **A** de rayon $R_A = 145$ pm peut former **un alliage de substitution** avec un élément X.

1. Déterminer la formule de l'alliage correspondant à 25% atomique de **A**.
2. Proposer une représentation en perspective de la maille correspondante à cet alliage.
3. Dans l'hypothèse où les atomes de A sont tangents, déterminer le paramètre « a' » de la maille.
4. Déterminer le rayon minimum de X pour lequel les atomes de A sont tangents.
5. Calculer dans ces conditions la compacité de l'alliage. Que peut-on conclure ?

Exercice 3

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

1. Représenter la maille en perspective.
2. Déterminer la formule de l'alliage.

3. À partir du rayon atomique R_{Ti} du titane dans le tableau de données ci-dessous, déterminer quel serait le paramètre de maille a' si l'empilement du titane était compact. Comparer au paramètre réel a et commenter.
4. Exprimer la taille des sites octaédriques et celle des sites tétraédriques en fonction de R_{Ti} et du paramètre a ; faire l'application numérique. Conclusion: l'inversion de l'occupation des sites est-elle possible ?
5. Calculer la compacité et la masse volumique de cet alliage.
6. Comparer les valeurs trouvées précédemment aux caractéristiques moyennes d'un acier courant : $\rho_{\text{acier}} = 7800 \text{ kg m}^{-3}$, compacité = 0,70. À qualités mécaniques équivalentes, expliquer en quoi l'alliage de titane présente de l'intérêt.

Données :

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

CORRIGE

1) Dans un réseau CC, les atomes se touchent suivant la grande diagonale du cube :

$$a_{\alpha} \times \sqrt{3} = 4 \times R_{Fe_{\alpha}}$$

Il vient alors, $R_{Fe_{\alpha}} = \frac{a_{\alpha} \times \sqrt{3}}{4}$

Application numérique :

$$R_{Fe_{\alpha}} = \frac{293 \times \sqrt{3}}{4} = 127 \text{ pm}$$

Dans un réseau CFC, les atomes se touchent suivant la diagonale d'une face du cube :

$$a_{\gamma} \times \sqrt{2} = 4 \times R_{Fe_{\gamma}}$$

Il vient alors, $R_{Fe_{\gamma}} = \frac{a_{\gamma} \times \sqrt{2}}{4}$

Application numérique :

$$R_{Fe_{\gamma}} = \frac{365 \times \sqrt{2}}{4} = 129 \text{ pm}$$

Le rayon du fer augmente avec sa coordinence qui passe de 8 dans l'empilement CC à 12 dans l'empilement CFC.

2) Le réseau le plus compact est le CFC.

Soit W_C la fraction massique en C : $W_C = \frac{m_C}{m_C + m_{Fe}}$

Pour 100 g de mélange $\longrightarrow$ 1,98 g de C $\longrightarrow n_C = \frac{1,98}{M_C} = \frac{1,98}{12} = 0,17 \text{ mol}$

98,02 g de Fe $\longrightarrow n_{Fe} = \frac{98,02}{M_{Fe}} = \frac{98,02}{56} = 1,75 \text{ mol}$

2-a) Alliage de formule $Fe_u C_v$

$$\frac{u}{v} = \frac{x_{Fe}}{x_C} = \frac{n_{Fe}}{n_C} = \frac{1,75}{0,17} = 10,3$$

Solution solide d'insertion de carbone dans le fer $\rightarrow n_{Fe} = \text{Cte}$ et n_C augmente et si on se

réfère à 1 mol de Fe : $\frac{u}{v} = \frac{1}{n_C} = 10,3 \rightarrow v = 0,097$

D'où la formule $FeC_{0,097}$.

2-b) La masse volumique s'écrit : $\rho_{ins} = \frac{n_{gf}(FeC_{0,097}) \times M_{FeC_{0,097}}}{N_A \times a_{\gamma}^3}$

Application numérique :

$$\rho_{ins} = \frac{4 \times (56 + 0,097 \times 12)}{6,02 \times 10^{23} \times (365 \times 10^{-10})^3} = 7,81 \text{ g.cm}^{-3}$$

3)

3-a) Il s'agit de solutions solides de substitution

- **ordonnée** de formule $FeCo_v$
- **désordonnée** de formule $Fe_{1-v}Co_v$

3-b) Une solution solide contenant autant d'atomes de fer que de cobalt, c'est-à-dire :

$$n_{atom}(Fe) = n_{atom}(C)$$

La quantité de matière s'écrit : $n_{Fe} = \frac{n_{atom}(Fe)}{N_A}$ et $n_{Co} = \frac{n_{atom}(Co)}{N_A}$

$$x_{Co} = \frac{n_{Co}}{n_{Fe} + n_{Co}} = \frac{n_{atom}(Co)}{n_{atom}(Fe) + n_{atom}(Co)} = 0,5$$

i.)

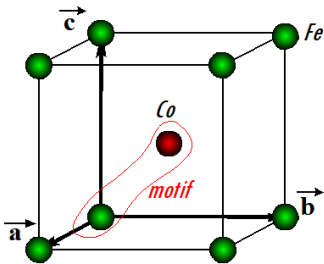
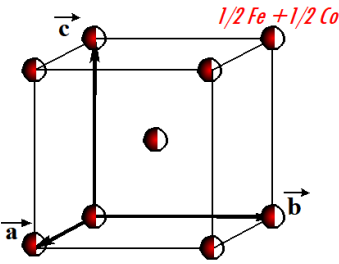
- **ordonnée** de formule $FeCo_v$

$$x_{Co} = \frac{v}{1+v} = 0,5 \rightarrow v = 1 \rightarrow \text{formule } \mathbf{FeCo}$$

- **désordonnée** de formule $Fe_{1-v}Co_v$

$$x_{Co} = \frac{v}{1-v+v} = 0,5 \rightarrow \text{formule } \mathbf{Fe_{0,5}Co_{0,5}}$$

ii.)

	Substitution ordonnée	Substitution désordonnée
Perspective	 Les atomes de fer occupent les sommets et l'atome de cobalt occupe le centre du cube ou inversement.	 Il s'agit d'une distribution statistique et à chaque position il y a 0,5 atome de fer et 0,5 atome de cobalt.
Nombre de motifs	Un atome de fer et un atome de cobalt → 1 motif FeCo	0,5 atome de fer et 0,5 atome de cobalt → 2 motifs Fe_{0,5}Co_{0,5}
Mode de réseau	P	I
Masse volumique	$\rho_{sub} = \frac{n_{motif}(FeCo) \times M_{FeCo}}{N_A \times a_\alpha^3}$	$\rho_{sub} = \frac{n_{motif}(Fe_{0,5}Co_{0,5}) \times M_{Fe_{0,5}Co_{0,5}}}{N_A \times a_\alpha^3}$
	$\rho_{sub} = \frac{1 \times (M_{Fe} + M_{Co})}{N_A \times a_\alpha^3}$	$\rho_{sub} = \frac{2 \times (0,5 \times M_{Fe} + 0,5 \times M_{Co})}{N_A \times a_\alpha^3}$
	$\rho_{sub} = \frac{56 + 59}{6,02 \times 10^{23} \times (293 \times 10^{-10})^3} = 7,59 \text{ g.cm}^{-3}$	

Ex 2.

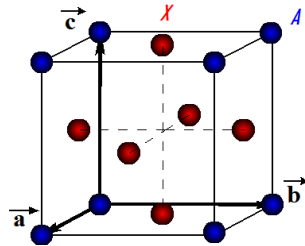
1) Cas d'un alliage ordonné : La formule statistique est de **type** AX_v

$$x_A = \frac{1}{1+v} = 0,25 \rightarrow v = 3 \rightarrow \text{D'où la formule de l'alliage ordonné } \mathbf{AX_3}$$

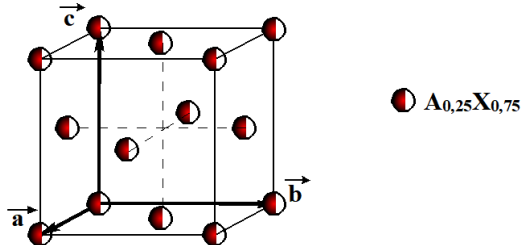
Cas d'un alliage désordonné : La formule statistique est de **type** $A_{(1-v)}X_v$

$$x_A = 1-v = 0,25 \text{ d'où } v = 0,75 \rightarrow \text{D'où la formule de l'alliage désordonné : } \mathbf{A_{0,25}X_{0,75}}$$

2) Cas d'un alliage ordonné :



Cas d'un alliage désordonné :



Il s'agit d'une **distribution statistique** et à chaque position il y a 0,25 atome de A et 0,75 atome de X.

3) Le contact A – A se fait selon l'arête $\rightarrow a' = 2 \times R_A$

Application numérique : $a' = 2 \times 145 = 290 \text{ pm}$

4) Le contact A – X se fait selon la diagonale d'une face $\rightarrow 2 \times R_A + 2 \times R_X = a' \times \sqrt{2}$

$$R_X = \frac{a' \times \sqrt{2}}{2} - R_A$$

Application numérique : $R_X = \frac{290 \times \sqrt{2}}{2} - 145 = 60 \text{ pm}$

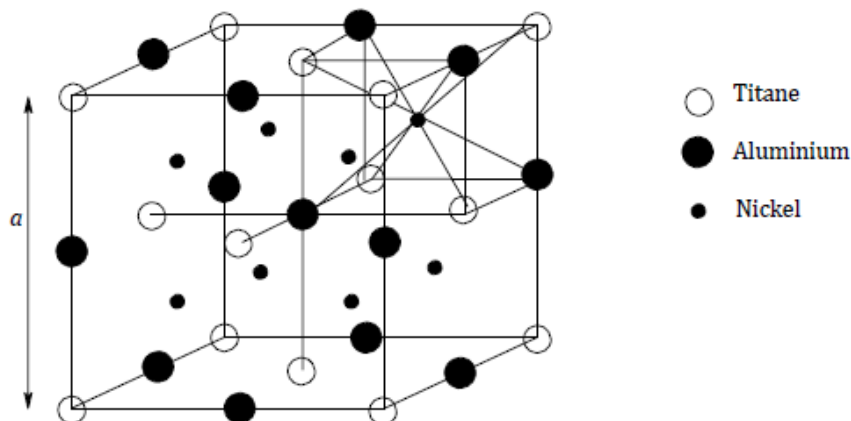
$$5) \zeta = \frac{n_{\text{atom}}(A) \times \frac{4}{3} \times \pi \times R_A^3 + n_{\text{atom}}(X) \times \frac{4}{3} \times \pi \times R_X^3}{(a')^3}$$

Application numérique :

$$\zeta = \frac{1 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (145)^3 + 3 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (60)^3}{(290)^3} = 0,63 \rightarrow \text{Empilement non compact.}$$

Ex 3.

1) Les sites octaédriques (atomes d'aluminium) sont localisés au milieu des arêtes et au centre du cube ; les sites tétraédriques (atomes de nickel) sont localisés au centre de chaque « petit cube » (cube obtenu en divisant la maille élémentaire en huit cubes égaux).



2) Population : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes de titane par maille ; $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ atomes d'aluminium par maille et 8 atomes de nickel par maille. D'où la formule de l'alliage :



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

$$a' = 2\sqrt{2} \times R_{\text{Ti}} = 0,416 \text{ nm}$$

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

4) Soit R_{O} le rayon de la sphère hypothétique placée dans les interstices octaédriques et touchant les six atomes de titane autour d'elle : ce rayon définit la taille de l'interstice octaédrique. Il vérifie : $R_{\text{Ti}} + R_{\text{O}} = \frac{a}{2}$ soit $R_{\text{O}} = \frac{a}{2} - R_{\text{Ti}} = 0,148 \text{ pm}$. Il s'agit à 3% près du rayon de l'atome d'aluminium.

Soit R_{t} le rayon de la sphère hypothétique placée dans les interstices tétraédriques et touchant les quatre atomes de titane autour d'elle : ce rayon définit la taille de l'interstice tétraédrique. Il vérifie : $R_{\text{Ti}} + R_{\text{t}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ soit $R_{\text{t}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R_{\text{Ti}} = 0,108 \text{ nm}$. Ce rayon est 15% plus petit que l'atome de nickel. Le modèle des sphères dures utilisant les rayons usuels des atomes n'est pas très bien vérifié ici ; on peut également dire que les atomes de nickel sont un peu plus petits dans cet alliage que dans le nickel pur...

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

5) Compacité : volume de toutes les sphères par rapport au volume de la maille, soit :

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi(4R_{\text{Ti}}^3 + 4R_{\text{Al}}^3 + 8R_{\text{Ni}}^3)}{a^3} = 0,81 = 81 \%$$

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

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

Masse volumique :

$$\rho = \frac{4M(\text{Ti}) + 4M(\text{Al}) + 8M(\text{Ni})}{N_{\text{a}} a^3} = 6249 \text{ kg.m}^{-3}$$

6) L'alliage présente des propriétés mécaniques équivalentes à celles de l'acier pour une masse volumique inférieure de 20%. À volume de matériau égal, on peut donc réaliser des pièces mécaniquement équivalentes aux pièces de l'acier pour une **masse 20% plus faible**, ce qui est extrêmement important dans l'aéronautique, pour diminuer la consommation de carburant.



Série 4 : Cristaux ioniques-Cristaux équivalents : 2^{ème} MP, PT & PC

EXERCICE 1

L'Oxyde de nickel cristallise dans une structure cubique.

- 1) Donner, en considérant uniquement la formule, les types de structures dans lesquels peut cristalliser cet oxyde. On précisera pour chaque type de structure proposée :
 - (a) le mode de réseau ;
 - (b) la coordinence et le nombre de groupements formulaires par maille.
- 2) La diffraction d'un rayonnement X de longueur d'onde $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ sur le composé NiO donne une réflexion du premier ordre pour la famille de plans (002) avec un angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi égal à $19,56^\circ$.
 - a) Déterminer le paramètre de la maille de NiO.
 - b) Quel est le type de structure de NiO sachant que la distance Ni-O est égale à $2,09 \text{ \AA}$.
- 3) Un oxyde de nickel de formule Ni_xO cristallise dans la même structure et possède le même paramètre « a » de maille que NiO.
 - a) Déterminer la valeur de x sachant que le pourcentage massique du nickel dans Ni_xO est égal à 78%.
 - b) Quelle est la masse volumique de Ni_xO .

