

Centrale MP 2015, Physique-Chimie 2

Étude de l'alliage 2024

Remarques et commentaires : cedric.grange@laposte.net

1 Structure

1.1 Étude de la phase α

La question est de savoir si les entités cuivre peuvent ou non se placer dans les sites interstitiels de l'aluminium.

Sites octaédriques : on appelle a le paramètre de maille, R le rayon atomique de l'aluminium et R' celui de l'impureté.

La condition de tangence, selon la diagonale de face, s'écrit : $4R = a\sqrt{2}$.

La condition de non-tangence entre l'impureté (au centre du cube) et les éléments aluminium impose :

$$2R + 2R' \leq a = \frac{4R}{\sqrt{2}} \Rightarrow R' \leq (\sqrt{2} - 1)R = 0,41R$$

D'après les données, $R_{Cu} = 0,90R_{Al}$, l'élément cuivre ne peut donc pas occuper un site octaédrique.

Sites tétraédriques : la place disponible dans un site tétraédrique est inférieure à celle d'un site octaédrique, l'élément cuivre ne peut donc pas occuper un site tétraédrique.

L'alliage 2024 est donc un **alliage de substitution**.

1.2 Étude de la phase β

1. Les 4 entités cuivre situées sur des faces sont partagées sur deux mailles, il y a donc 2 entités cuivre en propre dans la maille.

Il y a 4 entités aluminium en propre dans la maille :

- une entité aluminium en propre au centre de la maille ;
- deux entités aluminium aux centres de faces qui comptent pour $1/2$;
- huit entités aluminium aux sommets qui comptent pour $1/8$;
- 4 entités aluminium sur les arêtes qui comptent pour $1/4$.

La formule de la phase β est donc Al_4Cu_2 ou tout aussi bien Al_2Cu .

2. Considérons l'atome de cuivre situé sur la face en bas à droite, il est entouré par huit éléments aluminium plus proches voisins : les 4 situés aux sommets

du carré, les deux entités sur les centres de face situés sur la gauche, et deux autres entités sur la maille de droite voisine non représentée.

L'atome de cuivre est entouré de huit éléments aluminium plus proches voisins.

3. La maille possède deux entités Al_2Cu en propre :

$$\rho = \frac{2M_{Al_2Cu}}{N_a \times a^3} = \frac{2 \times (2 \times 27,0 + 63,5) \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \times (404^2 \times 580 \times 10^{-36})} \Rightarrow \boxed{\rho = 4,12 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}}$$

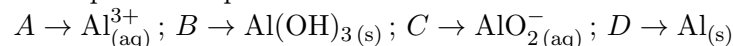
2 Analyse chimique de l'alliage

2.1 Première phase : Séparation du cuivre et de l'aluminium

1. La réaction se passe à la surface de l'alliage ; avec un alliage en poudre, **on augmente la surface de contact et donc la vitesse de réaction**.

2. Au sein de l'aluminium solide, l'élément aluminium est au degré d'oxydation 0 ; dans les autres espèces, il est au degré d'oxydation III.

Les espèces occupent les domaines :



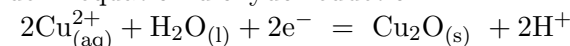
3. À l'apparition du précipité, l'équilibre est vérifié et on peut considérer que la quasi-totalité de l'aluminium est encore sous forme $Al_{(aq)}^{3+}$. Il est alors possible d'écrire :

$$K_s = [Al^{3+}][HO^-]^3 \Rightarrow 10^{-32} = 10^{-2}[HO^-]^3$$

On en déduit $[HO^-] = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ et donc $\boxed{pH = 4}$.

Ce résultat est compatible avec la frontière verticale du diagramme de la figure 3.

4. Écrivons la demi-équation d'oxydo-réduction :



Pour la formule de Nernst :

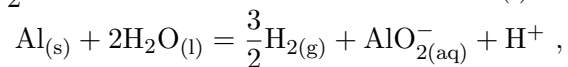
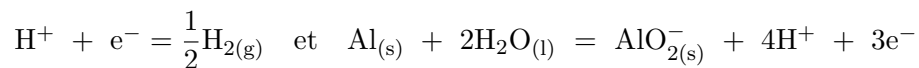
$$E = E^\circ + 0,03 \log \left(\frac{[Cu^{2+}]^2}{[H^+]^2} \right) = E^\circ + 0,06 \log ([Cu^{2+}]) + 0,06pH$$

Et donc une pente de $+0,06 \text{ V/pH}$.

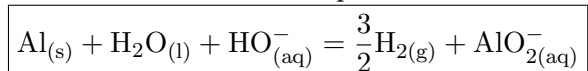
5. L'aluminium solide et l'eau ont des domaines disjoints, **l'aluminium solide va être oxydé**.

Le cuivre solide et l'eau ont des domaines communs, **le cuivre n'est pas attaqué par l'eau**.

