

L'ALUMINIUM AU QUOTIDIEN

Sujet conforme au programme de TSI (première et deuxième année), de longueur correct, beaucoup de questions pour guider le candidat quant aux méthodes à suivre.

Thèmes abordés :

Oxydo-réduction en phase « sèche » (construction et utilisation d'un diagramme d'Ellingham, loi de déplacement des équilibres) et en solution aqueuse (pile électrochimique, relation entre la f.e.m d'une pile et l'affinité de la réaction associée, utilisation du diagramme E-pH de Al)

Dosage pH-métrique (détermination de concentrations et d'un K_s).

Architecture de la matière (atome et ion)

Etat solide cristallin (très court)

A. PROPRIETES DE L'ATOME D'ALUMINUM

A.1. Le numéro atomique d'un élément est le nombre de protons du noyau atomique (nombre d'électrons de l'atome neutre).

A.2. $Z = 13 : (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^1$

Sous-couches de cœur : $(1s)$, $(2s)$ et $(2p)$; sous-couches de valence : $(3s)$ $(3p)$

A.3. L'ion le plus probable a la configuration du gaz rare le plus proche, celle où toutes les couches sont occupées. Al donne donc facilement l'ion Al^{3+} .

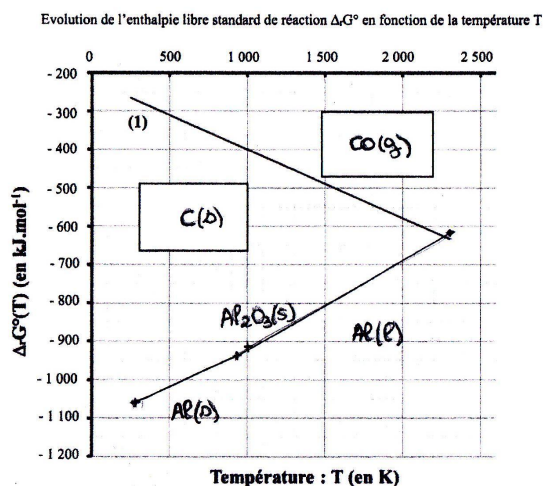
B. OBTENTION DE L'ALUMINUM

B.4. L'enthalpie standard d'une réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ varient peu avec la température tant qu'il n'y a pas de changement d'état physique des constituants. L'approximation d'Ellingham consiste à les considérer comme indépendants de T.

$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$ donc l'enthalpie libre standard de réaction est une fonction affine de la température.

B.5. La droite $\Delta_r G_1^\circ(T)$ correspond au couple $CO(g)/C(s)$. Si P est un point en dessous de la droite, la réaction favorable est celle où $CO(g)$ est réduit en $C(s)$. P est dans le domaine de $C(s)$. Inversement au-dessus de la droite, c'est le domaine de $CO(g)$.

Annexe 1 :



B.6. Pour la réaction (1), il y a production de deux moles de gaz CO à partir d'une mole de gaz O₂, d'où l'augmentation du désordre et d'entropie. $\Delta_r S_1^\circ$ est positive et la pente de $\Delta_r G_1^\circ$ est négative.

B.7.a. En utilisant la loi de Hess, $\Delta_r H_2^\circ = (2/3) \cdot \Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) - (4/3) \cdot \Delta_f H^\circ(\text{Al}, \text{s}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g})$.

AN : $\Delta_r H_2^\circ = - (2/3) \times 1674$ soit $\Delta_r H_2^\circ = - 1116 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

B.7.b. $\Delta_r S_2^\circ = (2/3) \cdot S_m^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) - (4/3) \cdot S_m^\circ(\text{Al}, \text{s}) - S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g})$.

