

Polytechnique P' 87 : corrigé

I. Le lithium: atome, élément, métal

citez les Noms de règles nous les écrire pour la rédaction.

1. Configuration électronique de Li : $1s^2 2s^1$ par utilisation des règles de Klechkowski, Hund et Pauli.

Configuration électronique de Li^+ : $1s^2$

organiser les paragraphes

2. Li est un alcalin. Ses propriétés chimiques sont voisines de celles de Na, K par exemple. Tous ont comme configuration électronique externe ns^1 . Ce sont des métaux, très électropositifs et très réducteurs (cf $E^\circ(Li^+/Li)$). Leurs cations possèdent une couche électronique externe complète donc sont faciles à former et sont très stables.

On a donc : $Li \rightarrow Li^+ + e^-$ facilement réalisable ($520,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

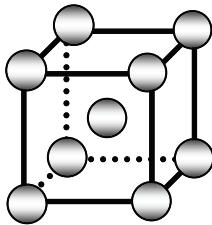
$Li^+ \rightarrow Li^{2+} + e^-$ difficilement réalisable ($7298 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

plusieurs sous-questions

H appartient également à la 1^{ère} colonne du tableau périodique mais n'est pas un alcalin. H se distingue par sa taille (il est très petit) et ses propriétés d'oxydo-réduction. Il est électropositif donc H^+ se forme assez bien mais plus difficilement que Li^+ : $H \rightarrow H^+ + e^-$ ($1312 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le couple H^+/H_2 est moins réducteur. L'atome H peut également capter un électron et acquérir la configuration électronique de He. L'ion hydrure H^- peut donc se former ce qui est spécifique de cet élément.

He est le premier gaz inerte du tableau périodique. Sa couche électronique externe $1s^2$ explique son inertie chimique. Les cations alcalins (surtout Li^+) lui ressemblent et sont également très stables et inertes.

3. Structure cc :



donc $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_a \cdot V}$ avec $Z = 2$ atomes/maille. AN : $\rho = 537,7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Soit $m(Al)$ la masse d'aluminium à enlever, $m(Li)$ la masse de lithium à mettre à la place.

Notons $\rho(Al)$, $\rho(Li)$, $v(Al)$ et $v(Li)$, les masses volumiques et les volumes respectifs des deux métaux. On souhaite donc avoir :

$m(Al) - m(Li) = 100 \text{ kg}$
 et $v(Li) = v(Al)$

APP

ce qui donne le système suivant à résoudre :

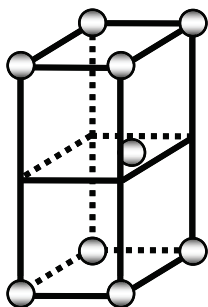
$\rho(Al) \cdot v(Al) - \rho(Li) \cdot v(Li) = 100 \text{ kg}$
 et $v(Li) = v(Al)$

REA

On en déduit que : $v(Li) = v(Al) = 0,0462 \text{ m}^3$

On a donc enlevé, $m(Al) = \rho(Al) \cdot v(Al) = 125 \text{ kg}$ et remplacé par $m(Li) = \rho(Li) \cdot v(Li) = 25 \text{ kg}$.

90

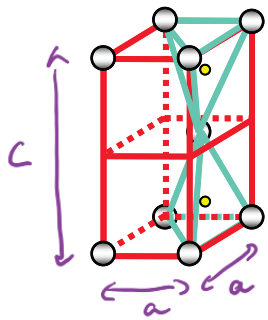


4. **Question hors programme posée telle quelle. A lire si vous avez le temps !**

Rappels sur la structure hc

Paramètres de la maille : C'est un prisme droit à base losange (a : côté du losange, c : hauteur). La base peut être vue comme un double triangle équilatéral de côté a .

Population Z : 2 atomes / maille (1 atome à chaque sommet : $8 \cdot 1/8$ et 1 atome dans la maille)



Relation entre a et R : $2R = a$ (les atomes sont en contact sur les segments verts)

Rapport c/a : $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$ (la hauteur c de la maille correspond à 2 fois la

hauteur d'un tétraèdre régulier de côté a) (pythagore 2 fois).

Volume : $V = \sqrt{2} a^3$ (il faut calculer la surface d'un losange c'est-à-dire 2 fois la surface d'un triangle équilatéral de côté a)

me demander par mail

Coordinnence : 12 (voisins à $2R = a$)

Compacité : $C = 74\%$

Supposons donc que le métal Li soit dans un système hc idéal donc compact. Si c'est le cas le rapport c/a' suit la relation ci-dessus.

