

Analyse chimique d'un alliage

Question simple.

Les diagrammes potentiel-pH des éléments aluminium et cuivre fournis 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. Les frontières associées aux couples de l'eau ont été ajoutées en traits plus fins.

Attribuer un domaine du diagramme de l'aluminium à chacune des espèces suivantes de l'aluminium : $\text{Al}_{(s)}$, AlO_2^- , Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$. Justifier la démarche.

Retrouver le pH d'apparition du solide $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ dans une solution contenant les ions Al^{3+} à la concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Examiner la stabilité de l'aluminium métallique et du cuivre métallique en solution aqueuse en l'absence de dioxygène dissous et montrer qu'il est possible de séparer les éléments aluminium et cuivre d'un alliage solide des deux métaux en traitant celui-ci par la soude. Écrire l'équation de la (ou des) réaction(s) qui ont lieu.

Question ouverte.

La composition chimique de l'alliage aluminium-cuivre peut être déterminée par la mise en œuvre du protocole de dosage suivant :

Protocole de dosage du cuivre dans l'alliage Cu/Al.

Première étape : 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.

Deuxième étape : Dissolution du cuivre

Le cuivre solide récupéré à l'issue de la première phase est totalement dissout 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.

Troisième étape : Dosage du cuivre dans l'alliage

Après addition d'une quantité excédentaire d'iodure de potassium (K^+ , I^-), la solution prend une coloration brune et simultanément la solution se trouble par la formation d'un précipité. La solution est ensuite décolorée par addition d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium (2Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $C_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il faut verser pour cela un volume de thiosulfate de sodium $V_1 = 12,5 \text{ mL}$.

Déduire de l'exploitation du protocole le pourcentage massique du cuivre dans l'alliage dosé.

Ecrire pour cela les différentes équations bilans rencontrées lors des différentes étapes du protocole et analyser leur caractère quantitatif. Justifier la nécessité d'utiliser de la soude très concentrée dans la première étape et identifier le dégagement gazeux observé. Identifier le précipité formé lors de la troisième étape.

Pour vérifier la quantité d'aluminium de l'alliage, la solution recueillie à la fin de la première étape est acidifiée par un excès d'acide fort jusqu'à avoir un volume total de 100 mL. Le dosage d'un prélèvement de 10 mL par la soude $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est suivi par conductimétrie. Interpréter l'allure de la courbe de dosage fournie et vérifier si le résultat du dosage est conforme au pourcentage massique d'aluminium dans l'alliage.

Données :

Masses molaires en g.mol^{-1} : Al : 27 Cu : 63,5

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K :

Couple	$\text{Al}^{3+}/\text{Al}_{(s)}$	$\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{I}_{2(aq)}/\text{I}^-$	$\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$
$E^\circ(\text{V})$	-1,66	0,00	0,34	0,88	0,080	0,62	0,96	1,23

Produits de solubilité K_S à 25 °C : $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$: $pK_S = 32$ $\text{CuI}_{(s)}$: $pK_S = 4,7$

Constante de stabilité β à 25 °C : AlO_2^- : $\log\beta = 33$ (associée à $\text{Al}^{3+} + 4\text{HO}^- = \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$)
 Produit ionique de l'eau K_e à 25°C : $pK_e = 14$

