

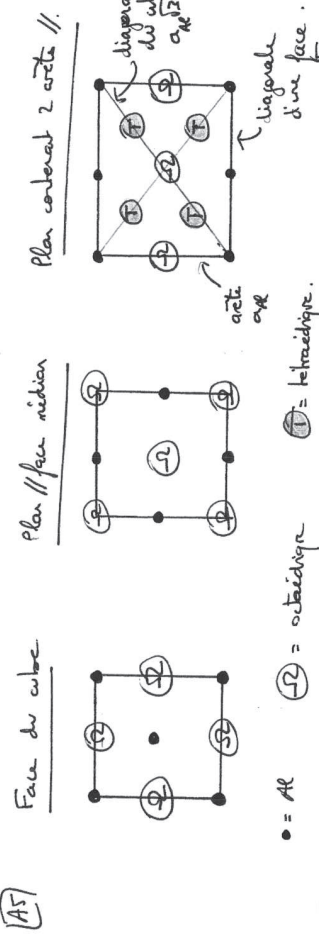
Devoir maison 6 - 19 mars 2013.

**Cristallographie, Diagrammes binaires, Polymères**

**1 - ALUMINIUM ET TAGNESIUM**

- A1) Représentation : voir cours. Tangente selon la diagonale du face.
- A2) Représentation : voir cours.  $a_{Al} \sqrt{2} = 4r_{Al}$  (tangente de l'atome selon l'arête du losange).
- A3)  $a_{Tg} = 2R_{Tg}$  (coordonnée = 12) (emplacement du plan compact).
- A4) Dans les 2 structures compactes :  $C = 0,74$

$$C_{fc} = \frac{4 \times \frac{1}{2} \pi R^3}{a^2} = \frac{\frac{1}{2} \pi R^3}{8 \sqrt{2} R^3} = \frac{\pi}{3 \sqrt{2}}$$

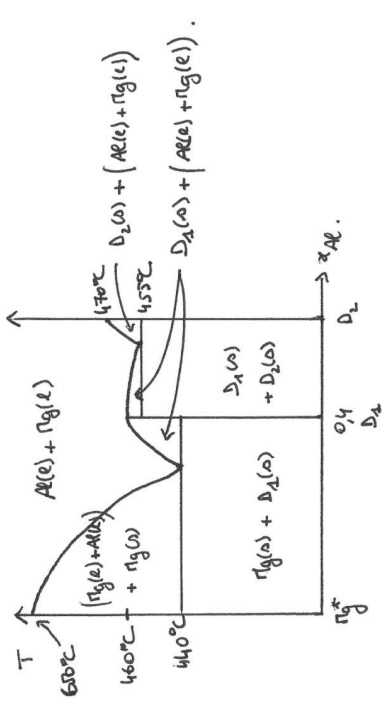


- A6) Rayon maximum  $\rightarrow$  limité du contact avec les atomes du réseau hôte.
  - site T :  $\frac{1}{4} a_{Al} \sqrt{2} = R_{Al} + R_T$  or  $a_{Al} = 2\sqrt{2} R_{Al} \Rightarrow R_T = R_{Al} \left( \frac{\sqrt{2}}{2} - 1 \right)$
  - site Q :  $\frac{a_{Al}}{2} = R_{Al} + R_Q$  or  $a_{Al} = 2\sqrt{2} R_{Al} \Rightarrow R_Q = R_{Al} (\sqrt{2} - 1)$
- A7)  $R_{Al} = 141.4 \text{ pm}$   $R_{Tg} = 160 \text{ pm}$  avec formules de A1 et A2.
- A8)  $R_Q = 58 \text{ pm}$   $R_T = 32 \text{ pm}$   $Tg$  se loge dans aucun des sites interstitiels du réseau de l'aluminium.  $\rightarrow$  ce site pour 1 alliage d'insertion.

