

Nom : A T B I R

Numéro Examen :

Prénom :

CNE :

UNIVERSITE IBN ZOHR
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
AGADIR

Filière : SMC3 - Module : M16
Chimie Descriptive & Diagramme de phases
Examen : Session de Rattrapage 18/19
Durée : 2H

Instructions générales : L'épreuve est constituée de **4 pages** et comporte deux parties indépendantes. Il est demandé de **lire avec attention** les questions posées et d'y **répondre avec précision dans le cadre imposé**. Toute réponse devra **être clairement justifiée**. Aucune réponse numérique ne sera acceptée sans **l'expression littérale, l'application numérique et l'unité** (si nécessaire).

Données : Masse atomique (g/mol) : $M(O)=16$; $M(Al)=27$; $M(Nb)=93$; $M(Al_2O_3)=102$; $M(Nb_2O_5)=266$

L'utilisation industrielle du niobium est relativement récente. Il entre dans les superalliages, sous forme de Nb_2O_5 ainsi que dans la composition de condensateurs, de supraconducteurs et de verres spéciaux. De manière générale, la méthode principale de production industrielle de niobium métallique est la réduction de l'oxyde Nb_2O_5 par aluminothermie.

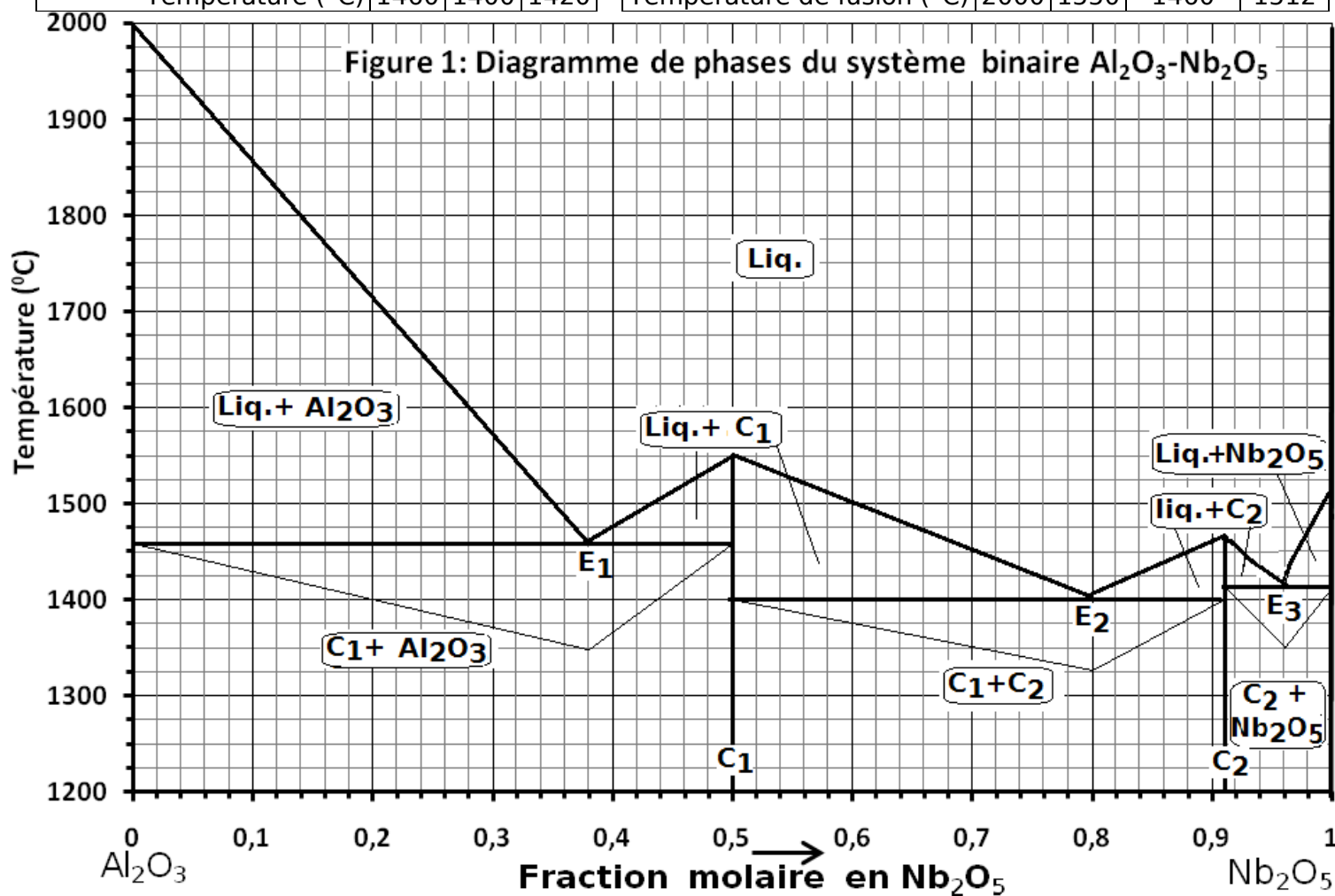
Partie I : ETUDE DU DIAGRAMME DE PHASES D'UN SYSTEME BINAIRE (10 pts)

