



**Année scolaire
2016/2017**

Classes de PCSI 5, 6, 7
option PSI

Devoir surveillé de chimie n°7

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

PARTIE I : Étude de l'alliage 2024

L'aluminium tient une place de choix dans la fabrication des pièces métalliques des avions en particulier sous forme d'alliage. Dans les avions récents comme l'A380, les alliages d'aluminium représentent 75% de la masse de l'avion vide. La sensibilité de ces alliages à la corrosion justifie le nombre élevé d'études récentes dans les laboratoires de recherche, publics et privés. Ce problème s'intéresse à l'alliage « 2024 » aluminium-cuivre utilisé dans la fabrication des avions.

A - Structure

L'alliage 2024 contient essentiellement de l'aluminium et du cuivre à hauteur d'environ 4%. La structure microscopique d'un tel alliage n'est pas homogène. L'alliage présente une phase majoritaire dite α , dans laquelle les atomes de cuivre sont dispersés au sein d'une matrice d'aluminium. Entre les grains de phase α , on trouve une seconde phase dite β comme le montre la figure 1 :

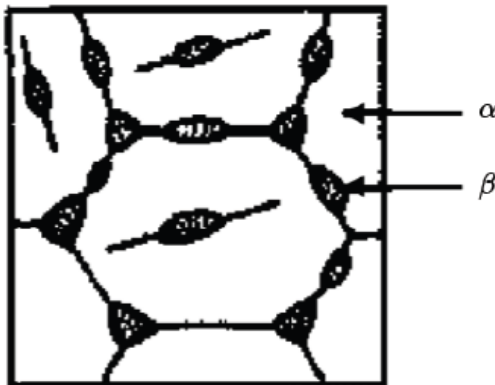


Figure 1 : Vue microscopique de l'alliage 2024

A.1) Étude de la phase α

À partir des documents de l'annexe 1 et des données numériques figurant en annexe 2, préciser à quel type d'alliage appartient la phase α . Pour cela, on commencera par rappeler la localisation des sites interstitiels dans la maille de l'aluminium et on calculera leur taille (démonstration demandée).

A.2) Étude de la phase β

La structure cristallographique de la phase β dépend des conditions d'obtention de l'alliage. La maille donnée figure 2 a pu être mise en évidence.

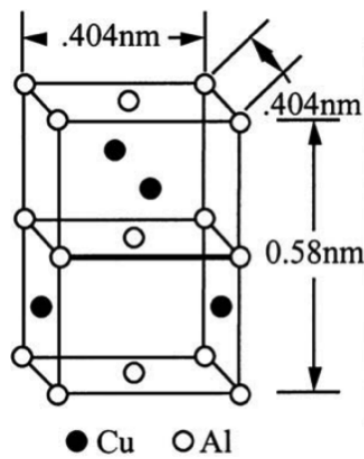


Figure 2 : Maille élémentaire de la phase β .

- Déterminer la population en cuivre et en aluminium dans cette maille, et en déduire la formule chimique de cette phase β .
- Déterminer la masse volumique de la phase β . La comparer à celle de l'aluminium pur : $2,7 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

B - Analyse chimique de l'alliage

La composition chimique de l'alliage aluminium-cuivre peut être déterminée par titrage selon le protocole suivant.

B.1) Première phase : Séparation du cuivre et de l'aluminium

Après avoir réduit l'alliage à l'état de poudre, une masse $m_0 = 1,0 \text{ g}$ est introduite dans un ballon de 250 mL. 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+ , HO^-) à environ $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont versés sur l'alliage. Quand le dégagement gazeux de dihydrogène tend à diminuer, le contenu du ballon est porté à ébullition pendant 15 minutes. Après refroidissement, le contenu du ballon est filtré. Les particules solides restées sur le filtre sont rincées, puis placées dans un bécher de 200 mL.

- Pourquoi utilise-t-on l'alliage sous forme de poudre ?

Les diagrammes potentiel-pH des éléments aluminium et cuivre ont été tracés pour une concentration en espèces dissoutes égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sur chaque frontière (figures 3 et 4). Les frontières associées aux couples de l'eau ont été ajoutées en traits plus fins.