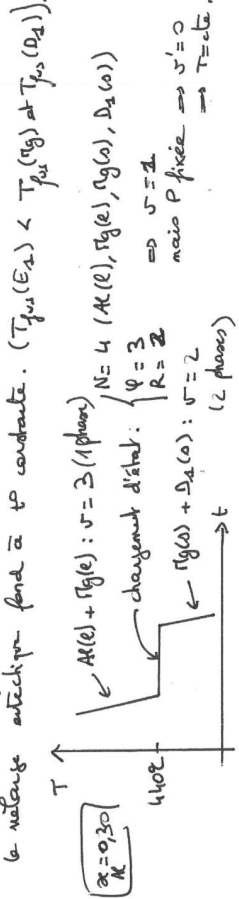
$\rightarrow$  Alliage de substitution

B1)  $x_{Al(D_1)} = \frac{n_{Al}}{n_{Al} + n_{Tg}} = 0,40 \Rightarrow \frac{1}{0,40} = 1 + \frac{n_{Tg}}{n_{Al}} \Rightarrow n_{Tg} = 1,5 n_{Al} \Rightarrow \frac{n_{Tg}}{n_{Al}} = 1,5$

B2)  $x_{Al(D_2)} = 0,60 \Rightarrow n_{Tg} = \frac{2}{3} n_{Al} \Rightarrow \frac{n_{Tg}}{n_{Al}} = \frac{2}{3}$

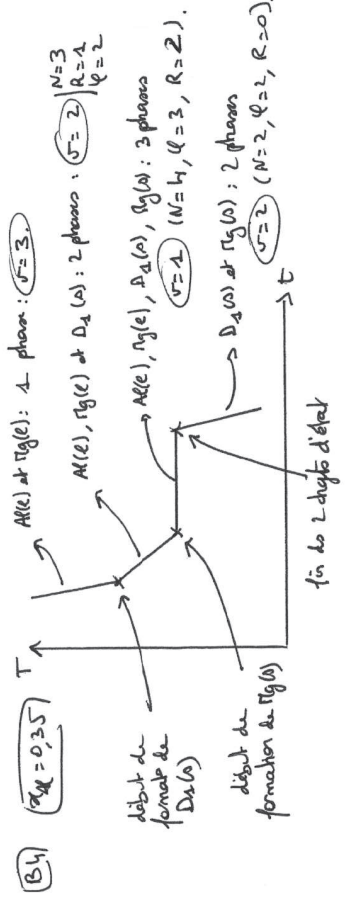


B3) Eutectique : point du diagramme binaire SL où la liquidus et la solidus se rejoignent. le matériau subit un fond à T constante. ( $T_{fus}(E_1) < T_{fus}(Tg)$  et  $T_{fus}(D_1)$ ).



$R_{Tg}$  : au moment du changement d'état, 2 équations sont en jeu

Formule de  $Tg(s)$  :  $n_{Tg}(l) = n_{Tg}(s)$   
 Formule de  $D_1$  :  $3n_{Tg}(l) + 2n_{Al}(l) = n_{Tg}(s) + 2n_{Al}(s)$



**2 - VANADIUM.**

**A - Structure et Propriétés.**

**A1a)** voir cours

**A1b)** V:  $10^2 2s^1 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$

**A1c)** e- ls + externes sont 4s  $\Rightarrow$  partent en premier.

V<sup>2+</sup>:  $10^2 2s^1 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$

V<sup>3+</sup>:  $10^2 2s^1 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$

**A2a)** Cubique centré : dessin (voir cours).

Population 2 atomes / maille.

Tangente: valeur la diagonale du cube  $\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2R$

Composée:  $C = \frac{2 \times \frac{1}{2} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8}$

**A1b)**  $a = \frac{4}{\sqrt{3}} R$

$\rho = \frac{2 \pi V}{N_A a^3} \Rightarrow a_V = \left( \frac{2 \pi V}{\rho \cdot N_A} \right)^{1/3} = 302 \text{ pm}$

$R_V = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 131,5 \text{ pm}$

$C \approx 0,68$

**A3a)**

x: C (site octaédriques) milieu des arêtes

o: atome de vanadium. centre du cube.



**A3b)** Contact selon la demi-arête:  $\frac{a}{2} = R_V + R_C \Rightarrow R_V = 131,5 \text{ pm}$

Valeur quasi-identiques: le vanadium doit donc être neutre dans la cage de vanadium (structure non ionique).

