

TD /SMC /S6 (Option : M.E.C.M.I)

Avec la correction

EXERCICE I

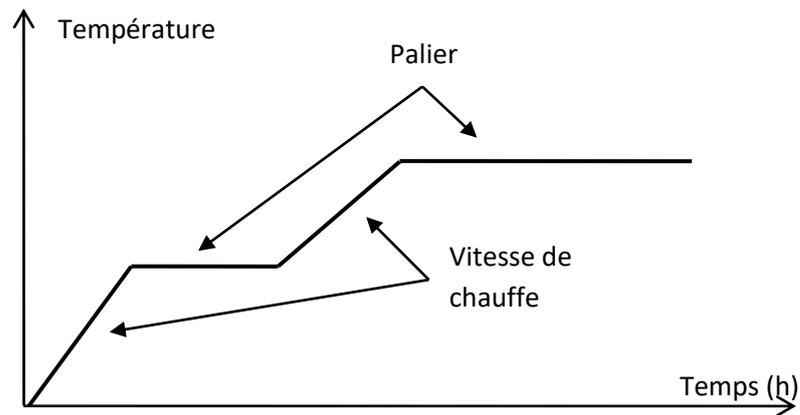
- 1) les matériaux à base de BaTiO_3 sont connus pour leurs applications comme condensateur aux propriétés diélectriques. La synthèse de cet oxyde double peut se faire par plusieurs voies dont celle par réaction à l'état solide dite aussi méthode céramique :
- a- Citer les différentes étapes d'élaboration par voie solide et préciser les paramètres à contrôler dans cette méthode
 - b- Calculer les masses de BaCO_3 et TiO_2 nécessaires pour l'obtention de 2g de BaTiO_3 par réaction à l'état solide.
 - c- Quelle (s) support(s) de réaction peut-on utiliser pour réaliser cette synthèse à 1100°C .
 - d- Expliquer pourquoi cette synthèse n'est pas possible sous microonde ?
- 1)) Le phénomène de diffusion est un mécanisme qui concerne la majorité des réactions à l'état solide.
- a- Donner l'expression de la 1^{ère} loi de diffusion de Fick en régime permanent.
Etablir la 2^{ème} loi de Fick : $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$
 - b- Citez les trois modes de diffusion en précisant le domaine de température (en fonction de T_F) à laquelle ils peuvent se produire.
- 2) Le composé BaTiO_3 peut être aussi obtenu par les techniques de chimie douce
- a- A partir de BaCl_2 , TiCl_4 , et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, en milieu aqueux, illustrez l'obtention de BaTiO_3 par décomposition de complexe organométallique (deux étapes)
 - b- Citer une autre méthode de chimie douce et préciser les avantages de la voie douce par rapport à la réaction à l'état solide.

Données : masses molaires en g/mol : $M(\text{Ba}) = 137,3$; $M(\text{Ti}) = 47,9$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{C}) = 12$

Corrigé de l'exercice 1

- 1) Synthèse de BaTiO_3 par voie solide
- a- Etapes d'élaboration et Paramètres à contrôler

Etapes d'élaboration	Paramètres à contrôler
mélanges stœchiométriques des composés de départ	Température
broyage du mélange	atmosphère
traitement thermique	vitesse de chauffe
Mise en forme	durée du palier
frittage	vitesse de refroidissement



Exemple d'une courbe de traitement thermique

b-



$$M(\text{BaTiO}_3) = 233,2\text{g/mol} \quad M(\text{BaCO}_3) = 197,3\text{g/mol} \quad M(\text{TiO}_2) = 79,9\text{g/mol}$$

$$2\text{g de BaTiO}_3 \Rightarrow 0,0068 \text{ mole BaTiO}_3 \Rightarrow 1,17\text{g BaCO}_3 \text{ et } 0,68\text{g de TiO}_2$$

