

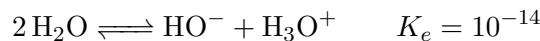
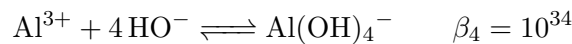
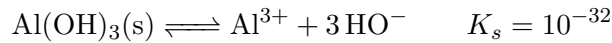
DS PHYSIQUE 11

EC : Chimie

Durée : 2h. Aucun document autorisé. Calculatrice interdite. Encadrez les résultats. Utilisez des expressions littérales, sauf si on vous demande explicitement une valeur numérique.

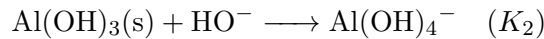
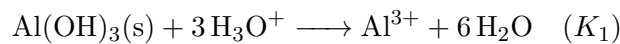
1 Chimie de l'aluminium

Données :



$$E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}(\text{s})) = -1,66 \text{ V}$$

Le solide $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$ est un hydroxyde amphotère peu soluble qui donne lieu aux réactions suivantes :



1. Donner les expressions de K_1 et K_2 en fonction des données, ainsi que leur valeur numérique.

On prépare une solution très acide contenant des ions Al^{3+} , de concentration “de travail” $c_t = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. On augmente progressivement le pH, sans variation de volume. Pour un pH donné, on observe la formation d’un précipité, puis à un pH plus élevé ce précipité disparaît à nouveau.

2. Calculer le pH de début de précipitation, noté pH_1 , en négligeant la présence des ions Al(OH)_4^- à ce pH.
3. Vérifier l’approximation précédente en évaluant la concentration des ions Al(OH)_4^- à $pH = pH_1$.
4. Calculer le pH de redissolution, noté pH_2 , toujours pour la même concentration de travail, en négligeant la présence des ions Al^{3+} .
5. Vérifier l’approximation précédente en évaluant la concentration des ions Al^{3+} à $pH = pH_2$.
6. Écrire les demi-équations d’oxydoréduction faisant intervenir les couples suivants :
 - $\text{Al}^{3+} / \text{Al}(\text{s})$
 - $\text{Al(OH)}_3(\text{s}) / \text{Al}(\text{s})$
 - $\text{Al(OH)}_4^- / \text{Al}(\text{s})$

Dans la suite, on souhaite tracer le diagramme potentiel-pH de l’aluminium pour une concentration de travail c_t .

7. Donner l’équation de la frontière $\text{Al}^{3+} / \text{Al}(\text{s})$.

8. Donner l'équation de la frontière $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) / \text{Al}$, en fonction du potentiel standard de ce couple.
9. Utiliser un point particulier du graphique pour en déduire la valeur du potentiel standard précédent.
10. Donner l'équation de la frontière $\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}$, en fonction du potentiel standard de ce couple. Utiliser un point particulier du graphique pour en déduire la valeur du potentiel standard précédent.
11. Tracer le diagramme potentiel-pH complet de l'aluminium.

2 Étude du fer et de l'acier

Dans tout cet exercice, on effectuera les applications numériques en réponse à chaque question.

Le fer est un métal qui fond à $\simeq 1500^\circ\text{C}$. Il présente deux variétés allotropiques. À température ambiante, il est sous la forme α , appelée *ferrite*, de structure cristalline cubique centrée. À $\simeq 900^\circ\text{C}$ et au-dessus, il adopte la forme γ , appelée *austénite*, de structure cubique faces centrées.

La forme α a une masse volumique $\rho_\alpha = 7,87\text{ g cm}^{-3}$ et la masse molaire du fer est $M_{Fe} = 55,85\text{ g mol}^{-1}$.

1. Dessiner une maille cubique centrée de paramètre a_α , en vue en perspective et en vue projetée de face. Préciser les lieux de contact entre les sphères de cette maille.
2. Déterminer la population et la coordinnence des atomes de fer.
3. Exprimer le paramètre de maille a_α en fonction des données.
4. En déduire le rayon des sphères dures représentant les atomes de fer, justifier votre réponse. Vérifier que la valeur numérique est bien de $r_{Fe} = 124\text{ pm}$.
5. Calculer la compacité d'une structure cubique centrée. Comparer cette compacité à celle d'une structure cubique faces centrées : $\text{comp} \approx 0,74$.
6. Quel est le rayon maximal r_1 d'occupation d'un site situé sur le centre d'une arête du cube de la maille du Fer α ?
7. Représenter la structure cristalline du fer γ . Préciser les lieux de contact entre les sphères de cette maille.
8. Exprimer le paramètre de maille a_γ de cette maille, en fonction de r_{Fe} .
9. En déduire la masse volumique du fer γ .
10. Déterminer l'habitabilité des sites octaédriques et tétraédriques de cette structure.

