# Problème de l'agrégation de chimie 1976

## COMPOSITION DE CHIMIE

(APPLICATIONS)

(Durée : 6 heures)

Cette épreuve comporte deux parties.

La première étudie le modèle des solutions strictement régulières qui permet l'évaluation aisée des coefficients d'activité des constituants d'un mélange binaire non idéal, en phase condensée. On se propose d'en effectuer l'étude théorique et de l'appliquer à quelques exemples concrets.

La seconde a pour objet l'étude de la distribution radiale des électrons $3\,d$ dans l'atome de vanadium.

### Premier problème

#### I. Etude théorique.

Notations : les fractions molaires des deux constituants du mélange seront représentées par $x_1$ et $x_2$, les activités par $a_1$ et $a_2$ et les coefficients d'activité relatifs aux fractions molaires par $\gamma_1$ et $\gamma_2$.

1° Grandeurs de mélange et grandeurs d'excès.

*a*) Une grandeur de mélange est définie comme la différence entre la valeur de la grandeur X dans le mélange et la somme des valeurs correspondantes pour les constituants purs.

Exprimer, pour un mélange binaire non idéal, l'enthalpie libre molaire de mélange $G^m$ et l'entropie molaire de mélange $S^m$.

*b*) Une grandeur d'excès représente la différence entre la grandeur de mélange et la valeur qu'elle aurait si la solution était idéale.

Exprimer l'enthalpie libre molaire d'excès $G^{ex}$ et l'entropie molaire d'excès $S^{ex}$ pour le mélange précédent.

*c*) A quelle condition l'entropie d'excès est-elle nulle ? Quelle en est la conséquence sur les variations, à composition constante, de $ln\,\gamma_1$ (ou $ln\,\gamma_2$) en fonction de la température ?

2° Le modèle du mélange simple.

Dans ce modèle, le coefficient d'activité de chacun des constituants est exprimé en fonction de la fraction molaire de l'autre par les relations :

$$ln\ \gamma_1 = \alpha_1 x_2 + \beta_1 x_2^2$$
$$ln\ \gamma_2 = \alpha_2 x_1 + \beta_2 x_1^2$$

$\alpha_1$, $\alpha_2$, $\beta_1$ et $\beta_2$ étant des paramètres fonction de la température.

*a*) Quel est l'état de référence choisi pour évaluer chaque activité ?

*b*) Montrer que les quatre paramètres ne sont pas indépendants ; en déduire des expressions simples pour les coefficients d'activité.

3° Les solutions strictement régulières.

Un mélange simple, dont l'entropie d'excès est nulle, constitue une solution strictement régulière.

*a*) Montrer que le coefficient d'activité du constituant 1 obéit alors à une relation de la forme :

$$\mathrm{RT}\ ln\ \gamma_1 = \mathrm{W} x_2^2$$

Le paramètre W est appelé énergie d'échange ; quelle est sa propriété fondamentale ?

*b*) Exprimer, dans le cas d'une solution strictement régulière, l'enthalpie libre molaire de mélange, l'enthalpie libre molaire d'excès, puis l'enthalpie libre molaire partielle d'excès du constituant 1.

## II. Applications.

On prendra $\mathrm{R}\ ln\ x = 4{,}58 \log x$, (en cal. $\mathrm{K}^{-1}$).

A. *Equilibre entre un gaz et deux liquides miscibles.*

Le sulfate de sodium réagit sur le trifluorure de bore, à une température supérieure à la température de fusion du composé d'addition formé $Na_2SO_4$, $BF_3$ ; en outre, ce dernier peut dissoudre le sel qui n'a pas encore réagi. La réaction, réversible, est schématisée par :

(1) $$Na_2SO_4, BF_3\,(\text{liq}) \rightleftarrows Na_2SO_4\,(\text{dissous}) + BF_3\,(\text{gaz})$$

Dans la phase liquide, on attribuera l'indice 1 au composé d'addition, l'indice 2 à $Na_2SO_4$ ; *p* désignera la pression d'équilibre de $BF_3$ (gaz parfait).

1° Expliciter la constante d'action de masse de l'équilibre (1).

2° En assimilant le mélange liquide à une solution strictement régulière d'énergie d'échange W, expliciter la fonction $ln\ p\dfrac{x_2}{x_1}$.