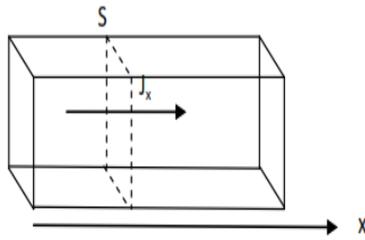
c- Les supports adaptés pour cette réaction sont ceux qui restent stables et inertes au-delà de 1100°C. C'est le cas de l'alumine, de la zircone stabilisée, du platine, etc ..

d- Cela suppose que ni BaCO₃ ni TiO₂ ne sont de bons absorbants de micro-ondes

2) Phénomène de diffusion

a- La première loi de Fick exprime un régime permanent de diffusion dont le flux selon la direction x s'écrit :

$$J_x = \frac{1}{S} \frac{dm}{dt} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{avec :}$$



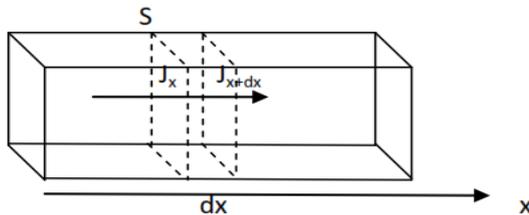
J_x : flux d'atomes passant à travers une surface unité, dans une direction x perpendiculaire à cette surface

$\partial C / \partial x$: la variation du nombre d'atomes (ou de la concentration) correspondant à ce flux par unité de temps, à travers la surface considérée

D : constante appelée *coefficient de diffusion* qui dépend de la température, la structure et de la composition

- La deuxième loi de Fick exprime un régime transitoire ou l'on suppose qu'il y a modification du flux de la matière ($\frac{\partial C}{\partial t} = 0$).

Démonstration :



- En x , il entre pendant dt , une masse $dm_e = S \cdot J_x \cdot dt$
- En $(x + dx)$, il sort $dm_s = S \cdot J_{(x+dx)} = S \cdot (J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} dx) dt$
- Au bilan, la variation de masse dans $dV = S \cdot dx$ est : $dm = dm_e - dm_s$

$$dm = - S \frac{\partial J_x}{\partial x} dx dt = - dV \frac{\partial J_x}{\partial x} dt. \text{ On a donc } \frac{\partial J_x}{\partial x} = - \frac{dm}{dV dt} = - \frac{\partial C}{\partial t}$$

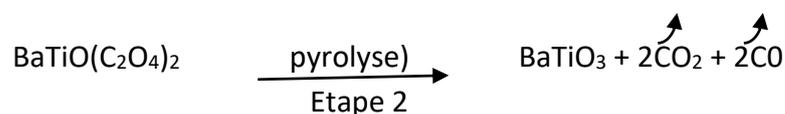
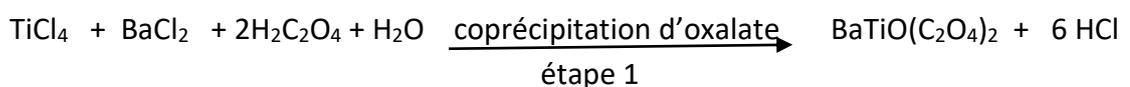
- Soit
$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J_x}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

b- Modes de diffusion

- Diffusion superficielle : produite pour $T < 0,3T_f$ ($T_f = T^\circ$ de fusion). Elle se passe en surface ou les liaisons sont coupées
- Diffusion intergranulaire ou courts circuits de diffusion : produite pour $0,3T_f < T < 0,5T_f$ et fait intervenir les défauts dans le transport
- Diffusion volumique : produite pour $0,7T_f < T < T_f$ et correspond à la phase d'homogénéisation

3) Synthèse de $BaTiO_3$ par décomposition de complexe organométallique

a- Réactions :



b- On peut citer, entre autres, la méthode sol gel

Avantages de la synthèse par voie douce :

- Température de synthèse relativement basse
- Une meilleure homogénéisation
- Granulométrie fine \Rightarrow grande surface spécifique \Rightarrow réactivité importante

EXERCICE II

La méthode sol gel peut être, lorsque c'est possible, une bonne alternative à la méthode céramique.