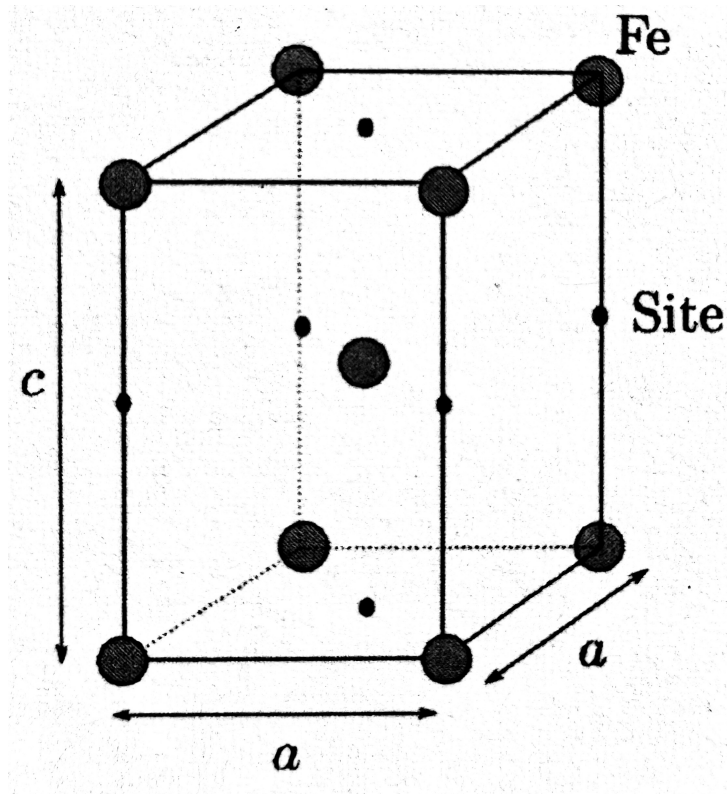
L'acier est un alliage de fer et de carbone. Le carbone est ajouté en faible quantité, entre 0.2 et 2% en masse. L'ordre de grandeur du rayon d'un atome de carbone est $r_C = 70\text{ pm}$.

11. S'il l'on s'en tient au modèle de sphères dures impénétrables, est-il possible de placer des atomes de carbone dans la ferrite ou bien dans l'austénite ?

On admet que le carbone est plus soluble dans l'austénite que dans la ferrite. Pour obtenir tout de même de l'acier à forte teneur en carbone, on procède à une trempe : la pièce en acier est chauffée au-delà de 900°C , en forme γ , puis on la refroidit brusquement, ce qui fige en place les atomes de carbone sans leur laisser le temps de diffuser vers les cristaux d'austénite qui se reforment. On trempe momentanément le métal chauffé afin de le refroidir subitement, de sorte que les atomes de carbone sont figés en place, sans avoir le temps de diffuser, à l'extérieur. On obtient alors une structure métastable (statistiquement instable, mais stable cinétiquement) appelée *martensite*. La structure de la martensite est proche de la structure cubique centrée du fer α mais la maille moyenne est légèrement déformée dans une direction, ce qui lui donne une forme parallélépipédique à base carrée. Elle est donc caractérisée par deux paramètres de maille : a et c . Le paramètre a augmente avec le pourcentage de carbone. La masse molaire du carbone est $M_C = 12\text{ g mol}^{-1}$.

12. Déterminer le nombre d'atomes de fer présents pour un atome de carbone dans une martensite de teneur en carbone $t = 0,5\%$ (en masse).
13. En supposant que le carbone occupe les sites libres mentionnés à la question 6, en déduire la proportion des sites occupés pour une telle martensite.

La figure ci-contre représente la maille de la martensite avec les atomes de fer et les sites interstitiels qui peuvent être occupés par des atomes de carbone. Les paramètres de maille moyens sont $a = 287$ pm et $c = 291$ pm. On suppose toujours que le fer est de rayon $r_{\text{Fe}} = 124$ pm.



14. Déterminer soigneusement l'habitabilité r_2 des sites situés sur les arêtes. Justifier en particulier les lieux des contacts entre la sphère d'habitabilité maximale et les atomes voisins.
15. Déterminer soigneusement l'habitabilité des sites situés au centre des faces.
16. Expliquer pourquoi c augmente avec la teneur en carbone.