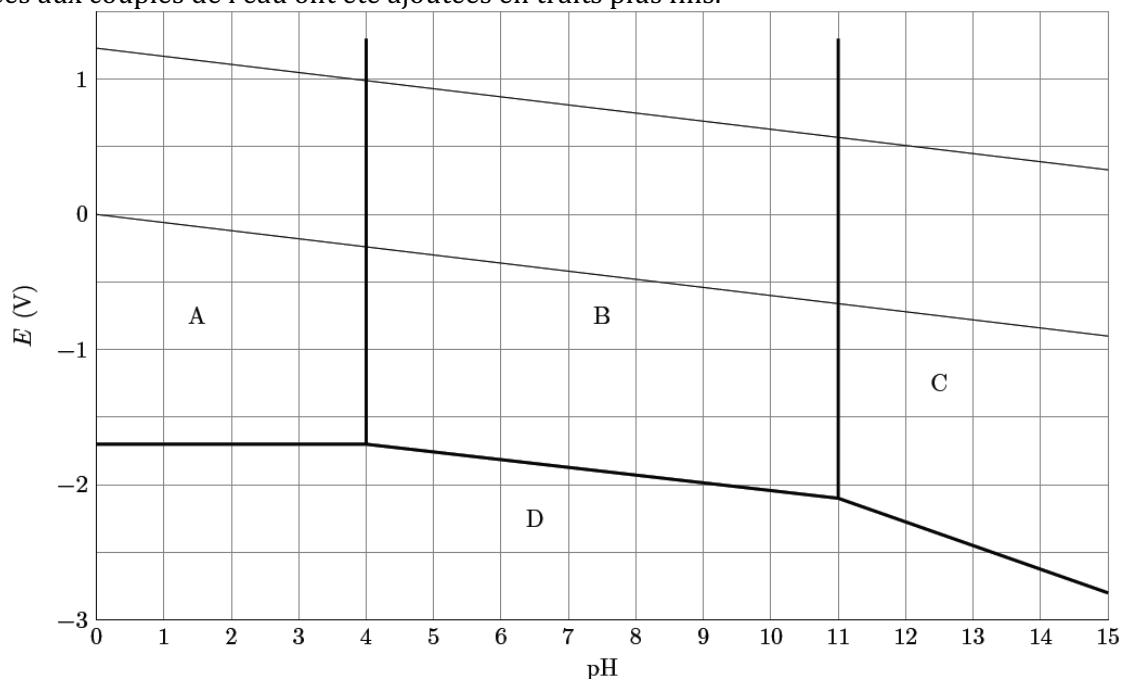


Figure 3 : Diagramme E-pH superposés de l'aluminium et de l'eau.

- b) Attribuer un domaine à chacune des espèces suivantes : $\text{Al}_{(s)}$, $\text{AlO}_2^-_{(aq)}$, $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$ et $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$.
- c) La frontière entre A et B est-elle une frontière de prédominance ou d'existence ? Retrouver par le calcul le pH de cette frontière, en utilisant les données nécessaires dans l'annexe 2.
- d) En utilisant une frontière bien choisie du diagramme, déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction de redissolution : $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} + \text{HO}^-_{(aq)} = \text{AlO}_2^-_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$. En déduire la valeur du $\text{p}K_a$ du couple $\text{Al}^{3+}_{(aq)}/\text{AlO}_2^-_{(aq)}$.
- e) Déterminer la valeur théorique de la pente de la frontière séparant les domaines de stabilité des espèces $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$.
- f) Au moyen des deux diagrammes potentiel-pH, justifier l'utilisation du traitement par la soude pour séparer les éléments aluminium et cuivre. Écrire l'équation de la (ou des) réaction(s) qui ont lieu au cours de cette phase.

Pourquoi est-il judicieux de travailler en milieu très basique plutôt que neutre ?

