

II - Étude de l'alliage Zn_{24}

II.A)

1) Déterminons la maille des sites interstitiels d'un réseau CFC d'aluminium :

• site tétraédrique : • rayon du site = $\frac{a\sqrt{3}}{4} - R_{Al}$

• param. maille : $a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$

un atome de cuivre peut habiter le site si

$$R_{Cu} < \text{rayon du site}$$

donc si : $R_{Cu} < R_{Al} \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right)$

donc si $128 < 32$

Donc le cuivre ne peut habiter les sites tétraédriques.

• site octaédrique : • rayon du site : $\frac{a - 2R_{Al}}{2}$

un atome de cuivre peut habiter le site si

$$R_{Cu} < \text{rayon du site}$$

donc si : $R_{Cu} < R_{Al} (\sqrt{2} - 1)$

donc si $128 < 59$

Donc le cuivre ne peut habiter les sites octaédriques.

Donc alliage de substitution.

2) a - Par maille on compte :

• $2 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 2$ atomes d'aluminium

• $2 \times \frac{1}{2} = 1$ atome de Cuivre

d'où la formule chimique : Al_2Cu

b - Coordination du cuivre : 8.

c - $\rho = \frac{2m_{Al} + 1 \cdot m_{Cu}}{V_{maille}}$; AN : $\rho = 4,1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

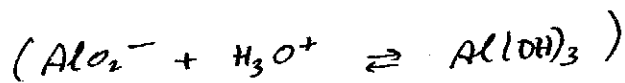
Partie I : $\mu = 2,7 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$\rho \approx 1,5 \mu$

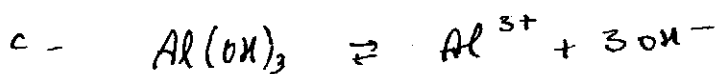
1) a-cinétique anticiée.

b.

espèce	Al^{III}	AlO_2^- (aq)	Al^{3+} (aq)	$Al(OH)_3$ (s)
nb ox _{Al}	0	+III	+III	+III
domaine	D	C	A	B



donc AlO_2^- présent à pH plus élevé que $Al(OH)_3$.

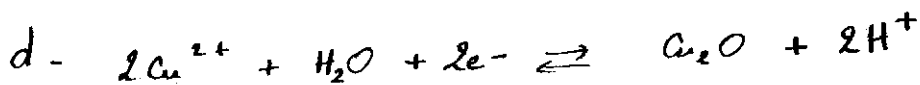


À l'équilibre,
$$\left| \begin{array}{l} K_s = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3 \\ [Al^{3+}] \leq C \end{array} \right.$$

donc
$$\frac{K_s}{[OH^-]^3} \leq C$$

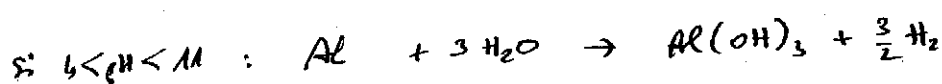
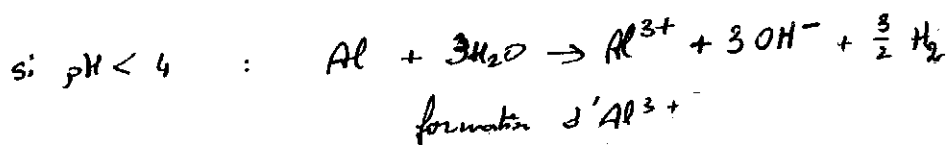
donc
$$pH \geq -\frac{1}{3}(pK_s - pC) + pK_e$$

AN:
$$pH \geq 4$$

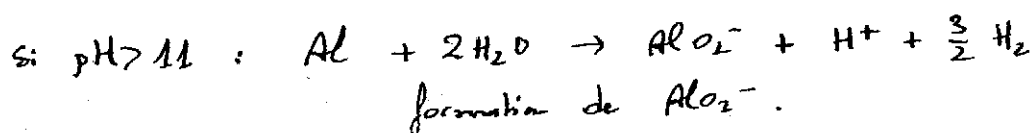


$\hookrightarrow$ pente + 0,06 V/pH.

edf - Quel que soit le pH, le cuivre est stable dans l'eau (domaine d'existence commun) alors que l'aluminium sera oxydé.



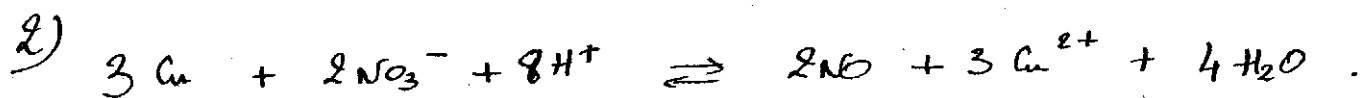
formation d' $Al(OH)_3$: solide $\rightarrow$ risque d'être mêlé au cuivre : séparation difficile.



$\hookrightarrow$ éviter l'extraction en milieu neutre...

g - Ébullition $\rightarrow$ cinétique meilleure (ΔT + élevée) -

(3)



3) a - La constante de cet équilibre est

$$K_3^0 = 10^{\frac{n}{906} (E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^0)} = 10^{18} \gg 1$$

réaction totale

b - On déduit le nombre de moles de cuivre dosés :

$$n_0 = C \cdot V_{\text{eq}} = 6,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Cette quantité est relative à une masse $m = 1 \text{ g}$ d'alliage.

