

**DM1 – Cristallographie – Diagrammes E-pH
A rendre lors du 1^{er} cours de chimie**

Lors de la rédaction de votre devoir maison, au besoin servez-vous de vos notes de cours et soignez la rédaction : Toute réponse doit être un minimum justifiée, vérifiez l'ordre de grandeur de votre réponse, encadrez vos réponses

I. LE TRAITEMENT DE L'EAU USEE**Traitement par chaulage**

L'une des principales étapes du traitement d'une eau usée consiste en une étape de chaulage qui permet, entre autres, d'ajuster le pH de l'eau usée afin de pouvoir éliminer un certain nombre de composés dissous tels que les cations métalliques.

La chaux constitue donc une matière première essentielle pour l'ensemble des unités de traitement des eaux usées ; elle se retrouve principalement sous deux formes :

- la chaux vive, assimilée à de l'oxyde de calcium CaO(s) ,
- la chaux éteinte, assimilée à de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca(OH)}_2\text{(s)}$.

Étude de la chaux vive

L'oxyde de calcium sera assimilé à un cristal ionique constitué de cations Ca^{2+} et d'anions O^{2-} . L'étude cristallographique de la chaux vive (ou oxyde de calcium) permet de l'identifier à une structure cubique faces centrées pour l'un des ions, tandis que l'autre ion occupe tous les sites octaédriques.

- Q1.** Représenter la maille conventionnelle pour cette structure en plaçant les anions aux sommets de la maille.
- Q2.** Déterminer la valeur de la coordinence ainsi que celle de la population pour une telle structure (une justification rapide est attendue pour déterminer la population).
- Q3.** À l'aide des données, retrouver la valeur de la densité de l'oxyde de calcium ($d = 3,4$). Industriellement, la chaux vive est obtenue en portant, à haute température (environ $900\text{ }^\circ\text{C}$) et sous pression fixée à $P = 1\text{ bar}$, de la calcite ($\text{CaCO}_3\text{(s)}$) dans un réacteur initialement vide. Un dégagement de dioxyde de carbone gazeux est observé.
- Q4.** Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique de la calcite en oxyde de calcium.

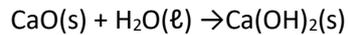
La constante d'équilibre associée à cette réaction prend pour valeur à $900\text{ }^\circ\text{C}$: $K^\circ = 2,16$

Réalisée dans des fours de grande capacité (pouvant produire plusieurs centaines de tonnes par jour), cette opération nécessite un apport d'énergie important.

- Q5.** Déterminer, dans les conditions opératoires utilisées, la pression de $\text{CO}_2\text{(g)}$ à l'équilibre pour un tel système ; préciser alors si l'état final est un état d'équilibre et commenter ce choix opéré par les industriels.

Obtention de la chaux éteinte

Une fois la synthèse de la chaux vive réalisée, il est nécessaire de procéder à son hydratation afin d'obtenir de la chaux éteinte ($\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$) qui est le constituant principal de l'étape de chaulage des eaux usées. Cette étape d'hydratation est communément appelée extinction de la chaux et correspond à la transformation, supposée quantitative, modélisée par l'équation de la réaction suivante :



Industriellement, l'extinction de la chaux est généralement effectuée dans de grands malaxeurs dans lesquels est réalisé directement le mélange {chaux vive-eau} en maintenant constante la température du milieu.

- Q6.** Déterminer la valeur de la solubilité de l'hydroxyde de calcium à 25 °C (à exprimer en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) ainsi que le pH de cette solution saturée.

Chaulage d'une eau usée

Les eaux de lavage (appelées effluents) d'une unité de production de batterie électrique seront modélisées comme une solution aqueuse contenant des ions zinc (II).