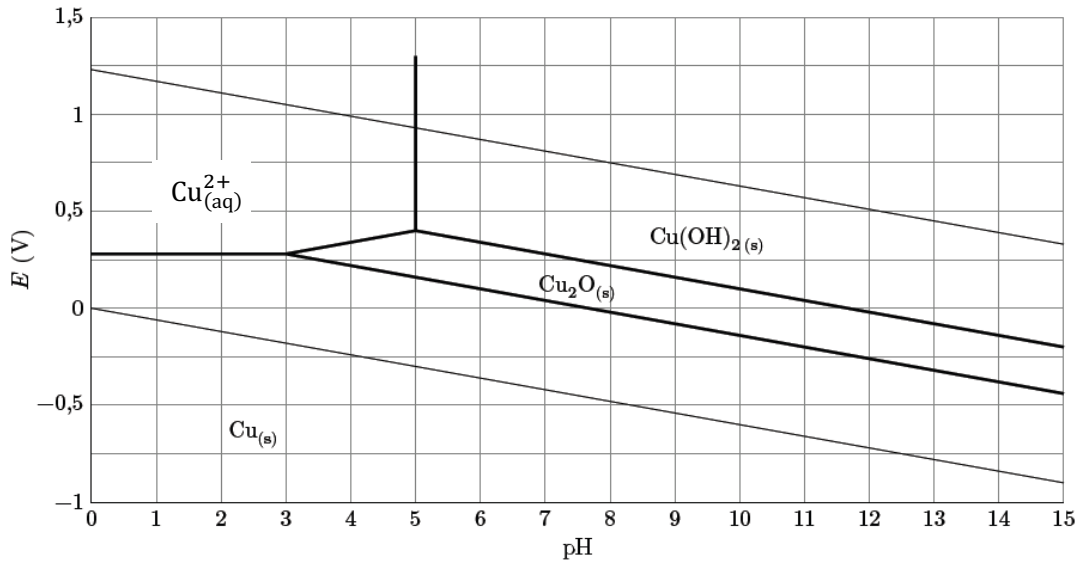


Figure 4 : Diagramme E-pH superposés du cuivre et de l'eau.

- g) Quel peut être l'intérêt de porter le mélange à ébullition quand le dégagement gazeux faiblit ?

B.2) Deuxième phase : Dissolution du cuivre

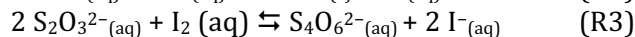
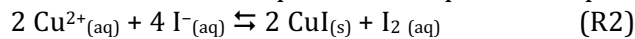
Le cuivre solide récupéré à l'issue de la première phase est totalement dissous au moyen de 10 mL d'une solution d'acide nitrique concentrée ($\text{H}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$). Un dégagement gazeux de monoxyde d'azote NO est observé.

Écrire l'équation (R1) de la réaction de dissolution du cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ en présence d'acide nitrique.

B.3) Troisième phase : Dosage du cuivre dans l'alliage

Après addition d'une quantité excédentaire d'iodure de potassium (K^+ , I^-), la solution prend une coloration brune attribuable à la formation de diiode I_2 . Ce dernier est ensuite dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium (2Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $C_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence est détectée pour un volume versé $V_1 = 12,5 \text{ mL}$.

Les équations des réactions quasi-totales qui ont lieu pendant cette phase sont :



- a) Calculer la constante d'équilibre de la réaction (R3) (expression à établir).
- b) Déduire des résultats du dosage le pourcentage massique de cuivre dans l'alliage dosé.
- c) On propose de suivre ce titrage par potentiométrie. Décrire le montage électrique à réaliser. Donner l'allure de la courbe $E = f(V)$ attendue, et expliquer comment on détermine le volume équivalent V_1 .
- d) Serait-il utile de répéter plusieurs fois ce dosage ? Si oui, pourquoi ?

Annexe 1 : Les alliages

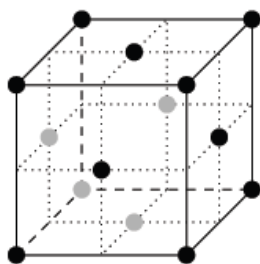
Extrait de Wikipedia

Un alliage est la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. Dans un alliage, l'élément métallique majoritaire, c'est-à-dire constituant la plus importante partie du mélange, est appelé « métal de base ». Les éléments ajoutés volontairement sont appelés « éléments d'alliage ».

L'aluminium est l'élément de base de l'alliage 2024. Le cuivre est l'élément d'alliage.

