

ACADÉMIE DE GRENOBLE

Préparation aux Olympiades de la Chimie

Année 2018 – 2019

CHIMIE dans la VILLE

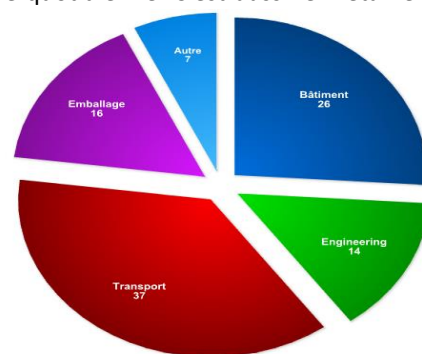
L'aluminium

I- Introduction

Des feuilles alimentaires aux cadres de certains vélos, **l'aluminium** est partout dans la vie quotidienne. C'est aussi le métal le plus abondant dans la croûte terrestre. Nous en consommons de plus en plus !

Trois fois plus léger que l'acier, l'aluminium est le matériau de la mobilité ! Il est utilisé dans tous les moyens de transport actuels :

- les véhicules routiers (automobiles, bus, camions...)
- l'aéronautique : il n'y aurait pas d'avion sans aluminium ;
- les transports maritimes, notamment les navires à grande vitesse (ferries,...) ;
- le transport ferroviaire : trains à grande vitesse, mais aussi trains de marchandises pour le transport en vrac, trains de montagne, transports urbains les plus modernes avec les métros légers automatisés, les tramways...



Consommation d'aluminium par secteur d'utilisation en 2014 (en %)

Pourquoi cette augmentation incessante ? Dans le but d'économiser de l'énergie, l'allègement des voitures est essentiel, c'est pourquoi l'acier est de plus en plus remplacé par des alliages à base d'aluminium. Construire léger de façon cohérente permet une réduction de la consommation de carburant et est devenu une priorité : un gain de 10 kg sur une voiture réduit d'environ 0,5 L la consommation d'essence aux 100 km. L'utilisation de l'aluminium pour des pièces de carrosserie ciblées comme les ouvrants ou les ailes est amené à jouer un rôle important.

L'aluminium est également présent dans nos cuisines. Ses qualités « barrière » pour préserver les denrées alimentaires, sa légèreté et sa grande facilité de recyclage le confirment comme un matériau d'emballage d'avenir.

Il est aussi un atout majeur dans le domaine du bâtiment. L'aluminium sous forme de profilés est aujourd'hui utilisé pour un large éventail d'applications dans le bâtiment et les travaux publics, et constitue le matériau de choix pour les murs-rideaux, les cadres de fenêtre, les vérandas et d'autres structures vitrées.

Sous forme de produits laminés, il est largement utilisé pour les volets roulants, les portes, les bardages, les toitures, les plafonds suspendus, les panneaux muraux, les panneaux isolants, les cloisons, les équipements de chauffage, de ventilation, les dispositifs de protection solaire.

II- Généralités sur l'aluminium

1. Historique

L'aluminium est un élément chimique, de **symbole Al** et de **numéro atomique 13**. Nous connaissons **deux isotopes** : **l'isotope 26** et **l'isotope 27 (le plus abondant)**.

C'est un élément important sur la planète Terre puisqu'il représente 1,5 % de sa masse totale.

Il est principalement extrait d'un minerai appelé **bauxite** (découvert en 1821 par le minéralogiste Pierre Berthier dans une mine près des Baux-de-Provence) où il est présent en grande quantité (plus de 50 %) sous forme d'oxyde hydraté dont on extrait **l'alumine (Al_2O_3)**. L'élaboration de l'aluminium à partir du minerai est difficile. Il faudra attendre 1886 pour que l'américain Hall et le français Héroult mettent au point, chacun de leur côté, **un procédé industriel de production, par électrolyse**, seul procédé (procédé Héroult-Hall) utilisé actuellement.

