

Avertissement

Vieux sujet pas forcément difficile que je vous livre tel qu'il a été donné.

Les objectifs : 1) les questions sur le binaire

2) la question sur le cycle de Born-Haber qui va vous permettre de réviser les définitions sur les enthalpies standard de formation, énergie réticulaire, etc... (cours 1^{er} principe)

Il y a beaucoup de questions de cristallographie que vous pouvez passer.

Concrètement vous devez :

* Lire les données

* Chercher les questions I.1., I.2. et I.3. puis I.5.a. et I.5.d..

* Pour la partie III, tout doit être cherché sauf III.2.b. et III.2.c..

Polytechnique P' 87

Données numériques

Numéro atomique de l'élément :	H = 1 ; Li = 3
Masse molaire M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) :	H = 1,0079 ; Li = 6,939
Électronégativité χ :	H = 2,20 ; Li = 0,97

Potentiel standard, à 25°C, dans l'eau, $E^\circ(\text{Ox/Red})$ (V) : $\text{H}^+/\text{H}_2 = 0$; $\text{H}_2/\text{H}^- = -2,25$; $\text{Li}^+/\text{Li} = -3,03$

Affinité électronique AE, $\text{X}^-(\text{g}) \rightarrow \text{X}(\text{g}) + \text{e}^-$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : H = 72,8 ; Li = 59,8

Énergies d'ionisation successives EI, $\text{X}^{m+}(\text{g}) \rightarrow \text{X}^{(m+1)+}(\text{g}) + \text{e}^-$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

H = 1312,0 ; Li = 520,3 et 7298,0

$e = 1,6\cdot 10^{-19}$ C $N_A = 6,02\cdot 10^{23}$ mol^{-1} $(4\pi\epsilon_0)^{-1} = 9\cdot 10^9$ S.I. $2,3 RT/F = 0,06$ V à 25 °C

I. Le lithium: atome, élément, métal

1. Donner la structure électronique de l'atome de lithium dans son état fondamental et celle du cation qui en dérive.

2. Comparer l'élément lithium successivement aux éléments H, He, Na et à un autre judicieusement choisi dans le tableau périodique : pour chaque couple, on indiquera brièvement en quoi il est intéressant de rapprocher les éléments comparés et en quoi il est intéressant de les opposer.

3. À la température ordinaire, le métal lithium cristallise dans le système cubique centré (paramètre de maille $a = 0,350$ nm). Calculer sa masse volumique ρ_{Li} .

Dans un alliage constituant la coque d'un avion, quelle masse d'aluminium ($\rho_{\text{Al}} = 2700$ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) faut-il remplacer par du lithium pour permettre, toutes autres caractéristiques inchangées, le transport d'un voyageur supplémentaire et de ses bagages, soit 100 kg au total ?

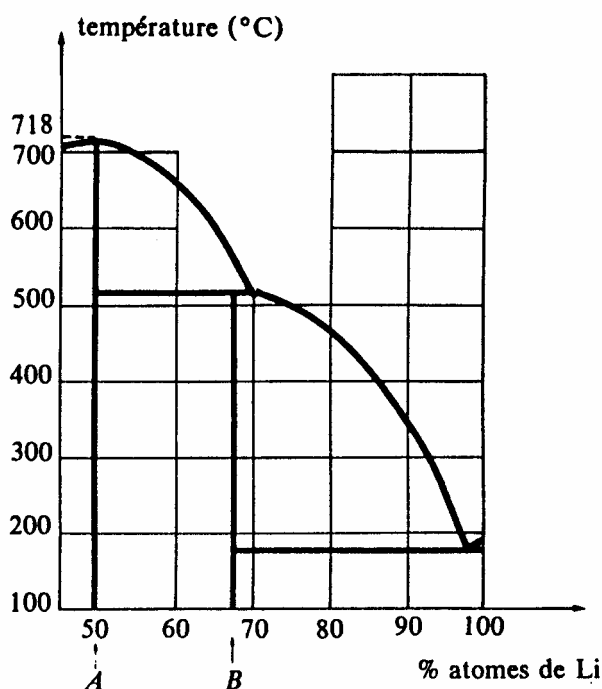
4. **Question hors programme posée telle quelle.**

A lire si vous avez le temps !