EXERCICE 2 :

Dans l'oxyde A_nO_v , le paramètre de maille $a = 427 \text{ pm}$, les ions oxydes forment un réseau cubique centré et les ions A^{q+} occupent la moitié des centres des petits cubes d'arêtes $a/2$ de manière alternée.

- 1) Représenter en perspective la maille et son contenu.
- 2) En se limitant à une seule maille, représenter la trace des ions sur un plan contenant des arêtes diagonalement opposées.
- 3) Donner les coordonnées réduites des ions A^{q+} et O^{q-} .
- 4) Quelle est la formule de ce composé ? En déduire la charge (q^+) du cation A^{q+} ?
- 5) Donner la coordinence de chaque ion par rapport aux ions de signes opposés.
- 6) Donner l'expression puis calculer la distance A-O la plus courte.
- 7) Représenter la projection cotée de la maille sur le plan (001) passant par l'origine.
- 8) Donner l'expression puis calculer la masse volumique de ce composé.

EXERCICE 3

Soit un oxyde mixte de magnésium et d'aluminium de formule $Mg_xAl_yO_z$. Il cristallise dans une structure que l'on peut décrire de la façon suivante : les ions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (cfc), les ions Mg^{2+} occupent certains sites tétraédriques et les ions Al^{q+} occupent certains sites octaédriques.

- 1) Indiquer la position des sites tétraédriques et des sites octaédriques dans un réseau cubique à faces centrées.
- 2) Déterminer le nombre d'ions O^{2-} par maille.
- 3) Sachant que les ions Mg^{2+} occupent 1/8 des sites tétraédriques et les ions Al^{q+} occupent la moitié des sites octaédriques, déterminer le nombre d'ions Mg^{2+} par maille et le nombre d'ions Al^{q+} par maille.
- 4) Déterminer la formule chimique de cet oxyde et le nombre de motifs par maille. Déduire le degré d'oxydation (q) de l'aluminium dans le cristal.
- 5) Déterminer les coordinences des ions magnésium et aluminium par rapport aux ions oxydes O^{2-} .
- 6) Le paramètre de la maille vaut $a = 406$ pm et le rayon ionique de l'ion O^{2-} vaut $R(O^{2-}) = 136$ pm. Dans l'hypothèse où les cations sont tangents aux anions donner l'expression puis calculer :
 - 6-a) le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site octaédrique.
 - 6-b) le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site tétraédrique.
- 7) Donner l'expression puis calculer la compacité de ce composé. Sachant les rayons ioniques sont les suivants : $R(Mg^{2+}) = 57$ pm et $R(Al^{q+}) = 54$ pm.

Exercice 4

- 1) Le graphite présente une structure cristalline feuilletée. Quelle est la nature de la liaison entre les atomes de carbone dans un feuillet ?
- 2) Représenter schématiquement l'arrangement des atomes dans un feuillet.
- 3) La longueur de liaison carbone-carbone dans un feuillet de graphite vaut 142 pm.
 - 3-a) Justifier cette observation en comparant avec les longueurs de liaison entre deux atomes de carbone d'une liaison simple (154 pm) et d'une liaison double (134 pm).
 - 3-b) Calculer la valeur du rayon de covalence de l'atome de carbone.
- 4) Estimer la distance entre les feuillets du graphite cristallin en utilisant les données suivantes :
 - Masse volumique du graphite : 2270 kg.m^{-3}
 - Structure cristalline hexagonale à 4 atomes par maille.
- 5) Donner une représentation en perspective de la maille cristalline du graphite et de son contenu.
- 6) Quelle nature de liaison entre les feuillets du graphite peut-on proposer ?

Corrigé

Exercice 1

1) a) NiO est un cristal qui cristallise ionique de type MX :

NiO peut présenter l'une des structures typiques suivantes :

* une maille cubique simple de type CsCl : dans ce cas, les anions occupent les sommets d'un cube et le cation occupe le site cubique et vice versa. D'où les modes de réseau de Cs⁺ et Cl⁻ sont (P) initial de la phase anglaise « primitive mode ».

* une maille cubique à faces centrées type NaCl : dans ce cas, les anions occupent les sommets et les centres des faces d'un cube. D'où les modes de réseau de Na⁺ et Cl⁻ sont « F »

* une maille cubique à faces centrées type ZnS (blende) : dans ce cas, les anions occupent les sommets et les centres des faces d'un cube. Les cations occupent la moitié des sites tétraédriques non adjacents et vice versa. D'où les modes de réseau de Zn²⁺ et S²⁻ sont (F).

Structure type	Mode du réseau
CsCl	Cs ⁺ (P) et Cl ⁻ (P)
NaCl	Na ⁺ (F) et Cl ⁻ (F)
ZnS (blende)	Zn ²⁺ (F) et S ²⁻ (F)

b)

Structure type	coordination	ngf
CsCl	8-8	1
NaCl	6-6	4
ZnS (blende)	4-4	4

2) a) D'après la relation de Bragg :

$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda$ sachant que et d'après l'énoncé l'angle entre le rayon incident et le rayon réfléchi est tq $2\theta_{hkl} = 19,56^\circ$.

D'où $\theta_{hkl} = 9,78^\circ$

Sachant que $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2x \sin(\theta_{hkl})}$ et que $a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$

AN : $d_{002} = 2,09 \text{ \AA}$

$a = d_{002} \times \sqrt{0^2 + 0^2 + 2^2} = 4,18 \text{ \AA}$

b) NiO est un cristal ionique de type MX

Un solide ionique MX peut présenter l'une des structures typiques suivantes :

- Une maille cubique simple type CsCl, on a : $a\sqrt{3} = 2x(r_{Ni^{2+}} + r_{O^{2-}})$
- Une maille cubique à faces centrées type NaCl, on a : $a = 2x(r_{Ni^{2+}} + r_{O^{2-}})$
- Une maille cubique à faces centrées type ZnS, on a : les anions et les cations sont tangents suivant la grande diagonale du petit cube d'arête $a/2$: $r_{Ni^{2+}} + r_{O^{2-}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$

structure type	$d_{\text{Ni-O}} = r_{\text{Ni}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}}$	valeur de $d_{\text{Ni-O}}$ en Å
CsCl	$\frac{a \times \sqrt{3}}{4}$	3,62
NaCl	$a/2$	2,09
ZnS (blende)	$\frac{a \times \sqrt{3}}{24}$	1,81

D'après le tableau ci-dessus, on peut conclure que NiO présente une maille cubique à faces centrées type NaCl.

3.a) Le pourcentage massique s'écrit :

$$\% \omega_{\text{Ni}} = \frac{m_{\text{Ni}}}{m_{\text{Ni}} + m_{\text{O}}} \times 100 = 78\% \text{ d'où la fraction massique : } \omega_{\text{Ni}} = \frac{n_{\text{Ni}} \times M_{\text{Ni}}}{n_{\text{Ni}} \times M_{\text{Ni}} + n_{\text{O}} \times M_{\text{O}}} = 0,78$$

n_{Ni} et n_{O} désignent respectivement : la quantité de matière de Ni (en mol) et celle de O (en mol).

La formule de l'oxyde est Ni_xO cad ($n_{\text{Ni}} = x \text{ mol}$ et $n_{\text{O}} = 1 \text{ mol}$).

$$\omega_{\text{Ni}} = \frac{x \times M_{\text{Ni}}}{x \times M_{\text{Ni}} + 1 \times M_{\text{O}}} = 0,78$$

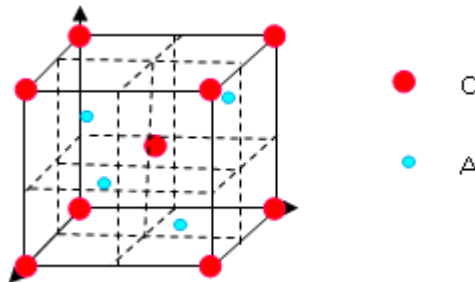
$$\text{on trouve } x = \frac{0,78 \times 16}{0,22 \times 57,8} = 0,98$$

b) La masse volumique s'exprime par $\rho = \frac{ngf \times M_{\text{Ni}_x\text{O}}}{N_A \times V_{\text{maille}}}$

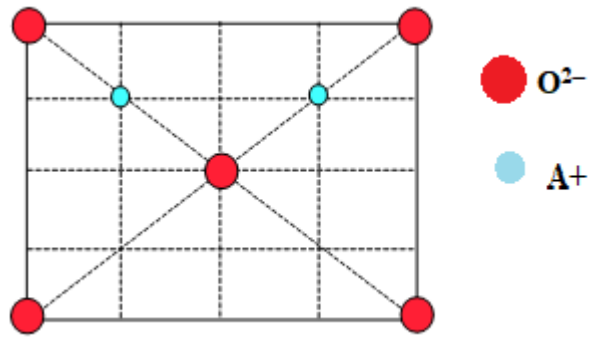
$$\rho = \frac{ngf \times (x \times M_{\text{Ni}} + M_{\text{O}})}{N_A \times a^3} = \frac{4 \times (0,98 \times M_{\text{Ni}} + 16)}{6,02 \times 10^{23} \times (4,18 \times 10^{-3})^3} = 6,62 \text{ g.cm}^3.$$

Exercice 2

1) la maille et son contenu en perspective



2) Trace des ions sur un plan contenant des arêtes diagonalement opposées.



3) Les coordonnées réduites des ions A^{q+} et O^{q-} .

$O^{2-} : (0,0,0) ; (1/2,1/2,1/2)$

$A^{+} : (1/4,1/4,1/4) ; (3/4,1/4,3/4) ; (1/4,3/4,3/4) ; (3/4,3/4,1/4)$

4) Quelle est la formule de ce composé ? En déduire la charge (q+) du cation A^{q+} ?

$$n_{O^{2-}} = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2 \text{ ions par maille}$$

$$n_A = 4 \times 1 = 4 \text{ ions par maille}$$

On a 2 groupements formulaires A_2O .

D'où le degré d'oxydation de cuivre $2x + (-1) = 0 \Rightarrow x = 1$

5) Coordinence de chaque ion par rapport aux ions de signes opposés.

Coordinence de $O^{2-} / A^{+} = 4$

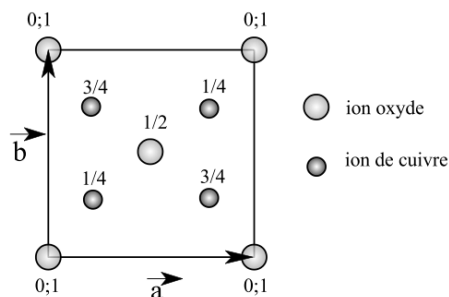
Coordinence de $A^{+} / O^{2-} = 2$

6) Expression puis calculer la distance A-O la plus courte.

Les ions sont tangents selon la grande diagonale

$$d_{A-O} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} = \frac{4,27 \times \sqrt{3}}{4} = 1,85 \text{ \AA}.$$

7) Projection cotée de la maille sur le plan (001) passant par l'origine.



8) Donner l'expression puis calculer la masse volumique de ce composé.

$$\rho = \frac{n_{gf} \times M_{Cu_2O}}{N \times a^3} = \frac{n_A \times M_A + n_O \times M_O}{N \times a^3} = \frac{4 \times 63,5 + 2 \times 16}{6,023 \cdot 10^{23} \times (4,27 \cdot 10^{-8})^3} = 6,099 \text{ g.cm}^{-3}$$

Exercice 3

1) Position des sites tétraédriques et des sites octaédriques dans un réseau cubique à faces centrées.

Les sites tétraédriques sont aux centres de petits cubes d'arête $a/2$

Les sites octaédriques sont situés au centre du cube et aux milieux des arêtes.

1) Nombre d'ions O^{2-} par maille.

$$n_{O^{2-}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ ions par maille}$$

2) Nombre d'ions Mg^{2+} par maille et le nombre d'ions Al^{q+} par maille.

Les sites tétraédriques sont au nombre de 8.

Les sites octaédriques $1 + 12/4 = 4$

$$n_{Al} = 4 \times \frac{1}{2} = 2 \text{ ions par maille}$$

$$3) \quad n_{Mg} = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ ion par maille}$$

4) Formule chimique de cet oxyde et le nombre de motifs par maille. Déduire le degré d'oxydation (q) de l'aluminium dans le cristal.

On a 1 groupement formulaire $MgAl_2O_4$

$$II + 2q + 4(-II) = 0 \text{ donc } q = +III$$

5) Coordinences des ions magnésium et aluminium par rapport aux ions oxydes O^{2-} .

coordinence Mg = 4

coordinence Al = 6

6)

6-a) le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site octaédrique.

$$R + r_o = a/2$$

$$r_o = 0,414 R = 0,414 \times 136 = 56,3 \text{ pm}$$

6-b) le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site tétraédrique.

$$R + r_t = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

$$R_t = 0,224 R = 0,224 \times 136 = 30,5 \text{ pm}$$

7) Expression de la compacité de ce composé

$$C = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{n_{Mg} \times r_{Mg^{2+}}^3 + n_{Al} \times r_{Al^{3+}}^3 + n_{O^{2-}} \times r_{O^{2-}}^3}{a^3} \right) = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1 \times (0,57)^3 + 2 \times (0,535)^3 + 4 \times (1,36)^3}{(8,08)^3} \right) = 0,67$$

Exercice 4

1) Liaison covalente.

2)



3)

3-a) L'atome de carbone est tétravalent. Chaque atome de carbone présente 4 liaisons covalentes. Dans un feuillet chaque atome de carbone présente 2 liaisons simples et une double. Les électrons de la double liaison sont délocalisés. Donc la longueur de la liaison est entre le double et le simple.