2. Propriétés physiques

L'aluminium est un **métal mou, léger**, mais résistant avec un aspect argent-gris mat, dû à une **mince couche d'oxyde** de 5 à 10 nm qui se forme spontanément et très rapidement quand on l'expose à un milieu oxydant comme le dioxygène de l'air et qui empêche la corrosion de progresser dans des conditions normales d'exposition chimique. Ce phénomène est appelé **passivation**.

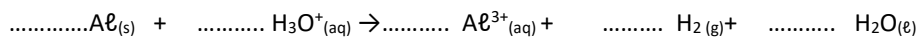
À la différence de la plupart des métaux, l'aluminium est utilisable même s'il est oxydé en surface. On peut même dire que sans cette couche d'oxyde, il serait impropre à la plupart de ses applications. Contrairement à l'aluminium qui est un très bon conducteur, l'oxyde d'aluminium est un excellent isolant.

L'aluminium a une densité **environ trois fois plus faible que celle de l'acier ou du cuivre** ; il est **malléable, ductile** et par conséquent facilement usiné et moulé. Il possède une **excellente résistance à la corrosion** et une grande longévité. Il est également non magnétique et ne provoque pas d'étincelles.

3. Propriétés chimiques

En solution, l'aluminium se trouve le plus souvent sous la forme d'ions Al^{3+} . A l'état solide, il s'oxyde lentement à froid et rapidement à chaud pour former l'alumine Al_2O_3 . L'action des acides sur l'aluminium produit l'ion cité plus haut avec un dégagement de dihydrogène

Q1 Équilibrez l'équation :



La réaction de l'aluminium avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (Na^+, HO^-)_{aq}, couramment appelée **soude**, produit de l'aluminate de sodium Al_2ONa , dissous en solution aqueuse, et du gaz dihydrogène H_2

4. Alliages remarquables et utilisations

L'aluminium est le métal le plus utilisé après le fer, grâce à sa légèreté et **sa bonne conductivité électrique et thermique**. L'aluminium pur est mou et fragile, mais avec des petites quantités de cuivre, magnésium, manganèse, silicium et d'autres éléments, il peut former des alliages aux propriétés variées.

a) Intérêt des alliages

Un **alliage** est une **combinaison d'un métal avec un ou plusieurs autres éléments**.

Un métal pur a souvent des caractéristiques mécaniques relativement peu intéressantes. Le fait d'ajouter d'autres éléments permet de «durcir» (augmenter les caractéristiques mécaniques) ; de modifier les caractéristiques chimiques des métaux (en particulier leur comportement à la corrosion), ou d'améliorer d'autres caractéristiques (facilité de mise en œuvre : coulabilité par exemple).

Le métal principal est appelé le **métal de base** ou la «**base**». Les **éléments ajoutés** volontairement sont appelés les **éléments d'alliage (ou d'addition)** et les **éléments non désirés** sont appelés **les impuretés**. Les éléments d'alliages sont le plus souvent des métaux mais ils peuvent également être d'autres éléments chimiques (exemples : le carbone dans l'acier ou la fonte, le silicium dans l'aluminium, ...). Généralement, quand l'élément d'alliage n'est pas un métal, sa proportion reste faible. La concentration de carbone est inférieure à 2 % en masse pour l'acier et inférieure à 6 % en masse pour la fonte, alors qu'il est possible de faire un alliage Cuivre-Zinc (laiton) avec 50 % de chacun des éléments.

Un alliage peut être naturel, c'est rare mais cela existe : par exemple, l'électrum est un alliage d'or et d'argent natifs utilisé dans la préhistoire et l'antiquité.

b) Quelques exemples d'alliages à base d'aluminium

- **Les alliages MCrAl** : métal + chrome + aluminium + parfois de l'yttrium (MCrAlY).
Ces alliages sont réputés pour leur bonne tenue mécanique et pour la résistance à la corrosion à haute température :
FeCrAl : fer + chrome + aluminium, NiCrAl : nickel + chrome + aluminium
- **Les alliages intermétalliques** : alliages ordonnés, respectant une stœchiométrie précise (mais des écarts à la stœchiométrie sont tolérés) :
NiAl : 50 % nickel + 50 % aluminium, FeAl : 50 % fer + 50 % aluminium, TiAl : 50 % titane + 50 % aluminium
- **Les alliages à mémoire de forme** :
CuZnAl : 70 % cuivre + 25 % zinc + 5 % aluminium, CuAlNi : 82 % cuivre + 12 % aluminium + 4 % nickel,
CuAlBe : cuivre + aluminium + béryllium

c) Utilisations

Parmi les secteurs utilisant l'aluminium, on peut citer :