Réseau cubique à faces centrées

L'aluminium pur cristallise selon un réseau compact cubique à faces centrées dont une vue éclatée est reproduite ci-dessous :



Vue éclatée d'un réseau cubique à faces centrées

Extrait de Principes de chimie, Atkins, Jones & Laverman, Ed. De Boeck, 2014

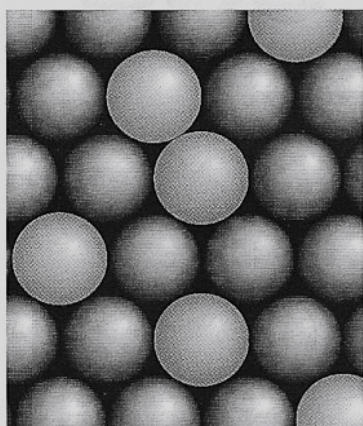


FIGURE 7.5 Dans un alliage par substitution, les positions de certains des atomes de l'un des métaux sont prises par des atomes d'un autre métal. Les deux éléments doivent avoir des rayons similaires.

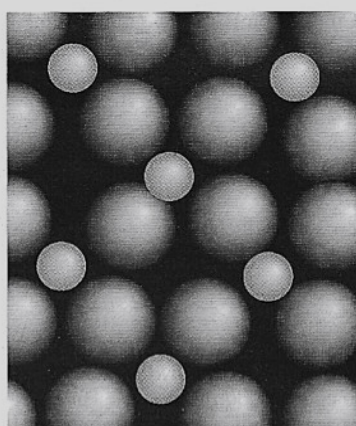


FIGURE 7.6 Dans un alliage interstitiel, les atomes de l'un des métaux se placent dans les trous entre les atomes d'un autre métal. Les deux éléments doivent avoir des rayons très différents.

Annexe 2 : Valeurs numériques

Données à 298 K.

	O	Al	Cu
Numéro atomique	8	13	29
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	16,0	27,0	63,5
Rayon métallique (pm)		143	128

Densité de l'alumine Al₂O₃ : $d = 4$.

Constantes

Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday $F = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

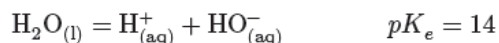
Potentiels standard d'oxydoréduction

Couple	Al ³⁺ /Al	H ⁺ /H ₂ (g)	Fe ²⁺ /Fe	Cu ²⁺ /Cu	S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	I ₂ /I ⁻	NO ₃ ⁻ /NO(g)	O ₂ (g)/H ₂ O
E° (V)	-1,66	0,00	-0,44	0,34	0,080	0,62	0,96	1,23

Produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium(III) Al(OH)₃



Produit ionique de l'eau



PARTIE II : Distillation d'un mélange eau-ammoniac : application au dosage de l'ammoniac dans le Destop

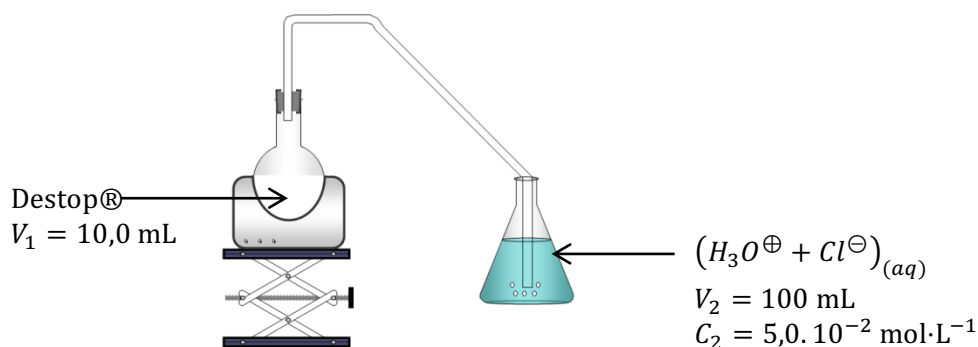
DONNÉES À 25°C :

- $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$
- Phénolphtaléine :
teinte acide (pH < 10) : incolore
teinte basique (pH > 10) : rose

Le Destop[®] est utilisé afin de déboucher les canalisations. Il est constitué d'une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium (à 20 % en masse) à laquelle on ajoute un colorant et de l'ammoniac, dont l'odeur désagréable permet de ne pas le confondre avec de l'eau. On souhaite vérifier la concentration C_1 en ammoniac indiquée par le fabricant : $C_1 = 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