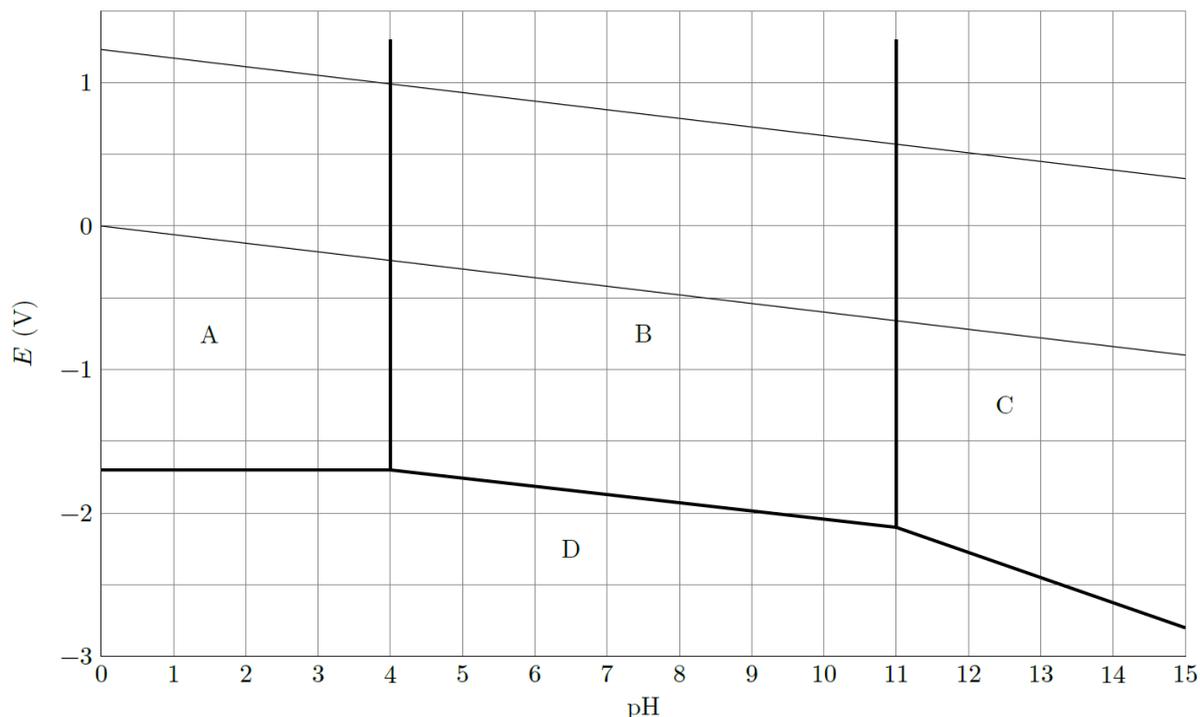


Diagramme potentiel-pH de l'élément aluminium