- les transports (automobiles, avions, camions, trains, bateaux, etc...) ;
- l'emballage (boîtes de conserve, papier aluminium, canettes, barquettes, aérosols, etc...) et notamment les emballages alimentaires ;
- la construction (fenêtres, portes, etc...) ;
- les biens de consommation (appareils, ustensiles de cuisine etc...) ;
- les fils électriques (la conductivité de l'aluminium ne représente que 60 % de celle du cuivre, mais l'aluminium est plus léger et moins cher) ;
- l'électronique et les CD nécessitant de l'aluminium très pur (99,980 à 99,999 %) est employé en

5. Production (Procédé Héroult-Hall)

La bauxite contient de l'**alumine** (Al_2O_3), qu'il faut d'abord extraire. Pour cela, la bauxite doit être **traitée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude)**. On obtient un **précipité de $Al(OH)_3$** qui donne de l'alumine par chauffage. L'aluminium est ensuite extrait par **électrolyse**: l'alumine est introduite dans des cuves d'électrolyse avec des additifs comme la cryolithe (Na_2AlF_6) et le fluorure d'aluminium (AlF_3) afin d'abaisser le point de fusion de 2040°C à 960°C.

La production d'une tonne d'aluminium nécessite de 4 à 5 tonnes de bauxite. Elle nécessite entre **13000 et 17000 kWh**. Lors de l'électrolyse, sont émis des gaz polluants tels que du dioxyde de carbone (CO_2), du monoxyde de carbone (CO), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), du dioxyde de soufre (SO_2) et des fluorures gazeux (toxiques).

Les rejets gazeux au-dessus des cuves d'électrolyse doivent obligatoirement être captés.

6. Recyclage

L'aluminium **se recycle facilement** : il suffit de le faire fondre.

En plus des bénéfices environnementaux, le recyclage de l'aluminium est beaucoup **moins coûteux** que l'extraction à partir du minerai de bauxite. Il nécessite **95 % d'énergie en moins** et une tonne d'aluminium recyclé permet d'économiser quatre tonnes de bauxite. En sautant l'étape de l'électrolyse, qui réclame beaucoup d'énergie, on évite les rejets polluants qui lui sont associés.

L'aluminium est quasi recyclable à l'infini sans perdre ses qualités, à condition de ne pas fondre dans un même bain des alliages de composition différente.

Le recyclage de l'aluminium est pratiqué depuis les années 1900 et ne cesse de progresser : dans la consommation d'aluminium en Europe, la part d'origine recyclage est passée de 50 % en 1980 à plus de 95 % aujourd'hui.

TP : Dosage des ions Al^{3+} par complexométrie

Titration en retour

Objectif : connaître le taux d'aluminium contenu dans un alliage constituant la tôle d'une carrosserie de voiture.

Pour cela, une masse $m = 30$ g de tôle a été attaquée par de l'acide nitrique (H_3O^+ , NO_3^-)_{aq} et vous allez doser les ions Al^{3+} contenus dans la solution obtenue.

Q2 Écrire la réaction de l'action de l'acide nitrique sur le métal Al :

I – Principe du titrage en retour des ions aluminium Al^{3+}

Le titrage en retour envisagé est également appelé **titrage indirect**. Il comporte deux étapes

Première étape

A un volume connu précisément de solution aqueuse d'ions Al^{3+} maintenue à un **pH = 4,5**, on ajoute un **excès connu** précisément d'une solution aqueuse d'**EDTA disodique** ($2Na^+$, H_2Y^{2-})_{aq}. Agiter pendant au moins 10 minutes.

Maintenir le pH de la solution à une valeur de 4,5

Pour éviter la précipitation des ions Al^{3+} sous forme d'hydroxyde, on ajoute une solution tampon de pH voisin de 4,5.