Ici $c/a' = 1,637$ donc Li est relativement compact. Il y a une petite dilatation en hauteur.

Comparaison des structures cc et hc

Coordinnence : 12 pour hc et 8 pour cc ; Compacité : 74 % pour hc et 68 % pour cc.

On retrouve le fait que la structure CC est moins compacte et moins dense que hc.

5.

a. Composés définis :

$x(\text{Li}) = 0,50$ donc $A = \text{AlLi}$ et

$x(\text{Li}) = 0,66$ donc $B = \text{AlLi}_2$.

Complétons ensuite les domaines du diagramme binaire fourni. La lettre **L** représente un système monophasique liquide contenant Li + Al. Tous les domaines sont biphasiques à l'exception de celui de L.

Complément :

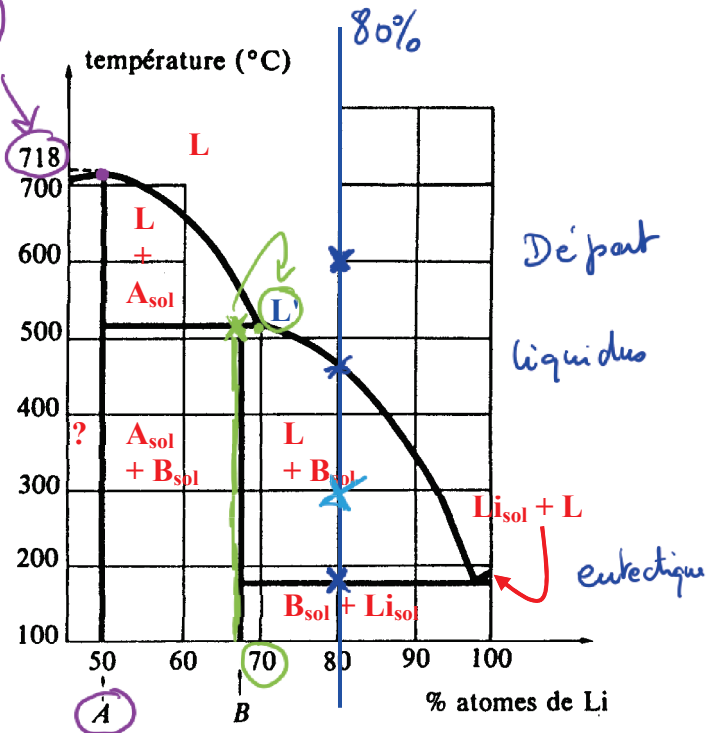
A est un composé défini à fusion congruente. Lors de sa fusion, il conduit à une phase liquide qui contient la même proportion Al/Li qu'en phase solide ici 50/50 :



B est un composé défini à fusion non congruente. Lors de sa fusion, il conduit à un autre solide et une phase liquide L' qui ne contient pas la même proportion Al/Li qu'en phase solide ici 33/66 contre 30/70 :



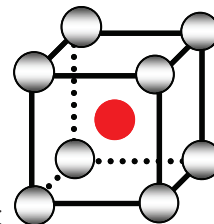
$\epsilon_f(A)$



Vital

au prog.

HP



Cs^+ est en site cubique

b. Structure type CsCl (en gris les ions Cl^- , en rouge, l'ion Cs^+) :

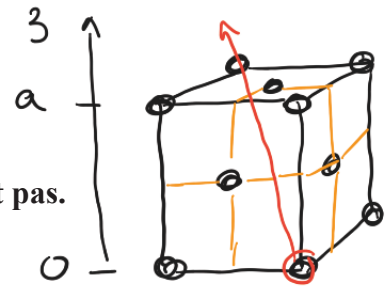
Sur la diagonale de la maille : $\sqrt{3} \cdot a_{\text{CsCl}} = 2 \cdot (R_+ + R_-)$

avec ici $R_+ = R(\text{Al}) = a \cdot \sqrt{2} / 4 = 0,1428 \text{ nm}$ et $R_- = R(\text{Li}) = a \cdot \sqrt{3} / 4 = 0,1516 \text{ nm}$ (pour cc)

On a donc $2 \cdot (R_+ + R_-) = 0,5889 \text{ nm}$ en théorie.

