

Devoir maison 6 – 19 mars 2013 :

Cristallographie, Diagrammes binaires, Polymères

1. Aluminium et magnésium (CCP Chimie 1 - 2011)

A. Etude cristallographique de l'aluminium et du magnésium

Le magnésium cristallise dans une structure hexagonale compacte, *hc*, alors que l'aluminium cristallise dans une structure cubique à faces centrées, *cfc*.

- A.1** Représenter la maille conventionnelle de la structure *cfc* de l'aluminium. Etablir la relation entre le paramètre de maille, a_{Al} , et le rayon de l'atome d'aluminium, R_{Al} .
- A.2** Représenter la maille conventionnelle de la structure *hc* du magnésium (prisme droit, de hauteur c , à base losange d'arête a_{Mg}). Rappeler la relation entre c et a_{Mg} et celle entre a_{Mg} et le rayon de l'atome de magnésium, R_{Mg} .
- A.3** Calculer le nombre d'atomes par maille conventionnelle ainsi que la coordinence de ces atomes pour la structure *cfc* de l'aluminium et la structure *hc* du magnésium.
- A.4** Quelle est la valeur de la compacité pour chacune de ces structures cristallographiques ? Justifier votre réponse sur l'exemple de la structure *cfc* de l'aluminium.
- A.5** Représenter, pour la maille conventionnelle de type *cfc*, les centres des sites interstitiels octaédriques, symbolisés par « Ω », et tétraédriques, symbolisés par « T », situés dans les plans suivants :
- plan correspondant à une face du cube ;
 - plan parallèle à une face et passant par le centre du cube ;
 - plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à la même face.
- A.6** Exprimer, en fonction du rayon atomique de l'aluminium, R_{Al} , le rayon maximal d'un atome « logeant » dans chacun de ces sites. Justifier votre réponse.
- A.7** A partir des valeurs des paramètres de maille, $a_{Al} = 400$ pm et $a_{Mg} = 320$ pm, calculer les valeurs du rayon atomique de l'aluminium et du magnésium pour ces structures.
- A.8** Quels sites interstitiels peuvent être occupés par l'atome de magnésium dans la structure *cfc* de l'aluminium ? Les alliages Al-Mg sont-ils des alliages de substitution ou d'insertion ? Justifier votre réponse.

B. Diagramme de phases aluminium/magnésium

Le diagramme de phases aluminium-magnésium présente les points remarquables suivants (voir tableau ci-dessous).

La fraction molaire en aluminium, X_{Al} ($0 \leq X_{Al} \leq 0,60$), ainsi que la température de fusion correspondante à cette composition sont indiquées pour une pression fixée à 1 bar :

	X_{Al}	Température de fusion (°C)
Magnésium	0,00	650
Eutectique E_1	0,30	440
Composé défini D_1	0,40	460
Eutectique E_2	0,55	455
Composé défini D_2	0,60	470

- B.1** Quelles sont les formules des composés définis D_1 et D_2 ?
- B.2** Représenter, pour $0 \leq X_{Al} \leq 0,60$, l'allure du diagramme de phases solide-liquide magnésium/aluminium en indiquant clairement la composition et la température des points remarquables.
- B.3** Qu'appelle-t-on eutectique ? Tracer l'allure de la courbe de refroidissement isobare pour un mélange liquide ayant la composition de l'eutectique E_1 . Indiquer, pour chaque portion de cette courbe, la variance et les phases en présence.
- B.4** Tracer l'allure de la courbe de refroidissement isobare pour un mélange liquide de fraction molaire en aluminium, $X_{Al} = 0,35$. Indiquer, pour chaque portion de cette courbe, la variance et les phases en présence.

2. Vanadium (e3A - 2011)

A. Structure et propriétés

Le vanadium, de numéro atomique 23, est un élément de transition possédant de nombreux degrés d'oxydation.

- A1*a.** Rappeler précisément chacune des règles permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.
- A1*b.** Écrire la configuration électronique de l'atome de vanadium dans son état fondamental et indiquer les électrons de valence. Expliquer pourquoi le vanadium fait partie des éléments de transition.
- A1*c.** Donner la configuration électronique des ions V^{2+} et V^{3+} dans leur état fondamental.