- 1) Définir les termes sol et gel
- 2) Donner les équations de réaction des étapes correspondant à l'obtention de ZrO_2 à partir du butoxyde de Zirconium ($Zr(OBt)_4$) (on suppose que la deuxième étape est beaucoup plus rapide). Donner l'allure de la courbe ATD correspondant au séchage de ce composé jusqu'à l'obtention d'une poudre polycristalline
- 3) Par quel procédé de séchage peut-on obtenir un aérogel. expliquer

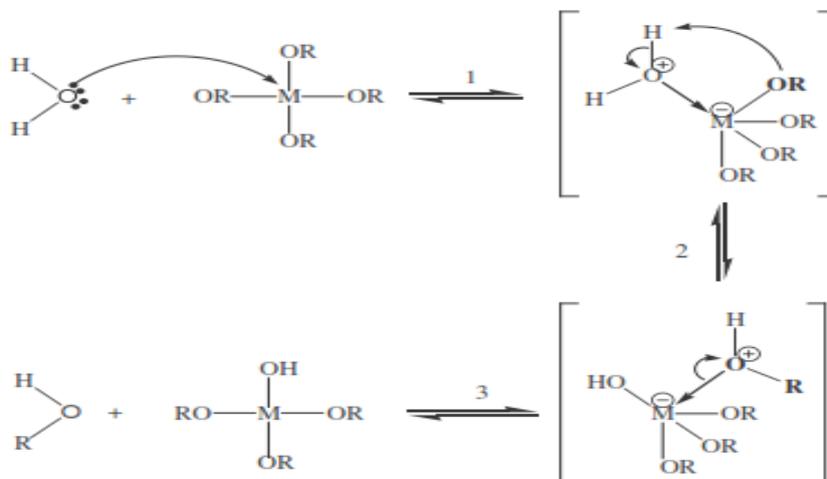
Corrigé de l'exercice 2

1) Sol : suspension de particules colloïdales dans un *liquide*.
Gel : solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou polymérique.

2) La réaction se fait en deux étapes : hydrolyse et condensation.

Comme la réaction de condensation (2^{ème} étape) dans ce cas se fait beaucoup plus rapidement que la 1^{er} étape \Rightarrow l'hydrolyse se fait en milieu neutre

- Le mécanisme d'hydrolyse est indiqué ci-dessous

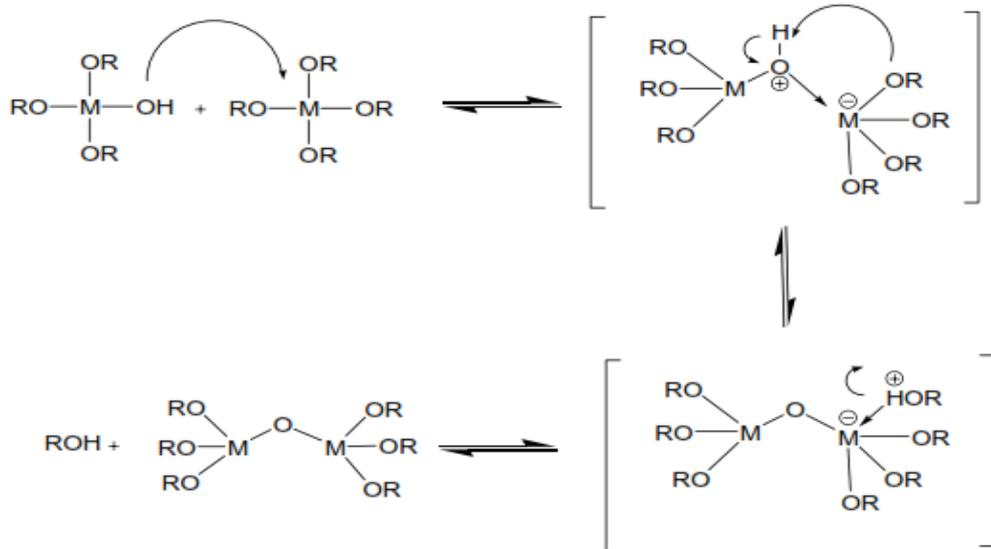


avec (Zr : M) et (OBt : OR)