3-b) $d_{C-C} = 2 \times R_C = 142 \text{ pm}$

$$R = \frac{d_{C-C}}{2} = 71 \text{ pm}$$

4) La masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{n_{\text{atom}(C)} \times M_C}{N_A \times a^3 \times c \times \frac{\sqrt{3}}{2}}$$

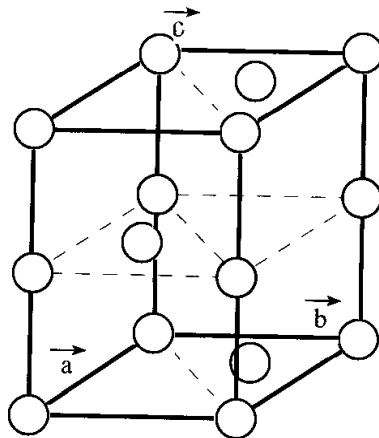
$$a = \sqrt{3} \times d_{C-C} = \sqrt{3} \times 142 = 245,95 \text{ pm}$$

$$d'ou \quad c = \frac{n_{\text{atom}(C)} \times M_C}{N_A \times a^2 \times \rho \times \frac{\sqrt{3}}{2}} = 2 \times d_{\text{plan-plan}} = 335 \text{ pm}$$

La distance entre deux plans consécutifs :

$$d_{\text{plan-plan}} = \frac{4 \times 12 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \times (245,95 \times 10^{-12})^2 \times 2270 \times \sqrt{3}} = 335 \text{ pm}$$

5)



6) Les forces de Van Der Waals

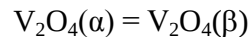
Thème : Thermodynamique

Série N°5

Les corps purs

Exercice 1

À 298K, l'oxyde de vanadium IV (V_2O_4) existe à l'état solide sous les variétés allotropiques « α » et « β ». La variation du potentiel chimique standard de la transformation suivante a pour valeur $1166,81 \text{ J.mol}^{-1}$:



1) La variation d'enthalpie molaire standard de cette transformation est

$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m^\square = 8551,25 \text{ J.mol}^{-1}$. Calculer la variation d'entropie molaire standard relative à cette transformation à 298K.

2) La transition de la variété (α) à la variété (β) se fait avec diminution de volume.

2.a) Écrire l'expression de la variation élémentaire du potentiel chimique « $d\mu^*$ » en fonction de la pression et la température pour chaque variété.

2.b) Quelles seront ces expressions à température constante ?

2.c) Donner les expressions des potentiels chimiques des variétés α et β en fonction de la pression et des potentiels chimiques standards, en supposant que les volumes molaires sont indépendants de la pression.

2.d) Sachant que la diminution de volume molaire est de $10 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$. Évaluer, la pression (en bar) à laquelle les deux variétés sont en équilibre à 298 K.

Exercice 2

1. Compléter le tableau suivant :

		Équilibre liquide-vapeur	Équilibre solide-vapeur
	système	vapeur UF₆ ↕ UF₆ liquide	vapeur UF₆ ↕ UF₆ solide
a)	phénomène		
b)	fraction molaire en phase liquide ou solide	$x_{UF_6} =$	
c)	fraction molaire en phase vapeur	$y_{UF_6} =$	
d)	expression de potentiel chimique en phase liquide ou solide.	$\mu_{UF_6}^{liq} =$	$\mu_{UF_6}^{sd} =$
e)	expression de potentiel chimique en phase vapeur.	$\mu_{UF_6}^{vap} =$	$\mu_{UF_6}^{vap} =$
f)	condition d'équilibre		
	tension de vapeur (mmHg).	$\log_{10}\left(p_{liq}^*\right)=7,538-\frac{1511}{T(K)}$	$\log_{10}\left(p_{sd}^*\right)=10,646-\frac{2559}{T(K)}$

2. Calculer la température de sublimation standard d'UF₆.
3. Déterminer les conditions (p et T) pour qu'UF₆ coexiste sous les trois phases liquide, vapeur et solide.
4. Etablir les expressions puis calculer à la température du point triple :
 - a. L'enthalpie de vaporisation d'UF₆.
 - b. L'enthalpie de fusion d'UF₆ sachant que l'enthalpie de sublimation est de 48,99 kJ.mol⁻¹.

Exercice 3

La variation de la pression de vapeur du titane solide dans la phase β , en fonction de la température, est donnée par la relation : $\log_{10}(p_{sd}^*) = 10,20 - \frac{24275}{T}$ valable de 1150 K à 2005 K.

Celle du titane liquide, par la relation : $\log_{10}(p_{liq}^*) = 9,12 - \frac{22110}{T}$ 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 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, $Ti_{sd}^{\beta} = Ti_{liq}^{\alpha}$, peut-on choisir à la fois la température et la pression pour cet équilibre ? Justifier la réponse.

On donne :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Température standard de fusion de Ti ^{β} : $\theta_{\text{fus}}(\text{Ti}^{\beta}) = 1670^{\circ}\text{C}$.

1 bar $\cong$ 1 atm = 760 mmHg

Corrigé

Exercice 1

1. $\Delta S_{m(298)}^0 = \frac{\Delta H_{m(298)}^0 - \Delta G_{m(298)}^0}{T} = \frac{8551,25 - 1166,81}{298} = 24,78 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
2.
 1. $d\mu_\alpha = V_{m\alpha} \times dp - S_{m\alpha} \times dT$
 $d\mu_\beta = V_{m\beta} \times dp - S_{m\beta} \times dT$
 2. Si $T = \text{cte}$: $d\mu_\alpha = V_{m\alpha} \times dp$ et $d\mu_\beta = V_{m\beta} \times dp$
 3. Par intégration de : $d\mu = V_m \times dp$ nous obtenons :
 $\mu_\alpha = \mu_\alpha^0 + V_{m\alpha} (p - p^0)$
 $\mu_\beta = \mu_\beta^0 + V_{m\beta} (p - p^0)$
 4. Comme la température est constante: $d\mu_\alpha = V_{m\alpha} \times dp$ et $d\mu_\beta = V_{m\beta} \times dp$
 $\mu_\alpha = \mu_\alpha^0 + V_{m\alpha} (p - p^0)$ et $\mu_\beta = \mu_\beta^0 + V_{m\beta} (p - p^0)$
 à l'équilibre : $\mu_\alpha = \mu_\beta$ donc $\mu_\alpha^0 + V_{m\alpha} (p - p^0) = \mu_\beta^0 + V_{m\beta} (p - p^0)$
 $\mu_\beta^0 - \mu_\alpha^0 = (V_{m\alpha} - V_{m\beta}) \times (p - p^0)$
 $\Delta p = p - p^0 = \frac{\mu_\beta^0 - \mu_\alpha^0}{V_{m\alpha} - V_{m\beta}} = \frac{1166,81}{10^{-5}} = 1166,81 \times 10^5 \text{ Pa} = 1166,81 \text{ bar}$
 donc $p = p^0 + \Delta p = 1167,81 \text{ bar}$

Exercice 2

1.

	Equilibre liquide-vapeur	Equilibre solide-vapeur
Système	Vapeur UF₆ $\updownarrow$ Liquide UF₆	Vapeur UF₆ $\updownarrow$ Solide UF₆
a) Phénomène	Vaporisation/liquéfaction	Sublimation/condensation
b) Fraction molaire en phase solide ou liquide	$x_{UF_6} = 1$	
c) Fraction molaire en phase vapeur	$y_{UF_6} = 1$	
d) Expression du potentiel chimique en phase solide ou liquide	$\mu_{UF_6}^{liq} \approx \mu_{UF_6}^{0,liq}(T)$	$\mu_{UF_6}^{sd} \approx \mu_{UF_6}^{0,sd}(T)$
e) Expression du potentiel chimique en phase vapeur	$\mu_{UF_6}^{vap} = \mu_{UF_6}^{0,vap}(T) + RT \ln \frac{p_{UF_6}}{p^0}$	$\mu_{UF_6}^{vap} = \mu_{UF_6}^{0,vap}(T) + RT \ln \frac{p_{UF_6}}{p^0}$
f) Condition d'équilibre	$\mu_{UF_6}^{liq} = \mu_{UF_6}^{vap}$	$\mu_{UF_6}^{sd} = \mu_{UF_6}^{vap}$
Tension de vapeur en (mmHg)	$\log_{10}(p) = 7,538 - \frac{1511}{T(K)}$	$\log_{10}(p) = 10,646 - \frac{2559}{T(K)}$

2.

$$\log_{10}(760) = 10,646 - \frac{2559}{T_{\text{sub}}^0}$$

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

3. Les deux courbes se coupent au point triple :

$$7,538 - \frac{1511}{T_{pt}} = 10,646 - \frac{2559}{T_{pt}}$$

La température du point triple :

$$T_{pt} = \frac{2559 - 1511}{10,646 - 7,538} = 337,19$$

La pression du point triple :

$$\log_{10}(p_{pt}) = 10,646 - \frac{2559}{337,19} = 3,06$$

$$P_{pt} = 1148,15 \text{ mmHg}$$

4.

a. La relation de Clapeyron : $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{T(V_m^{vap} - V_m^{liq})}$

$$V_m^{vap} - V_m^{liq} \approx V_m^{vap} = \frac{RT}{p}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{RT^2} \times p$$

$$\int_{p^0}^p \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap} H_m^0}{R} \times \int_{T_{eb}^0}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{\Delta_{vap} H_m^0}{R} \times \left(\frac{1}{T_{eb}^0} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\log_{10}\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{\Delta_{vap} H_m^0}{\ln(10)R} \times \left(\frac{1}{T_{eb}^0} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\log_{10}(p) = \frac{\Delta_{vap} H_m^0}{\ln(10)R} \times \frac{1}{T_{eb}^0} - \log_{10}(p^0) - \frac{\Delta_{vap} H_m^0}{\ln(10)RT}$$

Par identification :

$$\frac{\Delta_{vap} H_m^0}{\ln(10)R} = 1511$$

$$\Delta_{vap} H_m^0 = 1511 \times \ln(10) \times R$$

$$\Delta_{vap} H_m^0 = 28,89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

Exercice 3

1) Au point triple, on écrit l'égalité des pressions de vapeur de Ti^{β} et du titane liquide :

$$10,20 - \frac{24275}{T_{pt}} = 9,12 - \frac{22110}{T_{pt}}$$

$$T_{pt} = \frac{(24275 - 22110)}{10,20 - 9,12} \approx 2005 K$$

$$\log_{10}(P_{pt}) = 9,12 - \frac{22110}{T_{pt}} = 9,12 - \frac{22110}{2005} = -1,91$$

$$P_{pt} = 10^{-1,91} = 0,012 \text{ mmHg}$$

2)

La relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre liquide-vapeur est : $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap} = \frac{\Delta_{vap} H}{T \times (v^{gaz} - v^{liq})}$

Hypothèses :

- $\Delta_{\text{vap}}H = \text{cte}$
- $v^{\text{gaz}} \gg v^{\text{liq}} \Rightarrow v^{\text{gaz}} - v^{\text{liq}} \approx v^{\text{gaz}}$
- Gaz parfait : $v^{\text{gaz}} = \frac{R \times T}{P}$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R \times T^2} \times P$$

$$\left(\frac{dP}{P}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \times \frac{dT}{T^2}$$

$$\frac{d(\ln(P))}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R \times T^2} \quad (*)$$

$$\text{Or } \ln(P) = \ln(10) \times \left(9,12 - \frac{22110}{T}\right)$$

$$\text{En dérivant par rapport à } T, \text{ on obtient : } \frac{d(\ln(P))}{dT} = \ln(10) \times \left(\frac{22110}{T^2}\right) \quad (**)$$

Par identification des deux relations (*) et (**) :

$$\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} = \ln(10) \times 22110$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = \ln(10) \times 22110 \times R$$

Application numérique :

$$\Delta_{\text{vap}}H = \ln(10) \times 22110 \times 8,314 = 423267,04 \text{ J.mol}^{-1}$$

De même pour la sublimation :

$$\frac{d(\ln(P))}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R \times T^2} \quad (***)$$

Or

$$\ln(P) = \ln(10) \times \left(10,20 - \frac{24275}{T}\right)$$

En dérivant par rapport à T, on obtient :

$$\frac{d(\ln(P))}{dT} = \ln(10) \times \left(\frac{24275}{T^2}\right) \quad (****)$$

Par identification des deux relations (***) et (****) :

$$\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R} = \ln(10) \times 24275$$

$$\Delta_{\text{sub}}H = \ln(10) \times 24275 \times R$$

Application numérique :

$$\Delta_{\text{sub}}H = \ln(10) \times 24275 \times 8,314 = 464713,14 \text{ J.mol}^{-1}$$

A la température du point triple :

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

Application numérique :

$$\Delta_{\text{fus}}H = 464713,14 - 423267,04 = 41446,10 \text{ J.mol}^{-1}$$

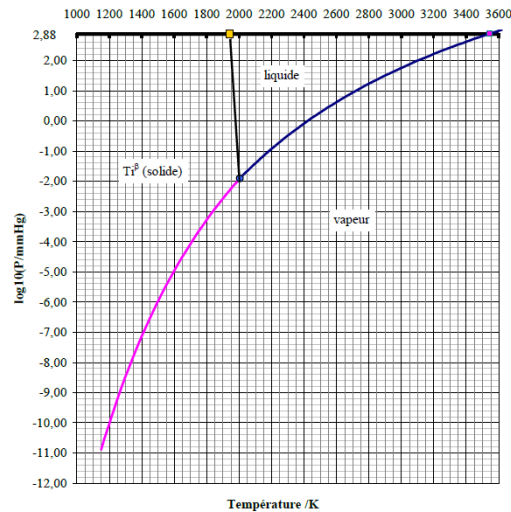
3)

La température d'ébullition standard est obtenue pour P=760 mmHg.

$$\log_{10}(760) = 9,12 - \frac{22110}{T_{vap}^0}$$

$$T_{vap}^0 = \frac{-22110}{(\log_{10}(760) - 9,12)} \approx 3544K$$

4-a)



La courbe de fusion passe par le point triple et le point donnant la température de fusion standard ($T_{fus}^0(Ti) = 1670 + 273 = 1943K$)

4-b)

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

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus} = \frac{\Delta_{fus}H}{T \times (v^{liq} - v^{sd})} < 0$$

$$\text{Avec } \Delta_{fus}H > 0 \text{ donc } v^{liq} - v^{sd} < 0 \Rightarrow v^{liq} < v^{sd} \Rightarrow \frac{1}{v^{liq}} > \frac{1}{v^{sd}} \Rightarrow \frac{M}{v^{liq}} > \frac{M}{v^{sd}}$$

$$\text{D'où } \rho^{liq} > \rho^{sd}$$

Le titane liquide est plus dense que le titane β solide.

5-a)

a) D'après la règle des phases on a : $\varpi = C + 2 - \varphi - k - r$

Avec

C est le nombre de constituants : 1

φ est le nombre de phases : 2

k est le nombre d'équilibres chimiques : 0

r est le nombre de relations imposées par l'expérimentateur : 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.

