

PCSI 2016/2017 option PSI

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°7

Partie I : Étude de l'alliage 2024

A – Structure

A.1) Étude de la phase α

Dans l'**annexe 1**, on apprend que l'aluminium pur cristallise dans un réseau CFC compact et que le cuivre est un élément d'alliage, c'est-à-dire qu'une petite proportion d'atomes de cuivre se retrouve dans la maille de l'aluminium.

La question porte sur la localisation de ces atomes de cuivre :

- première hypothèse : ils **remplacent** des atomes d'aluminium aux nœuds du réseau CFC. Le document rappelle que cela est possible si les atomes d'aluminium et de cuivre ont des rayons « similaires ». Dans l'**annexe 2**, on trouve $R(\text{Al}) = 143 \text{ pm}$ et $R(\text{Cu}) = 128 \text{ pm}$, soit environ 10% d'écart entre les deux valeurs, ce qui semble peu important. Cette hypothèse semble donc plausible.

- deuxième hypothèse : ils sont localisés dans les **sites interstitiels** de l'empilement compact de l'aluminium. On rappelle qu'il existe deux types de sites : les sites **tétraédriques**, situés **au centre de chaque « petit cube »** (huitièmes de cube, dessinés en pointillés sur la vue de l'annexe 1), et les sites **octaédriques**, situés **au centre du cube et au milieu des arêtes**. Afin de vérifier si les atomes de cuivre peuvent être localisés dans ces interstices, on va calculer leur taille :

En notant R le rayon de l'atome constituant l'empilement compact (ici l'aluminium) et a l'arête du cube, on rappelle tout d'abord que la tangence entre atomes implique la relation :

$$2R = \frac{a\sqrt{2}}{2}, \text{ soit } a = 2\sqrt{2}R.$$

Interstices tétraédriques

L'atome le plus gros qu'on puisse insérer a un rayon R_T tel que : $R + R_T = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ (tangence le long de la grande diagonale du cube). Or $a = 2\sqrt{2}R$, donc : $R + R_T = R\sqrt{\frac{3}{2}}$, dont on déduit :

$R_T = R \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right)$. Une application numérique avec $R(\text{Al}) = 143 \text{ pm}$ donne un rayon de $R_T = 32 \text{ pm} \ll R(\text{Cu}) = 128 \text{ pm}$. Ce site est beaucoup trop petit pour accueillir un atome de cuivre !

Interstices octaédriques

L'atome le plus gros qu'on puisse insérer a un rayon R_O tel que : $R + R_O = \frac{a}{2}$ (tangence le long de l'arête du cube). Or $a = 2\sqrt{2}R$, donc : $R + R_O = \sqrt{2}R$, dont on déduit : $R_O = R(\sqrt{2} - 1)$. Une application numérique avec $R(\text{Al}) = 143 \text{ pm}$ donne un rayon de $R_O = 59 \text{ pm} \ll R(\text{Cu}) = 128 \text{ pm}$. Bien que plus grand que le site tétraédrique, ce site est toujours nettement trop petit pour accueillir un atome de cuivre.

En conclusion, au vu des rayons des atomes, l'hypothèse d'une substitution d'atomes d'aluminium par des atomes de cuivre est beaucoup plus probable :

La phase α est un alliage par substitution.

A.2) Étude de la phase β

a) Sur la maille parallélépipédique dessinée, on voit 4 atomes de cuivre positionnés sur des faces, donc partagés entre deux mailles. La population en cuivre est donc :

$$p_{\text{Cu}} = 4 \times \frac{1}{2} = 2 \text{ atomes par maille.}$$

Les atomes d'aluminium occupent 8 sommets de la maille (et sont donc partagés entre 8 mailles), quatre milieux d'arêtes (partagés entre 4 mailles), deux centres de faces (partagés entre 2 mailles) ; il y a également un atome au centre de la maille. D'où la population :

$$p_{\text{Al}} = 8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 4 \text{ atomes par maille.}$$

La maille contient 2 atomes Cu et 4 atomes Al par maille.
La formule de brute de la phase β est donc Al_2Cu .

b) La maille étant un parallélépipède à base carrée de côté $a = b = 0,404 \text{ nm}$ et de hauteur $c = 0,58 \text{ nm}$, son volume est $V = abc$.

On calcule donc la masse volumique du cristal en divisant la masse de cette maille par son volume, soit :

$$\rho = \frac{2 \times M(\text{Cu}) + 4 \times M(\text{Al})}{N_A \times abc} = 4,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

La phase β a une masse volumique de $4,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Cette masse volumique est nettement supérieure à celle de l'aluminium ($2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), ce qui n'est pas surprenant étant donné la masse molaire bien plus élevée du cuivre et la forte proportion de celui-ci dans cette phase. Cependant, comme on le voit sur la photo figure 1, la phase β représente une faible proportion de l'alliage 2024. Sa masse molaire élevée a donc peu de conséquences sur la masse volumique de l'alliage dans son ensemble.