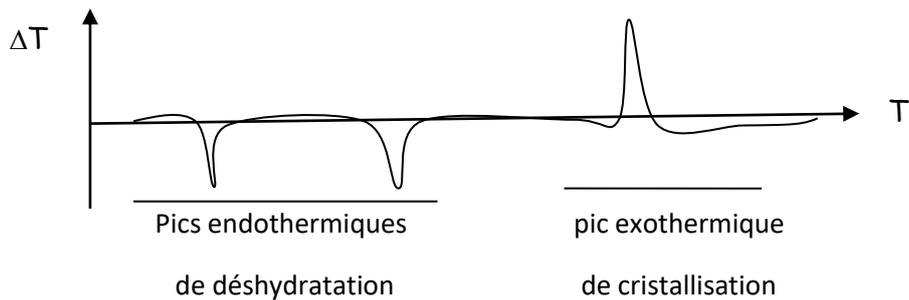
- Deux mécanismes sont mis en jeu pendant la condensation :

- l'alcoxolation : Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a partiellement hydrolysé
- l'oxolation : Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau

On donne à titre d'exemple celui de l'alcoxolation



- au cours du séchage de ce composé jusqu'à l'obtention d'une poudre polycristalline, on assistera aux phénomènes de déshydratation et de cristallisation l'allure de la courbe ATD correspondant est alors :

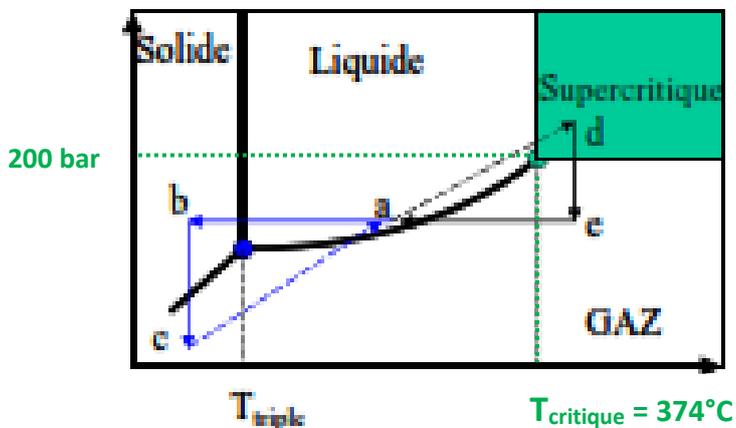


3) L'aérogel est obtenu par un séchage supercritique sous pression. L'objectif est de maintenir l'intégrité du réseau solide de l'objet



mouillé Pendant le séchage

Le départ d'eau ne se fera alors qu'au delà d'une température suffisamment élevée ($T_c = 374^\circ\text{C}$ à 200 bar) (Figure ci dessous) ou le réseau est déjà bien consolidé et ne risque pas alors de perdre son intégrité.



EXERCICE III

On considère le composé $\text{Cu}^{\text{II}}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ obtenu par réaction de type sol-gel puis calciné à 800°C .

- Donner la position de la phase sur le diagramme ternaire correspondant
- Déterminer les paramètres approchés de la maille hexagonale de ce phosphate sachant que les plans (003) et (110) diffractent respectivement aux angles $2\theta_1 = 12^\circ$ et $2\theta_2 = 20^\circ$. ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$)
- L'action du manganèse métallique sur le phosphate $\text{Cu}^{\text{II}}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ dans le rapport $\frac{1}{4}$ est une réaction à l'état solide qui consiste en un échange (1^{er} étape) suivi d'une réduction (2^{ème} étape)
 - Donner la condition nécessaire pour la réalisation de cette réaction. justifier
 - Donner les réactions correspondantes aux deux étapes.