DOCUMENT 1 – MODE OPÉRATOIRE

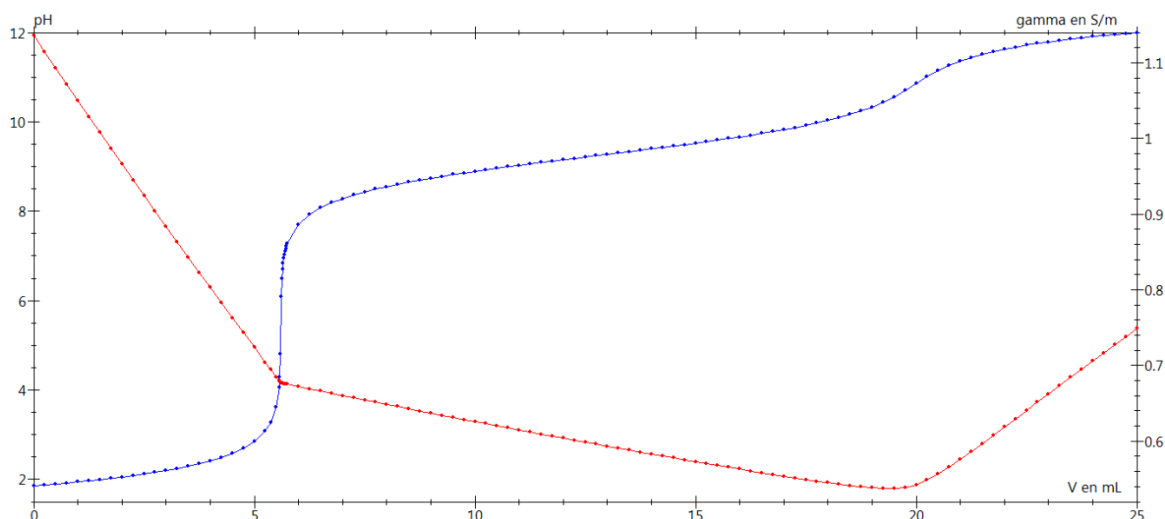
Distiller sous hotte un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de Destop[®] à l'aide du montage ci-après ; le gaz formé – constitué d'eau et d'ammoniac – barbote et se dissout totalement dans un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique, de concentration égale à $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note (S) la solution obtenue après barbotage.



Au bout d'une heure, remplacer l'erlenmeyer collecteur par un barboteur rempli d'eau distillée contenant de la phénolphtaléine. La solution dans le barboteur reste incolore.

Doser simultanément par pH-métrie et par conductimétrie la totalité de la solution (S) par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration C_3 . Repérer les deux équivalences $V_{\text{éq}1}$ et $V_{\text{éq}2}$.

DOCUMENT 2 – SIMULATION D'UNE COURBE DE DOSAGE



Simulation des courbes de dosages pH-métrique et conductimétrique (la conductivité est notée γ) d'une solution aqueuse contenant un mélange de chlorure d'ammonium $(NH_4^{\oplus} + Cl^{\ominus})_{(aq)}$ et d'acide chlorhydrique $(H_3O^{\oplus} + Cl^{\ominus})_{(aq)}$ par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $(Na^{\oplus} + HO^{\ominus})_{(aq)}$.

Montrer en quoi le protocole expérimental permet de doser l'ammoniac dans le Destop[®]. Pour cela :

- 1 Expliquer qualitativement la nécessité de distiller l'ammoniac au lieu de le doser directement.
- 2 Indiquer l'intérêt de placer un barboteur contenant de la phénolphtaléine à la fin de la distillation.
- 3 Indiquer les espèces acido-basiques présentes dans la solution (S) avant le titrage, et exprimer leurs quantités de matière respectives en fonction de C_1, V_1, C_2, V_2 .
- 4 Proposer des équations pour les réactions support de titrage par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. S'agit-il de titrages successifs ou simultanés ?
- 5 Justifier le choix de ne pas se contenter d'un dosage pH-métrique.
- 6 Choisir la concentration C_3 pour avoir une valeur du volume $V_{\text{éq}2}$ à la seconde équivalence proche de 20 mL.
- 7 Établir les relations exploitant les équivalences permettant de vérifier la concentration d'ammoniac dans le Destop[®]. En déduire l'ordre de grandeur attendu pour le volume $V_{\text{éq}1}$ à la première équivalence.