5-b)

a) Comme $\frac{\partial A}{\partial P} = -\Delta_r v$ (A : affinité chimique) et d'après la question III-4-b) on a :

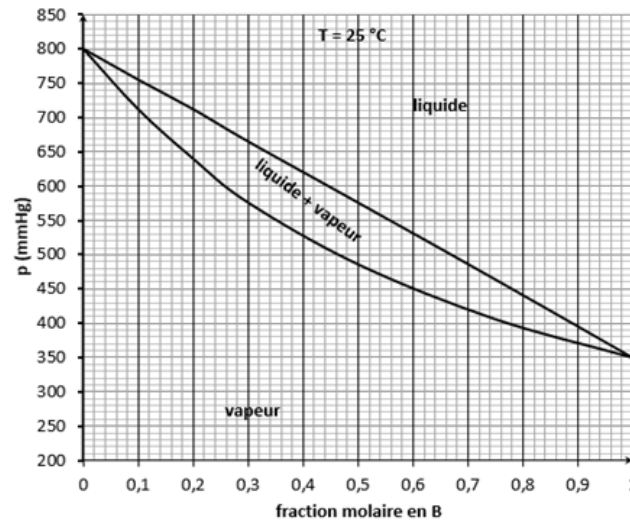
$$\rho^{liq} > \rho^{sd} \Rightarrow v^{liq} < v^{sd} \Rightarrow v^{liq} - v^{sd} < 0 \Rightarrow \Delta_r v < 0$$

$$\frac{\partial A}{\partial P} = -\Delta_r v > 0 \Rightarrow \text{on favorise le passage de } Ti_{(\beta)} \text{ à } Ti_{(liq)}$$

Série 6 : Diagrammes binaires

Exercice 1

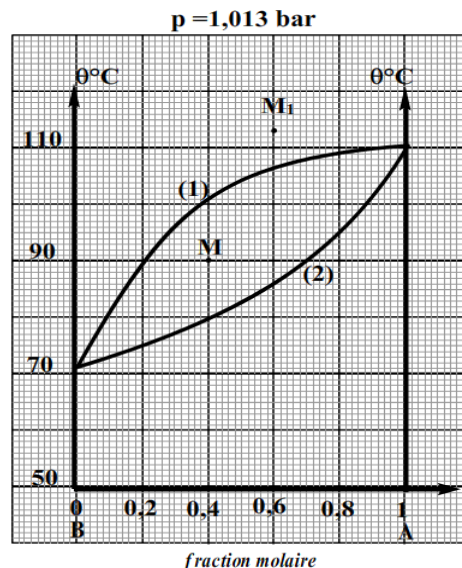
Soit le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du binaire A-B à 25°C.



- 1) On prépare à 25°C, un mélange liquide M_1 à partir de 6 mol de A afin d'avoir une composition $W_B = 0,216$.
 - 1-a) Exprimer la fraction molaire de B (x_B) en fonction de la fraction massique. Calculer sa valeur.
 - 1-b) Déterminer la composition molaire en B de chacune des phases liquide et vapeur en équilibre quand on aura évaporé la moitié du liquide initial.
 - 1-c) Indiquer la valeur de la pression correspondante à cet équilibre.
 - 1-d) Calculer la masse de B dans chacune de ces phases.
 - 2) On considère le mélange M_1 , pris à la même température et sous la pression de 575 mmHg. Déterminer les pressions partielles des constituants du binaire M_1 .
- On donne :** Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : A : 145 et B : 60.

Exercice 2

Sur la figure ci-dessous est représenté le diagramme d'équilibre liquide - vapeur relatif au mélange de deux liquides A et B.



En utilisant ce diagramme, répondre aux questions suivantes :

- 1) Quelle est la température d'ébullition normale du liquide
 - B pur ?
 - A pur ?
- 2) Quel est le liquide le plus volatil ?
- 3) Comment s'appellent les courbes (1) et (2) ?
- 4) Les deux liquides A et B sont-ils miscibles en toutes proportions ?
- 5) A quelle température commence l'ébullition d'un mélange de fraction molaire $x_A = 0,2$ sous 1,013 bar ?
- 6) Quelles sont, à 100°C et sous 1,013 bar, les compositions du liquide et de la vapeur en équilibre ?
- 7) Indiquer sur chaque domaine du diagramme la nature des phases et l'état physique correspondant.
- 8) A quelle température se termine l'ébullition d'un liquide de fraction molaire $x_B = 0,30$ sous 1,013 bar ?
- 9) A quelle température commence à se liquéfier une vapeur de fraction molaire $y_A = 0,6$ sous 1,013 bar ?
- 10) A quelle température se termine la liquéfaction d'une vapeur de fraction molaire $y_A = 0,6$ sous 1,013 bar ?
- 11) Quelle est la composition de la première goutte de liquide (en équilibre avec la vapeur) formée lors de la liquéfaction d'une vapeur de fraction molaire $y_A = 0,6$ sous 1,013 bar ?
- 12) Quelle est la composition de la dernière goutte de liquide (en équilibre avec la vapeur) restant lors de la vaporisation d'un mélange de composition $x_B = 0,20$ sous 1,013 bar ?
- 13) Un mélange de fraction molaire $x_A = 0,40$ est porté à la température de 90°C, sous 1,013 bar. Sachant que ce mélange contient 100 moles de A, combien de moles de A sont transformées en vapeur à 90°C ?
- 14) On refroidit le mélange noté M_1 sur le diagramme jusqu'à la température 70°C.
 - 14-a) Tracer la courbe d'analyse thermique du refroidissement. Indiquer sur chaque portion de la courbe la valeur de la variance et de nombre de degrés de liberté.
 - 14-b) Représenter sur le diagramme, le trajet suivi par le point représentatif de la phase liquide au cours de ce refroidissement.
- 15) On réalise, sous la pression $p = 1,013$ bar, la distillation fractionnée d'un mélange liquide contenant A et B de fraction molaire $x_A = 0,4$.
 - 15-a) A quelle température faut-il porter le mélange pour observer l'ébullition commençante ?
 - 15-b) Quelle est la composition du distillat ?
 - 15-c) Quel est le résidu de cette distillation ?

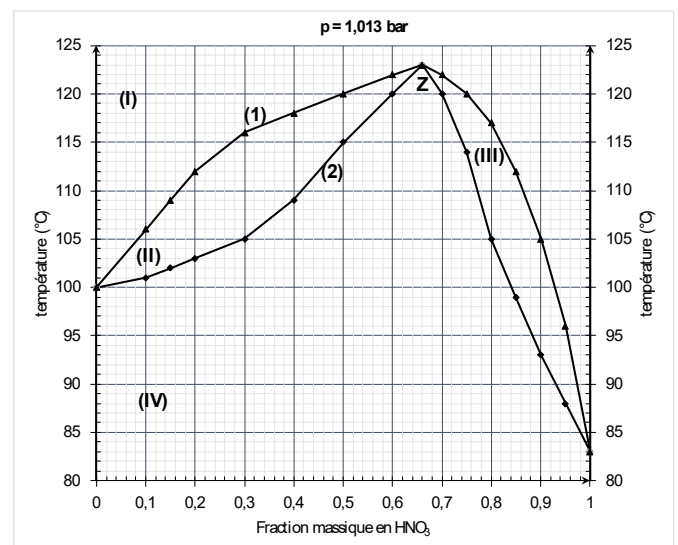
Exercice 3

Le diagramme binaire eau_acide nitrique, à une pression de 1,013 bar, est donné par la figure ci-dessous.

- 1) Indexer le diagramme, en précisant les phases en présence dans chaque domaine, nommer les courbes.
- 2) Qu'appelle-t-on le mélange dont la composition correspond à la température maximale ?
 - 2-a) Quelles particularités présente-il ?
 - 2-b) Quelle est la valeur de la variance de ce mélange à température constante ? Commenter la valeur trouvée.
- 3) On considère le mélange liquide noté **M** obtenu lors de la préparation industrielle de l'acide nitrique. Il est constitué au total de 100 mol et sa fraction molaire en HNO_3 est $x_{\text{HNO}_3} = 0,11$.

3-a) Montrer que la masse totale de ce mélange **M** est égale à 2295 g.

3-b) Donner l'expression puis calculer la fraction massique en HNO_3 de ce mélange **M**.



- 3-c) A quelle température ce mélange **M** commence à bouillir ?
- 4) Le mélange **M** de la question précédente est chauffé jusqu'à la température 109°C maintenue constante.
- 4-a) Donner la composition en HNO_3 des phases en présence.
- 4-b) Calculer alors les masses de chacune des phases.
- 4-c) Quelle température T_{vap} doit-on dépasser pour évaporer totalement le liquide obtenu ?
- 4-d) La vapeur ainsi obtenue est condensée de nouveau. Quelle est la fraction massique en H_2O du liquide qui apparaît à T_{vap} ?
- 5) On se propose d'effectuer une distillation fractionnée de ce mélange industriel **M**.
Préciser ce qu'on recueillera comme distillat et ce qui reste comme résidu. Justifier la réponse.

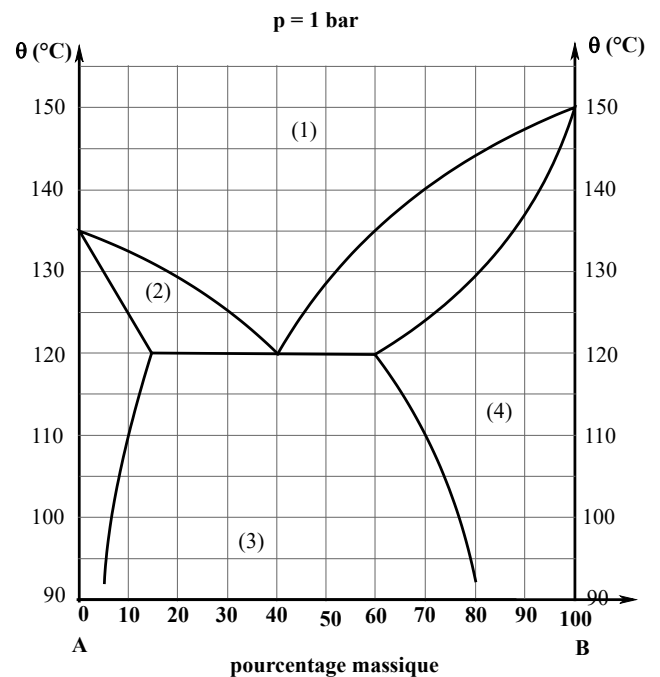
Données numériques

Masses molaires (g mol^{-1}) : $\text{H}_2\text{O} = 18$; $\text{HNO}_3 = 63$

Exercice 4

On considère le diagramme d'équilibre liquide-vapeur de deux corps A et B représenté par la figure ci-dessous.

- 1) Indexer le diagramme en précisant la nature des phases en présence dans les domaines (1), (2), (3) et (4).
- 2) On chauffe un mélange liquide titrant 90% en masse de A.
- 2-a) À quelle température devient-il homogène ?
- 2-b) À quelle température commence-t-il à bouillir ?
- 3) On chauffe d'une façon régulière 50 g d'un mélange renfermant 15 g de B jusqu'à 130°C. Déterminer les masses du corps A dans chacune des phases en présence à $T=110^\circ\text{C}$.



Corrigé de la série 6

Exercice 1 :

1)

1-a)

$$x_B = \frac{w_B^{\text{liq}}}{w_B^{\text{liq}} + \frac{M_B}{M_A} \times (1 - w_B^{\text{liq}})}$$

Application numérique :

$$x_B = \frac{0,216}{0,216 + \frac{60}{145} \times (1 - 0,216)} = 0,4$$

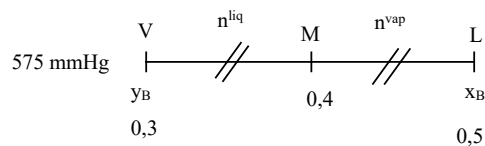
Remarque : $x_B = \frac{n_B^{\text{liq}}}{n_B^{\text{liq}} + n_A^{\text{liq}}} = \frac{n_B^{\text{liq}}}{n_B^{\text{liq}} + 6} = 0,4 \Rightarrow n_A^{\text{liq}} = 6 \text{ mol}$ et $n_B^{\text{liq}} = 4 \text{ mol}$ $n_{\text{tot}} = 10 \text{ mol}$

1-b) Le mélange M à une composition $x_B = 0,4$ (question précédente).

La moitié du liquide initial est évaporé c'est-à-dire $n^{\text{liq}} = n^{\text{vap}}$

Graphiquement :

On remarque que à la pression 575 mmHg on a l'égalité $ML = VM$



Par lecture sur le diagramme : $x_B \approx 0,5$ et $y_B \approx 0,3$

On peut vérifier par le calcul que :

$$\frac{n^{\text{liq}}}{n^{\text{vap}}} = \frac{y_B - x_B^{\text{glob}}}{x_B^{\text{glob}} - x_B} = \frac{y_B - 0,4}{0,4 - x_B} = 1$$

$$x_B + y_B = 0,8$$

La solution $x_B = 0,5$ et $y_B = 0,3$ convient.

