

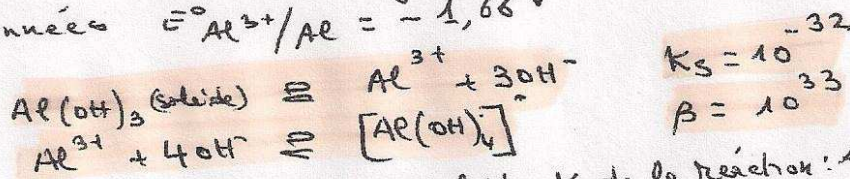
EMD 2

A) Questions.

- 1) Les potentiels normaux des systèmes $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+} sont respectivement 2,1 V et 0,78 V. Expliquer au moyen des courbes $i = f(E)$ pourquoi lors de l'électrolyse d'une solution acide contenant Fe^{3+} et $S_2O_8^{2-}$ c'est le fer ferrique qui est effectivement réduit le premier.
- 2) ZnS possède une structure de type wurzite (variété hexagonale).
 - Représenter la maille de structure du réseau cristallin de ZnS .
 - Définir le terme coordinence et donner les coordinences des ions dans cette structure.
 - Montrer que la connaissance de la masse volumique ρ de ce solide permet la détermination du paramètre de maille a de la maille.

B) Exercices.

- 1) Tracer le diagramme E-pH simplifié de l'aluminium en considérant seulement les espèces Al , Al^{3+} , $Al(OH)_3$ solide et $[Al(OH)_4]^-$. Ses concentrations en espèces dissoutes sont prises égales à 1 mol L^{-1} .
Données : $E^\circ_{Al^{3+}/Al} = -1,66 \text{ V}$



(Indication : calculer au préalable K de la réaction : $Al(OH)_3 (\text{solide}) + OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$)

- 2) a) Le chrome métal est connu sous deux phases cristallines : la forme basse température Cr_α est cubique centré et la forme haute température est cubique à faces centrées (Cr_β).

- Calculer le paramètre de la maille Cr_α ($R_{Cr} = 1,25 \text{ \AA}$).
 - Déterminer la compacité de la maille Cr_β ($a = 3,80 \text{ \AA}$).
- Conclusion ?

- b) Le dihydruure de chrome CrH_2 peut être décrit par un empilement c.f.c d'atome Cr, les atomes d'hydrogène se plaçant dans un seul type de site.

- Préciser le type de sites occupés ainsi que le taux d'occupation.
- Déterminer le nombre de groupements formulaires par maille.
- Indiquer les coordinences de Cr et de H.
- Calculer la masse volumique de cet alliage CrH_2 .

Données :
Masse atomiques
H : 1 Cr : 52
Paramètre de maille
 CrH_2 : $a = 3,86 \text{ \AA}$
NA = $6,02 \cdot 10^{23}$

Corrigé

A) Questions

1) Voir cours

2 pts

2) Voir cours

- Maille

1 pt

- Coordinences :

1,5 pts

- paramètre de la maille :

0,5 pt

B) Exercices

1) * Diagramme de prédominance

$$K_s = [Al^{3+}] [OH^-]^3$$

0,25 pt

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Al^{3+}]}} = 10^{-10,66} \Rightarrow pOH = 10,66$$

0,25 pt

$$\Rightarrow pH \text{ de précipitation de } Al(OH)_3 = 14 - 10,66 = 3,33$$

0,5 pt

Réaction de redissolution : $Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$; K

$$K = K_s \cdot \beta = 10$$

0,25 pt

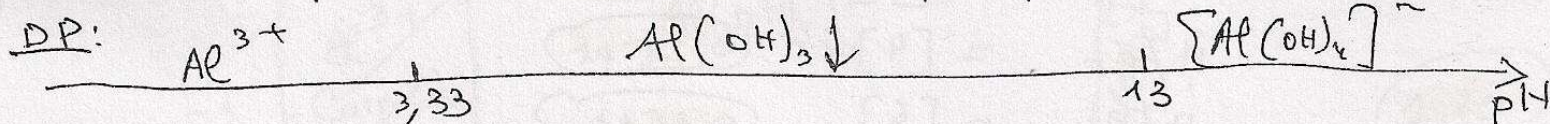
$$K = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[OH^-]} = 10$$