L'eau est réduit en dihydrogène et l'aluminium solide est oxydé en oxyde d'aluminium :



équation que l'on écrit en milieu basique :



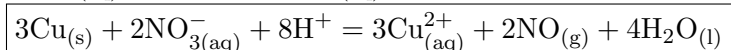
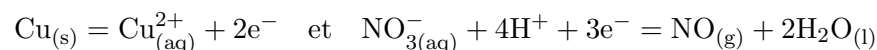
6. En milieu très basique, l'élément aluminium se trouve dans un **composé ionique en solution** alors que le cuivre est sous forme solide.

En milieu neutre, il se serait formé de l'hydroxyde d'aluminium solide qu'il aurait été difficile de séparer du cuivre solide.

7. On peut ainsi espérer **accélérer la réaction**.

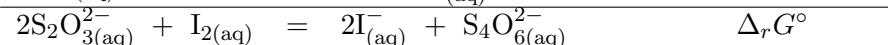
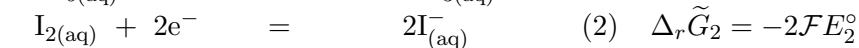
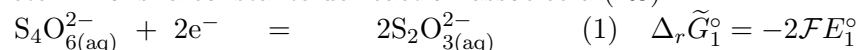
2.2 Deuxième phase : Dissolution du cuivre

Grâce aux demi-équations d'oxydoréduction, on en déduit l'équation de la réaction :



2.3 Troisième phase : Dosage du cuivre dans l'alliage

1. Déterminons la constante de réaction associée à (R3)



$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r \tilde{G}_2^\circ - \Delta_r \tilde{G}_1^\circ = -2\mathcal{F}(E_2^\circ - E_1^\circ) = -RT \ln K$$

$$K = \exp\left(\frac{2\mathcal{F}(E_1^\circ - E_2^\circ)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \times 96500(0,62 - 0,08)}{8,31 \times 298}\right) \quad \boxed{K = 1,9 \times 10^{18}}$$

2. Le nombre de moles d'ions thiosulfate versé à l'équivalence est égal à deux fois le nombre de moles de diiode initialement présent ; pour la réaction (R2), le nombre de moles d'ions cuivre (II) est égal au double du nombre de moles de diiode formé. Lors de la réaction (R1), un atome de cuivre fournit un ion cuivre (II), on en déduit :

$$n_{\text{Cu}} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\text{versé}} = C \times V_{\text{eq}} \Rightarrow m_{\text{Cu}} = C \times V_{\text{eq}} \times M_{\text{Cu}}$$

Application numérique :

$$m_{\text{Cu}} = 5,0 \times 10^{-2} \times 12,5 \times 10^{-3} \times 63,5 \Rightarrow \boxed{m_{\text{Cu}} = 3,96 \times 10^{-2} \text{ g}}$$

C'est à dire un **pourcentage massique de l'ordre de 4%** comme proposé dans l'énoncé.

3. La structure du cristal n'étant pas uniforme, on peut envisager de répéter l'expérience pour vérifier que la quantité prélevée est suffisamment importante pour représenter la structure moyenne du cristal.

3 Modélisation de la corrosion

3.1 État de surface des métaux

1. $\Delta_r H^\circ = -1700 \text{ kJ.mol}^{-1}$, la réaction est exothermique.

$\Delta_r S^\circ = 51 - 2 \times 27 - 1,5 \times 205 \Rightarrow \boxed{\Delta_r S^\circ = -310 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$, le signe négatif s'explique par la présence de l'espèce gazeuse parmi les réactifs (diminution du « désordre »).

$\Delta_r G^\circ = -1700 + 298 \times 0,310 \Rightarrow \boxed{\Delta_r G^\circ = -1607 \text{ kJ.mol}^{-1}}$; l'enthalpie libre standard de réaction étant négative, la constante d'équilibre est nécessairement supérieure à 1.

2. La constante équilibre vaut :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{1607 \times 10^3}{298 \times 8,31}\right) \Rightarrow K^\circ = \exp(6,5 \times 10^2) \gg 1$$

On calcule alors le quotient de réaction dans l'air avec une pression partielle en O_2 de 0,2 bar, en supposant les deux solides présents :

$$Q_r = \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{O}_2}}\right)^{3/2} = \frac{1}{0,2^{3/2}} \Rightarrow Q_r \simeq 11$$

$Q_r < K^\circ$, on observe une **réaction dans le sens direct. La surface de l'aluminium se recouvre d'oxyde d'aluminium.**

3. Très généralement, pour une réaction exothermique, une baisse de température déplace la réaction dans le sens direct.

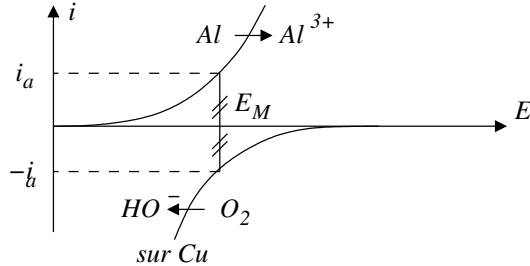
De même, une augmentation de pression déplace la réaction dans le sens direct de disparition des entités gazeuses.