Le vanadium métallique possède une structure cristalline de type cubique centré. La masse volumique du corps simple est : $\rho = 6110 \text{ kg.m}^{-3}$.

- A2*a.** Dessiner la maille conventionnelle de la structure cristalline du vanadium et déterminer puis calculer la valeur théorique de sa compacité.
- A2*b.** Calculer le paramètre de maille, noté a . En déduire la valeur du rayon atomique $R_{(V)}$ du vanadium.

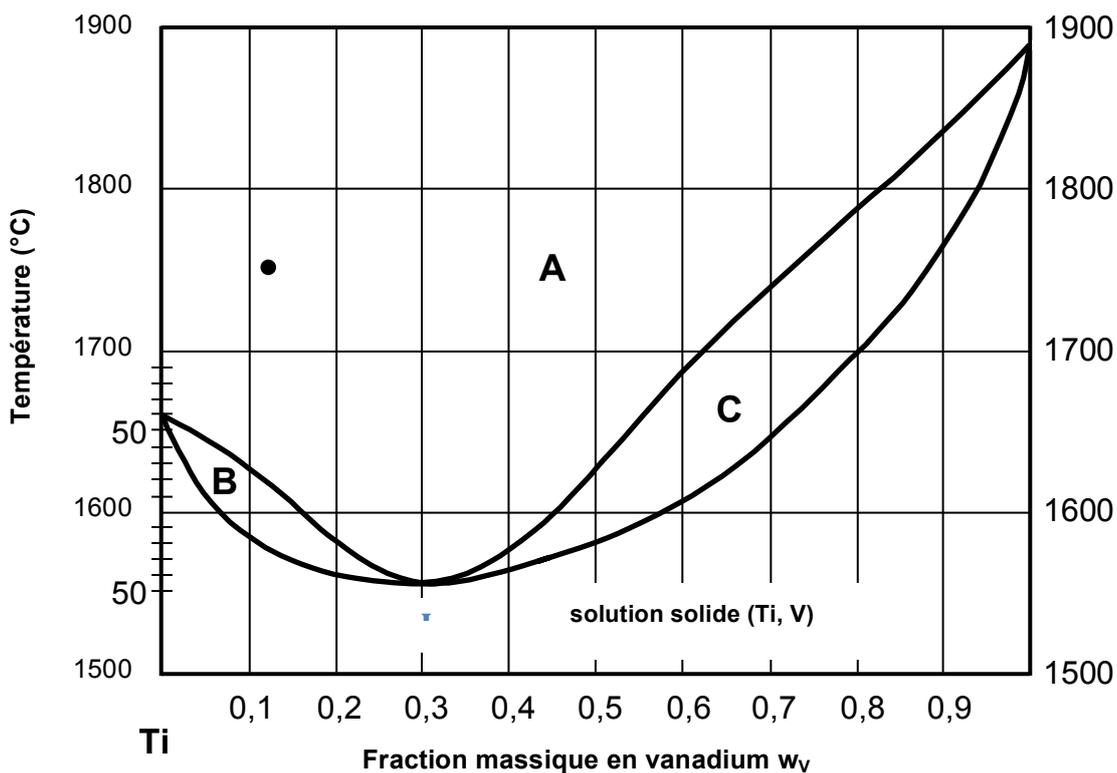
Le carbure de vanadium est utilisé pour l'élaboration de certains alliages spéciaux. À l'état pur, il cristallise avec une structure de type NaCl et le paramètre de maille vaut 417 pm . Les atomes métalliques occupent les nœuds d'un réseau CFC alors que les atomes de carbone se placent dans les sites interstitiels octaédriques.

- A3*a.** Dessiner la maille conventionnelle de la structure cristalline de ce carbure.
- A3*b.** Calculer le rayon du vanadium dans ce carbure en supposant que les atomes de carbone et de vanadium sont tangents. Comparer la valeur de ce rayon à celle obtenue à la question **A2*b**.

B. Alliage titane-vanadium

Les alliages de titane et de vanadium sont utilisés dans le secteur aéronautique, pour la réalisation des réacteurs et des trains d'atterrissage.