1-c) La pression correspondante à cet équilibre est $p = 575 \text{ mmHg}$

1-d) $n_{\text{tot}} = n^{\text{liq}} + n^{\text{vap}} = 10 \text{ mol} \Rightarrow n^{\text{liq}} = n^{\text{vap}} = 5 \text{ mol}$

$$x_B = 0,5 = \frac{n_B^{\text{liq}}}{n^{\text{liq}}} \Rightarrow n_B^{\text{liq}} = 0,5 \times n^{\text{liq}} = 2,5 \text{ mol}$$

$$m_B^{\text{liq}} = n_B^{\text{liq}} \times M_B = 2,5 \times 60 = 150 \text{ g}$$

$$y_B = 0,3 = \frac{n_B^{\text{vap}}}{n^{\text{vap}}} \Rightarrow n_B^{\text{vap}} = 0,3 \times n^{\text{vap}} = 0,3 \times 5 = 1,5 \text{ mol}$$

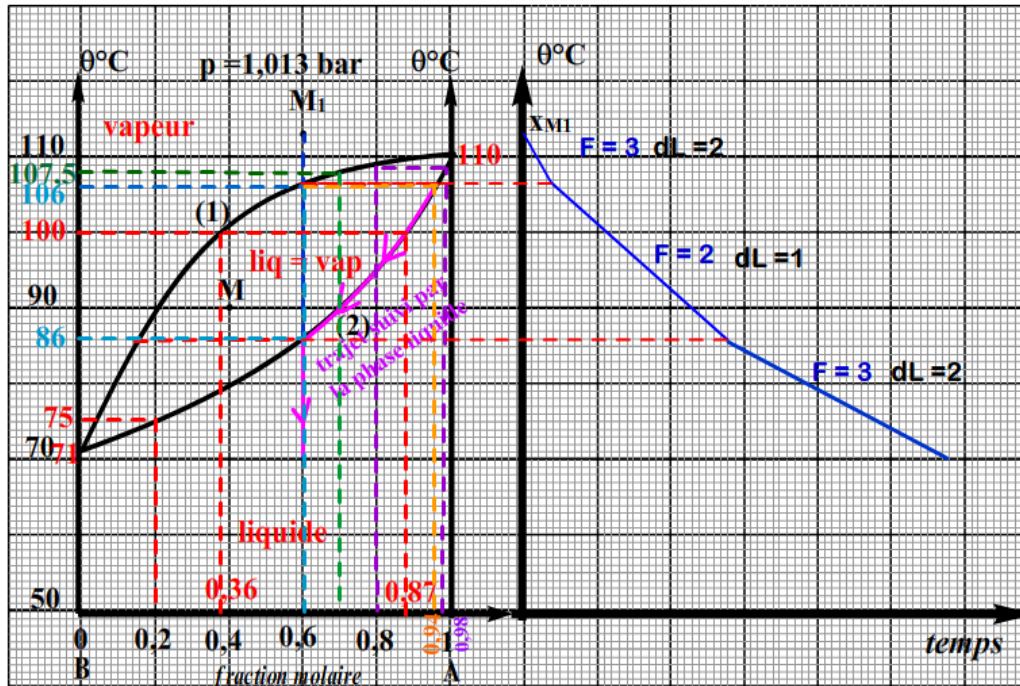
$$m_B^{\text{vap}} = n_B^{\text{vap}} \times M_B = 1,5 \times 60 = 90 \text{ g}$$

2) d'après le diagramme (la courbe de vaporisation est une droite) le mélange est idéal. On peut appliquer la loi de Raoult quel que soit x_i :

$$p_B = x_B \times p_B^\sigma = 0,5 \times 350 = 175 \text{ mmHg}$$

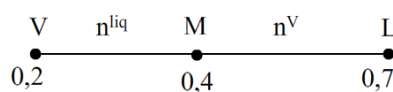
$$p_A = x_A \times p_A^\sigma = 0,5 \times 800 = 400 \text{ mmHg}.$$

Exercice 2



- 1) Sous la pression $p = 1,013 \text{ bar}$ les températures d'ébullition : $\theta_{eb}(A) = 110^\circ\text{C}$; $\theta_{eb}(B) = 71^\circ\text{C}$;
- 2) B est le composé le plus volatil, car sa température d'ébullition normale est inférieure à celle de A
- 3) La courbe (1) : courbe de Rosée.
La courbe (2) : courbe de bulle.
- 4) Oui, les deux liquides A et B sont totalement miscibles.
- 5) Le mélange liquide de fraction molaire $x_A = 0,2$ commence à bouillir à la température 75°C .
- 6) La composition de la vapeur $y_A = 0,36$
La composition du liquide $x_A = 0,87$.
- 7) Indexation du diagramme.
- 8) $x_A = 1 - x_B = 0,70$
L'ébullition se termine à la température $107,5^\circ\text{C}$.
- 9) La vapeur commence à se liquéfier à la température 106°C .
- 10) La liquéfaction se termine à la température 86°C .
- 11) Les premières gouttes de liquide a pour composition $x_A = 0,94$.
- 12) $x_A = 1 - x_B = 0,8$
Les dernières gouttes de liquide a pour composition $x_A = 0,98$.
- 13) $n_A^V + n_A^{liq} = 100 \text{ mol}$

$$x_A = 0,4 = \frac{n_A^V + n_A^{liq}}{n^V + n^{liq}} = \frac{100}{n^V + n^{liq}} \Rightarrow n^V + n^{liq} = \frac{100}{0,4} = 250 \text{ mol}$$



La règle des segments inverses :

$$\begin{cases} \frac{n^V}{n^{liq}} = \frac{0,7 - 0,4}{0,4 - 0,2} = \frac{0,3}{0,2} = 1,5 \\ n^V + n^{liq} = 250 \text{ mol} \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équations donne : $n^V = 150 \text{ mol}$ et $n^{liq} = 100 \text{ mol}$

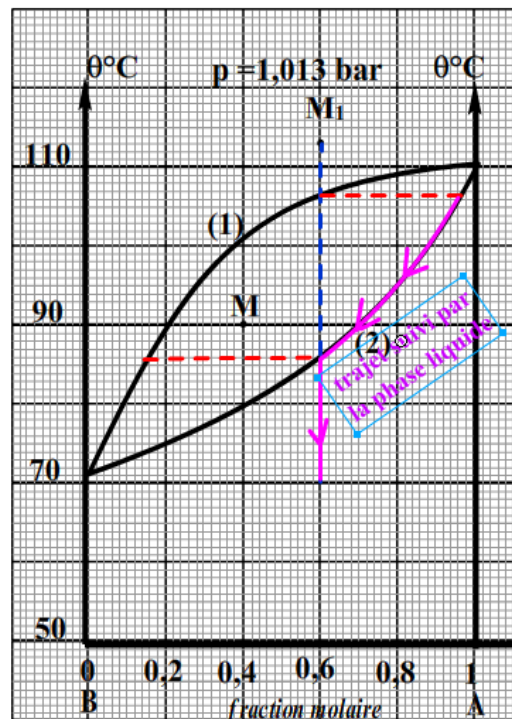
La quantité de matière de A transformée en vapeur :

$$y_A = 0,2 = \frac{n_A^V}{n^V} = \frac{n_A^V}{150} \Rightarrow n_A^V = 0,2 \times 150 = 30 \text{ mol}$$

14)

14-a) Voir diagramme ci-dessus

14-b)



15)

15-a) Pour observer l'ébullition commençante du mélange liquide de composition $x_A = 0,4$, il faut porter le mélange à la température 80°C .

15-b) Le distillat a pour composition $y_A = 0$ c'est-à-dire $y_B = 1$ (B pur).

15-c) le résidu est A pur.

Exercice 3

1)

Domaine (I) : vapeur

Domaine (II) : vapeur + liquide

Domaine (III) : vapeur + liquide

Domaine (IV) : liquide

Courbe (1) : courbe de rosée

Courbe (2) : courbe de vaporisation.

2) Le mélange azéotrope.

$$2\text{-a) } w_{\text{HNO}_3}^{liq} = w_{\text{HNO}_3}^{vap}$$

- le mélange bout à T constante.

- La composition et la température changent quand la pression change.

$$2\text{-b) } F = C + 2 - \phi - k - r$$

$$F = 2 + 2 - 2 - 0 - 1 = 1$$

Le nombre de paramètres intensifs qu'on peut fixer est nul car le nombre de degrés de liberté est égal à zéro.

3)

$$3-a) x_{HNO_3} = 0,11 = \frac{n_{HNO_3}}{n_{tot}} = \frac{m_{HNO_3}}{n_{tot} \times M_{HNO_3}} = \frac{m_{HNO_3}}{100 \times 63}$$

$$m_{HNO_3} = 0,11 \times 100 \times 63 = 693 \text{ g}$$

$$n_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3}}{M_{HNO_3}} = \frac{693}{63} = 11 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = n_{tot} - n_{HNO_3} = 100 - 11 = 89 \text{ mol}$$

$$m_{H_2O} = n_{H_2O} \times M_{H_2O} = 89 \times 18 = 1602 \text{ g}$$

$$\text{D'où la masse totale du mélange M : } m_{tot} = m_{HNO_3} + m_{H_2O} = 693 + 1602 = 2295 \text{ g}$$

$$3-b) w_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3}}{m_{tot}}$$

$$w_{HNO_3} = \frac{693}{2295} = 0,30$$

3-c) Ce mélange commence à bouillir à 105°C

4)

4-a) Le point représentatif du mélange de coordonnée ($w_{HNO_3} = 0,30$, 109°C) se trouve dans un domaine diphasique (liquide-vapeur) : $w_{HNO_3}^{liq} = 0,40$ et $w_{HNO_3}^{vap} = 0,15$

4-b) Règle des segments inverses

$$\frac{m^{liq}}{m^{vap}} = \frac{w_{HNO_3}^{glob} - w_{HNO_3}^{vap}}{w_{HNO_3}^{liq} - w_{HNO_3}^{glob}} = \frac{0,30 - 0,15}{0,40 - 0,30} = 1,5$$

$$m^{liq} + m^{vap} = 2295 \text{ g}$$

$$m^{liq} = 1377 \text{ g}$$

$$m^{vap} = 918 \text{ g}$$

4-c) Liquide obtenu à $w_{HNO_3}^{liq} = 0,40$

Pour évaporer ce liquide il faut dépasser la température 118°C

4-d) De la courbe : $w_{HNO_3}^{liq} = 0,56 \rightarrow w_{H_2O}^{liq} = 0,44$

5) La vapeur de ce mélange s'enrichit en composé le plus volatile (ici H₂O en tête de la colonne) : distillat
Le liquide devient de plus en plus riche en composé le moins volatile (ici l'azéotrope en bas de la colonne) : résidu

$$\theta_{H_2O}^{vap} < \theta_{Az}^{vap}$$

Exercice 4

1) Domaine (1) : vapeur

Domaine (2) : vapeur et L_α : phase liquide du constituant A saturée en constituant B.

Domaine (3) : L_α et L_β : phase liquide du constituant A saturée en constituant B et phase liquide du constituant B saturée en constituant A.

Domaine (4) : L'_β : une phase liquide, zone de miscibilité parfaite de A dans B.

2)

2-a) Si on chauffe un mélange liquide titrant $\%w_A=90\%$; C'est-à-dire $\%w_B=100-\%w_A=10\%$; il devient homogène à 110°C (d'après le diagramme).

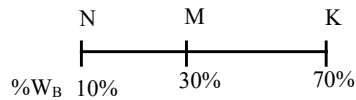
2-b) Ce mélange commence à bouillir à 125°C (d'après le diagramme)

3)

$$\text{Le point M se trouve à : } \%w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} \times 100 = \frac{m_B}{m_{\text{tot}}} \times 100$$

Application numérique :

$$\%w_B = \frac{15}{50} \times 100 = 30\%$$



Le point M ($\%w_B=30\%$, $\theta=110^\circ\text{C}$) appartient à un domaine diphasé, (la phase liquide L_α notée α et la deuxième phase liquide L_β notée β).

D'après le diagramme l'isotherme $\theta=110^\circ\text{C}$ coupe les courbes aux points N et K d'abscisses respectives :

$$\left(\%w_B^\alpha\right)_N = \%w_N^\alpha = 10\% \text{ et } \left(\%w_B^\beta\right)_K = \%w_K^\beta = 70\%$$

Les masses du liquide α , m^α et du liquide β , m^β satisfont à la règle des segments inverses :

$$\begin{cases} \frac{m^\alpha}{m^\beta} = \frac{\%w_M - \%w_K}{\%w_N - \%w_M} = \frac{30 - 70}{10 - 30} = \frac{40}{20} = 2 \\ m^\alpha + m^\beta = 50\text{ g} \end{cases}$$

La résolution de ce système fournit : $m^\alpha=33,33\text{ g}$ et $m^\beta=16,67\text{ g}$.

D'où

$$\%w_A^\alpha = \frac{m_A^\alpha}{m^\alpha} \times 100 = 90\%$$

$$m_A^\alpha = \frac{\%w_A^\alpha \times m^\alpha}{100} = \frac{90 \times 33,33}{100} = 30\text{ g}$$

$$\%w_A^\beta = \frac{m_A^\beta}{m^\beta} \times 100 = 30\%$$

et

$$m_A^\beta = \frac{\%w_A^\beta \times m^\beta}{100} = \frac{30 \times 16,67}{100} = 5\text{ g}$$



Série N° 7 Diagramme binaire liquide- solide

Exercice I :

Les métaux argent et cuivre sont complètement miscibles à l'état liquide et partiellement miscibles à l'état solide. Ils donnent lieu à un eutectique.

1. En exploitant les données ci-dessous, représenter l'allure du diagramme liquide-solide correspondant à ce système.

* Echelle : 1 cm pour 100°C, 1 cm pour un pourcentage massique égal à 10.

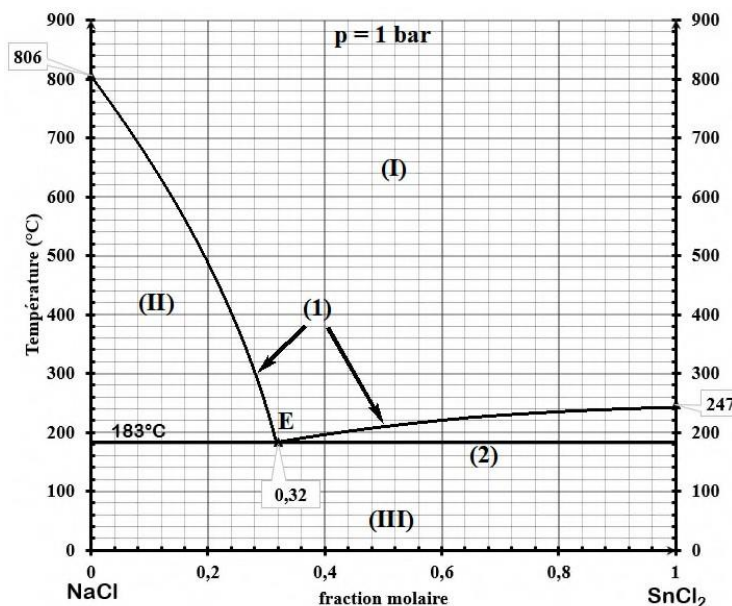
* les températures de fusion des corps purs sont :

$\theta_{\text{fus}}(\text{Cu}) = 1083^\circ\text{C}$; $\theta_{\text{fus}}(\text{Ag}) = 960^\circ\text{C}$.

- Les coordonnées du point eutectique E :
 $\Theta_E = 780^\circ\text{C}$, pourcentage massique en cuivre = 30%.
 - A la température de 780°C, la solubilité du cuivre dans l'argent solide exprimée en pourcentage massique de cuivre est égale à 10%.
 - A la température de 780°C, la solubilité de l'argent dans le cuivre solide exprimée en pourcentage massique d'argent est égale à 10%.
2. Indiquer les phases en présence dans chaque domaine du diagramme proposé.
 3. On refroidit un mélange liquide à 30% en cuivre jusqu'à la température de 500°C
 - a) Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique et indiquer sur chaque tronçon de courbe le phénomène observé.
 - b) Quelle est la composition des phases solides obtenues au moment où la dernière goutte de liquide disparaît ?