**B - Alliage titane - vanadium.**

**B1a)** A: Ti(L) + V(L) (1 phase)

B et C: 2 phases: S<sub>Ti</sub> et V et L<sub>Ti</sub> et V.

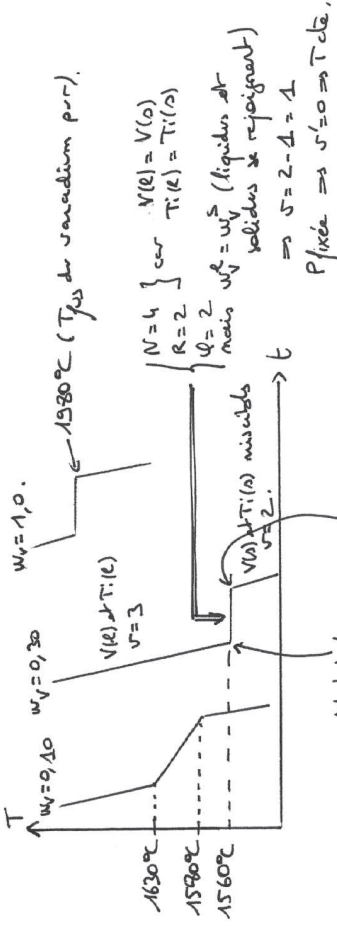
D: 1 phase solide: S<sub>Ti</sub> et V.

**B1b)** Mélange indifférent

- change d'état à T cte (sans P fixe)

- peut être détal, la phase liq et la phase solide ont la même composition.

**B2)**



1630°C, 1580°C, 1560°C, W<sub>V</sub> = 0,10, W<sub>V</sub> = 0,30, W<sub>V</sub> = 1,0, V(L) et Ti(L), V(S) et Ti(S), V(S) et Ti(S) mélangés, début défilé, état commun P et V et Ti, fin commune, état commun de défilé et état.

**B3)** 1<sup>er</sup> cristal apparaît à 1620°C: composition (k. de L'hoir jointe)

solides: W<sub>V</sub> = 0,04  $\Rightarrow$  4% de vanadium en masse.

100 kg de vanadium, 300 kg de titane  $\Rightarrow W_V = \frac{100}{100+300} = 0,10$ .

à 1600°C, ce mélange est déphasé  $\Rightarrow$  1<sup>re</sup> phase liq: W<sub>V</sub> = 0,16

2<sup>ème</sup> phase solide: W<sub>V</sub> = 0,07.

Remis des phases en présence: k. des moments chimiques (en masse car abscisse w)

$m^L_{Ti} = m^S_{Ti} \Rightarrow m^L(0,16 - 0,10) = m^S(0,10 - 0,07)$

$m^L + m^S = m_{tot} \Rightarrow m^L = 333 \text{ kg}$

$m^S = 667 \text{ kg}$

16% de la masse de la phase liquide est du vanadium.

$m^L_V = 0,16 \times 333 = 53 \text{ kg}$  de vanadium de la liquide

$m^S_V = 333 - 53 = 280 \text{ kg}$  de titane de la liquide.

la complément est solide, soit 900 - 280 = 620 kg de titane est solide

et 47 kg de vanadium est solide.

3 - POLYMERISATION DU BUTADIENE

A1A) La polymérisation en chaîne doit être amorcée. Ici, c'est à rapport d'initiateur qui permet cela:  
 - soit chauffage → activation thermique (peroxyde ici car [M] varie peu)  
 - soit irradiation → activation photochimique.

A2A) Si réaction d'ordre 1,  $t_{1/2}$  est indépendant de la concentration initiale. En d'autres termes, cela signifie qu'il faut la même durée pour passer de  $C_0$  à  $\frac{C_0}{2}$  ou de  $\frac{C_0}{2}$  à  $\frac{C_0}{4}$ .  
 Ici,  $C_0 \approx \frac{C_0}{2} \approx 350 \text{ min}$   
 $\frac{C_0}{2} \approx \frac{C_0}{4}$  plus de 350 min ( $\frac{C_0}{4}$  non atteint au bout de 400 min après  $t = 400 \text{ min}$ ).  
 ⇒ la réaction n'est pas d'ordre 1 vis-à-vis du monomère.