Le diagramme binaire isobare solide-liquide simplifié et limité aux hautes températures est représenté ci-dessous sous une pression $p^0 = 1 \text{ bar}$, avec en abscisse la fraction massique en vanadium, w_v , et en ordonnée la température exprimée en $^{\circ}\text{C}$:



- B1*a.** Indiquer le nombre et la nature des phases en présence dans les domaines **A, B** et **C**.
- B1*b.** Un point remarquable **I** apparaît sur ce diagramme binaire pour une fraction massique en vanadium $w_V = 0,3$ et une température $T = 1560^\circ\text{C}$. Préciser la propriété physique remarquable du mélange correspondant.
- B2.** Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique isobare de refroidissement pour des fractions massiques en vanadium respectivement de $w_V = 1,0$, $w_V = 0,1$ et $w_V = 0,3$. Justifier votre réponse par un calcul de variance pour cette dernière courbe d'analyse thermique.
- B3.** Lors du refroidissement, à partir de 1750°C , du mélange représenté sur le diagramme par le point (**●**), donner la température d'apparition du premier cristal de solide et déterminer la composition en fraction massique de ce premier cristal de solide.
- B4.** Un mélange liquide titane-vanadium est préparé à partir de 100 kg de vanadium et de 900 kg de titane. Ce mélange est porté à 1600°C . Indiquer la nature et la composition en fraction massique des phases en équilibre à cette température. Calculer les masses de titane et de vanadium dans chacune des phases.

Données :

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

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

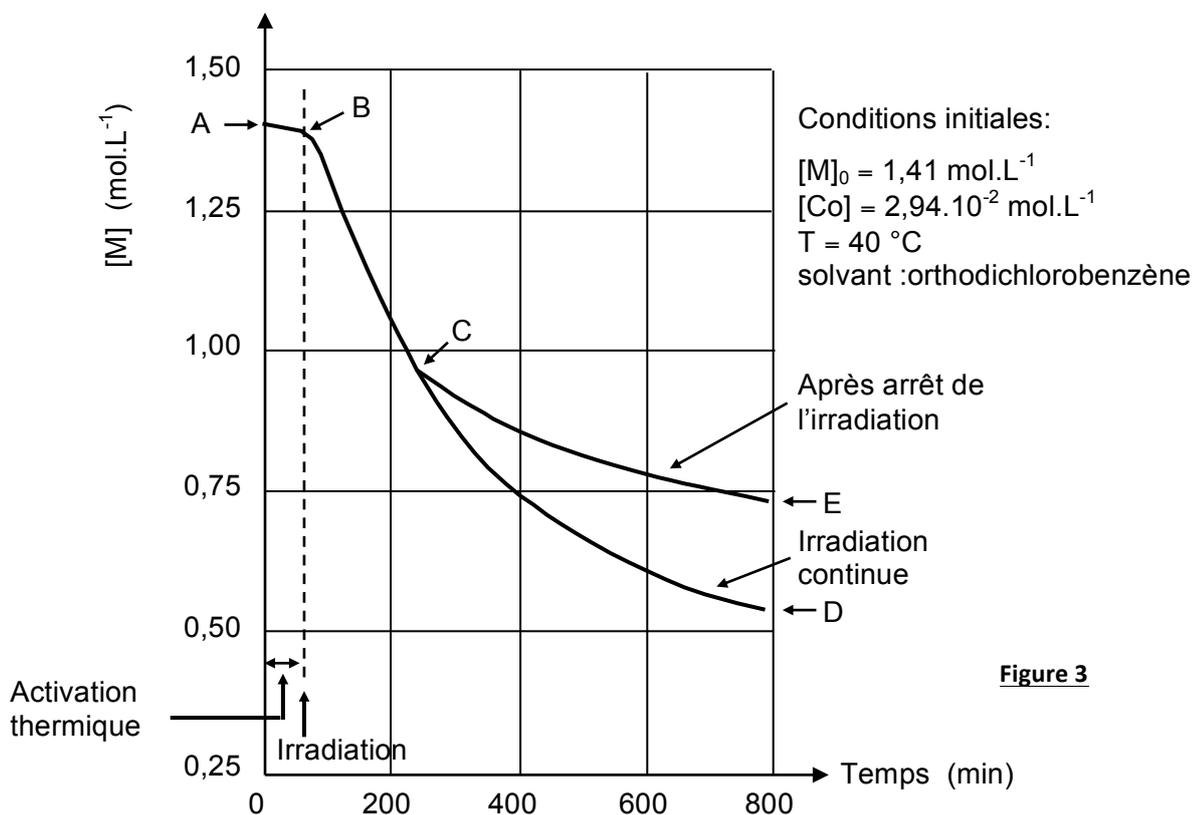
Relation entre logarithme népérien et logarithme décimal : $\ln x = 2,3 \log x$