Donc le pourcentage massique de cuivre dans cet alliage est

$$\alpha = \frac{m_{\text{Cu}}}{m} \approx 4\% \quad (3,96) \rightarrow \text{voir la 1^{re} phase II.A structure ...}$$

c - L'alliage n'est pas homogène, l'échantillon doit être suffisamment grand pour qu'on obtienne le pourcentage moyen.

Répéter l'opération permet de vérifier qu'il l'était ...

II.C)

1) a - $\Delta_r H^0 = -1700 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_r S^0 = -310,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = -1607 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

exothermique

$$K^0 > 1$$

diminution du nb d'espèces gazeuses.

b - Dans l'air ambiant,

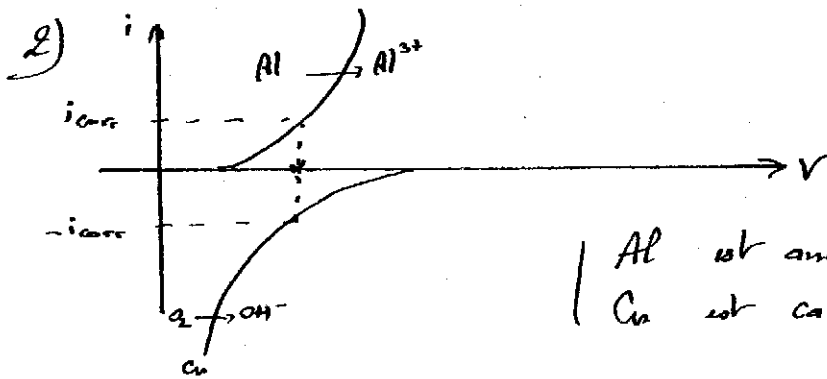
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \left(\left(\frac{P^0}{P_{\text{O}_2}} \right)^{1/2} \right) \text{ avec } P_{\text{O}_2} \approx \frac{1}{5} P^0$$

donc $\Delta_r G = -1601 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} < 0$: évolution sens direct.

Donc dans l'air ambiant l'aluminium est recouvert d'alumine.

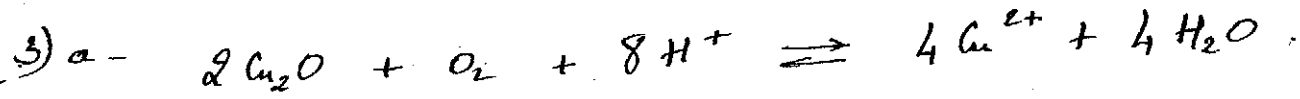
c - exothermique : une augmentation de ΔT défavorise la réaction

Δ_{mgaz} < 0 : " " " pression favorise " "

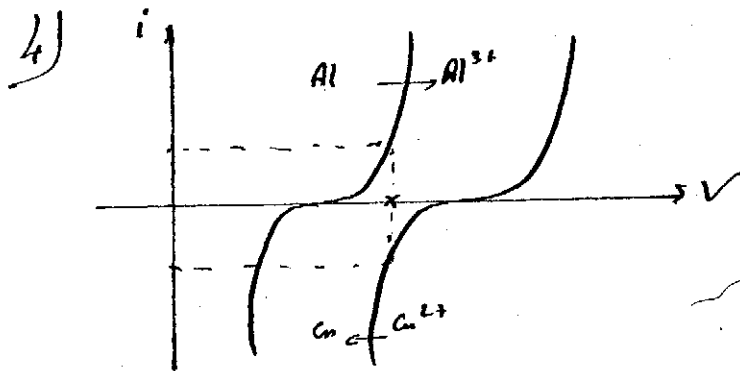


(Corrosion galvanique)

Al est anode
Cu est cathode.



b - Ajout H^+ $\rightarrow$ quotient réaction $\downarrow$ $\rightarrow$ consommation Cu_2O .

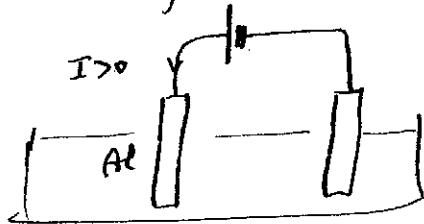


Au contact de Al, Cu^{2+} est réduit en Cu (et Al oxydé en Al^{3+})

$\hookrightarrow$ formation de cuivre par l'aluminium.

- 5) a - (a) oxydation de Al en Al^{3+}
(b) dépôt de Al_2O_3 .
(c) métal passivé : corrosion très lente.

b - On souhaite oxyder l'aluminium : il est anode

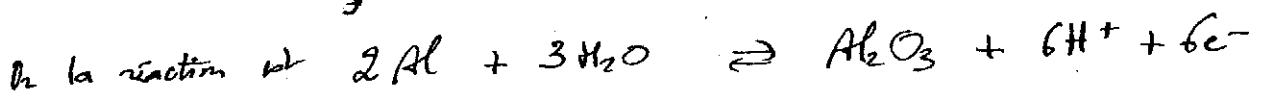


c - $E - E_{\text{ref}} = -0,25 \text{ V} \Rightarrow j = 150 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

Raisonnons sur une surface S d'électrode. Elle reçoit une intensité $i = jS$

Au bout d'une durée Δt , la charge reçue est $i\Delta t$; ce qui correspond

à $\frac{i\Delta t}{F}$ mola d'électrons.



Donc le nb de mole d'aluminium oxydé est

$m = \frac{i\Delta t}{6F}$ soit une masse d'aluminium $m = \frac{j\Delta t M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{6F} S$

Connaissant la masse molaire, on définit $d = \frac{m}{S} = \frac{j\Delta t M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{6F} = 0,24 \mu\text{m}$