

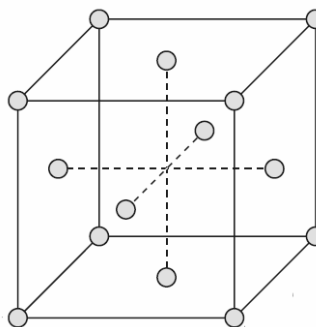
Le palladium :

Propulsé sur les sommets en toute discrétion

Proposé par Ahmed NARJIS / ERA marrakech

Partie 1 : Cristallographie

1. La maille CFC du palladium en perspectif:



Nombre de motifs : $N = 4$ motifs par maille en effet :

8 atomes aux sommets du cube « chacun est commun à 8 mailles »

6 atomes aux centres des faces « chacun est commun à 2 mailles »

$$N = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$$

2. Coordinence: Chaque particule a **12** proches voisins à la distance $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 2r$.

3. la masse volumique : $\rho = \frac{NM}{a^3 N_a}$ en Kg.m^{-3}

$$a = \left(\frac{NM}{\rho N_a} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{A.N : } a = 389,1 \text{ pm}$$

4. Le contact se fait selon la petite diagonale ; $a\sqrt{2} = 4r$ A.N : $r = 137,6 \text{ pm}$

Partie 2 :

1. Le palladium dans le tableau périodique

1.1. Le palladium est situé dans :

La 5^{ème} ligne ($n_{\max} = 5$).

La 10^{ème} colonne ($0 + 10$).

1.2. La configuration électronique complète : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^0 4d^{10}$

Le numéro atomique est donc : $Z = 46$

1.3. La configuration du palladium $(\dots)5s^0 4d^{10}$ ne respecte pas la règle de Klechkowsky .

La stabilité provient du fait que l'orbitale atomique 4d est totalement remplie.

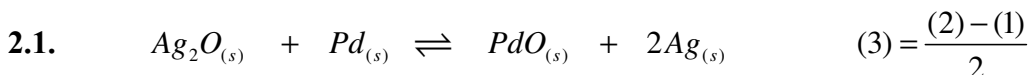
1.4. Le platine est l'élément qui possède des propriétés chimique analogue au palladium car ils appartiennent à la même famille (même colonne).

1.5. Le carbone : ${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$.

Le degré d'oxydation minimum du carbone est -4 (-IV) (comme dans CH_4).

Le degré d'oxydation maximum du carbone est $+4$ (+IV) (comme dans CO_2).

2. Réduction de l'oxyde d'argent par le palladium :



$$2.2. \quad \Delta_r G_3^o(T) = \frac{\Delta_r G_2^o(T) - \Delta_r G_1^o(T)}{2}$$

$$\Delta_r G_3^o(T) = -81,69 + 0,036T$$

$$\Delta_r G_3^o(1000K) = -46,19 \text{ kJ / mol}$$

$$K_3^o(1000K) = e^{\frac{\Delta_r G_3^o(1000K)}{RT}}$$

$$K_3^o(1000K) = 3,9 \cdot 10^{-3}$$

Cette réaction est très défavorisée pour 1000K.

Remarque : Cette réaction ne fait intervenir que des solides, les réactifs forment une solution solide idéale. Dans ce cas l'activité de chaque solide i représente sa fraction molaire x_i ; (l'activité différent de 1).

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^{*o}(T) + RT \ln x_i$$

$\mu_i^{*o}(T)$: représente le potentiel standard du solide i dans la phase solide.

$$2.3. \quad \Delta_r H_3^o = \frac{\Delta_r H_2^o - \Delta_r H_1^o}{2}$$

$$\Delta_r H_3^o = -81,69 \text{ kJ / mol}$$

C'est une réaction exothermique.

Le rendement diminue avec l'augmentation de température.

2.4. Si on augmente la température la vitesse augmente.

Commentaire : La réaction devient défavorisée thermodynamiquement à haute température. Donc on doit :

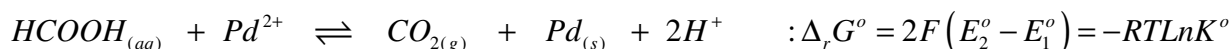
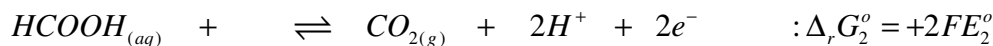
- Travailler à basse température.
- Choisir un catalyseur bien adapté.
- Augmenter la surface de contact entre les deux réactifs. Pour cela on utilise des réactifs subdivisés formant une solution solide homogène.

2.5. La pression est pratiquement sans influence ; le système ne contient que des solides .

3. Extraction du palladium :

3.1. Le nombre d'oxydation du palladium dans :

	$Pd_{(s)}$	Pd^{2+}	$Pd(OH)_{2(s)}$	$PdO_{2(s)}$
n.o (Pd)	0	+II	+II	+IV



3.3. $E_{Pd^{2+}/Pd} = E_1^o + 0,03 \log [Pd^{2+}]$

$$E_{CO_2/HCOOH} = E_2^o + 0,03 \log \frac{[H^+]^2 P_{CO_2}}{[HCOOH] P^o}$$

3.4. $K^o = e^{\frac{2F(E_1^o - E_2^o)}{RT}} = 10^{\frac{2(0,99+0,20)}{0,06}} = 4,64 \cdot 10^{39}$

Réaction quantitative

3.5. Le degré d'oxydation augmente du bas vers le haut et donc :

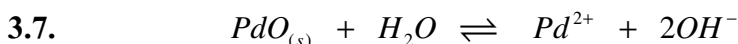
D_4 : domaine d'existence de $PdO_{2(s)}$. n.o(Pd) = +IV

D_1 : domaine d'existence de $Pd_{(s)}$. n.o(Pd) = 0

D_2 : domaine de prédominance de Pd^{2+} . n.o(Pd) = +II stable en milieu acide

D_3 : domaine d'existence de $Pd(OH)_{2(s)}$. n.o(Pd) = +II stable en milieu basique

3.6. $K_s = [Pd^{2+}][OH^-]^2 = C \cdot \frac{K_e^2}{[H^+]_f^2} = C \cdot 10^{2pH - 2pK_e} = 9,55 \cdot 10^{-32}$



$K^o = K_s = 9,55 \cdot 10^{-32}$

Ce solide est très faiblement soluble dans l'eau à 25°C.

3.8. En superposant le diagramme E-pH de l'eau à celui du palladium, on voit que le palladium est stable dans l'eau. Il est donc utilisé en bijouterie.

3.9. C'est un réducteur relativement faible.