NB/ En phase solide les potentiels standards des couples redox gardent les mêmes ordres de grandeur qu'en milieu aqueux :

$$E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18\text{V} \quad E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V} \quad ; \quad E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52\text{V} \quad ; \quad E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,15\text{V}$$

Corrigé de l'exercice 3

a-

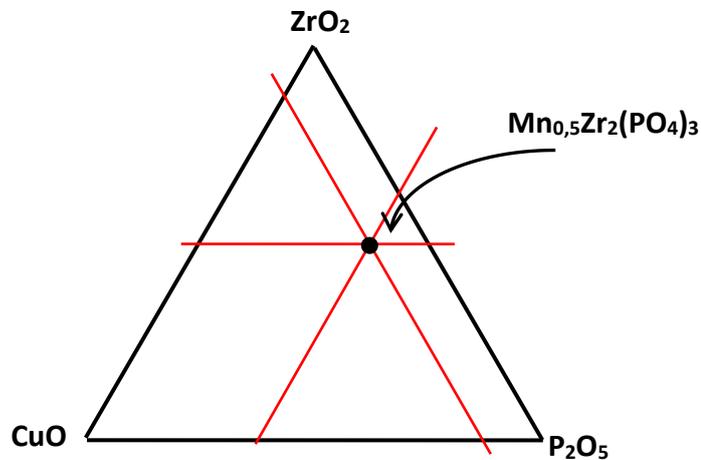


Diagramme ternaire de composition (exprimé en % d'oxydes)

$Mn_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ correspond à la composition suivante en oxyde :

$(0,5 \text{ CuO} + 2ZrO_2 + 3/2 \text{ P}_2\text{O}_5) \Rightarrow$ en % on aura donc : 50% ZrO_2 , 12,5% en CuO
et 37,5% en P_2O_5

b- A partir La relation de Bragg ($2d_{hkl} \times \sin\theta = \lambda$), on peut calculer d_{003} et d_{110} :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (\text{avec } \lambda = 1,5418\text{\AA}) \Rightarrow d_{003} = 7,38 \text{\AA} \quad \text{et} \quad d_{110} = 4,44 \text{\AA}$$

A partir de l'expression de d_{hkl} on en déduira les paramètres:

$$\text{Pour le système hexagonal : } d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \frac{(h^2+k^2+hk)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

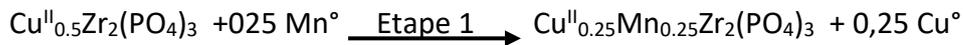
$$\Rightarrow d_{003} = \frac{1}{\sqrt{\frac{9}{c^2}}} \Rightarrow c = 3d_{003} = 22,14 \text{\AA} \quad \text{et} \quad d_{110} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \times \frac{3}{a^2}}} \Rightarrow a = 2d_{110} = 8,88 \text{\AA}$$

c- L'action du manganèse métallique sur le phosphate $Cu^{II}_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$

- Conditions de la réaction : Pour éviter l'oxydation du manganèse métallique au cours de la réaction qui nécessite une température de 800°C, il faut travailler en atmosphère inerte ou en tube scellé sous vide

- Etapes de la réaction :

La première étape est un échange redox mettant en jeu les couples Mn^{2+}/Mn et Cu^{2+}/Cu



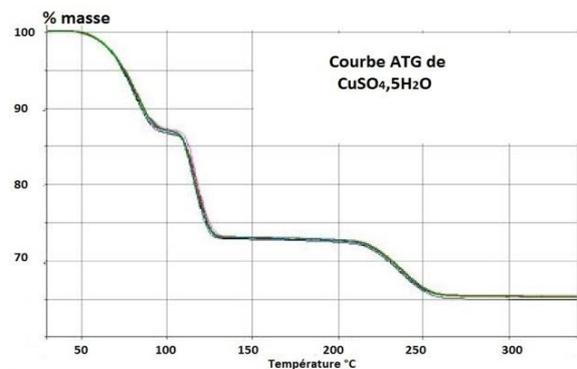
La deuxième est une réduction par le cuivre métallique (Cu°) du Cu^{2+} en Cu^+ mettant en jeu les couples Cu^{2+}/Cu^+ et Cu^+/Cu .