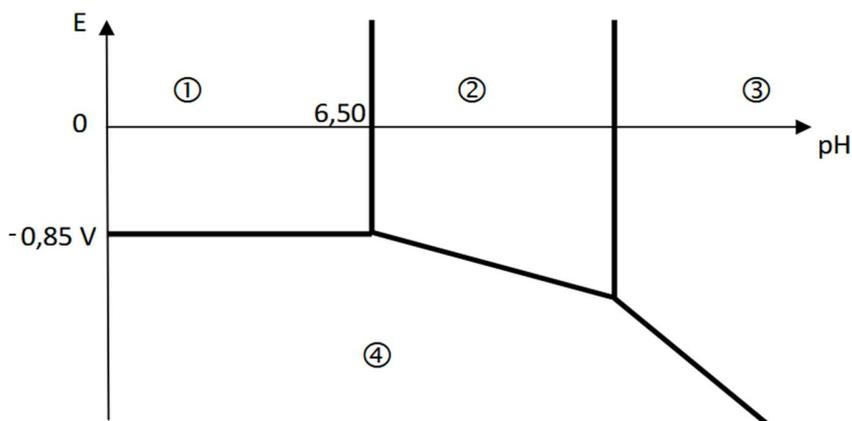


Diagramme potentiel-pH du zinc pour une concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- Q7.** Sachant que les espèces chimiques prises en compte sont $\text{Zn}(\text{s})$, $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq})$ et $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$, associer chaque domaine du diagramme aux espèces chimiques considérées.
- Q8.** Déterminer à l'aide du diagramme E-pH la valeur du potentiel standard pour le couple $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$.

L'équation de la frontière entre les domaines 2 et 4 peut se mettre sous la forme $a + b \text{ pH}$ (où $a = -0,43 \text{ V}$) et celle entre les domaines 3 et 4 peut se mettre sous la forme $c + d \text{ pH}$ (où $c = 0,40 \text{ V}$).

- Q9.** Déterminer les valeurs des pentes, b et d, de ces deux frontières à 25 °C.
- Q10.** Identifier l'espèce formée contenant l'élément zinc dans une eau usée une fois que le chaulage est effectué.

Données :

- Masses molaires moléculaires :
 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{CaO}) = 56,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{NaCl}) = 58,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Rayons ioniques :
 $r(\text{Ca}^{2+}) = 100 \text{ pm}$ $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$
- Approximation :
 $RT \cdot \ln(10) / F = 0,06 \text{ V}$ à 298 K
- Produits de solubilité à 298 K :
 $\text{p}K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5,3$ $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,7$
- Constante d'auto-protolyse de l'eau à 298K :
 $K_e = 10^{-14}$

II. CHIMIE ET CERAMIQUE

Le nitrure de bore

Le nitrure de bore (BN) peut être obtenu après traitement thermique d'un précurseur nommé le polyborazylène, obtenu par polymérisation d'un monomère cyclique, la borazine, de formule brute $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$. Les atomes de bore et d'azote forment de manière alternée un cycle à six chaînons. Le nitrure de bore peut cristalliser selon une structure de type blende : les atomes de bore décrivent une structure CFC dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés par les atomes d'azote.

- Q1. Donner le nombre d'électrons de valence des éléments bore, azote et hydrogène.
- Q2. Dessiner la structure de Lewis de la borazine.
- Q3. Quelle est la géométrie autour des atomes de bore et d'azote ?
- Q4. Quel est du bore ou de l'azote l'élément le plus électro-négatif ? Justifier votre réponse.
- Q5. Dessiner la maille du nitrure de bore (les atomes de bore seront représentés par un disque et ceux d'azote par une croix). Quelle est la nature des liaisons entre les atomes ?
- Q6. Déterminer le nombre d'atomes par maille pour chaque élément ainsi que leur coordinence, dont on précisera la définition.
- Q7. Calculer le paramètre de maille associé à cette maille, sachant que les atomes de bore et d'azote sont en contact mais pas les atomes de bore entre eux.
- Q8. Déterminer la masse volumique " du nitrure de bore.

Le carbure de zirconium

Le carbure de zirconium est une céramique ultraréfractaire, ultradure de formule chimique $\text{ZrC}(\text{s})$. Il peut être

préparé en utilisant une « voie poudre » à haute température par réaction entre le zirconium $\text{Zr}(\text{s})$ et le carbone $\text{C}(\text{s})$ via une synthèse autopropagée (self-propagating high-temperature synthesis), mais également par réduction, par le carbone, de la zircone, ou dioxyde de zirconium $\text{ZrO}_2(\text{s})$ (Schéma 1).