AN : $\Delta_r S_2^\circ = (2/3) \times 51,0 - (4/3) \times 28,0 - 205,0$ soit $\Delta_r S_2^\circ = - 208,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

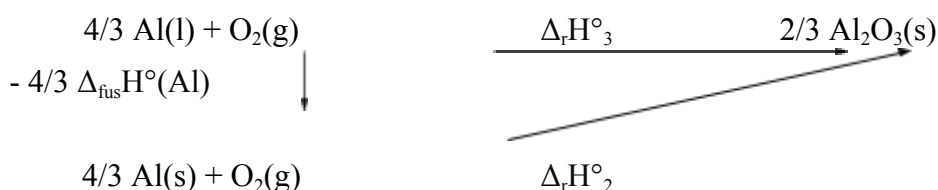
B.7.c. $\Delta_r G_2^\circ(T) = \Delta_r H_2^\circ - T \cdot \Delta_r S_2^\circ$

Soit : $\Delta_r G_2^\circ(T) = - 1116 + 0,2083 \cdot T$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_2^\circ(250\text{K}) = - 1064 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r G_2^\circ(900\text{K}) = - 928 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ voir courbe ci-dessus.

B.8.a. $\Delta_r G_3^\circ(T) = \Delta_r H_3^\circ - T \cdot \Delta_r S_3^\circ$ donc par identification $\Delta_r H_3^\circ = - 1,13 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

B.8.b.

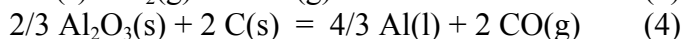
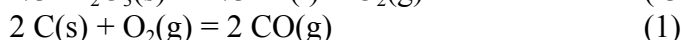
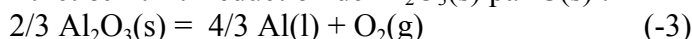


D'après ce cycle: $\Delta_r H_3^\circ = - 4/3 \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Al}) + \Delta_r H_2^\circ$

où $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Al}) = (3/4) \cdot (- \Delta_r H_3^\circ + \Delta_r H_2^\circ)$ AN : $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Al}) = (3/4) \cdot (- 1116 + 1,13 \cdot 10^3)$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ soit $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Al}) = 10,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B.9. $\Delta_r G_3^\circ(1\,000\text{K}) = - 906 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r G_3^\circ(2\,300\text{K}) = - 615 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ voir courbe ci-dessous.

B.10. et B.11. Réduction de $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ par $\text{C}(\text{s})$:



La réaction (4) est thermodynamiquement favorisée si $\Delta_r A_4^\circ > 0$. Or $\Delta_r A_4^\circ = \Delta_r A_1^\circ - \Delta_r A_3^\circ = \Delta_r G_3^\circ - \Delta_r G_1^\circ$.

La température correspondant à cette condition vérifie donc $\Delta_r G_3^\circ(T_i) > \Delta_r G_1^\circ(T_i)$.

B.12. T_i correspond à l'abscisse de l'intersection des courbes $\Delta_r G_3^\circ(T)$ et $\Delta_r G_1^\circ(T)$.

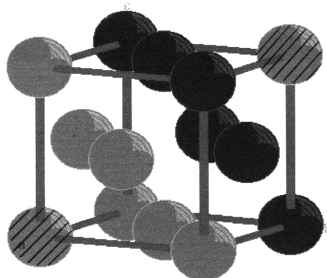
- $221 - 0,179 \cdot T_i = - 1,13 \cdot 10^3 + 0,244 \cdot T_i$ AN : $T_i = 2\,255 \text{ K}$. Cette valeur est compatible avec le graphique. A une telle température, le dioxyde de carbone interviendra.

B.13. Selon la loi de Le Châtelier, une diminution de pression appliquée à un système fermé en équilibre et maintenu à température constante, entraîne un déplacement ou une rupture de l'équilibre dans le sens pour lequel la réaction s'accompagne, à T et p constants, d'une augmentation de volume.

Ici le système contient des gaz et le système évolue dans le sens entraînant une augmentation de la quantité de matière de gaz soit dans le sens direct. **Pour favoriser la réaction, il faut donc diminuer la pression.**

C. UTILISATION DE L'ALUMINUM METALLIQUE DANS L'INDUSTRIE AUTOMOBILE

C.14. maille cubique faces centrées : les atomes sont sur les sommets et au centre de chaque face.