0,25 pt

$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{[Al(OH)_4^-]}{K} = 10^{-1}$$

$$\Rightarrow pH \text{ de redissolution du précipité} = 13$$

0,5 pt



$$* pH \leq 3,33 : Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$$

0,25 pt

$$E = -1,66 + \frac{0,06}{3} \log [Al^{3+}]$$

0,25 pt

$$E = -1,66 V$$

0,5 pt

$$* 3,33 \leq \text{pH} \leq 13$$



0,25 pt

$$\bar{E} = \bar{E}_{\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}}^0 + \frac{0,06}{3} \log \frac{C_{\text{ref}}^3}{[\text{OH}^-]^3}$$

0,25 pt

$$\bar{E} = A - 0,06 \text{ pH}$$

0,25 pt

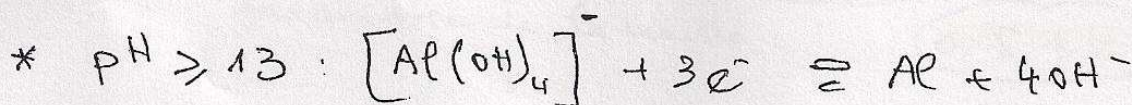
$$\text{A pH} = 3,33 \text{ on a } \bar{E} = -1,66 \text{ V}$$

0,25 pt

$$\Rightarrow A = \bar{E} + 0,06 \text{ pH} = -1,66 + 0,06 \times 3,33 = -1,46$$

$$\bar{E} = -1,44 - 0,06 \text{ pH} \begin{cases} \bar{E} = -1,66 \text{ V à pH} = 3,33 \\ \bar{E} = -1,83 \text{ V à pH} = 13 \end{cases}$$

1 pt



0,25 pt

$$\bar{E} = \bar{E}_{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-/\text{Al}}^0 + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^- C_{\text{ref}}^3}{[\text{OH}^-]^4}$$