EXERCICE IV

La figure ci après donne le thermogramme correspondant à la déshydratation de 6g d'un échantillon de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (masse molaire = 250g/mol)

- 1- Donner en le justifiant, les réactions correspondant à chaque palier
- 2- Donner sur cette courbe d'ATG l'allure de la courbe d'ATD correspondante.



Corrigé de l'exercice 5

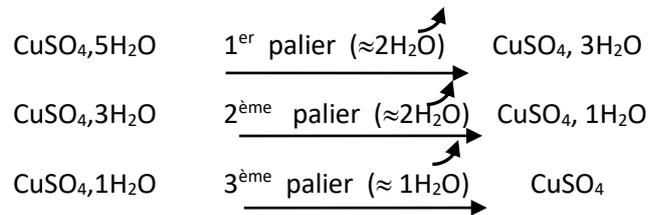
- 1- - Le palier autour de 100°C correspond à une perte de masse d'environ 14%
 - Le passage du premier palier au deuxième palier ($\in [120, 220]^\circ C$) correspond aussi à une perte de masse d'environ 14 %
 - Du deuxième au dernier palier il y a une perte de masse de l'ordre de 7%

NB : Puisque le diagramme de la figure est donné en % massique, on n'a pas besoin d'utiliser la masse initiale pour nos calculs.

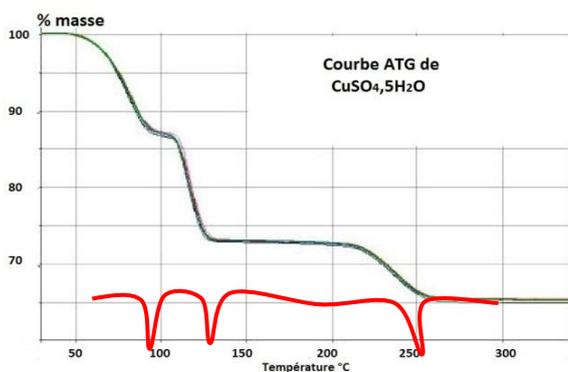
14% de $CuSO_4 \cdot 5H_2O \Rightarrow 35g/mol \Rightarrow$ masse molaire de $(1,94 H_2O) \approx 2H_2O$

7% de $CuSO_4 \cdot 5H_2O \Rightarrow 17,5g/mol \Rightarrow$ masse molaire de $(0,97 H_2O) \approx 1H_2O$

Donc les réactions aux trois paliers sont des déshydratations :



2- La déshydratation est un phénomène endothermique \Rightarrow A chacun des paliers correspondra donc un pic endothermique d'ATD (figure : $\Delta T = f(T)$)



EXERCICE V

Le principal minéral de fer est l'hématite Fe_2O_3 . Sa réduction dans le haut fourneau permet d'obtenir le fer ou ses alliages, fonte et acier.

1)