A- Le diagramme de phases du système binaire (Al_2O_3 - Nb_2O_5) montre l'existence de deux composés définis **C₁** et **C₂**. Toutes les phases sont non miscibles à l'état solide.

Le tableau suivant présente les points remarquables du diagramme de phases Al_2O_3 - Nb_2O_5 :

Point invariant	E ₁	E ₂	E ₃
Fraction molaire en Nb_2O_5	0,38	0,80	0,96
Température (°C)	1460	1400	1420

Composé	Al_2O_3	C ₁	C ₂	Nb_2O_5
Fraction molaire en Nb_2O_5	0	0,5	0,91667	1
Température de fusion (°C)	2000	1550	1460	1512



1°/ Quelles sont les formules des composés définis **C₁** et **C₂** ?

Composé **C₁** : **(0,25pt)**
 $(Al_2O_3).(Nb_2O_5) = AlNbO_4$

Composé **C₂** : **(0,75pt)**
 $(Al_2O_3)_x.(Nb_2O_5)_y = (Al_2O_3).(Nb_2O_5)_z$
 $0,91667 = z/(1+z)$ donc $z=11$
 $(Al_2O_3).(Nb_2O_5)_{11} = AlNb_{11}O_{29}$

2°/ En assimilant les courbes de liquidus à des segments de droites, tracer sur la figure 1 l'allure du diagramme de phases du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Voir figure 1 (2,5pts)

3°/ Indiquer la nature des phases dans les différents domaines (figure 1).

Voir figure 1 (0,5pt)

4°/ Représenter sur la figure 1 l'allure des triangles de TAMMANN.

Voir figure 1 (0,5pt)

5°/ Quelle est la nature de fusion des composés définis C_1 et C_2 ?

Composé C_1 : Fusion congruente (0,25pt)

Composé C_2 : Fusion congruente (0,25pt)

100 g d'un mélange M de fraction molaire égale à 0,38 en Nb_2O_5 est chauffé jusqu'à 2000°C. Le mélange obtenu est ensuite refroidi lentement jusqu'à 1300 °C.

6°/ Donner la température de disparition de la dernière goutte liquide.

1460°C (0,5pt)

7°/ Donner la nature des premiers cristaux obtenus lors du refroidissement du mélange M .

$\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) + \text{C}_1(\text{AlNbO}_4) (\text{s})$ (2.0,25pt)

8°/ Quelle est la composition molaire en Nb_2O_5 des phases obtenues à 1300°C ?

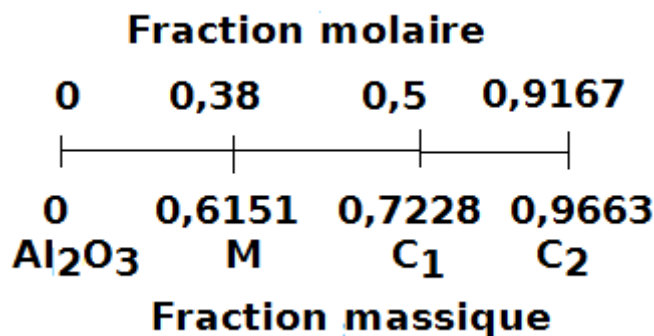
La composition de Al_2O_3 en Nb_2O_5 est nulle. (0,25pt)

La composition de $\text{C}_1(\text{AlNbO}_4)$ en Nb_2O_5 est 0,50 (50%). (0,25pt)

9°/ Calculer les masses des phases obtenues à 1300°C.

A $T = 1300^\circ\text{C}$, on doit convertir les fractions molaires en fractions massiques.

0,5pt



$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (0,7228 - 0,6151) = m_{\text{C}_1} / 0,6151$$

$$= m_{\text{tot}} / 0,7228 = 100 / 0,7228 \quad \mathbf{0,5pt}$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 14,9 \text{ g} ; m_{\text{C}_1} = 85,1$$

0,5pt

10°/ Donner le composé pur à ajouter au mélange M pour préparer le composé C_2 et calculer la masse à ajouter.