C.15. nombre d'atomes par maille : $Z = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$ atomes par maille

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \times M_{\text{Al}}}{N_A \times a^3} \quad \text{AN :} \quad \rho = \frac{4 \times 27,0 \cdot 10^{-3}}{(6,02 \cdot 10^{23}) \times (405 \cdot 10^{-12})^3} = 2,70 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Cette masse volumique est beaucoup plus faible que celle de l'acier d'où ses nombreuses utilisations liées à sa légèreté.

C16. $\Delta_{1/2}G^\circ_a = -3FE^\circ_a$ et $\Delta_{1/2}G^\circ_c = -4FE^\circ_c$

Notons R la réaction étudiée dans la cellule: $(R) = 3 \times (c) - 4 \times (a)$

$$\Delta_r G^\circ = -12.FE^\circ_c + 12.FE^\circ_a \text{ soit } \Delta_r G^\circ = 12.F(E^\circ_a - E^\circ_c) \quad \text{AN: } \Delta_r G^\circ = 12 \times 96\,500(-2,30 - 0,39)$$

$$\Delta_r G^\circ = -3,12 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{C17.} \quad K^\circ = \frac{(p^\circ)^3}{(P_{O_2})^3} \quad \text{Par définition: } \Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K^\circ \text{ soit } \ln K^\circ = \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}$$

$$\text{AN :} \quad \ln K^\circ = \frac{3,12 \cdot 10^6}{8,31 \times (273 + 60)} \quad \text{soit } \ln K^\circ = 1,13 \cdot 10^3. \text{ La réaction de fonctionnement de la cellule est quantitative.}$$

C18. $n_{\text{Al,init}} = m_{\text{Al}}/M_{\text{Al}}$ AN : $n_{\text{Al,init}} = 25/27,0$ soit $n_{\text{Al,init}} = 0,93 \text{ mol}$.

$$\xi_{\text{max}} = n_{\text{Al,init}}/4 \quad \text{AN : } \xi_{\text{max}} = 0,23 \text{ mol}.$$

$$\Delta t = \frac{2,1 \cdot 10^5}{6,5}$$

C19. Durée de fonctionnement : $\Delta t = Q/I$ AN : **soit $\Delta t = 3,2 \cdot 10^4 \text{ s} \approx 9 \text{ h}$**

Pourcentage d'aluminium consommé :

$$\text{Quantité d'électricité ayant circulé : } Q = n_e \cdot F = 3 \times n_{\text{Al,consommé}} \times F \text{ soit } n_{\text{Al,consommé}} = Q/3F$$

$$\text{AN :} \quad n_{\text{Al,consommé}} = \frac{2,1 \cdot 10^5}{3 \times 96\,500} \text{ soit } n_{\text{Al,consommé}} = 0,73 \text{ mol}.$$

$$n_{\text{Al,restant}} = 0,93 - 0,73 = 0,20 \text{ mol.} \quad \text{Soit en pourcentage : } p = 100 \times 0,20/0,93 \quad \mathbf{p = 21\%}$$

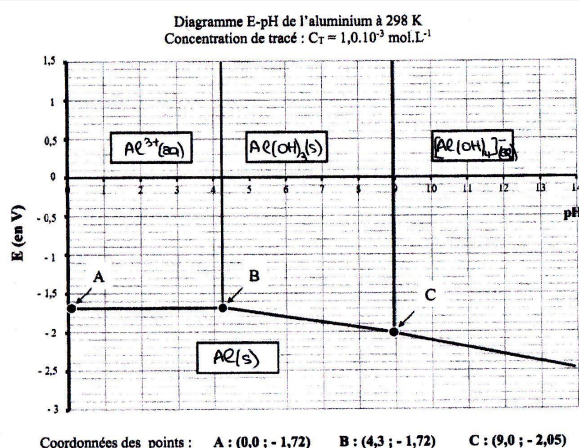
D. PRESENCE D'ALUMINIUM (III) DNA LES VACCINS

D.20.

espèce	degré d'oxydation de Al	espèce	degré d'oxydation de Al
Al(s)	0	Al(OH) ₃ (s)	+ III
Al ³⁺ (aq)	+ III	[Al(OH) ₄] ⁻ (aq)	+ III

D.21. De bas en haut du diagramme, les espèces sont placées par ordre croissant de nombre d'oxydation.