3° Dans les tableaux 1 et 2 sont rassemblées les pressions d'équilibre pour différentes compositions et différentes températures :

**Tableau 1**

*Pressions d'équilibre pour* $x_1 = 0{,}6$

| T (K) | 590 | 570 | 550 | 530 |
|---|---|---|---|---|
| $p$ (atm) | 0,169 | 0,089 | 0,045 | 0,022 |

**Tableau 2**

*Pressions d'équilibre à* T = 590 K

| $x_1$ | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 |
|---|---|---|---|---|---|
| $p$ (atm) | 0,107 | 0,136 | 0,169 | 2,219 | 0,315 |

Vérifier graphiquement que ces résultats sont compatibles avec le modèle considéré. Déterminer les valeurs numériques de W, $\Delta H^\circ$ et $\Delta S^\circ$ (variations d'enthalpie et d'entropie de la réaction (1), supposées indépendantes de la température). Quelle est la valeur de la constante d'action de masse de l'équilibre (1) à 590 K ?

B. *Système cadmium-zinc.*

On donnera l'indice 1 à Cd et l'indice 2 à Zn.

1° Etude du mélange liquide.

*a)* Le tableau 3 donne la pression partielle de vapeur du zinc au-dessus de mélanges liquides de différentes compositions, à la température de 950 K.

**Tableau 3**

| $x_{Zn} = x_2$ | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 1 |
|---|---|---|---|---|---|
| $P_{Zn}$ (mm Hg) | 15,9 | 24,0 | 26,8 | 29,4 | 41,7 |

Montrer que la solution constitue un mélange simple.

*b)* A l'aide des données du tableau 4, montrer qu'il s'agit d'une solution strictement régulière et calculer l'énergie d'échange W.

**Tableau 4**

($x_{Zn} = x_2 = 0,5$)

| T (K) | 900 | 1 000 | 1 100 |
|---|---|---|---|
| $\log \gamma_{Zn}$ | 0,117 | 0,104 | 0,094 |

2° Diagramme de cristallisation (fig. 1).

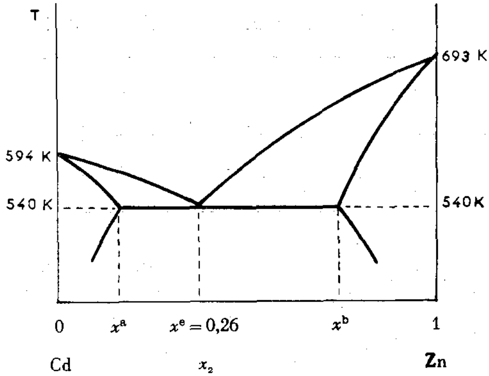


Fig. 1

*a*) Préciser la signification des différents domaines de ce diagramme. Décrire les phénomènes observés lors du refroidissement, à composition globale constante, de deux solutions caractérisées respectivement par :

$$0 < x_2 < x^a$$
$$x^a < x_2 < x^e$$

*b*) Calculer les activités $a_1$ et $a_2$ du cadmium et du zinc pour le liquide en équilibre avec le mélange eutectique.

*c*) En supposant que les solutions solides formées sont idéales pour le constituant le plus abondant, calculer les compositions $x^a$ et $x^b$ des solutions solides limites.

On donne les chaleurs de fusion (indépendantes de la température) :

Cd : $L_1^f = 1\,460$ cal. mol$^{-1}$ ; Zn : $L_2^f = 1\,765$ cal. mol$^{-1}$.

## Deuxième problème

### I. Etude par diffraction des rayons X.

1° Lorsqu'un échantillon de vanadium pulvérulent est soumis à l'action, d'un rayonnement X monochromatique de longueur d'onde

$\lambda = 1{,}54$ Å, il se produit une diffraction dont les caractéristiques sont données dans le tableau suivant :

| Numéro de la raie | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Angle de Bragg ... | 22,1° | 30,5° | 38,5° | 46,0° | 53,5° | 61,7° | 72,0° |
| Amplitude ....... | 32,6 | 30,2 | 23,6 | 22,4 | 19,2 | 17,8 | 16,6 |

Rétablir l'expression qui se déduit de la formule de BRAGG et qui fait apparaître le paramètre $a$ ainsi que les indices de MILLER $h$, $k$, $l$ de chaque raie pour un système cubique.

A partir des données précédentes, montrer que le vanadium cristallise dans le système cubique centré, calculer le paramètre de la maille, et indexer les raies.

On rappelle que l'amplitude se calcule au moyen de la relation :

$$f_X \cdot \sum_{i=1}^{2} \cos 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i)$$

où la somme englobe les deux atomes existant dans la maille cubique (les coordonnées $x_i\ y_i\ z_i$ du $i^{\text{eme}}$ atome sont prises en coordonnées arbitraires, c'est-à-dire entre 0 et 1).

Quelles sont les valeurs de $f_X$, facteur atomique de diffusion, pour chacune des raies observées ? Pouvez-vous préciser qualitativement les raisons pour lesquelles $f_X$ est une fonction de l'angle $\vartheta$ et de la longueur d'onde $\lambda$ ?