A2b)  $v = -\frac{d[M]}{dt} = k[M]^x$

A2c)  $10^3 v = 3,92 \Rightarrow v = 3,92 \cdot 10^{-3} \text{ (unité)}$

$\log v = 2,99 \log [M] - 2,66$  avec coefficient de corrélation très proche de 1.

Théoriquement,  $\log v = \log k + x \log [M]$ .  
 L'obtention d'une droite à partir de valeurs numériques justifie la possibilité d'identification terme à terme:

$\log k = -2,66$   
 $x = 2,99$

$x = 3$   
 $k = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

A2d)  $-\frac{d[M]}{dt} = k[M]^3 \Rightarrow -\frac{d[M]}{[M]^3} = k dt$

Intégration entre 0 et t:  $+\frac{1}{2} \left( \frac{1}{[M]^2} - \frac{1}{[M]_0^2} \right) = kt$

Identification:  $\psi = \frac{1}{[M]^2}$  et  $\phi = 2k$

A2e) Le tracé de  $\frac{1}{[M]^2} = f(t)$  donne 1 droite à partir du moment où l'on irradie le milieu.

La polymérisation est d'ordre 3 par rapport au monomère sans irradiation.

$\phi = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

A3b) Détermination de  $\phi$  par change température ( $\Delta$  peu précis ⇒ ne pas reporter avec beaucoup de chiffres significatifs)

$\phi_{50} \sim 8,6 \cdot 10^{-3}$   
 $\phi_{40} \sim 3,5 \cdot 10^{-3}$   
 $\phi_{20} \sim 3,4 \cdot 10^{-3}$   
 Loi d'Arrhenius:  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$   
 Soit  $\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = e^{-\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$   
 $E_a = \frac{R \ln \left( \frac{\phi_{T_2}}{\phi_{T_1}} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \approx 7,88 \cdot 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 (calculé avec  $\phi_{50}$  et  $\phi_{40}$ .)

B1a) Etape d'équilibre: amorçage (forme du monomère activé).  
 Etape  $\bar{k}_p$ : propagation.  
 Etape  $\bar{k}_t$ : terminaison.

B1b)  $v = -\frac{d[M]}{dt} = +v_{\text{direct}} - v_{\text{indirect}} + \sum_{j=2}^{\infty} k_p [M] [C^*]_j = k_p [M] \left( [C^*] + \sum_{j=2}^{\infty} [C^*]_j \right)$   
 = 0 (équilibre établi)   
 ⇒  $v_{\text{direct}} = v_{\text{indirect}}$   
 ⇒  $v = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \left( \sum_{j=2}^{\infty} [C^*]_j \right)$   
 (négligé d'après l'énoncé.)

B1c) AERS à  $[C^*]_2$ :  $0 = k_p [M] [C^*] - k_p [M] [C^*]_2 - k_t [C^*]_2$   
 AERS à  $[C^*]_j, j > 2$ :  $0 = k_p [M] [C^*]_{j-1} - k_p [M] [C^*]_j - k_t [C^*]_j$

B2) Somme des AERS p- j = 2 à ∞:

$\Rightarrow k_p [M] [C^*] = k_t \left( \sum_{j=2}^{\infty} [C^*]_j \right)$

$\Rightarrow \sum_{j=2}^{\infty} [C^*]_j = \frac{k_p [M] [C^*]}{k_t}$

or si l'équilibre initial est stable,  $K = \frac{[C^*] [M]}{[C^*]_0 [M]_0} \Rightarrow [C^*] = K [C^*]_0 [M]$

$\Rightarrow v = k_p [M] \left( \frac{k_p [M]}{k_t} \right) \times K [C^*]_0 [M]$

$\Rightarrow v = \frac{k_p^2 [M]^3 [C^*]_0}{k_t}$

Ordres partiels: 3 par rapport à  $[M]$  (coincident avec résultats expérimentaux)  
 1 par rapport à  $[C^*]_0$