Aux températures inférieures à -200 °C, le métal lithium cristallise dans un système hexagonal de paramètres $a' = 0,311$ nm et $c = 0,509$ nm. Ce système est-il compact ? Comparer coordinence et taux de compacité pour les deux variétés allotropiques en question du lithium.

5. La figure ci-contre est une partie du diagramme de phases solide-liquide du système binaire aluminium-lithium (température en fonction du *pourcentage atomique* en lithium). L'aluminium cristallise dans le système cubique à faces centrées (paramètre $a'' = 0,404$ nm) et fond à $660,37$ °C.

a. Ce diagramme fait apparaître deux composés définis A et B repérés sur la figure. Écrire leurs formules.



b. Dans la littérature, la structure cristalline de A est annoncée comme étant soit du type CsCl, soit du type NaTl (Tl = thallium). Dans ce dernier type, les atomes d'un des métaux occupent les noeuds d'un réseau cubique à faces centrées et en outre, en alternance, la moitié des sites tétraédriques de la maille ; dans cette maille, les atomes de l'autre métal occupent des sites octaédriques et l'autre moitié des sites tétraédriques. Dessiner la maille correspondante en précisant quels sont les sites octaédriques occupés pour respecter la formule de A.

En fait, d'après l'expérience, l'arête de la maille de A est de 0,638 nm ; auquel des deux types ci-dessus la structure cristalline de A appartient-elle ?

c. A est un matériau utilisé en électrochimie à la place du lithium pur pour des besoins où la température risque de s'élever. Justifier cet emploi.

d. Donner l'allure de la courbe de refroidissement (température θ en fonction du temps t) à partir de 600 °C d'un mélange de lithium et d'aluminium à 80% en atomes de lithium. Pour chaque portion de la courbe, on précisera la nature de la ou des phases constituant le système et l'évolution qualitative de leurs proportions.

A 300 °C, calculer et interpréter la variance du système.

III L'hydrure de lithium

1. a. A partir du tableau de données numériques, prévoir la polarité de la liaison Li–H.

b. Sachant que le moment dipolaire de la molécule LiH est $\mu = 5,88 \text{ D} = 1,96 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$ et la distance internucléaire $d = 0,160 \text{ nm}$, calculer les charges partielles sur chaque atome.

2. On se place dans le cas des cristaux ioniques.

a. Par un cycle thermodynamique approprié que l'on explicitera, calculer l'enthalpie réticulaire de LiH.

On donne les enthalpies standard de formation et de sublimation :

$$\Delta_f H^\circ(\text{LiH}_{\text{sol}}) = -90,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_{\text{gaz}}) = 216,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Li}_{\text{sol}}) = 148,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

b. **La notion de constante de Madelung n'est plus au programme.** LiH cristallise dans la structure de type NaCl. La constante de Madelung M pour ce réseau est 1,747. Sachant que l'enthalpie réticulaire est donnée par l'expression :

$$\Delta_{\text{ret}} H^\circ = -\frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot M \cdot \frac{N_A \cdot e^2 \cdot z_+ \cdot z_-}{d'} \cdot \frac{4}{5}$$

en déduire la longueur d' de la liaison Li–H.

c. Le paramètre de maille, mesuré à mieux que 1% près, est 0,408 nm. Que penser de la valeur d' calculée ci-dessus.

3. Conclure quant à la nature de la liaison Li–H Cette conclusion est-elle en accord avec le résultat de la question III.1.b. ?

Peut-on envisager l'électrolyse de l'hydrure de lithium fondu ? Si oui, indiquer les produits obtenus aux deux électrodes.