Elément	Symbole	Z	Masse atomique molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Rayon atomique (pm)
Hydrogène	H	1	1,00	
Carbone	C	6	12,0	77
Azote	N	7	14,0	
Oxygène	O	8	16,0	
Calcium	Ca	20	40,1	
Titane	Ti	22	47,9	
Vanadium	V	23	50,9	

3. Polymérisation du butadiène(e3A - 2008)

Certains complexes de métaux de transition - comme l'ion acétato-chloro-trifluoro-cobaltate (II) - catalysent la polymérisation stéréospécifique du buta-1,3-diène, lorsque le milieu réactionnel est irradié dans le domaine de longueur d'onde correspondant au domaine du visible.

Cette polymérisation provoque une contraction de volume du milieu réactionnel, et donc un abaissement du niveau supérieur de la solution de départ. Un dispositif suiveur de niveau (qui ne sera pas détaillé dans cette partie) permet d'enregistrer ces variations et d'en déduire l'évolution de la concentration en monomère $[M]$ en fonction du temps, comme le montre la figure 3 ; y sont également reportées les conditions de température et de solvant ainsi que les concentrations initiales en monomère et en cobalt.



Le milieu réactionnel peut au choix, être porté à une température plus élevée ou irradié à l'aide d'une lampe dont les radiations chauffantes sont éliminées par passage à travers un filtre à circulation d'eau froide.

A1. Quel est le sens de l'expression «activation thermique» ? La comparer à l'activation photochimique.

En C, l'irradiation peut être stoppée ou au contraire poursuivie. Il sera admis que la vitesse de disparition de M possède un ordre.

A2*a. A l'aide de l'évolution de $[M]$ entre les points notés B et D, et en utilisant la notion de temps de demi-réaction, justifier que la réaction n'est pas d'ordre 1.

A2*b. Exprimer la vitesse v de réaction en fonction de la concentration en monomère et de l'ordre, noté α (la constante de vitesse sera notée k).

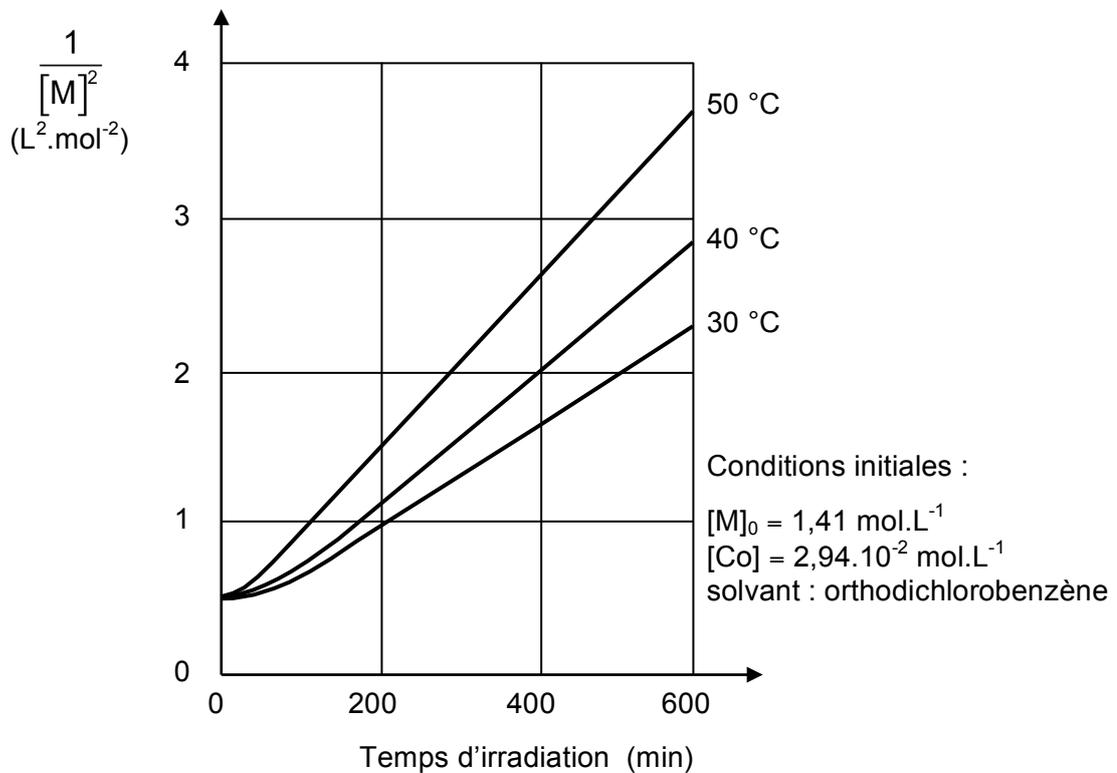
Obtenues par analyse du tronçon BD de la figure 3, les valeurs de la vitesse de réaction sont fournies en fonction de la concentration en monomère $[M]$ dans le tableau ci-dessous :