Cette solution tampon est un mélange équimolaire d'acide éthanóïque CH_3COOH et d'éthanoate de sodium CH_3COONa

EDTA ou Acide Ethylène Diamine Tétra Acétique

Ce composé est un tétra-acide, c'est-à-dire une espèce chimique capable de céder **4 protons H^+**

A un pH de 4,5, la forme prépondérante de l'EDTA est symbolisée par l'écriture H_2Y^{2-}

Deuxième étape

L'EDTA restant est titré par une solution aqueuse d'ions Zn^{2+} avec la **dithizone** comme indicateur coloré.

La dithizone ou 1,5-diphénylthiocarbazone

Ce composé est symbolisé par l'écriture **HDz**

Il forme avec les ions Zn^{2+} du dithizonate de zinc noté $[ZnDz_2]$

HDz	$[ZnDz_2]$
Couleur vert	Couleur Rose foncé à rouge.

Pour solubiliser la dithizone et le dithizonate de zinc, on utilise un mélange eau-éthanol.

Les réactions qui se produisent sont les suivantes :

Première étape	Deuxième étape
$Al^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow [AlY]^- + 2 H^+$ incolore	$Zn^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow [ZnY]^{2-} + 2 H^+$ incolore $Zn^{2+} + 2 HDz \rightarrow [ZnDz_2] + 2 H^+$ Vert rose foncé

Les espèces chimiques notées $[AlY]^-$, $[ZnY]^{2-}$ et $[ZnDz_2]$ sont des complexes.

II - Étalonnage de la solution de sel disodique d' E.D.T.A. par les ions Mg^{2+}

La solution aqueuse d'EDTA disodique ($2Na^+$, H_2Y^{2-})_{aq.} a une concentration voisine de $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$

Réaliser un **étalonnage** de cette solution consiste à déterminer avec **précision** sa **concentration**. Pour cela, on utilisera une **substance étalon** : le sulfate de magnésium

1. Précisions sur le titrage complexométrique

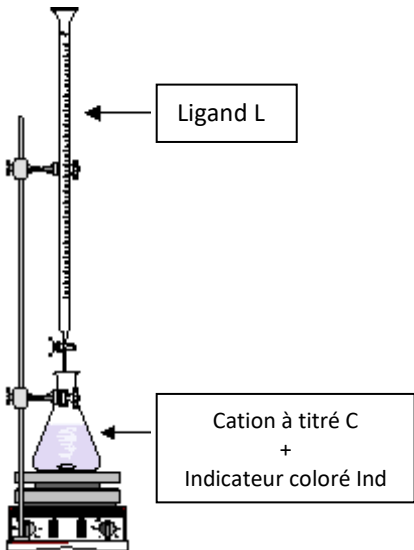
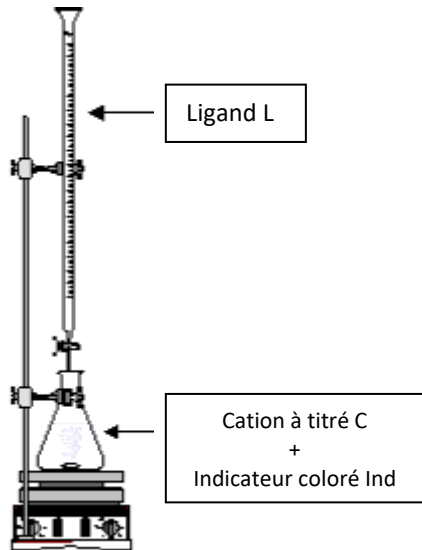
Ce type de titrage est appelé **titrage par complexométrie** car l'espèce chimique formée par la réaction de titrage est un **complexe**.

Un **complexe** est un **édifice polyatomique** résultant de l'**association d'un cation métallique (C) et d'un ou plusieurs ligands (L)** (jusqu'à 6 en général).