0,25 pt

$$\bar{E} = A' - 0,08 \text{ pH}$$

0,25 pt

$$\text{A pH} = 13 \text{ on a } \bar{E} = -1,83 \text{ V}$$

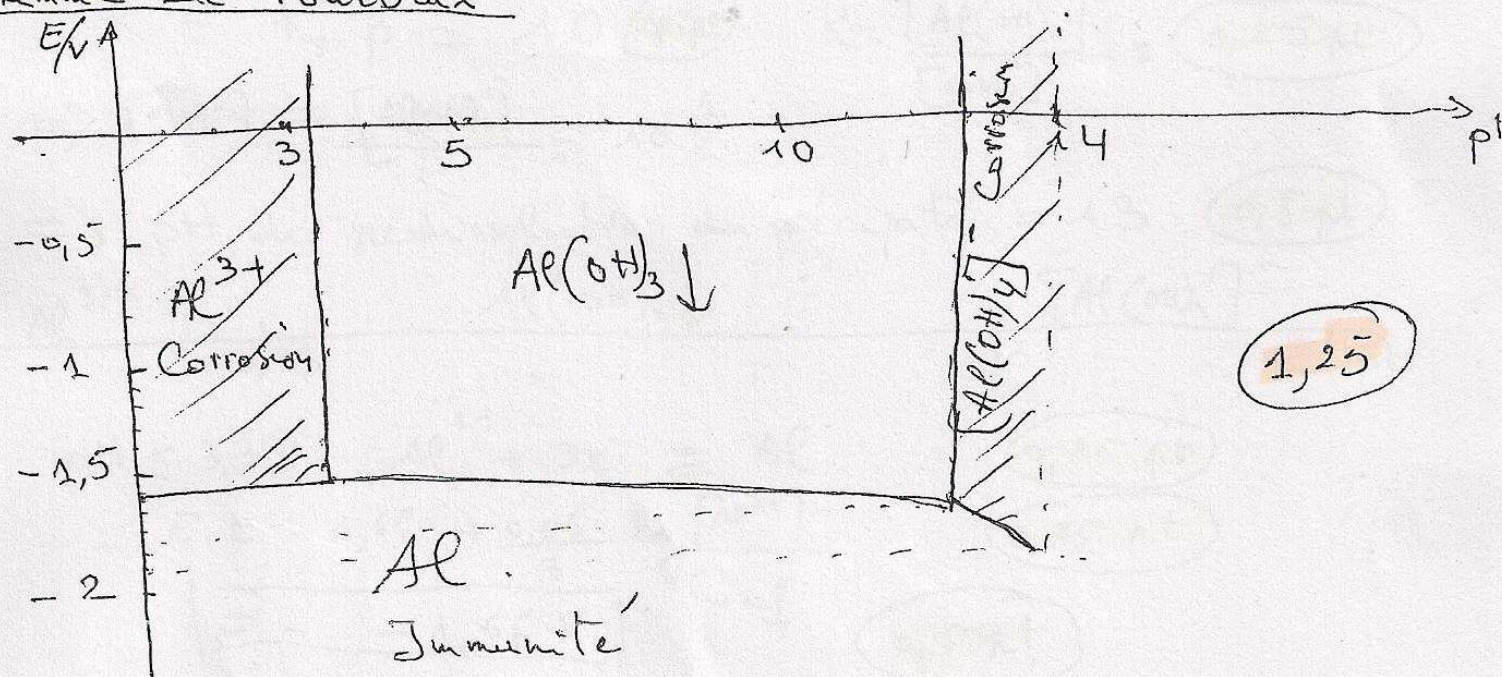
0,25 pt

$$\Rightarrow A = -1,83 + 0,08 \times 13 = -0,79 \text{ V}$$

$$\Rightarrow \bar{E} = -0,79 - 0,08 \text{ pH} \begin{cases} \bar{E} = -1,83 \text{ V à pH} = 13 \\ \bar{E} = -1,91 \text{ V à pH} = 14 \end{cases}$$

1 pt

* Diagramme de Pourbaix



1,25

Exercice 2 Cristallographie.

a) - Cr_2 est cubique centré \Rightarrow il y a tangence des atomes le long de la diagonale principale $\Rightarrow 4R = a\sqrt{3}$ (0,5 pt)

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}} = \frac{4 \times 1,25}{1,73} = 2,89 \text{ \AA}$$

(0,5 pt)

- Compacité de la maille = $\frac{Z \cdot V_{GF}}{V_{maille}}$ (0,5 pt)

où : Z : n° de groupements formulaires
 V_{GF} : Volume du " " " "

$$Z = 4 \Rightarrow C = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{4 \times 8 \pi (1,25)^3}{3 \cdot (2,89)^3} = 0,596 \text{ (59,6\%)}.$$

(0,5 pt)

Conclusion $C < 74\%$ \Rightarrow l'empilement n'est pas compact (0,5 pt)

b) - La formule CrH_2 suggère que le n° d'atomes de H est le double de celui du chrome. (0,25 pt)

Structure cfc \Rightarrow n° d'atomes de Cr = 4 d'où le n° d'atomes de H = 8 \Rightarrow H aura besoin de 8 sites pour se loger. Comme les sites doivent être identiques et que le cfc dispose de 4 sites octaédriques et 8 sites tétraédriques, les sites occupés sont les sites tétraédriques. (1 pt)

- Coeff d'occupation : 100% (0,5 pt)

(0,5 pt)

- Le n° de groupements formulaires : 4 (0,75 pt)

(0,75 pt)

- Coordinences :

$$\text{Cr/Cr} = [12] \quad (0,25 \text{ pt})$$

(0,25 pt)

$$\text{Cr/H} = [8] \quad (0,25 \text{ pt})$$

(0,25 pt)

$$\text{H/Cr} = [4] \quad (0,25 \text{ pt})$$

(0,25 pt)

$$\text{H/H} = [6] \quad (0,25 \text{ pt})$$

(0,25 pt)

- Masse volumique de l'alliage

$$\rho = \frac{Z \cdot M_{GS}}{N_A \cdot V_{maille}} = \frac{4 \cdot 54}{3 \cdot (2,89)^3} \quad (0,5 \text{ pt})$$

(0,5 pt)

A.N

$$\rho = \frac{4 \cdot 54}{6,02 \cdot 10^{23} \times (3,86 \cdot 10^{-8})^3} = 6,24 \text{ g cm}^{-3} \quad (0,5 \text{ pt})$$

(0,5 pt)