

Questions

Exercice 1 : Pile (8 pts)

On considère une pile formée en plongeant une lame du nickel dans une solution de sulfate de nickel (NiSO_4) et une lame de zinc dans une solution de sulfate de zinc (ZnSO_4). Déterminez :

(a) La valeur FEM de cette pile (1 pt) : . . FEM = $0.76 - 0.23 = 0.54 \text{ V}$

(b) Au niveau de quelle lame s'effectue l'oxydation / la réduction (1 pt) ? Zn (anode), Ni (cathode)

(c) Écrivez les réactions chimiques ayant lieu aux électrodes et la réaction bilan (2 pts) :

A l'anode : $\text{Zn}^0 - 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Zn}^{2+}$ oxydation

A la cathode : $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Ni}^0$ réduction

Bilan global : $\text{Zn}^0 + \text{Ni}^{2+} \Rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}^0$

(d) Lorsque la pile débite, comment évoluent les masses de deux lames (augmente/diminue) ? (1 pt)

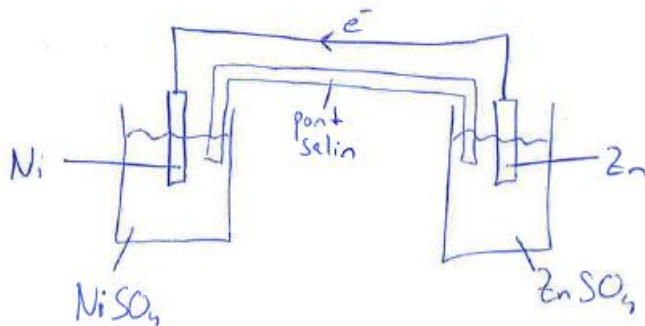
Zn diminue, Ni augmente

(e) Comment évoluent les concentrations des ions Zn^{2+} et des ions Ni^{2+} dans les solutions respectives (1 pt)?

Celle d'ions Zn^{2+} augmente, ions Ni^{2+} diminue

(f) Quel est le réactif limitant le plus probable ? La solution NiSO_4 . (1 pt)

(g) Dessin de la pile (en indiquant l'anode, la cathode, le sens de déplacement des électrons)



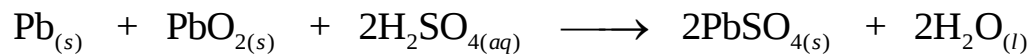
Exercice 2-1 : Liaisons chimiques (7 pts)

- a) Précisez la nature des liaisons (ionique, covalente polaire, covalente non-polaire, métallique) entre les différents atomes dans les substances suivantes (2 pts)
- b) Dessinez (pour les molécules), la structure de Lewis en tenant compte de la géométrie 3D des molécules. (2 pts)
- c) Précisez pour chaque molécule, si elle est polaire ou apolaire (possède ou pas le moment dipolaire) (2 pts)
- d) Entourez les substances en forme des cristaux à température ambiante (1 pt)

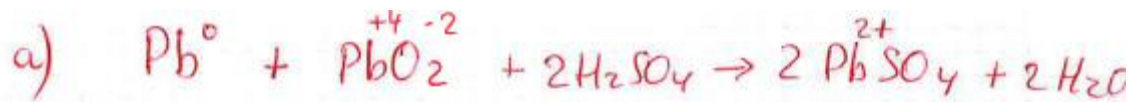
Substance	Liaisons entre atomes (covalente polaire, covalente apolaire, ionique, métallique)				Structure Lewis 3D	Molécule polaire/apolaire
CH ₃ OH	C et H CAP	C-C CAP	C et O CP	O et H CP		polaire
NH ₃	N et H CP					polaire
CCl ₂ F ₂	C et F CP	C et Cl CP				polaire
K ₂ S Cristal	K et S ionique					
Si Cristal	Si-Si CAP					
TiO ₂ Cristal	Ti et O ionique					
Alliage Au-Ag Cristal	Au et Ag Métal.	Au-Au Métal	Ag-Ag Métal			