Dans le cadre d'un titrage par complexométrie, le **cation métallique** correspond au **réactif titré** et le **ligand** est introduit à la burette (**réactif titrant**). On forme donc le complexe $[CL]$ au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

L'équivalence est repérée grâce à un **indicateur coloré de complexométrie** qui forme avec le cation titré C un complexe $[CInd]$ **moins stable que le complexe** formé lors du titrage $[CL]$

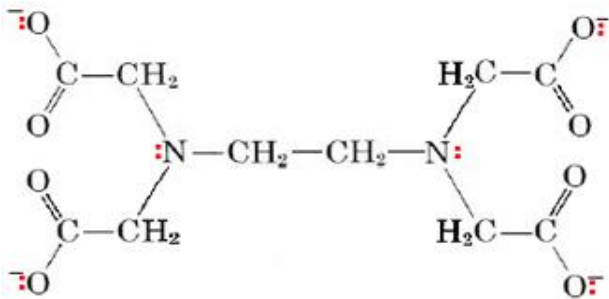
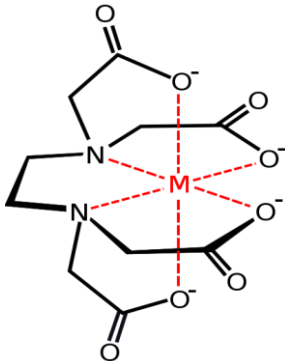
L'indicateur coloré possède **2 couleurs différentes** selon qu'il est **complexé** ou qu'il est **libre** en solution.

	Avant l'équivalence	A l'équivalence
	Il reste du cation C libre dans le mélange réactionnel contenu dans l'erlenmeyer	Il ne reste plus de cation C libre dans le mélange réactionnel contenu dans l'erlenmeyer
		
Réaction entre une partie du cation C et l'indicateur Ind $C + Ind \rightarrow [CInd]$	Réaction entre le ligand L et le cation C libre en solution $C + L \rightarrow [CL]$	On détruit le complexe $[CInd]$ formé pour former un complexe plus stable $[CL]$ $[CInd] + L \rightarrow [CL] + Ind$
Couleur de l'indicateur complexé $[CInd]$	Couleur de l'indicateur complexé $[CInd]$	Couleur de l'indicateur libre Ind

2. Principe de l'étalonnage de l'EDTA

Dans cet étalonnage, le **cation métallique** est l'ion Mg^{2+} issu de la dissolution du sulfate de magnésium $MgSO_4$ dans l'eau distillée, le **ligand** est l'**EDTA** (acide éthylène diamine tétra-acétique).

L'étalonnage est effectué dans un milieu maintenu à $pH = 10$ par l'ajout d'une solution tampon

A pH= 10, la forme prépondérante de l'EDTA est noté Y^{4-}	Les ions EDTA forment un complexe avec les ions Mg^{2+} (noté ici M selon une réaction totale :
	

a) Préparation de la solution étalon de sulfate de magnésium (C_{et} voisine de $0,07 \text{ mol.L}^{-1}$)

Peser avec précision une masse m de sulfate de magnésium afin de préparer un volume $V = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution étalon de concentration molaire C_{et} voisine de $0,07 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$M(MgSO_4) = 246,47 \text{ g.mol}^{-1}$$

Q3 Compléter le tableau ci dessous

Masse calculée	Masse réellement pesée avec précision
$m_{calculée} =$	$m_{pesée} =$
Concentration molaire de la solution préparée $C_{et} =$	

b) Prévisions du changement de couleur et du volume équivalent versé à l'équivalence

La représentation symbolique de l'EDTA à pH = 10 est Y^{4-} .

Q4 Donner l'équation de la réaction de titrage de Y^{4-} avec les ions Mg^{2+} sachant qu'il se forme le complexe $[MgY]^{2-}$. En déduire la relation à l'équivalence entre la quantité d'EDTA versé et la quantité initiale d'ions Mg^{2+} introduite dans l'erenmeyer

Toutes les espèces chimiques présentes dans cette réaction d'étalonnage sont incolores. On utilise donc un **indicateur coloré** : le **N.E.T.** (Noir Eriochrome T). Le NET en solution aqueuse est **bleu, lorsqu'il est libre c'est-à-dire non complexé**. Le NET donne avec l'ion Mg^{2+} un **complexe de couleur rose $[MgNET]$** .