Le composé pur à ajouter au mélange M pour préparer le composé C_2 est Nb_2O_5

0,5pt

Soit $m_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ la masse ajoutée de Nb_2O_5

$$0,9663 = (m_{\text{Nb}_2\text{O}_5} + 0,6151 \cdot m_{\text{M}}) / (m_{\text{M}} + m_{\text{Nb}_2\text{O}_5})$$

0,5pt

Ou bien :

$$0,0337 = (1 - 0,6151 m_{\text{M}}) / (m_{\text{M}} + m_{\text{Nb}_2\text{O}_5})$$

Avec $m_{\text{M}} = 100\text{g}$

$$\text{Donc : } m_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 1042,13 \text{ g}$$

0,5pt

11°/ Déterminer la masse du composé C_2 ainsi préparé.

$$\text{Masse du } \text{C}_2 = 1042,13 + 100 = 1142,13 \text{ g} \quad \mathbf{0,5pt}$$

Partie II : CHIMIE DESCRIPTIVE (10 points)

Les réactions d'oxydoréduction en phase sèche peuvent être décrites au moyen du diagramme d'Ellingham.

1°/ Qu'est-ce qu'un diagramme d'Ellingham ?

C'est une représentation de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T)$ de formation de chaque oxyde (ramenée à une mole de dioxygène) dans l'approximation d'Ellingham, en fonction de la température $T(K)$

0,5pt

2°/ Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

l'approximation d'Ellingham consiste à considérer que l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° associées à une équation de réaction sont indépendantes de la température en absence de changement d'état, sur un intervalle de température donné.

Cette approximation permet notamment d'exprimer l'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ(T)$ de la réaction associée à l'équation comme une fonction affine de la température. On a ainsi : $\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$

0,5pt

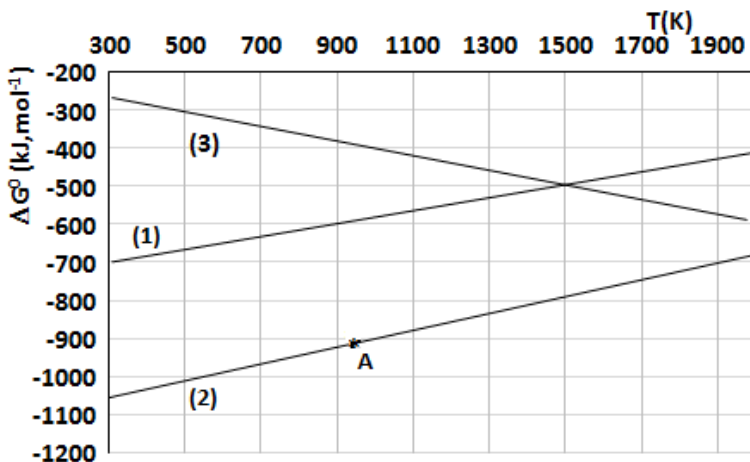
3°/ Quelle condition doivent respecter les équations stœchiométriques des réactions étudiées ?

Les équations des réactions étudiées doivent être ramenées à une mole de dioxygène.

0,5pt

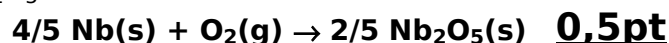
Le niobium métallique est obtenu par aluminothermie à partir de l'oxyde de niobium Nb_2O_5 après réduction avec un ajout d'aluminium. Le diagramme d'Ellingham ramené à une mole de dioxygène des couples Nb_2O_5 / Nb courbe (1), Al_2O_3 / Al courbe (2) et CO/C courbe (3) pour l'intervalle de température $300K \leq T \leq 2000K$ est représenté ci-après.

Données à 298K	$\Delta H^\circ_{\text{form.}}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$S^\circ_{\text{form.}}$ ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Nb (s)	0	36,5
Nb_2O_5 (s)	-1900	137
O_2 (g)	0	205
Al (s)	0	28,3
Al (l)	10,6	39,6
Al_2O_3 (s)	-1680	50,9

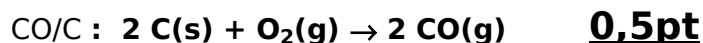
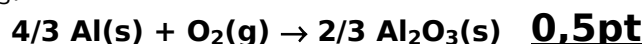


4°/ Ecrire pour chaque couple, l'équation d'oxydation avec une mole de dioxygène.

Nb_2O_5 / Nb :



Al_2O_3 / Al :



5°/ Le point A sur la courbe (2) est un point anguleux avec un faible changement de pente (ce qui se voit mal compte tenu de l'échelle du diagramme). Proposer une interprétation.

Le point A correspond à la fusion de l'aluminium : $Al(s) \leftrightarrow Al(l)$

0,5pt

6°/ Calculer l'enthalpie de fusion de l'aluminium.