Exercice 3 (5 Points)

Les 4 litres d'électrolyte dans une batterie d'accumulateur au plomb est une solution d'acide sulfurique, H_2SO_4 dont la concentration est 6 mol/l. La capacité de l'accumulateur est de $Q = I \times t = 100 \text{ A} \times \text{h}$. La réaction globale lors de la décharge de l'accumulateur est donnée par :



- Déterminez qui (quelle substance) joue le rôle de réducteur et qui joue le rôle d'oxydant (pour ce faire, déterminez l'état d'oxydation des éléments avant et après la réaction). En déduire la demi-réaction ayant lieu à l'anode et la demi-réaction ayant lieu à la cathode.
- Cet accumulateur est relié au moteur électrique du démarreur d'un véhicule. Ce démarreur demande un courant de 150 A d'intensité. Pendant combien de temps peut-on « tirer » sur l'accumulateur sans le détériorer ? (limite de la capacité avant détérioration : 50 % en décharge rapide).
- Calculez les masses de plomb métallique et de dioxyde de plomb nécessaires aux électrodes pour une décharge complète.-



$$b) I = 150 \text{ A}$$

$$Q = I \cdot t = 100 \text{ A} \cdot \text{h}$$

$$\text{avec } 50\%, \quad t = \frac{Q}{I} \cdot 0,5 = 0,33 \text{ h}$$

20 min

$$c) m_{\text{Pb}} = \frac{I \cdot t}{F} \cdot \frac{M_{\text{Pb}}}{2} = \frac{100 \cdot 3600 \cdot 207}{96500 \cdot 2}$$

$$m_{\text{Pb}} = \underline{386 \text{ g}}$$

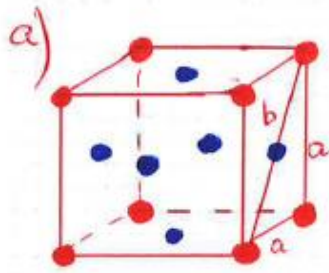
$$m_{\text{PbO}_2} = \frac{I \cdot t}{F} \cdot \frac{M_{\text{PbO}_2}}{2} = \frac{100 \cdot 3600 \cdot 239}{96500 \cdot 2}$$

$$m_{\text{PbO}_2} = \underline{445,8 \text{ g}}$$

Exercice 5 (5 Points)

L'or métallique cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (**cfc**). Les atomes d'or sont assimilables à des sphères rigides de rayon $R = 144 \text{ pm}$. Par ailleurs, l'or peut former de nombreux alliages, par insertion ou par substitution.

- a) Représentez sur un schéma clair la maille élémentaire de l'or. Etablir la relation mathématique entre le rayon R de l'atome et le paramètre a de la maille cfc. Calculer a (en nanomètres).
- b) Les plus grands sites d'insertion dans une maille **cfc** sont les sites octaédriques, tel que l'atome « étranger » doit se placer exactement au milieu d'une arête de la maille élémentaire. Etablir la condition pour qu'un atome étranger, de rayon R_i , puisse occuper un site octaédrique.
- c) L'or blanc des joailliers est un alliage d'or et de nickel. Le nickel a un rayon métallique $R_{Ni} = 125 \text{ pm}$. Montrer que le nickel ne peut pas former un alliage d'insertion avec l'or.
- d) Par contre le nickel peut former un alliage de substitution avec l'or, l'or blanc. Un tel alliage Au-Ni a une maille cfc dans laquelle les atomes de nickel remplacent les atomes d'or aux huit sommets de la maille élémentaire.
Déterminer la nouvelle valeur a' de l'arête de la maille élémentaire.
- e) Calculer le pourcentage massique en or de cet alliage et déterminer la masse volumique de l'alliage.



$$b^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

$$b = 4r$$

$$(4r)^2 = 2a^2$$

$$a = r\sqrt{8} = 0,144 \cdot \sqrt{8} = 0,407 \text{ nm}$$

b) $2r - 2r_i < a$

$$r_i \leq \frac{a - 2r}{2} = \frac{0,407 - 2 \cdot 0,144}{2} = 0,0595$$

c) $0,125 \gg 0,0595$

d) voir image a).