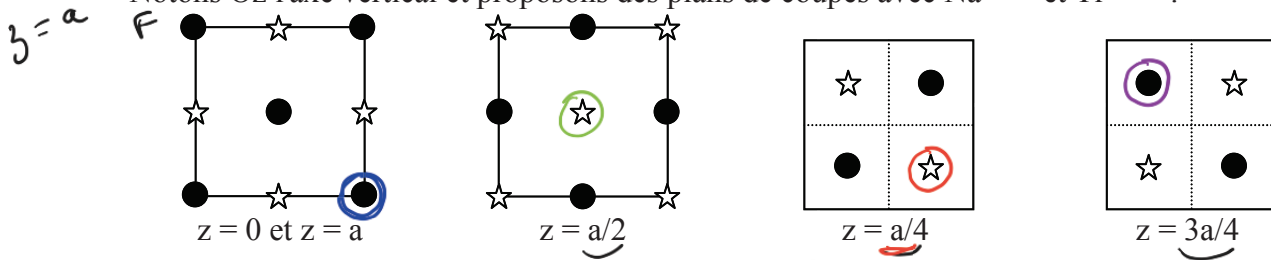
Pour la maille réelle, $a_{\text{réel}} = 0,638 \text{ nm}$ soit $\sqrt{3} \cdot a_{\text{réel}} = 1,1050 \text{ nm}$.

Manifestement $\sqrt{3} \cdot a_{\text{réel}} \neq 2 \cdot (R(\text{Li}) + R(\text{Al}))$. **Le modèle CsCl ne convient pas.**



Structure type NaTl (Tl = thallium) : maille cubique de côté a

Notons Oz l'axe vertical et proposons des plans de coupes avec Na = ● et Tl = ☆.



Sur la grande diagonale de la maille, on trouve donc : ●●☆☆●●

quand on parcourt ↑

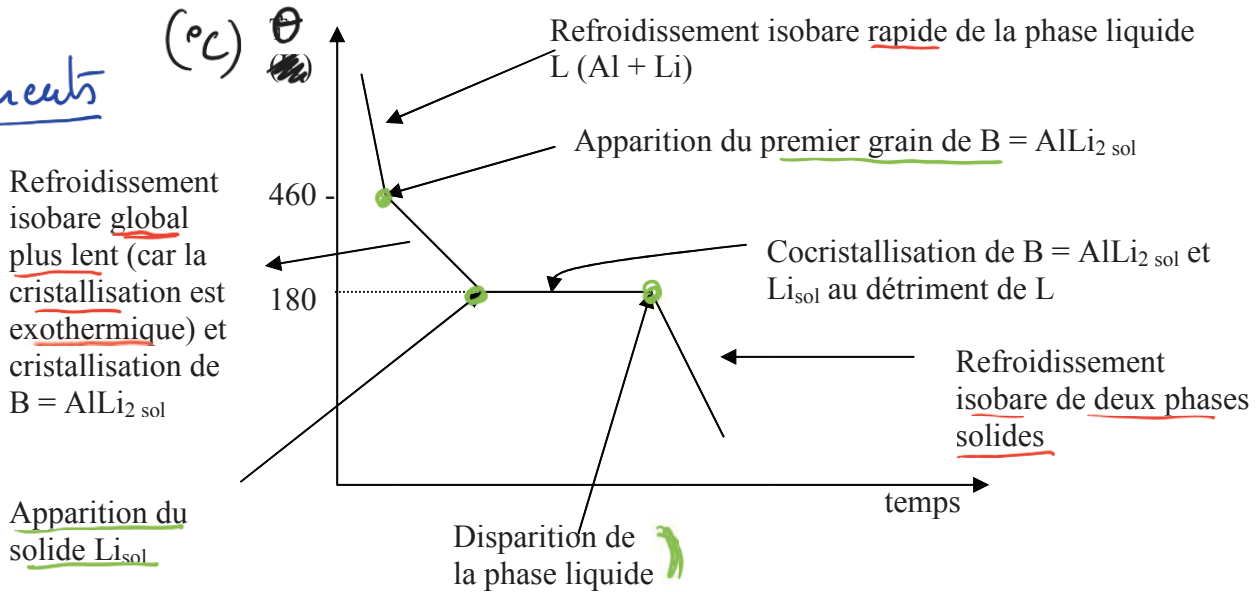
Donc pour ce modèle : $\sqrt{3} \cdot a_{\text{NaTl}} = 4 \cdot (R_{\text{Na}} + R_{\text{Tl}})$

Ici $\sqrt{3} \cdot a_{\text{réel}} = 1,1050 \text{ nm}$ et $4 \cdot (R(\text{Li}) + R(\text{Al})) = 1,1777 \text{ nm}$. **Le modèle NaTl n'est donc pas parfait mais est meilleur que le précédent pour décrire AlLi.**

c. D'après le diagramme binaire fourni, on voit que $T_{\text{fus}}(\text{Li}) = 190^\circ\text{C}$ tandis que $T_{\text{fus}}(\text{AlLi}) = 718^\circ\text{C}$. Il est donc préférable d'utiliser AlLi si on veut travailler à température élevée.

d. Courbe de refroidissement pour $x(\text{Li}) = 0,80$ (voir le diagramme plus haut).