2° Il convient, dans une deuxième étape, d'établir la relation qui lie $f_X$ à la densité électronique supposée de symétrie radiale. Quel est le déphasage existant entre un rayon diffusé et passant par le centre O de l'atome et un rayon difusé passant par un point M de coordonnées $r$ et $\alpha$, défini selon la figure ci-dessous ?

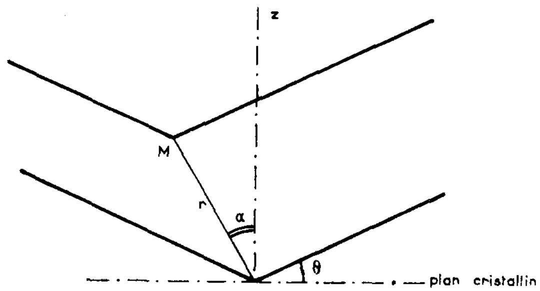


Fig. 2

Si $\varrho(r)$ représente la densité d'électrons en M, montrer que la grandeur $f_X$, définie comme le rapport de l'amplitude diffusée par l'atome à celle diffusée par un électron, se met sous la forme :

$$(1) \qquad f_X = \int_0^\infty U(r) \cdot \frac{\sin \mu r}{\mu r} \cdot dr$$

où $U(r) \cdot dr$ représente le nombre d'électrons contenu entre deux sphères de rayons $r$ et $r + dr$.

Expliciter $\mu$ en fonction de $\vartheta$ et de $\lambda$.

## II. Etude par diffraction des neutrons.

1° L'échantillon de vanadium est soumis maintenant à l'action d'un faisceau de neutrons issus d'un réacteur nucléaire dont la température interne est égale à 27°C. Quelle sera la longueur d'onde associée ? ($h = 6{,}6 \cdot 10^{-34}$ J.s).

2° Le faisceau de neutrons donne un spectre de diffraction très semblable au précédent à deux remarques près : les raies sont déplacées vers les angles de BRAGG plus faibles et il en est apparu une supplémentaire ; commenter ces résultats.

Les raies ont toutes la même amplitude égale à $+ 0{,}35$. On appelle $f_N$ le facteur de diffusion nucléaire des atomes. Quelle est sa valeur ? Pourquoi cette indépendance vis-à-vis de $\lambda$ et de $\vartheta$ ? Dans la suite du problème, on considérera que $f_N$ est négatif, comme le montrent des considérations sur lesquelles il n'est pas possible de s'étendre ici.

3° Le faisceau de neutrons est maintenant polarisé, c'est-à-dire que tous les spins des neutrons sont parallèles. Par ailleurs le vanadium est placé dans un champ magnétique.

Il se produit une dépolarisation du faisceau neutronique que l'on peut mesurer. Le facteur de dépolarisation R est défini comme étant le rapport de l'intensité des deux états de polarisation parallèle et antiparallèle. On donne les valeurs suivantes de R pour les premières raies.

| Numéro de la raie .... | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Valeur de R .......... | 0,9880 | 0,9920 | 0,9968 | 0,9980 | 0,9988 |

Montrer que le rapport est égal à :

$$1 + 4 \cdot \frac{f_M}{f_N}$$

si l'on appelle $f_M$ le facteur de diffusion magnétique de l'atome de vanadium, et si $f_M$ est petit devant $f_N$ comme on le vérifiera.

4° Puisque $f_X$ peut être relié à $U(r)$, dire pourquoi $f_M$ peut être aussi représenté par la formule analogue à la relation (1). On précisera la nouvelle signification physique de $U(r)$.

On suppose que U (r) peut s'exprimer par une série de FOURIER suivant l'expression :

$$U(r) = r \cdot \Sigma A_m \sin 2mx$$

Dans l'expression donnant $f$, ne peut-on remplacer $\dfrac{\sin \vartheta}{\lambda}$ par une autre grandeur, compte tenu de ce développement en série de FOURIER ?

Préciser la valeur de $x$, suivant l'expression trouvée pour $f$. A quoi correspondra $m$ dans l'expression transformée de $\dfrac{\sin \vartheta}{\lambda}$ ? Montrer que le remplacement de $\dfrac{\sin \vartheta}{\lambda}$ suggère une borne d'intégration raisonnable.

Laquelle et pourquoi ?

Calculer la valeur de $A_m$.

Parmi les raies observées, quelles sont celles que l'on doit prendre en considération ?

En déduire la valeur de U (r) dont on calculera quelques points correspondants à :

$r = 0{,}2$ Å $\qquad r = 0{,}4$ Å $\qquad r = 0{,}6$ Å

$r = 0{,}8$ Å $\qquad r = 1{,}0$ Å

Construire la courbe U en fonction de $r$.