

Corrigé de la partie Chimie, proposé par Pierre MOREL (PCSI et PC, Lycée A. Briand, St Nazaire)

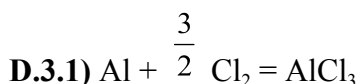
L'aluminium

D) Atome, ion, molécule

D.1) Z est le nombre de charge, correspondant au nombre de protons (et au nombre d'électrons pour un atome électriquement neutre).

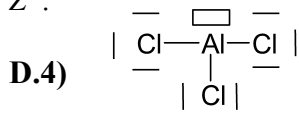
En appliquant les règles de Klechkowski et Pauli, la structure électronique de l'aluminium dans l'état fondamental est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

D.2) L'atome perd trois électrons pour acquérir la structure du gaz rare qui le précède dans la classification périodique (Ne $1s^2 2s^2 2p^6$) pour former l'ion Al^{3+} .



D.3.2) On met en évidence les propriétés réductrices de Al (qui s'oxyde en Al^{3+}). En admettant que le pouvoir réducteur (aptitude à donner des électrons) varie en sens inverse de la charge effective du noyau, celui-ci diminue quand on se déplace de gauche à droite dans une ligne de la classification.

Remarque : question délicate, car il est difficile de comparer entre eux des atomes qui lors de leur oxydation ne donnent pas le même nombre d'électrons ex : Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} ... Mais on peut constater que les potentiels standard rédox pour Na, Mg et Al varient bien dans le même sens que Z^ .*



E) l'aluminium en solution aqueuse

E.1) Précipitation et complexation

E.1.1) - la première réaction peut être vue comme la « somme » de $Al(OH)_{3(s)} = Al^{3+} + 3HO^-$ et de

$3H_3O^+ + 3HO^- = 6 H_2O$, donc sa constante est $\frac{K_{s2}}{K_e^3} = 10^{9,5}$.

- la deuxième réaction peut être vue comme la « somme » de $Al(OH)_{3(s)} = Al^{3+} + 3HO^-$ et de $Al^{3+} + 4HO^- = Al(OH)_4^-$ donc sa constante vaut $K_{s2} \cdot \beta = 10^{0,9}$.

E.1.2) Quand le premier grain de précipité se forme, on a $[Al^{3+}] \approx C$; de plus en présence du

précipité $K_{s2} = [Al^{3+}][HO^-]^3$, d'où $[HO^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{s2}}{C}}$.

On a alors $[H_3O^+] = K_e \cdot \sqrt[3]{\frac{C}{K_{s2}}}$ soit $pH = pK_e + \frac{1}{3} (pC - pK_{s2}) = 3,85$.

Evaluons la concentration en complexe avec l'expression de β :

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \beta \cdot [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^4 = \beta \cdot [\text{Al}^{3+}] \frac{K_e^4}{[\text{H}_3\text{O}^+]^4} = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}, \text{ ce qui est bien négligeable devant } C.$$

Remarque : les candidats ont pu être déroutés par cette notion de « concentration totale » en élément aluminium. Le sujet aurait pu préciser qu'il s'agit de la somme des concentrations de toutes les espèces solubles contenant cet élément.

E.1.3) Quand le dernier grain de précipité de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ se redissout, on a $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = C$.

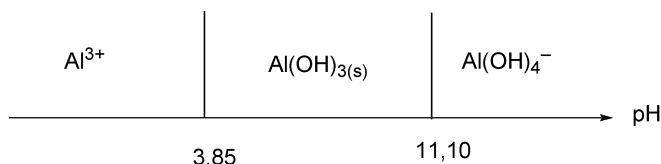
En exprimant la constante d'équilibre de la réaction de redissolution, on obtient $K_{S_2} \cdot \beta = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{HO}^-]}$

$$, \text{ d'où } [\text{HO}^-] = \frac{C}{K_{S_2} \cdot \beta}, \text{ soit } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e \cdot K_{S_2} \cdot \beta}{C}$$

On obtient $\text{pH} = \text{p}K_e + \text{p}K_{S_2} + \text{p}\beta - \text{p}C = 11,10$.

$$[\text{Al}^{3+}] \text{ s'obtient avec l'expression de } K_{S_2} : [\text{Al}^{3+}] = \frac{K_{S_2} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_e^3} = 1,6 \cdot 10^{-24} \text{ mol.L}^{-1}, \text{ ce qui est bien négligeable devant } C.$$

E.1.4)



Remarque : « le diagramme d'existence de l'aluminium III » a pu dérouter certains candidats. On aurait pu demander le domaine d'existence du précipité et les domaines de prédominance des espèces solubles.

E.1.5) Par un raisonnement similaire à celui de la question **E.1.2**, on obtient le pH de début de

$$\text{précipitation de l'hydroxyde de fer (III)} \quad \text{pH} = \text{p}K_e + \frac{1}{3} (\text{p}C - \text{p}K_{S_1}) = 2,00.$$

E.1.6)



E.1.7.2) Les composés du fer et de la silice sont sous forme de précipités dans la solution très basique, alors que l'aluminium est sous forme d'aluminate soluble. Une simple filtration suffit pour séparer les impuretés.