4 segments



A 300°C , le système est biphasique $L + (B = \text{AlLi}_2 \text{ sol})$

Définition : Nombre de paramètres intensifs nécessaires et suffisants pour décrire l'état d'équilibre (donc pour calculer tous les autres).

Calcul : $V = X - Y$ avec

X : nbre de paramètres intensifs du système

Y : nbre de relations linéairement indépendantes établies entre les paramètres intensifs

X = 4 car on doit pouvoir donner (ou calculer) la valeur de T, P et 2 fractions molaires.

Or il y a Y = 2 relations entre ces paramètres

En effet on a : $\sum x_i = 1$ et la loi de Gulberg et Waage correspondant à la cristallisation de B qui relie T (à travers K°) et les x_i donc Y = 2

$$K^\circ(T) = \alpha \cdot \rho \cdot \eta$$

$V = X - Y = 2$

Commentaires : on peut imposer (choisir) deux paramètres intensifs et observer un état d'équilibre. Par exemple, on peut choisir la température et la pression.

Variance réduite : *→ identique au dg.* variance diminuée du nombre de choix de paramètres intensifs (ici P) donc $V_{red} = V - R = dg = 1$. On voit donc qu'à pression fixée, T peut évoluer.

III L'hydrure de lithium

1.

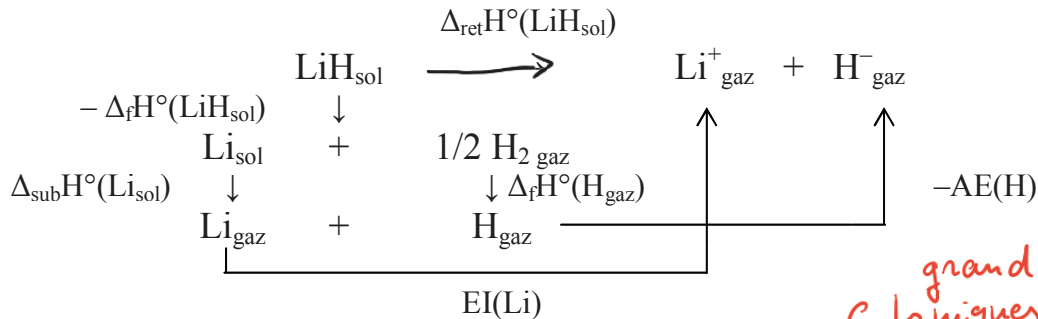
a. $\chi(H) > \chi(Li)$ donc la liaison est polarisée $\delta^+Li-H\delta^-$. *hydrure !* *0% Li-H*
100% Li⁺, H⁻

b. Par définition : $||\mu|| = q \cdot d = \delta \cdot |e| \cdot d$. On en déduit que $\delta = 76,6\%$. La liaison LiH est à 76,6% ionique.

*$q = \delta \times |e|$
↑ %*

2.

a. Cycle de Born-Haber



grand. => c. looniques stables.

$\Delta_{ret}H^\circ(LiH_{sol}) = -\Delta_fH^\circ(LiH_{sol}) + \Delta_{sub}H^\circ(Li_{sol}) + \Delta_fH^\circ(H_{gaz}) + EI(Li) - AE(H) = 901,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

très élevée.

b. On calcule $d' = 0,215 \text{ nm}$

c. Dans la structure modèle NaCl, le paramètre de maille est tel que $a = 2 \cdot (R_+ + R_-) = 2 \cdot d'$ donc $a_{th} = 0,429 \text{ nm} > a_{exp} = 0,408 \text{ nm}$.

3. La liaison Li-H a un caractère covalent.

La liaison LiH n'est donc pas purement ionique ce qui confirme le résultat de la question III.1.b..

Ce résultat est logique car Li⁺ est un cation très petit donc très polarisant tandis que H⁻ est très polarisable.

Sans solvant.

On peut envisager l'électrolyse de l'hydrure de lithium fondu car le pourcentage ionique est élevé donc la conduction électrique sera élevée à l'état fondu.

A l'anode, on oxyde H⁻ en H₂

A la cathode, on réduit Li⁺ en Li.

si orbitale est diffuse. c'est à dire volumineuse donc elle peut se déformer.

*il faut que le courant circule :
=> Nécessité d'avoir des ions.*

pacueta - t.p.