NB : La suite de ce corrigé ne donne que les réponses sommaires aux questions, sans explications ni rédaction. Si vous ne comprenez pas une réponse, demandez-moi des éclaircissements par mail... ou attendez une version complète de ce corrigé, qui sera publiée prochainement.

B - Analyse chimique de l'alliage

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

a) afin d'augmenter la cinétique de la réaction avec la soude

b) A : Al^{3+} ; B : $\text{Al}(\text{OH})_3$; C : AlO_2^- ; D : Al

c) existence ; $\text{pH}_{fr} = \text{p}K_e - \frac{1}{3} \log C_0 - \frac{1}{3} \text{p}K_s = 4,0$

d) frontière B/C : $\text{pH}_{fr} = 11,0$; $K^\circ = \frac{C_0}{K_e} \times 10^{-\text{pH}_{fr}} = 10$

$\text{p}K_a = \text{p}K_e - \frac{1}{4} \text{p}K_s + \frac{1}{4} \text{p}K^\circ = 5,75$

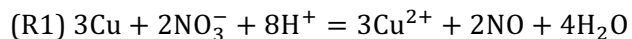
e) pente $+e^\circ = +0,06 \text{ V/upH}$

f) Le domaine de stabilité de l'eau (entre les deux droites en traits fins) est disjoint avec le domaine de Al (figure 1) mais commun avec le domaine de Cu (figure 2). L'eau peut donc oxyder Al et pas Cu. De plus, à $\text{pH}=14$, l'espèce de Al stable est l'ion AlO_2^- , soluble, alors qu'en milieu neutre, ce serait $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui formerait une couche de protection étanche. D'où l'intérêt de la soude.

Réaction : $2\text{Al} + 2\text{HO}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{AlO}_2^- + 3\text{H}_2$

g) accélérer la fin de la transformation

B.2) Deuxième phase : Dissolution du cuivre



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

$$a) K^\circ = 10^{\frac{2}{e}(E^\circ_2 - E^\circ_1)} = 10^{18}$$

$$b) n_{I_2} = \frac{C_1 V_1}{2} \text{ donc } n_{\text{Cu}^{2+}} = 2n_{I_2} = C_1 V_1, \text{ soit } \times M = 0,040 \text{ g, soit } 4\% \text{ de l'alliage}$$

c) voltmètre relié à un fil de platine et à une électrode de référence (ECS).

Courbe $E = f(V)$: stable (décroît très légèrement aux alentours de 0,62 V) jusqu'à V_1 , puis saut de potentiel en V_1 (chute brutale), puis de nouveau stabilité (légère décroissance aux alentours de 0,08 V).

On détermine V_1 par l'abscisse du maximum de la dérivée.

d) oui, pour faire une moyenne des résultats, ce qui permettrait de diminuer l'incertitude.

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

1) - les concentrations de HO^- et de NH_3 ne sont pas du même ordre de grandeur ; il faudrait une grande quantité d'acide pour neutraliser d'abord HO^-

- danger de mélanger de l'acide chlorhydrique et de la soude trop concentrés

- le colorant pourrait interférer...

2) pour vérifier qu'il n'y a plus de NH_3 qui distille (donc qu'on a tout récupéré).

(Principe du test : de l'ammoniac rendrait l'eau basique selon $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ ce qui ferait rosir la phénolphthaléine)

3) L'excès d'acide ajouté a converti l'ammoniac du Destop en NH_4^+ selon $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$
(S) contient donc $C_1 V_1$ de NH_4^+ ... et l'excès d'acide, soit $C_2 V_2 - C_1 V_1$ de H^+

4) RST1 (dosage de l'acide le plus fort) : $\text{H}^+ + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O}$; $K^\circ_1 = 10^{+14}$

puis RST2 : $\text{NH}_4^+ + \text{HO}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $K^\circ_2 = 10^{+4,8}$

dosages successifs (car $K^\circ_1 \gg K^\circ_2$ et car on voit deux sauts sur la courbe pH-métrique)

5) car le deuxième saut n'est pas assez net (vague), la conductimétrie est plus précise pour déterminer la deuxième équivalence

6) Bilan des deux titrages : $C_2 V_2 = C_3 V_{eq2}$, donc $C_3 = \frac{C_2 V_2}{V_{eq2}} = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

7) RST1 : $C_2 V_2 - C_1 V_1 = C_3 V_{eq1}$, donc $V_{eq1} = 6 \text{ mL}$

RST2 : $C_1 V_1 = C_3 (V_{eq2} - V_{eq1})$, donc $C_1 = \frac{C_3 (V_{eq2} - V_{eq1})}{V_1}$