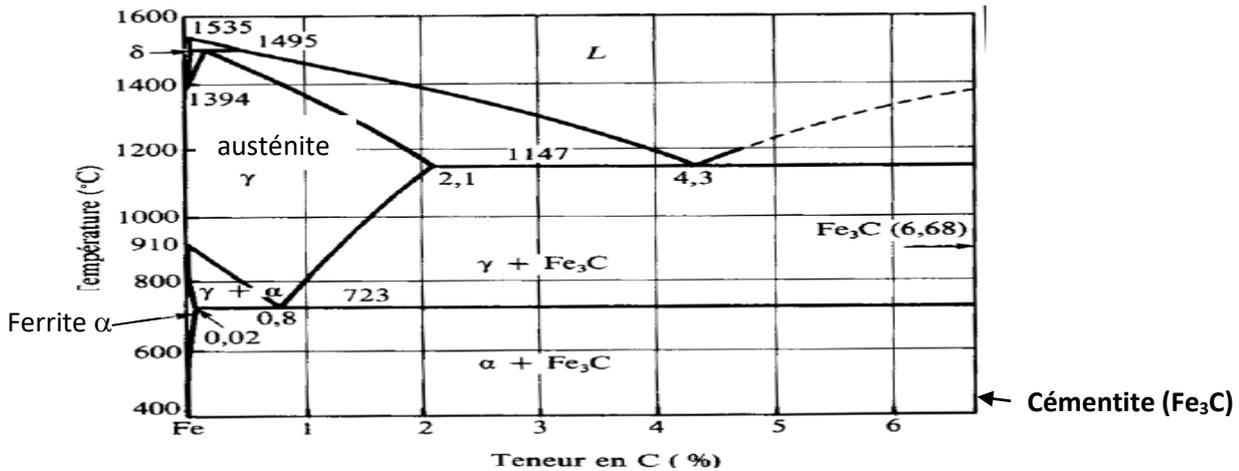
- Quel est l'agent réducteur utilisé pour cette extraction. donner les réactions relatives à sa production. discuter l'influence de la température
- Donner, en fonction de la température, les réactions qui se produisent successivement en allant du haut vers le bas du fourneau
- Quelle masse de carbone est-elle nécessaire à l'extraction du fer supposé pur d'une tonne minéral contenant 70 % d'hématite.

2) la composition d'un alliage « fer- carbone » chauffé à 1000°C est respectivement de 92% d'austénite et de 8% de cémentite

- Déterminer à partir du diagramme partiel (Fe-C) de la figure ci-dessous la composition nominale C(%m) en carbone de cet alliage ?

Données : masses molaires en g/mol : $M(\text{Fe}) = 55,8$, $M(\text{O}) = 16$, $M(\text{C}) = 12$

ANNEXES
Diagramme fer – carbone



- 3) La ferrite est un acier correspondant à une solution solide de formule FeC_x , obtenue par occupation partielle des sites octaédriques du réseau C.C du $\text{Fe-}\alpha$ par les atomes de carbone. La valeur du paramètre a du $\text{Fe-}\alpha$ est 290 pm.
 - a- Déterminer la formule théorique du composé correspondant à l'occupation totale des sites octaédriques et calculer le rayon théorique de l'atome inséré dans ces aciers en supposant l'invariance des paramètres.
 - b- A partir de la solubilité expérimentale maximale du carbone dans la ferrite, donner alors la formule réelle.
- 4) un alliage à 0,6%C est refroidi à l'équilibre depuis l'état liquide jusqu'à la température ambiante (20°C).
 - Lequel des schémas présentés ci-dessous représente la microstructure de cet alliage aux températures suivantes : 1470°C, 1400°C, 740°C et 20°C ?

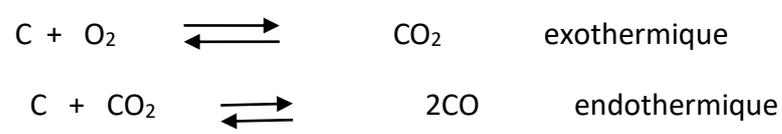
a) 1470°C : L + δ
b) 1400°C : L + γ
c) 740°C : γ
d) 740°C : γ + Fe_3C
e) 740°C : γ + α
f) 20°C : α + Fe_3C
g) 20°C : α + Fe_3C
h) 20°C : α + Fe_3C

Légende :

- L Liquide
- Austénite
- Ferrite
- Perlite

Corrigé de l'exercice 6

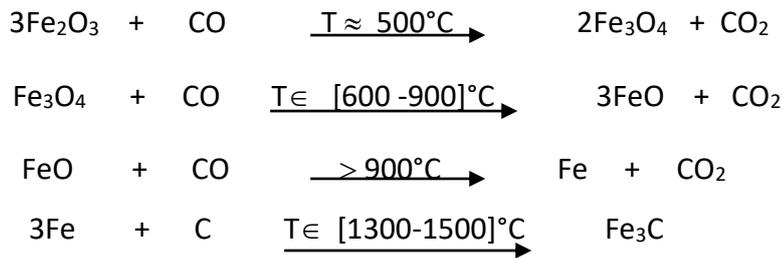
- 1)
 - a- l'agent réducteur est le monoxyde de carbone :CO