Exercice II :

Le graphique ci-dessous représente le diagramme d'équilibre solide-liquide du système NaCl-



SnCl₂.

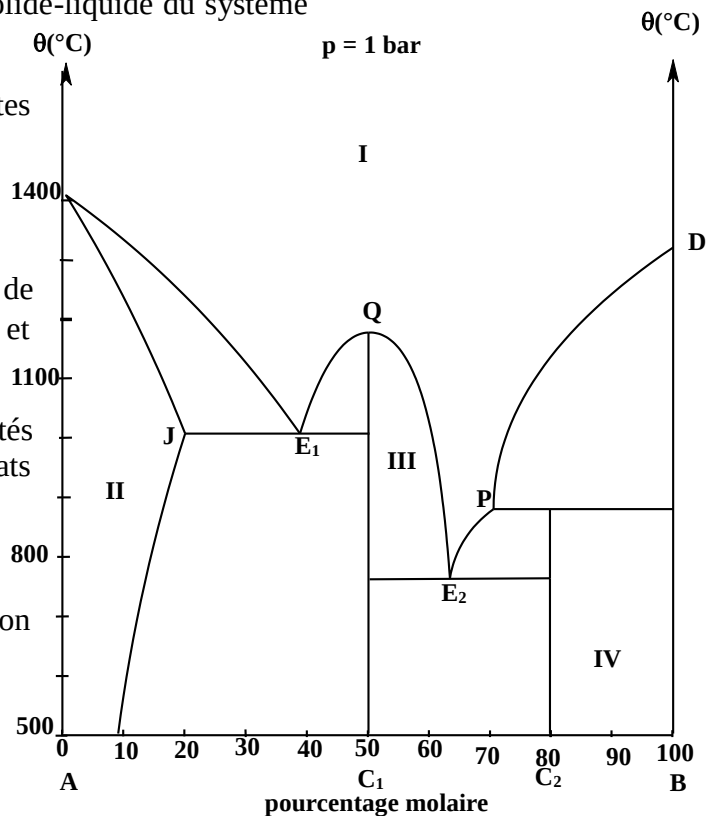
1. Que peut-on dire de la solubilité mutuelle de NaCl et SnCl₂ à l'état solide et à l'état liquide ?

2. Indexer le diagramme en précisant la nature des phases présentes dans les différents domaines numérotés de (I) à (III).
3. Nommer les courbes numérotés (1) et (2) sur le diagramme.
4. Indiquer les phases en équilibre sur le palier de température à 183°C.
5. On refroidit sous pression constante ($p = 1$ bar) jusqu'à la température de 300°C, 5 mol d'un mélange liquide NaCl-SnCl₂ dont la fraction molaire en SnCl₂ est égale à 0,2. Déterminer la quantité (en mol) de chacune des phases présentes à cette température.

Exercice III :

On considère le diagramme isobare solide-liquide du système binaire A-B à $p = 1$ bar.

1. Préciser la nature des phases présentes dans les domaines (I, II, III et IV) du diagramme ci-contre.
2. Donner les noms des points D, Q, J, P et E₁.
3. Déterminer la formule chimique de chacun des composés définis C₁ et C₂ et indiquer leurs types de fusions.
4. Que peut-on dire des miscibilités mutuelles de A et B dans les deux états physiques du diagramme ?
5. a) Préciser les noms, les températures et les limites des domaines des mélanges pour lesquels on a le maximum de phases en équilibre.
- 5-b) Donner les équations de ces équilibres.

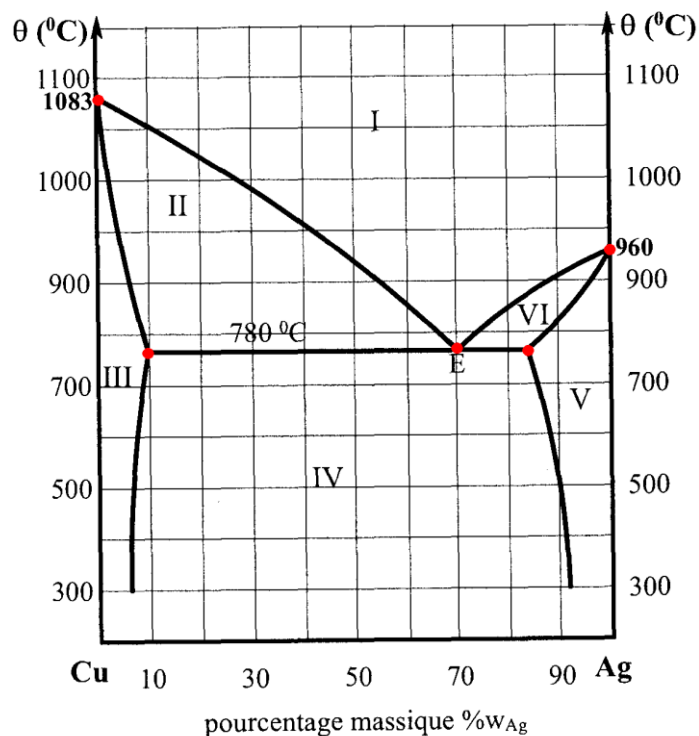


- 5-c) Combien de paramètres intensifs dont dépend le système peut-on varier pour définir l'état d'équilibre dans chacun de ces domaines ?
6. Tracer les courbes de refroidissement des mélanges $\%x_B = 80\%$ et $\%x_B = 100\%$ de la température 1400°C jusqu'à 650°C. Décrire les phénomènes observés sur chaque tronçon de ces courbes.
7. On refroidit un mélange liquide renfermant 2,82 mol de B et 0,94 mol de A jusqu'à la température de 900°C.
 - 7-a) Quelles sont les phases en présence à cette température ?
 - 7-b) Quel est le pourcentage molaire de B dans chacune d'elles ?
 - 7-c) Déterminer la quantité de matière de chacune des phases.
 - 7-d) Déterminer la quantité de matière de B dans chaque phase.
 - 7-e) À quelle température doit-on opérer pour récupérer le maximum de C₂ solide ? Justifier.

Corrigé série diagramme binaire solide liquide -2019-2020

Exercice I

1. Allure du diagramme liquide-solide du système Cu-Ag

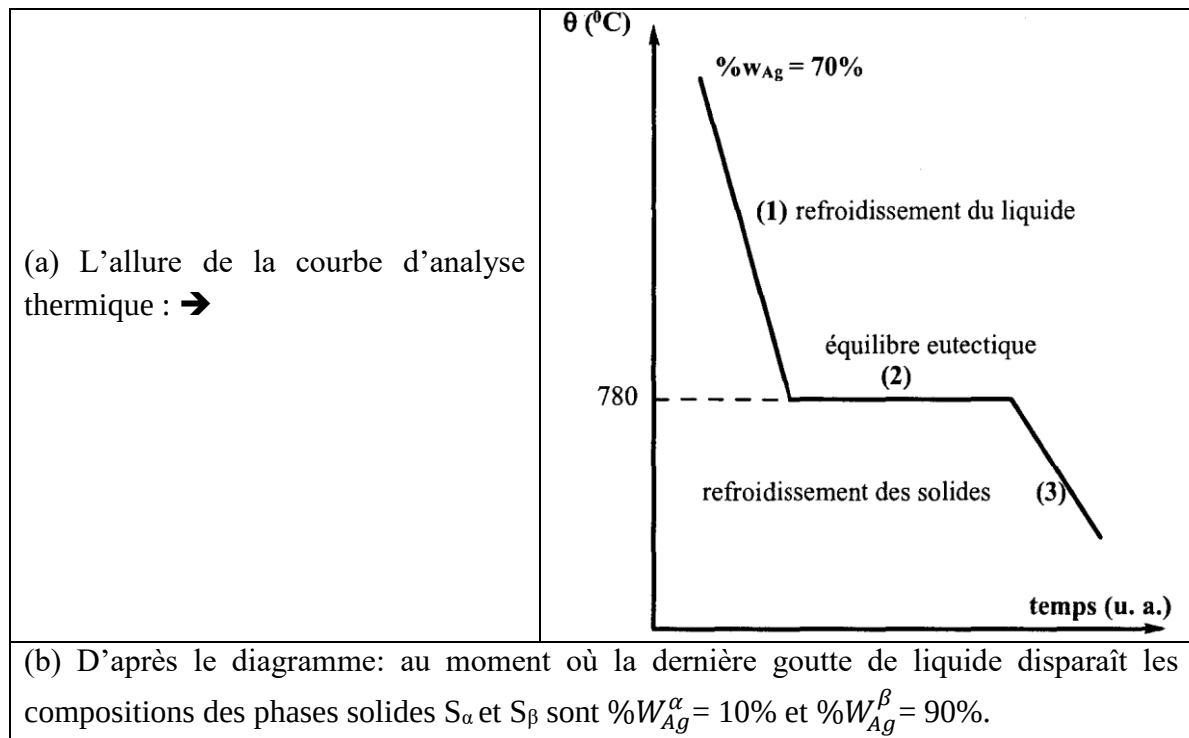


Allure du diagramme d'équilibre liquide-solide du système Cu — Ag à p 1 bar.

2.

* Domaine I : liquide. * Domaine II: S_{α} et liquide. * Domaine III : S_{α}. * Domaine IV: S_{α} et S_{β}. * Domaine V: S_{β} * Domaine VI: S_{β} et liquide	avec S_{α} est une solution solide de Ag dans Cu. S_{β} est une solution solide de Cu dans Ag.
---	---

3. D'après l'énoncé $\%W_{\text{Cu}}=30\%$ d'où $\%W_{\text{Ag}} = 100 - \%W_{\text{Cu}}=100 - 30 = 70\%$



Exercice II

- NaCl et SnCl_2 sont totalement miscibles à l'état liquide et totalement non soluble à l'état solide.
- Domaine (I) : liquide
Domaine (II) : $\text{NaCl}_{(\text{sd})}$ et liquide
Domaine (III) : $\text{NaCl}_{(\text{sd})}$ et $\text{SnCl}_{2(\text{sd})}$
- La courbe (1) est la courbe liquidus. La courbe (2) est la courbe solidus.
- Sur le palier de température 183°C , il existe 3 phases en équilibre : liquide (E), $\text{NaCl}_{(\text{sd})}$ et $\text{SnCl}_{2(\text{sd})}$
-

$\begin{cases} n_{\text{NaCl}}^{\text{sd}} = \frac{0,28 - 0,2}{0,2 - 0} = 0,4 \\ n_{\text{NaCl}}^{\text{sd}} + n^{\text{liq}} = 5 \text{ mol} \end{cases}$ $n_{\text{NaCl}}^{\text{sd}} = 0,4 \times n^{\text{liq}}$ $0,4 \times n^{\text{liq}} + n^{\text{liq}} = 5 \text{ mol}$	$1,4 \times n^{\text{liq}} = 5 \text{ mol}$ $n^{\text{liq}} = \frac{5}{1,4} = 3,57 \text{ mol}$ $n_{\text{NaCl}}^{\text{sd}} = 5 - n^{\text{liq}} = 5 - 3,57 = 1,43 \text{ mol}$
---	--

Exercice III

- I: liquide.
- II: S_α : solution solide riche en A.
- III: $\text{C1}(\text{sd})$ + liquide

IV : $B_{(sd)} + C_{2(sd)}$

2.. D : température de fusion standard de B.

Q : point de fusion de C_1 .

J : maximum de solubilité de B dans A.

P : point péritectique.

E₁: point Eutectique.

3. Les composés définis ont pour formule A_uB_v :

Par définition : $x_B = \frac{v}{u+v}$

Pour le composé C_1 : $x_B = 0,5 \rightarrow$ on choisit $v = 1$ et $u = 1 \rightarrow C_1$: AB est à fusion congruente.

Pour le composé C_2 : $x_B = 0,8 \rightarrow$ on choisit $v = 4$ et $u = 1 \rightarrow C_2$: AB_4 est à fusion non congruente

4. À l'état liquide : A et B sont totalement miscibles

À l'état solide : A est non miscible dans B. B est miscible dans A.

5. 5-a) À 1000°C , $19\% \leq \%x_B \leq 50\%$, palier eutectique, les phases en présence : $\alpha_{(sd)} + C_{1(sd)} +$ liquide(E₁).

À 871°C , $70\% \leq \%x_B \leq 100\%$, palier péritectique, les phases en présence : $B_{(sd)} + C_{2(sd)} +$ liquide (P).

À 764°C , $50\% \leq \%x_B \leq 80\%$, palier eutectique, les phases en présence : $C_{1(sd)} + C_{2(sd)} +$ liquide(E₂).

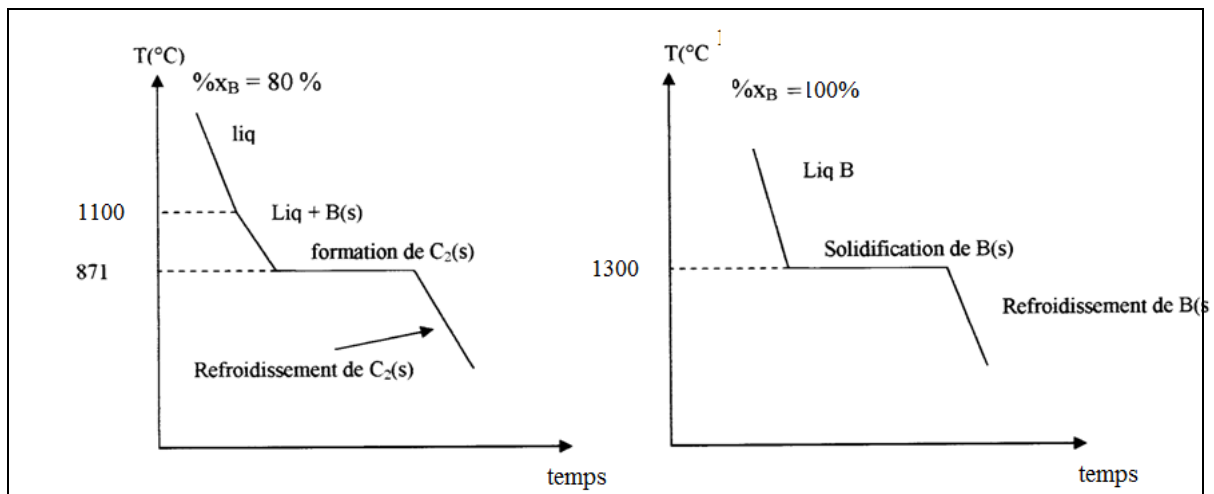
5-b) À 1000°C : $\alpha_{(sd)} + C_{1(sd)} =$ liquide (E₁)

À 871°C : $B_{(sd)} +$ liquide (P) = $C_{2(sd)}$.