Cependant l'équilibre considéré ici est caractérisé par deux grandeurs intensives P et T et une relation entre celles-ci, la constante d'équilibre. **La variance est égale à 1.** On observe une **rupture d'équilibre** et non un déplacement d'équilibre.

Concrètement et compte tenu de la valeur extrêmement élevée de la constante d'équilibre à température ambiante, il n'est pas réaliste d'envisager qu'une hausse de température abaisse suffisamment la constante d'équilibre ou qu'une diminution de la pression augmente suffisamment le quotient de réaction, pour envisager que le quotient de réaction dépasse la constante d'équilibre pour entraîner la formation des réactifs.

3.2 Corrosion galvanique

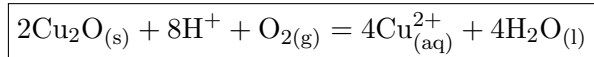
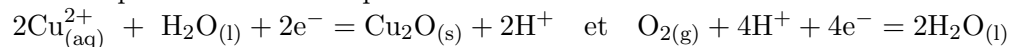
À partir des courbes fournies, on peut définir un potentiel mixte et l'existence d'un courant de corrosion :



L'aluminium joue le rôle d'anode (oxydation), le cuivre joue le rôle de la cathode (réduction).

3.3 Dissolution de l'oxyde de cuivre(I)

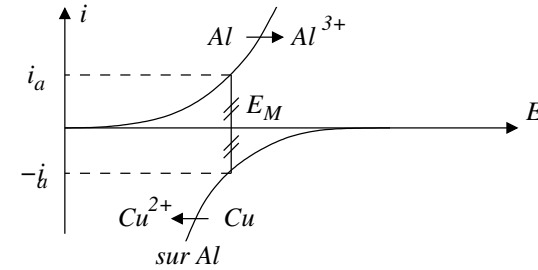
1. En partant des demi-équations rédox :



2. La présence d'ions H^+ parmi les réactifs nécessite un milieu acide. Plus précisément avec $Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^4 P^\circ}{[\text{H}^+]^8 P_{\text{O}_2}}$, partant d'une situation d'équilibre, un abaissement du $p\text{H}$ diminue le quotient d'équilibre, le retour à l'équilibre $Q_r = K^\circ(T)$ nécessite alors un déplacement de l'équilibre dans le sens direct.

3.4 Redéposition du cuivre

À partir des courbes fournies, on peut définir un potentiel mixte et l'existence d'un courant de corrosion et d'un dépôt de cuivre solide à la surface de l'aluminium.



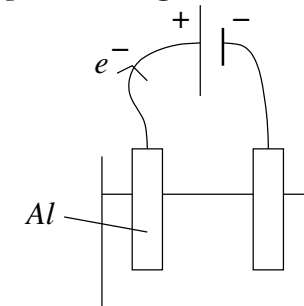
3.5 Protection contre la corrosion

1. Phase a : on observe tout d'abord l'oxydation de l'aluminium en ions aluminium $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ et un courant anodique important.

Phase b : on observe un phénomène de **passivation** ; une fois l'ion aluminium formé en quantité suffisante, le précipité de $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ se forme et passive la plaque d'aluminium ce qui entraîne une chute brutale de l'intensité de corrosion.

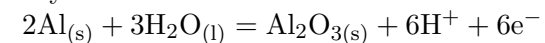
Phase c : l'intensité résiduelle s'explique peut-être par une passivation imparfaite avec une couche d'alumine légèrement perméable.

2. Pour augmenter le dépôt d'alumine, il faut oxyder l'aluminium solide (passage du degré d'oxydation 0 au degré d'oxydation III), les électrons doivent quitter la plaque d'aluminium solide. **La plaque d'aluminium doit donc être reliée au pôle positif du générateur.**



3. Pour un potentiel de l'électrode d'aluminium à $-0,25 \text{ V}$ par rapport à l'électrode de référence, on mesure une densité de courant $j = 150 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

La réaction d'oxydation s'écrit :



L'idée consiste à exprimer de deux manières la masse déposée :

→ d'une part, en appelant S la section de la plaque et d l'épaisseur d'alumine déposée :

$$m_{Al_2O_3} = \rho_{Al_2O_3} \times V = \rho_{Al_2O_3} \times S \times d$$

→ d'autre part, avec Q la charge échangée et T la durée de l'expérience :

$$m_{Al_2O_3} = n_{Al_2O_3} M_{Al_2O_3} = \frac{n_e}{6} M_{Al_2O_3} = \frac{Q}{6\mathcal{F}} M_{Al_2O_3} = \frac{j \times S \times T}{6\mathcal{F}} M_{Al_2O_3}$$

On en déduit :

$$d = \frac{j \times T \times M_{Al_2O_3}}{6\rho_{Al_2O_3} \times \mathcal{F}} = \frac{150 \times 10^{-6} \times 10^4 \times 3600 \times (2 \times 27 + 3 \times 16) \times 10^{-3}}{6 \times 4,0 \times 10^3 \times 96500}$$

$e = 0,24 \text{ } \mu\text{m}$