$[M]$ (en mol.L^{-1})	1,20	1,10	1,00	0,90	0,80	0,70
$10^3 v$ (en $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	3,82	2,93	2,20	1,60	1,13	0,76

A2*c. Montrer que $\log v$ est une fonction affine de $\log [M]$, ($\log v = \lambda + \mu \log [M]$) ; identifier puis calculer λ et μ .

A2*d A partir de l'équation de vitesse, établir que : $\frac{1}{[M]^2} = \psi + \phi t$ et vérifier que $\phi = 2k$.

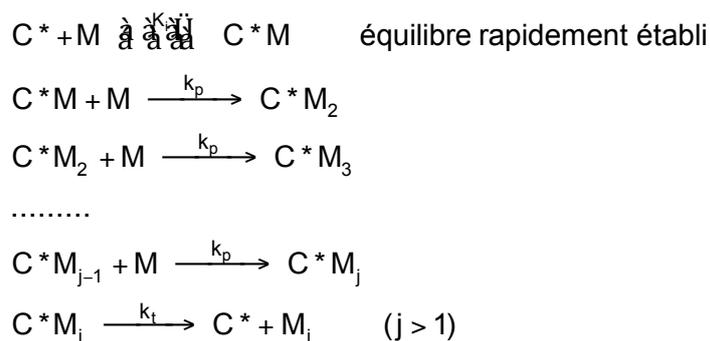
La figure 4 décrit l'évolution de $\frac{1}{[M]^2}$ en fonction du temps d'irradiation, pour trois températures.



A3*a. Pour la température de 40°C, sous irradiation, montrer que la courbe vérifie la loi précédemment établie ; en déduire la valeur de ϕ .

A3*b. A partir des courbes tracées sur la figure 4, déterminer l'énergie d'activation E_a de la réaction de polymérisation sous irradiation. (il est rappelé que $R = 8,31 J.K^{-1}.mol^{-1}$)

Considérons le mécanisme suivant dans lequel C^* correspond à des atomes de cobalt irradié, actifs en polymérisation, alors que M désigne le monomère :



L'indice « j » peut varier de 2 à l'infini, la constante de vitesse k_p est identique pour chacune des réactions ; l'approximation de l'état quasi-stationnaire sera appliquée à la concentration $[C^*M_j]$; la concentration $[C^*M]$ sera négligée devant le terme

$$\sum_{j=2}^{\infty} [C^*M_j].$$

B1*a. Nommer les différentes étapes de ce mécanisme.

B1*b. Exprimer la vitesse de disparition globale de M , dite vitesse de polymérisation.

B1*c. Exprimer la vitesse de formation de $[C^*M_2]$ pour $j = 2$, puis de $[C^*M_j]$ pour $j \geq 3$.

B2. Retrouver l'ordre de la loi de vitesse par rapport à $[M]$.

Quel est son ordre par rapport à $[C^*]$?