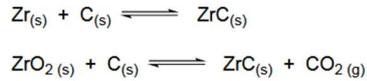
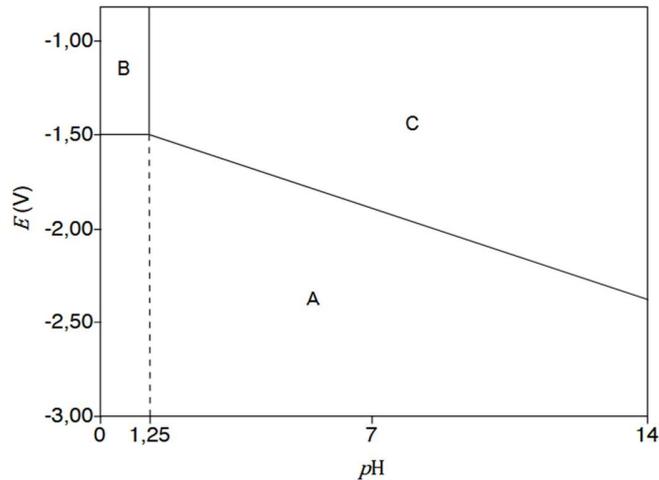


Schéma 1. Voies de synthèse du carbure de zirconium.

Le diagramme potentiel-pH du zirconium (E -pH) a été déterminé en se limitant aux quatre espèces $\text{Zr}_{(s)}$, $\text{ZrO}_{2(s)}$, $\text{Zr}_{(aq)}^{4+}$ et $\text{HZrO}_3^-(aq)$ (Figure 1).



Le diagramme a été tracé à 298 K et sous 1 bar en solution aqueuse, en prenant les concentrations des espèces en solution égales à c_0 .

Figure 1. Diagramme E -pH du zirconium.

- Q9.** Indiquer le nombre d'oxydation du zirconium dans chacune des quatre espèces $\text{Zr}_{(s)}$, $\text{ZrO}_{2(s)}$, $\text{Zr}^{4+}(aq)$ et $\text{HZrO}_3^-(aq)$ – (l'oxygène et l'hydrogène sont dans leur état d'oxydation classique dans ces espèces).
- Q10.** Attribuer, en le justifiant, les différents domaines de prédominance ou d'existence (numérotés de A à C, Figure 1) parmi les différentes espèces considérées.
- Q11.** Quelle concentration c_0 de tracé a été utilisée pour établir ce diagramme ? La droite de la frontière entre les domaines A et C a pour équation $E = a + b \cdot \text{pH}$.
- Q12.** Par le calcul (et non par lecture sur la Figure 1), déterminer la valeur du coefficient b .
- Q13.** Quel serait le pH associé à la frontière verticale entre les espèces $\text{HZrO}_3^-(aq)$ et $\text{ZrO}_{2(s)}$. Conclure sur l'absence d'une des espèces de ce diagramme E -pH.
- Q14.** Donner les relations $E = f(\text{pH})$ des couples de l'eau, après avoir indiqué les demi-équations redox correspondantes (les pressions des gaz seront supposés égales à la pression standard P°).
- Q15.** Le zirconium $\text{Zr}_{(s)}$ est-il stable en présence d'eau ? Justifier, et écrire le cas échéant toutes les équations de réaction possibles.

Données :

Annexe 1. Constantes usuelles et approximations de calcul.

Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A \approx 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R \approx 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On considèrera : $\sqrt{2} \approx 10/7$; $\sqrt{3} \approx 7/4$ et $\frac{RT}{F} \times \ln x \approx 0,06 \times \log x$ à 298 K.

Annexe 2. Masses molaires et rayons atomiques.

$M(\text{H}) = 1$; $M(\text{B}) = 11$; $M(\text{N}) = 14$.

$r_{\text{B}} = 85 \text{ pm}$; $r_{\text{N}} = 65 \text{ pm}$.

Annexe 3. Potentiels standards d'oxydoréduction à pH = 0 et à 25 °C.

$\text{Zr}_{(\text{aq})}^{4+}/\text{Zr}_{(\text{s})}$: $E^\circ = -1,44 \text{ V}$;

$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$: $E^\circ = 1,23 \text{ V}$;

$\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$: $E^\circ = 0,00 \text{ V}$.

Annexe 4. Constantes d'équilibre à 25°C.

