

# Colle de Physique

25/11/2011 - Semaine 8

## Exercice : “Le Thallium”

L'élément thallium a pour numéro atomique  $Z = 81$

1. Quelle est la structure électronique de l'atome de thallium dans son état fondamental ?
2. L'iodure de thallium est un cristal dans lequel les ions  $I^-$  occupent les sommets d'un réseau cubique simple et les ions  $Tl^+$  le centre des cubes.  
Quelle est la coordinance de l'ion  $Tl^+$ ? Dessiner la maille du cristal.
3. Calculer la valeur du paramètre de maille  $a$
4. Exprimer la compacité de l'iodure de thallium.
5. Calculer l'entropie standard de fusion du thallium à  $304^\circ\text{C}$ .
6. Ecrire l'équation bilan de la réaction de formation de l'oxyde de thallium  $Tl_2O_3$  solide à partir du thallium et du dioxygène gazeux.
7. Rappeler l'approximation d'Ellingham
8. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G_1^0$  associée à la réaction précédente entre 300K et 1500K

Données :

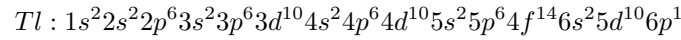
$$R(Tl^+) = 173\text{pm}, R(I^-) = 220\text{pm}.$$

$$\Delta_{fus}H^\circ(Tl) = 4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, T_{fusion}(Tl) = 304^\circ\text{C}$$

$T = 300\text{K}$	$Tl_2O_{(s)}$	$Tl_{(s)}$	$O_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-180	0	0
$S_m^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	125	65	206

# Correction

1. La structure électronique du Thallium est :



2. La coordinance de  $Tl^+$  est 8.
3. La condition de tangence donne :  $a\sqrt{3} = 2(R(Tl^+) + R(I^-))$  d'où l'expression de a. A.N :  $a = 454pm$
4. Par un calcul simple :

$$C = 2\pi\sqrt{3} \frac{R(Tl^+)^3 + R(I^-)^3}{(R(Tl^+) + R(I^-))^3}$$

$$\rho = \frac{M(TlI)}{N_a a^3}$$

5. C'est un changement d'état :  $\Delta S^\circ_f = \frac{\Delta H^\circ_f}{T_f}$ . A.N :  $\Delta S^\circ_f \approx 7 J.K^{-1}.mol^{-1}$ .
6.  $4Tl_{(l)} + O_{2(g)} = 2Tl_2O_{(s)}$
7. L'approximation d'Ellingham consiste à considérer  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  comme indépendant de la température, et donc constants, sur un intervalle de température sans changement d'état.
8. Entre 300K et 577K :  
 $\Delta_r H^\circ = 2\Delta_r H^\circ(Tl_2O) - 4\Delta_r H^\circ(Tl) - \Delta_r H^\circ(O_2) = -360.10^3 J.mol^{-1}$   
 $\Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ(Tl_2O) - 4S_m^\circ(Tl) - S_m^\circ(O_2) = -216 J.K^{-1}.mol^{-1}$   
On en déduit :  $\Delta_r G_1^\circ(T) = -360.10^3 + 216 T$   
Entre 577K et 1500K, on trouve :  $\Delta_r G_1^\circ(T) = -376.10^3 + 244 T$ .