E.1.7.3) La dilution réduit la concentration en HO^- , donc le pH diminue et repasse dans le domaine d'existence du précipité.

E.2) Oxydoréduction

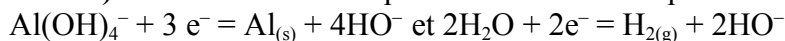
E.2.1) Les potentiels standard seront notés E_1° , E_2° et E_3° dans l'ordre où sont donnés les couples.

couple	relation de Nernst à 298 K
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}_{(\text{s})}$	$E = E_1^\circ + \frac{0,06}{3} \cdot \log[\text{Al}^{3+}]$
$\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	$E = E_2^\circ + \frac{0,06}{4} \cdot \log p\text{O}_2 \cdot [\text{H}^+]^4$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$	$E = E_3^\circ + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p\text{H}_2}$

avec les pressions en bar et les concentrations en mol.L^{-1} , et bien entendu l'approximation des solutions diluées.

E.2.2.1) Comme l'aluminium s'oxyde (il est au nombre d'oxydation +III dans le complexe), l'eau se réduit en dihydrogène gazeux.

E.2.2.2) Ecrivons les demi-équation en milieu basique :



En combinant ces équations (moins deux fois la première plus trois fois la deuxième) on obtient :

$$2\text{Al}_{(\text{s})} + 2\text{HO}^- + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_{2(\text{g})}$$

E.2.2.3) Ecrivons l'égalité des potentiels des deux couples à l'équilibre (d'abord en milieu acide) :

$$E_1^\circ + \frac{0,06}{3} \cdot \log[\text{Al}^{3+}] = E_3^\circ + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p\text{H}_2}$$

$$\text{soit } E_1^\circ + \frac{0,06}{6} \cdot \log[\text{Al}^{3+}]^2 = E_3^\circ + \frac{0,06}{6} \cdot \log \frac{[\text{H}^+]^6}{(p\text{H}_2)^3}$$

A l'aide des expressions de β et K_e on obtient :

$$E_1^\circ + \frac{0,06}{6} \cdot \log \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2}{\beta^2 \cdot [\text{HO}^-]^8} = E_3^\circ + \frac{0,06}{6} \cdot \log \frac{K_e^6}{(p\text{H}_2)^3 \cdot [\text{HO}^-]^6}$$

$$\text{soit } E_3^\circ - E_1^\circ = \frac{0,06}{6} \cdot \log \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2 \cdot (p\text{H}_2)^3}{\beta^2 \cdot K_e^6 \cdot [\text{HO}^-]^2}$$

$$\text{La constante de la réaction précédente vaut } K^\circ = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2 \cdot (p\text{H}_2)^3}{[\text{HO}^-]^2} = \beta^2 \cdot K_e^6 \cdot 10^{\frac{6}{0,06}(E_3^\circ - E_1^\circ)}$$

L'application donne $K^\circ = 10^{148,8}$.

F) Cinétique

Remarque : la formulation de l'énoncé est maladroite « $[\text{Al}_{(1)}](t)$ la concentration totale de l'aluminium en solution ». D'après ce qui est dit avant, $\text{Al}_{(1)}$ représente Al^{3+} et $\text{Al}_{(2)}$ le complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Mais les candidats étaient bien guidés dans la suite de l'énoncé.

F.1) La vitesse volumique de disparition de l'aluminium vaut $-\frac{d[Al_{(l)}]}{dt} = k[Al_{(l)}]$ d'après l'hypothèse d'ordre 1. La résolution très classique de l'équation différentielle du 1er ordre conduit à $[Al_{(l)}](t) = [Al_{(l)}]_0 \cdot \exp(-kt)$

F.2) Pour $t = t_{1/2}$, on a $[Al_{(l)}](t) = \frac{1}{2} [Al_{(l)}]_0$, d'où $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ (indépendant de la concentration initiale).

F.3) On peut tracer la quantité $\ln \frac{[Al_{(l)}](t)}{[Al_{(l)}]_0}$ en fonction de t , et vérifier que c'est bien une fonction linéaire du temps (de pente $-k$).

F.4) A l'aide d'une calculatrice ayant la fonction de régression linéaire, on vérifie l'hypothèse d'ordre 1 avec $k = 4,31 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ (coefficient de corrélation 0,99997).

Remarque : un élève de 1^{ère} année sait-il ce qu'est une régression linéaire ? On suppose qu'ils connaissent suffisamment les fonctions de leurs calculatrices... Les correcteurs accepteront-ils un graphe tracé sur une copie ?

F.5) Le temps de demi-réaction vaut 161 h.

F.6) L'expérience montre que le temps de demi réaction dépend de la concentration initiale. L'hypothèse d'ordre 1 n'est pas valable !?!

Remarque : mais alors pourquoi les données du tableau vérifient-elles parfaitement l'ordre 1 ? Le doublement de la concentration initiale entraîne une division par 4 environ du temps de demi-réaction. Ce qui signifierait que l'ordre par rapport à l'aluminium vaut 3 !!! Ce qui est incompatible avec les données du tableau...