À 764°C : $C_{1(sd)} + C_{2(sd)} =$ liquide(E₂)

5-c) On ne peut rien varier pour définir l'état d'équilibre dans chacun de ces domaines car la variance $\varpi' = 0$.

6.



7.

7-a) Le mélange est la composition :

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{2,82}{2,82 + 0,94} = 0,75$$

À 950°C , le mélange se trouve dans le domaine où les phases en présence sont $B_{(sd)} +$ liquide:

7-b) Il y a du $B_{(sd)}$ donc 100% de B et la phase liquide de composition 71,4% en B.

7-c) En appliquant la règle des segments inverses :

$$\begin{cases} \frac{n^{liq}}{n^{sd}} = \frac{1-0,75}{0,75-0,714} = 6,94 \\ n^{liq} + n^{sd} = 3,76 \text{ mol} \end{cases}$$

$$n^{sd} = 0,47 \text{ et } n^{liq} = 3,29 \text{ mol.}$$

$$\begin{aligned} 7\text{-d)} \quad n_B^{liq} &= n^{liq} \times x_B = 3,29 \times 0,714 = 2,35 \text{ mol} \\ n_B^{sd} &= n^{sd} = 0,47 \text{ mol} \end{aligned}$$

7-e)

Pour récupérer le maximum de $C_{2(sd)}$, il faut opérer à une température légèrement supérieure à la température de l'eutectique E_2 , c'est-à-dire à $(764+\varepsilon)^\circ\text{C}$ car le segment relatif à la quantité du liquide reste constant alors que le segment relatif à la quantité de matière du solide C_2 augmente en se rapprochant de 764°C .

I.P.E.I.Manar	Travaux dirigés de chimie inorganique : Série E-pH Diagramme Potentiel-pH	A.U. 2019/2020 2 ^{ème} Années MP, PT & PC
---------------	---	---

Exercice 1 (Extrait du concours MP 2015)

A.1. L'oxyde d'argent Ag_2O est l'écriture déshydratée de l'hydroxyde d'argent $\text{Ag}(\text{OH})$. Montrer que le fait de considérer la présence de l'oxyde $\text{Ag}_2\text{O}(\text{sd})$ au lieu de l'hydroxyde $\text{Ag}(\text{OH})$ est justifié pour l'étude de la précipitation.

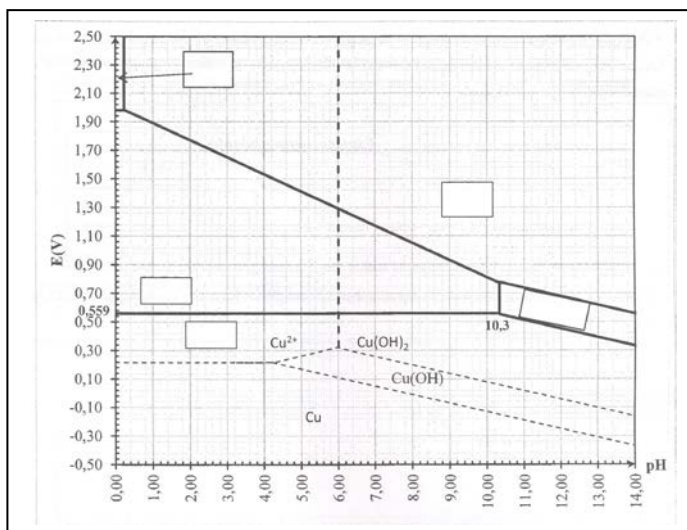
2. Donner le nombre d'oxydation de l'élément argent dans les espèces chimiques suivantes : $\text{Ag}(\text{sd})$, $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Ag}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{AgO}(\text{sd})$ et $\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}$. Présenter les résultats dans un tableau ordonné par les valeurs croissantes du nombre d'oxydation.

3. Etablir les équations des frontières correspondant aux couples $\text{AgO}(\text{sd})/\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{AgO}(\text{sd})/\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}$ en milieu acide.

B. Sur le diagramme ci-dessous on a superposé deux diagrammes. L'un en traits discontinus correspondant au cuivre et l'autre en traits gras à l'argent. Les conventions adoptées pour tracer ces diagrammes sont :

- La concentration totale en élément dissous est égale à la concentration du tracé $C_{\text{tra}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- A la frontière séparant les domaines des deux espèces dissoutes, les concentrations en élément sont égales.

Pour le diagramme d'argent seules les espèces suivantes sont considérées : $\text{Ag}(\text{sd})$, $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Ag}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{AgO}(\text{sd})$ et $\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}$.



- Placer sur le diagramme les espèces chimiques dans les domaines correspondants en indiquant s'il s'agit d'un domaine d'existence ou de prédominance.
- Déterminer le potentiel standard E°_1 du couple Ag^+/Ag .
- Ecrire l'équation bilan de l'équilibre associé à la constante d'équilibre $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{sd})})$.
- Donner l'expression puis calculer la valeur $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{sd})})$.
- Déduire du diagramme les domaines d'immunité et de passivation du cuivre.
- En se basant sur les diagrammes E-pH du cuivre et de l'argent, déterminer les espèces susceptibles d'être oxydées par $\text{Ag}(\text{OH})$. Ecrire les équations-bilans des réactions correspondantes.

Données : A 298K



Produit ionique de l'eau: $K_e = 10^{-14}$

Exercice 2 (Extrait Examen2 2019)

Diagramme E-pH du Nickel

Le procédé de nickelage repose sur la réduction d'un sel de nickel, par un réducteur chimique (l'hydrazine N_2H_4) ajouté à la solution aqueuse.

- Écrire l'équation de la réaction associée au couple redox $\text{N}_{2(\text{g})}/\text{N}_2\text{H}_5^+$.
- Établir l'équation de Nernst permettant de calculer le potentiel d'électrode $E(\text{N}_{2(\text{g})}/\text{N}_2\text{H}_5^+)$.
- Déduire l'expression numérique du potentiel d'électrode du couple $\text{N}_{2(\text{g})}/\text{N}_2\text{H}_5^+$ en fonction du pH dans les conditions suivantes : $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $p(\text{N}_2) = 1 \text{ bar}$.
- On envisage de tracer le diagramme E-pH du nickel en considérant les entités suivantes : $\text{Ni}(\text{sd})$; $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$; $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$ pour une concentration de tracé égale à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

4-a) Établir l'expression puis calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$.

4-b) Écrire les équations des réactions associées aux différents couples redox mis en jeu et exprimer leurs potentiels d'électrodes en fonction de pH.

4-c) Tracer le diagramme E-pH du nickel et l'indexer.

5) Représenter sur le même diagramme :

5-a) la droite qui donne la variation du potentiel redox en fonction du pH du couple H^+/H_2 avec $p_{H_2} = 1$ bar.

5-b) la droite qui donne la variation du potentiel redox en fonction du pH du couple $N_2/N_2H_5^+$ trouvé dans la question 3.

6) Quelle est la réaction possible spontanément qui peut se produire lorsqu'on introduit du nickel métallique dans une solution acide non aérée de pH = 1 ? Calculer sa constante d'équilibre.

7) Déduire graphiquement de ce diagramme :

7-a) Le domaine de pH où Ni^{2+} est insensible à la précipitation sous forme d'hydroxyde de nickel (II).

7-b) Le domaine de pH où le nickel métallique n'est pas oxydé par l'eau.

7-c) Le domaine de pH où le cation Ni^{2+} est réductible par $N_2H_5^+$. Ecrire l'équation bilan associé à cette réaction.

À 25°C

- à pH = 0 :

$$E_{H^+/H_2}^{\oplus} = 0 \text{ V} / ESH \text{ et } E_{O_2/H_2O}^{\oplus} = 1,23 \text{ V} / ESH$$

$$E_{N_2/N_2H_5^+}^{\oplus} = -0,20 \text{ V} / ESH ; E_{Ni^{2+}/Ni}^{\oplus} = -0,25 \text{ V} / ESH$$

- Le produit de solubilité de l'hydroxyde $Ni(OH)_{2(sd)}$: $K_s = 10^{-16}$.
- Le produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.

I.P.E.I.Manar	Travaux dirigés de chimie inorganique : Série E-pH Diagramme Potentiel-pH	A.U. 2019/2020 2 ^{ème} Années MP, PT & PC
---------------	---	---

Exercice 1 (Extrait du concours MP 2015)

A.1. L'oxyde d'argent Ag_2O est l'écriture déshydratée de l'hydroxyde d'argent $\text{Ag}(\text{OH})$. Montrer que le fait de considérer la présence de l'oxyde $\text{Ag}_2\text{O}(\text{sd})$ au lieu de l'hydroxyde $\text{Ag}(\text{OH})$ est justifié pour l'étude de la précipitation.

2. Donner le nombre d'oxydation de l'élément argent dans les espèces chimiques suivantes : $\text{Ag}(\text{sd})$, $\text{Ag}^+(\text{aq})$, $\text{Ag}^{2+}(\text{aq})$, $\text{AgO}(\text{sd})$ et $\text{Ag}(\text{OH})_2(\text{sd})$. Présenter les résultats dans un tableau ordonné par les valeurs croissantes du nombre d'oxydation.

3. Etablir les équations des frontières correspondant aux couples $\text{AgO}(\text{sd})/\text{Ag}^+(\text{aq})$ et $\text{AgO}(\text{sd})/\text{Ag}(\text{OH})_2(\text{sd})$ en milieu acide.

B. Sur le diagramme ci-dessous on a superposé deux diagrammes. L'un en traits discontinus correspondant au cuivre et l'autre en traits gras à l'argent. Les conventions adoptées pour tracer ces diagrammes sont :

- La concentration totale en élément dissous est égale à la concentration du tracé $C_{\text{tra}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- A la frontière séparant les domaines des deux espèces dissoutes, les concentrations en élément sont égales.

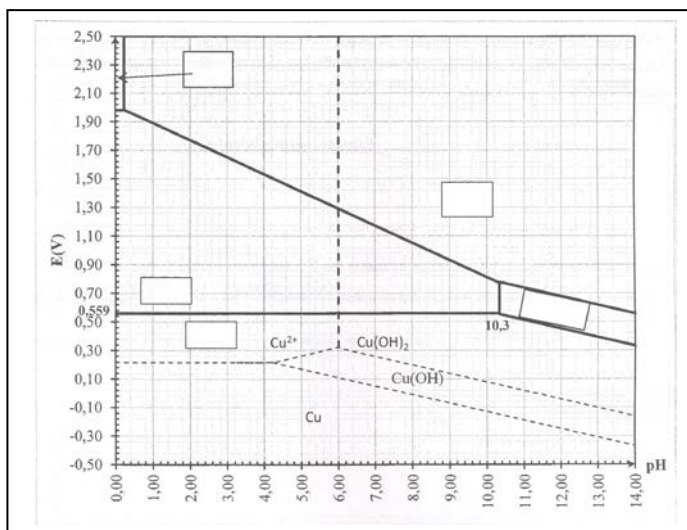
Pour le diagramme d'argent seules les espèces suivantes sont considérées : $\text{Ag}(\text{sd})$, $\text{Ag}^+(\text{aq})$, $\text{Ag}^{2+}(\text{aq})$, $\text{AgO}(\text{sd})$ et $\text{Ag}(\text{OH})_2(\text{sd})$.

- Placer sur le diagramme les espèces chimiques dans les domaines correspondants en indiquant s'il s'agit d'un domaine d'existence ou de prédominance.
- Déterminer le potentiel standard E°_1 du couple Ag^+/Ag .
- Ecrire l'équation bilan de l'équilibre associé à la constante d'équilibre $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{sd}))$.
- Donner l'expression puis calculer la valeur $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{sd}))$.
- Déduire du diagramme les domaines d'immunité et de passivation du cuivre.
- En se basant sur les diagrammes E-pH du cuivre et de l'argent, déterminer les espèces susceptibles d'être oxydées par $\text{Ag}(\text{OH})$. Ecrire les équations-bilans des réactions correspondantes.

Données : A 298K



Produit ionique de l'eau: $K_e = 10^{-14}$



Exercice 2 (Extrait Examen2 2019)

Diagramme E-pH du Nickel

Le procédé de nickelage repose sur la réduction d'un sel de nickel, par un réducteur chimique (l'hydrazine N_2H_4) ajouté à la solution aqueuse.

- 1) Écrire l'équation de la réaction associée au couple redox $\text{N}_{2(\text{g})}/\text{N}_2\text{H}_5^+$.
- 2) Établir l'équation de Nernst permettant de calculer le potentiel d'électrode $E(\text{N}_{2(\text{g})}/\text{N}_2\text{H}_5^+)$.
- 3) Déduire l'expression numérique du potentiel d'électrode du couple $\text{N}_{2(\text{g})}/\text{N}_2\text{H}_5^+$ en fonction du pH dans les conditions suivantes : $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $p(\text{N}_2) = 1 \text{ bar}$.
- 4) On envisage de tracer le diagramme E-pH du nickel en considérant les entités suivantes : $\text{Ni}(\text{sd})$; $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$; $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{sd})$ pour une concentration de tracé égale à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

4-a) Établir l'expression puis calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{sd})$.

4-b) Écrire les équations des réactions associées aux différents couples redox mis en jeu et exprimer leurs potentiels d'électrodes en fonction de pH.

4-c) Tracer le diagramme E-pH du nickel et l'indexer.

5) Représenter sur le même diagramme :

5-a) la droite qui donne la variation du potentiel redox en fonction du pH du couple H^+/H_2 avec $p_{H_2} = 1$ bar.

5-b) la droite qui donne la variation du potentiel redox en fonction du pH du couple $N_2/N_2H_5^+$ trouvé dans la question 3.

6) Quelle est la réaction possible spontanément qui peut se produire lorsqu'on introduit du nickel métallique dans une solution acide non aérée de pH = 1 ? Calculer sa constante d'équilibre.

7) Déduire graphiquement de ce diagramme :

7-a) Le domaine de pH où Ni^{2+} est insensible à la précipitation sous forme d'hydroxyde de nickel (II).

7-b) Le domaine de pH où le nickel métallique n'est pas oxydé par l'eau.

7-c) Le domaine de pH où le cation Ni^{2+} est réductible par $N_2H_5^+$. Ecrire l'équation bilan associée à cette réaction.