Les atomes Ni sont en rouge,
Les atomes Au sont en bleu.

$$b^2 = 2a'^2$$

$$b = 2(r_{\text{Ni}} + r_{\text{Au}}) = a'\sqrt{2}$$

$$a' = \frac{2(r_{\text{Ni}} + r_{\text{Au}})}{\sqrt{2}} = 0,38 \text{ nm}$$

e) $m_{\text{maille}} = 1 m_{\text{Ni}} + 3 m_{\text{Au}} = \frac{1 M_{\text{Ni}} + 3 M_{\text{Au}}}{N_A}$

$$m_{\text{maille}} = \frac{59 + 3 \cdot 198}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,085 \cdot 10^{-21} \text{ g}$$

$$\omega_{\text{Au}}(\%) = \frac{3 M_{\text{Au}}}{m_{\text{maille}}} = \frac{3 \cdot 198}{6,02 \cdot 10^{23}} : \frac{59 + 3 \cdot 198}{6,02 \cdot 10^{23}}$$

$$= 0,91 \text{ soit } 91\%$$

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{1,085 \cdot 10^{-21}}{(0,38 \cdot 10^{-7})^3} = 19,77 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$V_{\text{maille}} = a'^3$$

Exercice 5. Propriétés des matériaux (8 pts)

Quelles sont les liaisons à l'intérieur de chaque matériau dans le tableau ci-dessous. Quel matériau correspond aux critères suivants (1 ou 2 matériaux par ligne):

- a) Bon isolant électrique, dureté élevée, bonne résistance à la corrosion... **Al₂O₃, diamant...**
- b) Bon isolant électrique, masse volumique 1.1 g/m³, dureté très faible... **Polystyrène**
- c) Bon isolant électrique, masse volumique 3.5 g/m³, transparent, dureté très élevée... **diamant...**
- d) Très malléable, rapidement soluble dans l'eau..... **Na..**
- e) Conduit bien l'électricité, très résistant à la corrosion, dureté moyenne **TiAlV**
- f) Bonne conductance électrique, sensible à la corrosion, léger... **alliage Mg, sodium Na**
- d) Bon isolant électrique, structure amorphe, transparent... **verre (SiO₂).....**

Les matériaux à classer :

Nom (formule) du matériau	alliage de titane (TiAlV)	corindon (Al ₂ O ₃)	diamant (C)	alliage de magnésium (Mg)	polystyrène (PS)	verre (SiO ₂)	sodium (Na)
Liaisons	métalliques.	ioniques	covalentes	métalliques	covalentes	covalentes	métalliques

Exercice 6. Questions diverses (24 pts)

- Pourquoi en mettant deux métaux différents ensemble dans un dispositif il y a des risques de la corrosion d'un d'eux (1 pt)? **Cela risque de créer une pile galvanique. Le métal moins noble va s'oxyder (se corroder).**
- Citez 3 métaux capables de s'autopassiver (1 pt). Expliquez le phénomène de l'autopassivation (1 pt).....
 - **Al, Ti, Cr. Ces métaux se couvrent naturellement par un film très mince d'oxyde de métal qui est très étanche et qui protège le métal dessous contre la corrosion en profondeur.**
- Pourquoi les semi-métaux (citez-en deux) à l'état pur ne conduisent pas l'électricité à température ambiante ?..(1)
 - **Si, Ge, car ils n'ont pas d'électrons libres.**
- Citez 3 métaux de transition (1). Quelle est la particularité de la structure électronique des métaux de transition ? (1)
 - **Ni, Cu, Fe. Les électrons se placent sur l'avant-dernière couche au lieu de se mettre sur la couche périphérique**

- Quelle est l'épaisseur (indicative) des couches anodisées obtenues sur l'aluminium et le titane ? (1) De quelle origine sont les couleurs obtenues lors de leur anodisation (1) ?