$\Delta H^\circ_{\text{fus}} = \Delta H^\circ_{\text{form}} Al(l) - \Delta H^\circ_{\text{form}} Al(s)$

$\Delta H^\circ_{\text{fus}} = 10,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

0,5pt

7°/ Calculer l'entropie de fusion de l'aluminium.

$\Delta S^\circ_{\text{fus}} = S^\circ_{\text{form}} Al(l) - S^\circ_{\text{form}} Al(s)$

$\Delta S^\circ_{\text{fus}} = 39,6 - 28,3 = 11,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

0,5pt

8°/ En déduire la valeur de la température de fusion de l'aluminium.

Lorsque l'équilibre chimique est établi : $\Delta G^\circ_{\text{fus}}(T_A) = 0$, $T_A = \Delta H^\circ_{\text{fus}} / \Delta S^\circ_{\text{fus}}$

Donc : $T_A = 938K$

0,5pt

9°/ Dans tout le domaine de température CO est gazeux et C est solide. En se basant sur la variation du nombre de moles gazeux, interpréter le signe de la pente de la courbe (3).



La variation des coefficients stœchiométriques :

$$\Delta \nu = 2 - 1 = 1 > 0$$

L'entropie standard ΔS°_3 de réaction est donc positive et par conséquent la pente de la courbe est négative.

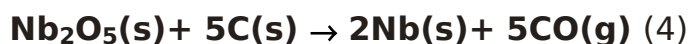
0,5pt

10°/ Dans quel domaine de température peut-on obtenir du niobium en réduisant Nb_2O_5 par le carbone ?

Le carbone peut réduire Nb_2O_5 dans un domaine de température pour lequel la droite d'Ellingham relative au carbone est située au-dessous de celle relative au niobium c'est-à-dire pour environ.

$$T > 1500 \text{ K} \quad \textbf{0,5pt}$$

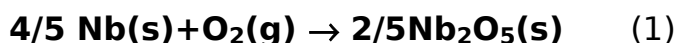
11°/ Écrire l'équation (4) de la réaction traduisant la réduction de Nb_2O_5 par le carbone. On prendra un nombre stœchiométriques de 1 pour Nb_2O_5 .



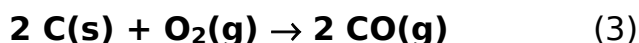
0,5pt

12°/ Montrer que la réaction précédente (4) est endothermique pour le domaine réduction de Nb_2O_5 par le carbone ?

$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$:



CO/C :



$$\Delta H^\circ_{\text{form}(4)} = 5/2(\Delta H^\circ_{\text{form}(3)} - \Delta H^\circ_{\text{form}(1)})$$

0,5pt

Or, d'après le diagramme d'Ellingham fourni : $\Delta H^\circ_{\text{form}(3)} > \Delta H^\circ_{\text{form}(1)}$

Donc : $\Delta H^\circ_{\text{form}(4)} > 0$

La réaction (4) est endothermique

0,5pt

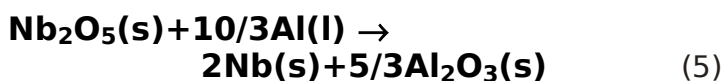
13°/ Justifier à l'aide du diagramme que dans tout le domaine de température envisagé, on peut également obtenir du niobium par réduction de Nb_2O_5 par l'aluminium.

Quelle que soit la température, la droite d'Ellingham relative à l'aluminium est située au-dessous de celle relative au niobium.

On peut donc obtenir du niobium par réduction de Nb_2O_5 par l'aluminium.

0,5pt

14°/ Écrire l'équation (5) de la réaction traduisant la réduction de Nb_2O_5 par l'aluminium. On prendra un nombre stœchiométrique de 1 pour Nb_2O_5 .



0,5pt

15°/ Calculer numériquement l'enthalpie standard libre de la réaction (5) de réduction de Nb_2O_5 par l'aluminium. On supposera l'aluminium liquide.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{form}(5)} &= 5/3 \Delta H^\circ_{\text{form}}(\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}) - \\ &\Delta H^\circ_{\text{form}}(\text{Nb}_2\text{O}_5\text{(s)}) - 10/3 \Delta H^\circ_{\text{form}}(\text{Al(l)}) \\ &= -935,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

0,5pt

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{form}(5)} &= 5/3 S^\circ_{\text{form}}(\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}) - \\ &2 S^\circ_{\text{form}}(\text{Nb(s)}) - S^\circ_{\text{form}}(\text{Nb}_2\text{O}_5\text{(s)}) - \\ &10/3 S^\circ_{\text{form}}(\text{Al(l)}) \\ &= -111,17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

0,5pt

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{\text{form}(5)} &= \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \\ &= -935,3 + 0,111T \end{aligned}$$

0,5pt