Q5 Préciser le changement de couleur observable à l'équivalence de l'étalonnage de la solution disodique d'EDTA

Q6 Par le calcul, prévoir le volume équivalent V_E attendu lors de l'ajout de la solution d'EDTA de concentration molaire environ égale à $C_1 \approx 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un volume $V_{et} = 10,0 \text{ mL}$ de la solution étalon de sulfate de magnésium de concentration molaire C_{et} calculée à la question Q3.

3. Etalonnage de la solution disodique d'EDTA : partie expérimentale

Protocole expérimental	Verrerie de laboratoire
Introduire, dans un erlenmeyer de 250 mL : - Un volume $V_{et} = 10,0$ mL de la solution étalon de concentration C_{et} déterminée, - environ 20 mL de solution tampon à pH 10, - quelques gouttes de N.E.T Conditionner la burette graduée avec la solution d'EDTA disodique	Pipette jaugée de 10,0 mL + propipette Bechers Eprouvette graduée de 25 mL Erlenmeyer de 250 mL Burette graduée de 25 mL Support agitateur

Q7 Faire deux dosages de précision :

$V_{E1} =$ mL	$V_{E1'} =$ mL
---------------	----------------

Q8 Calculer la concentration molaire C_1 de la solution d'EDTA disodique

III –Titrage en retour de la solution d'ions Al^{3+}

L'objectif est de calculer la concentration C_3 de la solution en ions aluminium

1. Dosage de la solution de Al^{3+}

Première étape	Deuxième étape
Dans un erlenmeyer de 250 mL introduire : un volume $V_3 = 10,0$ mL de solution Al^{3+} un volume $V_1 = 20,0$ mL de solution d'EDTA disodique environ 10 mL de solution tampon à pH = 4,5 Attendre 10 mn.	Ajouter environ 60 mL d'éthanol et 2 mL d'indicateur coloré (dithizone) au contenu de l'erlenmeyer Conditionner la burette avec la solution aqueuse de Zn^{2+} de concentration molaire connue C_2 (valeur à relever sur le flacon) Titre jusqu'au virage.

Q9 Lors de ce titrage, par quel changement de couleur va-t-on repérer l'équivalence : passage du vert au rose ou du rose au vert ? Justifier.

Q10 Faire un dosage d'information et 1 ou 2 dosages de précision. Soit V_2 le volume moyen de Zn^{2+} versé à l'équivalence

$V_2 =$ mL

Q11 A partir des coefficients stœchiométriques de l'équation de la réaction $Al^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow [AlY]^- + 2 H^+$ et de la nature du réactif limitant, établir une relation entre la quantité d'EDTA restant $n(H_2Y^{2-}, \text{restant})$ à l'issue de cette réaction et les quantités initiales d'EDTA $n(H_2Y^{2-}, i)$ et d'ions aluminium $n(Al^{3+}, i)$.
 Réécrire cette relation en utilisant les notations C_1 , C_3 , V_1 et V_3

Q12 A partir de l'équation de la réaction de titrage $Zn^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow [ZnY]^{2-} + 2 H^+$, préciser la relation à l'équivalence entre la quantité d'ions Zn^{2+} versé $n(Zn^{2+}, E)$ et la quantité d'EDTA restant $n(H_2Y^{2-}, \text{restant})$
 Réécrire cette relation en utilisant les notations C_2 et V_2

Q13 A partir de vos réponses aux questions Q11 et Q12, et de vos résultats expérimentaux, calculer la concentration molaire C_3 de la solution d'ions Al^{3+}

2. Calcul du taux d'aluminium contenu dans la tôle de carrosserie :

Q14 Calculer la quantité d'ions Aluminium Al^{3+} contenue dans 1 L de solution dosée. En déduire la quantité puis la masse d'aluminium contenu dans le morceau de tôle de carrosserie attaqué par l'acide nitrique

Q15 Pour obtenir 1L de cette solution, on a attaqué par l'acide nitrique une masse réelle $m_R = 30,0$ g de tôle. **En déduire le taux d'aluminium contenu dans la tôle.**