Ti 60-300 nm , la couleur est interférentielle

Al 5-50 microns, la couleur est obtenue par le remplissage des pores avec des pigments colorés

- Quelles sont les propriétés des couches anodisées obtenues sur l'aluminium et le titane (à part de couleur)? Dans quelles applications et pour quelles raisons elles sont utilisées ? (2 pts)

Ces couches sont des couches céramiques, donc elles sont dures, résistantes à l'usure et à la corrosion, bonne isolation électrique et thermique.

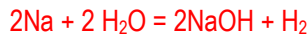
- Quelle est la différence entre les polymères thermodurcissables et les thermoplastiques (structure, propriétés) (2 pts)

Thermodurcissables ont une structure amorphe. Ils ne se ramollissent pas et ne se déforment pas sous l'action de la chaleur. Une fois créés, il n'est plus possible de les remodeler par chauffage.

Thermoplastiques ramollissent et se déforment à la chaleur. Ils peuvent être refondus et remis en œuvre un grand nombre de fois.. Possèdent la structure semi-cristalline..

- Quand on met le sodium dans l'eau, quels effets visibles observe-t-on ? (1) Quel sera le pH (acide, basique, neutre) de la solution finale ? (1) Ecrire la réaction entre le sodium (Na) et l'eau (1) ?

Le sodium réagit très rapidement avec de l'eau, la réaction dégage beaucoup de chaleur. Le sodium se dissout et un gaz irritant (dihydrogène) est dégagé. Le pH sera basique à cause de NaOH.



- La pile à combustible H_2/O_2 est basée sur une réaction redox entre H_2 et O_2 générant les vapeurs d'eau (H_2O). Si on effectue la même réaction simplement en brûlant l'hydrogène dans l'air, une explosion se produit (écrivez la réaction de cette combustion). Pourtant, aucune explosion n'est observée lors du fonctionnement de la pile. Pourquoi? (2)

Dans la pile à combustible les deux gaz (H_2 et O_2) ne sont jamais en contact direct, donc il n'y a pas de risque d'explosion comme c'est le cas quand H_2 explose dans l'air. H_2 et O_2 arrivent dans la pile par deux entrées séparées et se décomposent en ions avant de se rencontrer.

- Quelles sont les propriétés physiques et chimiques des métaux alcalins (citez 3 métaux alcalins) ? (4 pts) Na, Li, K
 - Energie d'ionisation (faible)
 - Capacité de donner ses électrons /élevée)
 - Nombre d'électrons de valence 1
 - Type d'ion formé (charge) +1
 - Masse volumique (faible)
 - Réactivité chimique (/élevée)

- Dureté (faible/)
- Malléabilité (/élevée)
- Résistance à la corrosion (faible/)

- Lors d'un traitement thermochimique de surface, à l'image de la carburation, on fait diffuser des atomes du carbone dans la maille cristalline de l'acier. Expliquez pourquoi la dureté superficielle de l'acier traité de cette manière augmente ? Quelles places occupent ces atomes du carbone dans la maille d'origine ? (2 pts)

Les atomes de carbone rentrent dans les sites interstitiels de la maille de fer. Les atomes interstitiels créent les contraintes internes ce qui augmentent la dureté du cristal.

- Les joints de grains influencent les propriétés physiques des matériaux. Expliquez pourquoi les matériaux métalliques possédant la densité de joints de grains élevée (p.ex. les alliages nanocristallins) sont plus durs et leur conductance électrique est plus basse que les mêmes matériaux ayant la taille de grains plus élevée ? (2 pts)

Les joints de grains empêchent la propagation des dislocations qui est à l'origine de la plasticité des métaux. Les dislocations s'accumulent sur les joints de grains ce qui durcit le matériau. C'est pourquoi les matériaux nanocristallins sont plus durs que ceux qui possèdent des grains de taille micrométrique.

La conductance électrique est plus basse dans des matériaux nanocristallins car les électrons libres sont diffusés aux joints de grains, qui sont comme barrière énergétique à traverser par des électrons.