

Contrôle terminal CHIM3B

Calculatrices autorisées. Il sera tenu compte du français et de la présentation dans la notation des copies

A - Étude structurale du cuivre et de ses alliages (45 min - / 7,5 pts)

Le cuivre métallique cristallise dans le système cubique à faces centrées (c.f.c.). Le paramètre de maille est $a = 0,362$ nm. On supposera que le contact se fait entre atomes de cuivre supposés sphériques. Par ailleurs, le cuivre peut former de nombreux alliages, par insertion ou substitution, avec des métaux (or, argent, zinc, étain, nickel, etc.) et non-métaux (béryllium, silicium, arsenic, etc.).

A1. Représenter en perspective la maille conventionnelle de la structure cristalline du cuivre.

A2. Exprimer le rayon métallique r_{Cu} du cuivre en fonction du paramètre de maille a puis le calculer.

A3. Déterminer la population de la maille puis sa compacité. Commenter la valeur obtenue.

A4. Indiquer l'emplacement des sites interstitiels octaédriques et les dénombrer. On localisera sur le schéma précédent (question A1.) les sites octaédriques en indiquant leur emplacement par une croix (x).

A5. Il est toujours plus délicat d'expliquer la position des sites tétraédriques sur la base d'un schéma en perspective tel que celui réalisé dans la question A1. Proposer une autre méthode qui permettrait de montrer plus clairement la position de ces sites dans le cadre d'une structure c.f.c..

A6. Déterminer en fonction du rayon métallique du cuivre r_{Cu} les rayons maximaux respectifs des atomes pouvant se loger dans chacun de ces sites, sans déformation de la maille, puis calculer leur valeur numérique.

Le shibuichi est un alliage de cuivre et d'argent d'origine japonaise utilisé historiquement pour la fabrication de katanas (sabres japonais) puis en orfèvrerie et bijouterie. Le nom «shibuichi» signifie en japonais «un quart» ce qui correspond aux proportions originelles de l'alliage: 1 part d'argent pour 3 parts de cuivre en masse, soit un pourcentage massique de 25 % d'argent et 75 % de cuivre.

A7. Discuter, sachant que le rayon métallique de l'argent vaut $r_{Ag} = 144$ nm, de l'insertion ou de la substitution potentielle (à l'état solide) de l'argent dans le cuivre.

B - Étude du diagramme binaire cuivre / argent (45 min - / 7,5 pts)

Le diagramme binaire isobare solide-liquide cuivre / argent est donné dans le document en annexe sous une pression $P = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Le pourcentage massique en argent, noté $w(\text{Ag})$ et exprimé en %, est représenté en abscisse. Le cuivre et l'argent ne sont que partiellement miscibles à l'état solide mais totalement miscibles à l'état liquide.

B1. Identifier pour chacune des zones du diagramme (Document en annexe), notées I, II, III, IV, V et VI, le nombre de phases en équilibre et préciser leur(s) nature(s).

B2. Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique pour des mélanges cuivre / argent soumis à un refroidissement à pression constante ($P = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) à partir du mélange liquide pour les pourcentages massiques en argent suivants : $w(\text{Ag}) = 43 \%$, $w(\text{Ag}) = 74 \%$, $w(\text{Ag}) = 100 \%$.

On souhaite préparer un alliage shibuichi à partir d'une masse $m_1 = 100 \text{ g}$ d'argent pur et d'une masse $m_2 = 300 \text{ g}$ de cuivre pur. On porte l'ensemble à $T = 1100 \text{ °C}$ puis on refroidit lentement le mélange après homogénéisation.

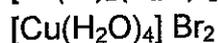
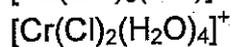
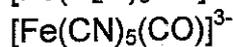
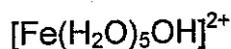
B3. Donner la température d'apparition du premier cristal et déterminer sa composition en pourcentage massique.

B4. Déterminer la nature et la masse des phases présentes lorsque la température atteint la valeur $T = 900 \text{ °C}$.

B5. Déterminer la masse de solide formée, et la masse de liquide restant lorsque la température atteint la température d'eutectique T_E .

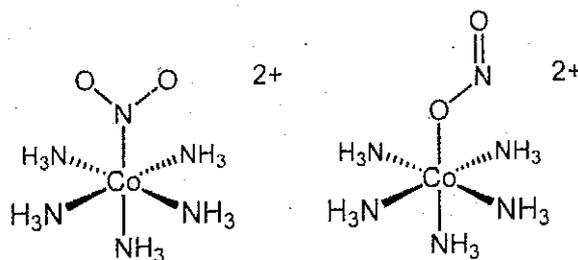
C - Complexes (30 min - / 5 pts)

C1. Nommer les complexes suivants :

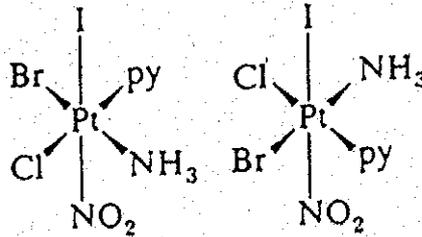


C2. Préciser quel type d'isomérisation caractérise les complexes suivants :

Couple 1 :

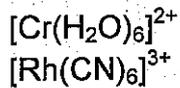


Couple 2 :



<http://www.chimdocet-inorganica.it/file48a.htm>

C.3. Pour chacun des ions complexes octaédriques suivants :



Schématiser le remplissage des niveaux électroniques d d'après le modèle du champ cristallin, sachant que l'eau est un ligand à champ faible et que les ions cyanure sont des ligands à champ fort.

Données : Cr : Z = 24 ; Rh : Z = 45.

C.4. Dans un litre d'eau ont été dissoutes 0,02 mole de nitrate d'argent et une mole d'ammoniac qui réagissent pour former $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. On dissout ensuite dans cette même solution 1 g de bromure de sodium. Apparaît-il un précipité de bromure d'argent ?

Données : AgBr : K_s = 4,9 · 10⁻¹³ ; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: K_d = 6,25 · 10⁻⁸ ; M(NaBr) = 103 g mol⁻¹

Annexe : Diagramme Cuivre / Argent