À 25°C

- à pH = 0 :

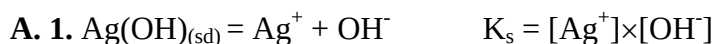
$$E_{H^+/H_2}^{\oplus} = 0 V / ESH \text{ et } E_{O_2/H_2O}^{\oplus} = 1,23 V / ESH$$

$$E_{N_2/N_2H_5^+}^{\oplus} = -0,20 V / ESH ; E_{Ni^{2+}/Ni}^{\oplus} = -0,25 V / ESH$$

- Le produit de solubilité de l'hydroxyde $Ni(OH)_{2(sd)}$: $K_s = 10^{-16}$.
- Le produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.

CORRECTION

Exercice 1

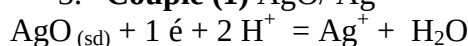


La condition est identique à la précédente et on obtient le même résultat.

2.

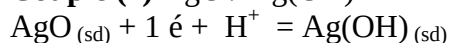
n.o(Ag)	Espèces correspondantes
+II	Ag^{2+} ; AgO
+I	Ag^+ ; $\text{Ag}(\text{OH})$
0	Ag

3. Couple (1) AgO / Ag^+



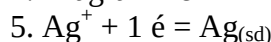
$$E_{\text{AgO} / \text{Ag}^+} = E_{\text{AgO} / \text{Ag}^+}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Ag}^+]} \right) = E_1^\circ - 0,12 \text{pH} - 0,06 \log([\text{Ag}^+])$$

Couple (2) $\text{AgO} / \text{Ag}(\text{OH})$



$$E_{\text{AgO} / \text{Ag}(\text{OH})} = E_{\text{AgO} / \text{Ag}(\text{OH})}^\circ + \frac{0,06}{1} \log([\text{H}^+]) = E_2^\circ - 0,06 \text{pH}$$

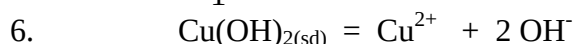
4. Diagramme



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{1} \log([\text{Ag}^+])$$

Du diagramme on tire $E_1 = 0,559 \text{V}$ d'où $0,559 = E_1^\circ + \frac{0,06}{1} \log([\text{Ag}^+])$

$$E_1^\circ = 0,559 - \frac{0,06}{1} \log(10^{-4}) = 0,8 \text{V}$$



7. A l'équilibre

$$K_s = [\text{OH}^-]^2 \times [\text{Cu}^{2+}]$$

$$-\log_{10}(K_{s1}) = -\log_{10}([\text{OH}^-]^2) - \log_{10}([\text{Cu}^{2+}])$$

$$\text{p}K_{s1} = -\log_{10} \left(\left(\frac{K_e}{[\text{H}^+]} \right)^2 \right) - \log_{10}([\text{Cu}^{2+}])$$

$$\text{p}K_{s1} = 2 \times (\text{p}K_e - \text{pH}) - \log_{10}(C_{\text{tra}})$$

$$K_{s1} = 10^{-\text{p}K_{s1}}$$

$$\text{p}K_{s1} = 2 \times (14-6) - \log_{10}(10^{-4}) = 20$$

$$K_{s1} = 10^{-20}$$

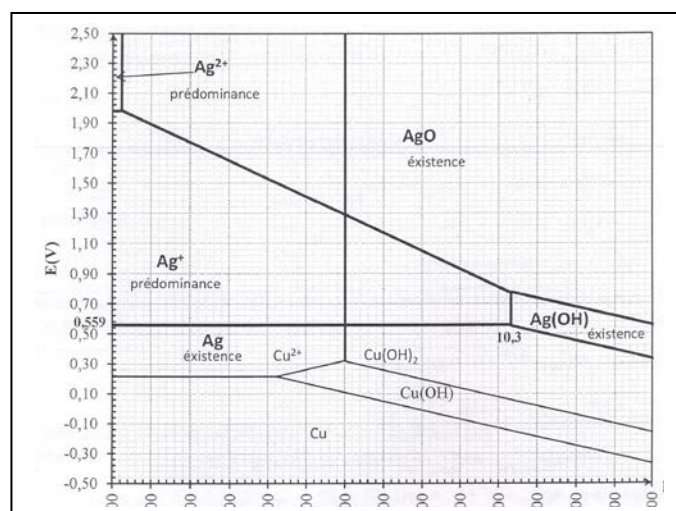
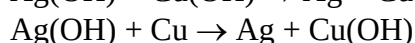
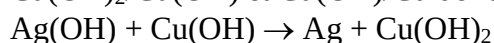
8. Domaine de stabilité de Cu^{2+} : corrosion

Domaine de stabilité de Cu : immunité

Domaine de stabilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$: passivation

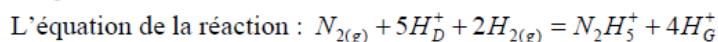
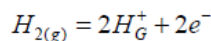
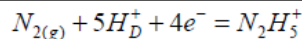
Domaine de stabilité de $\text{Cu}(\text{OH})$: passivation

9. On constate que pour tout $\text{pH} \geq 10,3$, la frontière $\text{Ag}(\text{OH})/\text{Ag}$ est au dessus des frontières $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}(\text{OH})$ et $\text{Cu}(\text{OH})/\text{Cu}$ donc les espèces susceptibles



Exercice 2

1) Écrire la réaction associée au couple redox $N_{2(g)}/N_2H_5^+$



2) Établir l'équation de Nernst permettant de calculer le potentiel d'électrode $E(N_{2(g)}/N_2H_5^+)$.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + R \times T \times \ln \left(\frac{[N_2H_5^+]/C^\ominus \times ([H_G^+]/C^\ominus)^4}{(p_{N_2}/p^\ominus) \times (p_{H_2}/p^\ominus)^2 \times ([H_D^+]/C^\ominus)^5} \right)$$

$$-4 \times F \times E = -4 \times F \times E^\ominus + R \times T \times \ln \left(\frac{[N_2H_5^+]}{[H_D^+]^5} \right)$$

$$E = E^\ominus - \frac{R \times T}{4 \times F} \times \ln \left(\frac{[N_2H_5^+]}{[H_D^+]^5} \right) \rightarrow E = E^\ominus - \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left(\frac{[N_2H_5^+]}{[H_D^+]^5} \right) \rightarrow$$

$$E(N_2/N_2H_5^+) = E^\ominus(N_2/N_2H_5^+) - \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left(\frac{[N_2H_5^+]}{[H_D^+]^5} \right)$$

3) Dédurre l'expression numérique du potentiel d'électrode du couple $N_{2(g)}/N_2H_5^+$ en fonction du pH dans les conditions suivantes : $[N_2H_5^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $p(N_2) = 1 \text{ bar}$.

$$E(N_2/N_2H_5^+) = E^\ominus(N_2/N_2H_5^+) - \frac{0,06}{4} \times \log_{10}([N_2H_5^+]) - \frac{5 \times 0,06}{4} \times pH$$

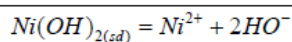
$$E(N_2/N_2H_5^+) = E^\ominus(N_2/N_2H_5^+) - 0,015 \times \log_{10}([N_2H_5^+]) - 0,075 \times pH$$

$$E(N_2/N_2H_5^+) = -0,20 - 0,015 \times \log_{10}(10^{-3}) - 0,075 \times pH$$

$$E(N_2/N_2H_5^+) = -0,155 - 0,075 \times pH$$

4) On envisage de tracer le diagramme E-pH du nickel en considérant les entités suivantes : $Ni_{(sd)}$; $Ni^{2+}_{(aq)}$; $Ni(OH)_{2(sd)}$ pour une concentration de tracé égale à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

4-a) Établir l'expression puis calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $Ni(OH)_{2(sd)}$.



$$\text{À l'équilibre : } K_s = [Ni^{2+}]_{eq} \times [HO^-]_{eq}^2$$

$$\text{La concentration } [Ni^{2+}] = C_{tra}$$

$$K_s = C_{tra} \times \left(\frac{K_e}{[H^+]} \right)^2 \rightarrow pH = pK_e - \frac{1}{2} \times (pK_s + \log_{10}(C_{tra})) = 14 - \frac{1}{2} \times (16 - 4) = 8$$

4-b) Écrire les réactions associées aux différents couples redox mis en jeu et exprimer leurs potentiels d'électrodes en fonction de pH.

degré d'oxydation	
+II	B'
	$Ni^{2+}_{(aq)}$ $Ni(OH)_{2(sd)}$
0	A (1) B (2)
	0 $(pH)_{lim}$ $Ni_{(sd)}$

Couple (1) : $Ni^{2+}/Ni : Ni^{2+} + 2e^- = Ni$

Par rapport à l'électrode standard à hydrogène : $E(Ni^{2+}/Ni) = E^\ominus(Ni^{2+}/Ni) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([Ni^{2+}])$

Convention de frontière : $[Ni^{2+}] = C_{na}$

$$E(Ni^{2+}/Ni) = -0,25 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}(10^{-4}) = -0,37V / ESH$$

Couple (2) : $Ni(OH)_2/Ni : Ni(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Ni + 2H_2O$

Par rapport à l'électrode standard à hydrogène :

$$E(Ni(OH)_2/Ni) = E^\ominus(Ni(OH)_2/Ni) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([H^+]^2)$$

$$E(Ni(OH)_2/Ni) = E^\ominus(Ni(OH)_2/Ni) - 0,06 \times pH$$

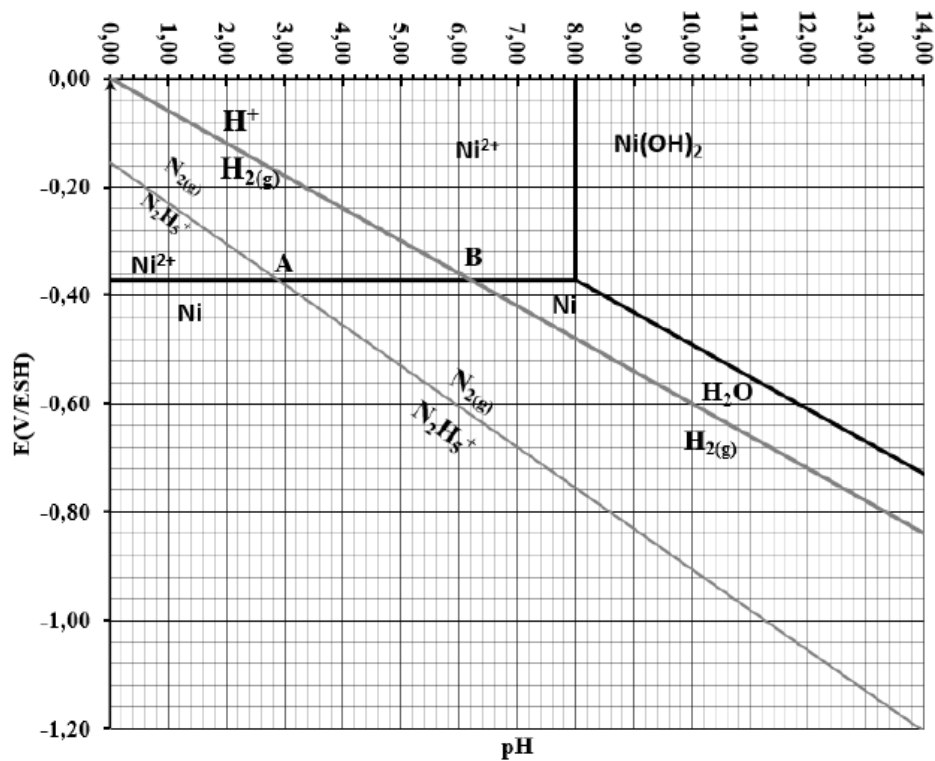
Détermination de $E^\ominus(Ni(OH)_2/Ni)$:

$$\text{A } pH = 8, E(Ni^{2+}/Ni) = E(Ni(OH)_2/Ni) \rightarrow -0,37 = E^\ominus(Ni(OH)_2/Ni) - 0,06 \times pH$$

$$\text{D'où, } E^\ominus(Ni(OH)_2/Ni) = -0,37 + 0,06 \times pH = 0,11V / ESH$$

$$E(Ni(OH)_2/Ni) = 0,11 - 0,06 \times pH$$

4-c) Tracer le diagramme E-pH du nickel et l'indexer.



5) Représenter sur le même diagramme :

5-a) la droite qui donne la variation du potentiel redox en fonction du pH du couple H^+/H_2 avec $p_{H_2} = 1$ bar.

5-b) la droite qui donne la variation du potentiel redox en fonction du pH du couple $N_2/N_2H_5^+$ trouver dans la question 3).

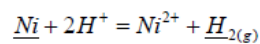
La réduction de l'eau : $H^+/H_{2(g)} : 2H^+ + 2e^- = H_{2(g)}$

Par rapport à l'électrode standard à hydrogène : $E(H^+/H_{2(g)}) = E^\ominus(H^+/H_{2(g)}) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([H^+]^2)$

$$E(H^+/H_{2(g)}) = -0,06 \times pH$$

6) Quelle est la réaction possible spontanément qui peut se produire lorsqu'on introduit du nickel métallique dans une solution acide non aérée de pH = 1 ? Calculer sa constante d'équilibre.

A pH = 1, $E(H^+/H_{2(g)}) > E(Ni^{2+}/Ni)$: le nickel est oxydé en Ni^{2+} selon la réaction :



$$\Delta_r G^\ominus = -2 \times F \times E^\ominus = -R \times T \times \ln(K^\ominus)$$

$$E^\ominus = \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln(K^\ominus) = \frac{0,06}{2} \times \log_{10}(K^\ominus)$$

$$\text{D'où, } \log_{10}(K^\ominus) = \frac{2 \times E^\ominus}{0,06} = \frac{2 \times (E^\ominus(H^+/H_{2(g)}) - E^\ominus(Ni^{2+}/Ni))}{0,06}$$

$$\log_{10}(K^\ominus) = \frac{2 \times (0 + 0,37)}{0,06} = 12,33 \rightarrow K^\ominus = 10^{12,33} > 10^4$$

7) Dédurre graphiquement de ce diagramme :

7-a) Le domaine de pH où Ni^{2+} est insensible à la précipitation sous forme d'hydroxyde de nickel (II).

$$0 \leq pH < 8$$

7-b) Le domaine de pH où le nickel métallique n'est pas oxydé par l'eau.

$$pH > 6,2$$

7-c) Le domaine de pH où le cation Ni^{2+} est réductible par $N_2H_5^+$.

$$2,8 \leq pH \leq 8$$