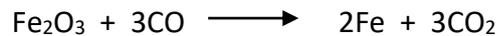
Pour $T > 700^\circ\text{C}$ l'équilibre 2 est déplacé vers la droite (production de CO)

b- Réactions successifs dans le haut fourneau

Après la déshydratation on aura :



c- L'équation globale de l'ensemble des réactions



Une tonne de minerai = 1000Kg

$$\text{La masse de l'hématite} = 1000 \times 70\% = 700\text{Kg} \Rightarrow n = \frac{700 \times 10^3}{(2 \times 55,8) + (3 \times 16)} = 4,4 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

$$n(\text{C})/3 = n(\text{Fe}_2\text{O}_3)/2 \Rightarrow n(\text{C}) = 6,6 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m(\text{C}) = n(\text{C}) \times M(\text{C}) = 79,2\text{Kg de carbone}$$

2) D'après les données, l'alliage à x% en carbone à T = 1000°C est caractérisé par une fraction massique de l'austénite (noté γ sur le diagramme) d'un côté et de la cémentite (Fe_3C) de l'autre tel que:

$$(\% \text{ austénite})_{\text{alliage}} = 92\% = \frac{\%C(\text{Fe}_3\text{C}) - \%C(\text{alliage})}{\%C(\text{Fe}_3\text{C}) - \%C(\text{austénite})}$$

$$\%(\text{Fe}_3\text{C})_{\text{alliage}} = 8\% = \frac{\%C(\text{austénite}) - \%C(\text{alliage})}{\%C(\text{Fe}_3\text{C}) - \%C(\text{austénite})}$$

L'une des équations suffit pour donner $\%C = 1,92$

3)

a- - Les sites octaédriques d'un Cubique centrée sont situés respectivement aux centres des faces et aux milieux des arêtes. Ils sont donc en nombre de 6 :

$$(6 \times 1/2 + 12 \times 1/4)$$

Si tous ses sites sont occupés on aura dans la maille C.C : (2Fe et 6C)

\Rightarrow deux motifs de formule FeC_3 .

- En supposant l'invariance des paramètres, le rayon d'insertion est :

$$r_c + r_{Fe} = \frac{a}{2} \quad \text{et} \quad 4r_{Fe} = a\sqrt{3} \Rightarrow r_c = a \left(\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{4} \right) = 19,43 \text{ pm}$$

b - A partir du diagramme binaire, on constate que la solubilité expérimentale maximale du carbone est très faible dans le ferrite : 0,02% \Rightarrow dans FeC_x on a

$$\frac{x \cdot M(C)}{M(FeC_x)} = 0,02 \Rightarrow \frac{12 \cdot x}{55,8 + 12 \cdot x} = 0,0002 \Rightarrow \boxed{x \approx 0,001}$$

4) Le refroidissement depuis l'état liquide d'un alliage 0,6% C :

1470°C \Rightarrow liquide + austénite \Rightarrow microstructure : "e"

1400°C \Rightarrow austénite \Rightarrow microstructure : "c"

740°C \Rightarrow austénite + ferrite \Rightarrow microstructure : "f"

NB : La composition du point eutectoïde à ($T = 723^\circ\text{C}$, $x = 0,8$) correspond à un mélange intime et régulier de 2 phases : la perlite (il ne s'agit pas d'un composé défini mais d'un mélange avec une microstructure homogène)

\Rightarrow en dessous 723 jusqu'à l'ambiante la microstructure de l'alliage "0,6 % C" correspond au schéma "h": ferrite + perlite comme indiquée sur le diagramme détaillé ci après