D'autre part, l'espèce la plus acide (Al³⁺) est majoritaire à bas pH et l'espèce la plus basique ([Al(OH)₄]⁻) est majoritaire à haut pH.



D.22. Sur la frontière entre Al^{3+} et Al , le solide est présent à l'état de trace et $[\text{Al}^{3+}] = C_T$.
 $E_A = E(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) + 0,02 \cdot \log[\text{Al}^{3+}] = E_1^\circ + 0,02 \cdot \log C_T$
 Donc $E_1^\circ = E(A) - 0,02 \cdot \log C_T$ AN : $E_1^\circ = -1,7 + 0,02 \times 3$ $E_1^\circ = -1,64 \text{ V}$ (proche de celui donné dans le sujet)

D.23. Les espèces carbonées proviennent de la production de CO_2 par l'organisme à partir du glucose par exemple (stocké dans les muscles).

D.24. $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ AN : $\text{pH} = 6,2 + \log \frac{0,027}{0,0014}$ **pH = 7,5.**

D.25. A un tel pH, d'après le diagramme E-pH, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ est l'espèce majoritaire de $\text{Al}(\text{III})$.

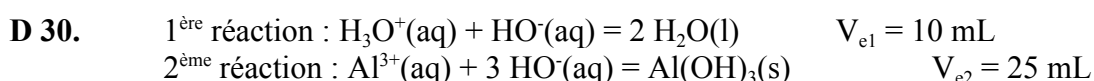


D.27. On utilise la méthode des tangentes parallèles, on obtient $V_e = 10,0 \text{ mL}$.

D.28. A l'équivalence : $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{init}} = n(\text{HO}^-)_e$ soit $C_1 V_0 = C V_e$ ou $C_1 = C \cdot V_e / V_0$

AN $C_1 = (1,0 \cdot 10^{-1}) \times 10,0 / 20,0$ **$C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.**

D.29. L'indicateur coloré doit avoir une zone de virage comprenant le pH à l'équivalence (7 ici). Le **BBT** convient donc ; on observera le passage du jaune (milieu acide avant l'équivalence) au bleu (milieu basique lorsque l'ion hydroxyde est en excès).



D31. Le premier saut correspond au volume déterminé à la question D 27, lors du titrage des ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

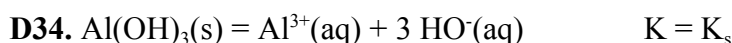
D32. Volume ayant réagi avec Al^{3+} : $V_{\text{Al}} = V_{e2} - V_{e1} = 15 \text{ mL}$.

Pour ce volume, on a $n(\text{Al}^{3+})_{\text{init}} = (1/3) \cdot n(\text{HO}^-)$ soit $C_2 V_0 = (1/3) \cdot C V_{\text{Al}}$ ou $C_2 = C \cdot V_{\text{Al}} / (3 \cdot V_0)$

AN $C_2 = (5,0 \cdot 10^{-2}) \times 15 / (3 \times 20,0)$ **$C_2 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.**

D33. $m = n_{\text{Al}^{3+}} \times M(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ soit $m = C_2 V_0 \times M(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$

AN : $m = (1,2 \cdot 10^{-2}) \times 20,0 \cdot 10^{-3} \times 241,5$ **$m = 58 \text{ mg}$.**



D35. En D, $\text{pH} = 3,9$ soit $[\text{HO}^-] = K_e / 10^{-\text{pH,D}}$ AN $[\text{HO}^-] = 10^{-14} / 10^{-3,9}$ **$[\text{HO}^-] = 7,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$.**

D36. $[\text{Al}^{3+}] = C_2 V_0 / (V_0 + V_D)$ AN : $[\text{Al}^{3+}] = (1,2 \cdot 10^{-2}) \times 20,0 / (30)$ **$[\text{Al}^{3+}] = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.**

D37. $K_s = [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^3$ AN: $K_s = (8,0 \cdot 10^{-3}) \times (7,9 \cdot 10^{-11})^3$ **$K_s = 4,0 \cdot 10^{-33}$**