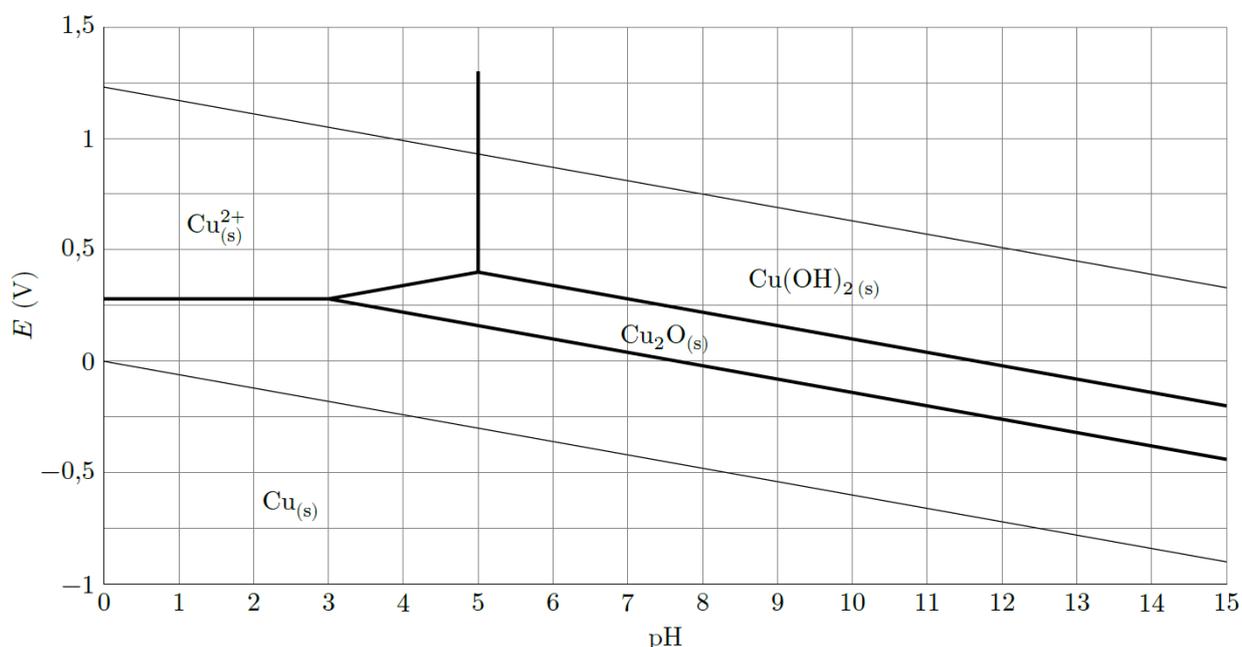
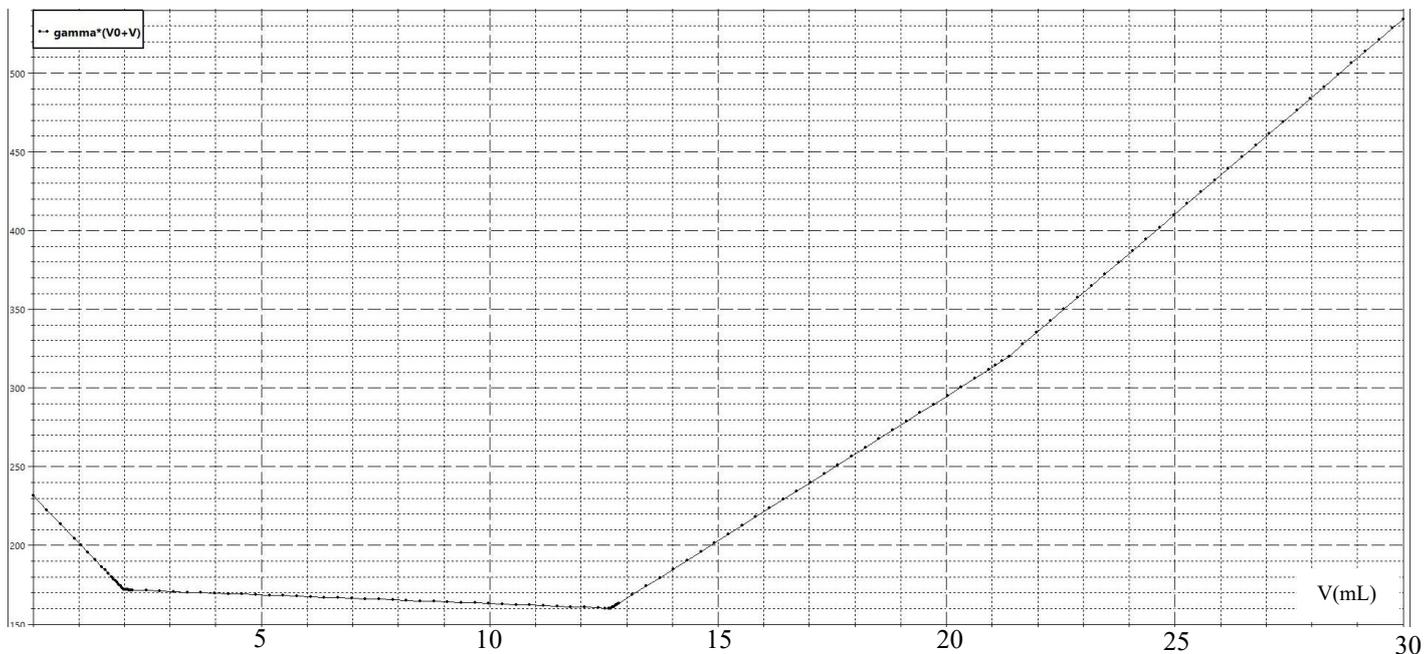
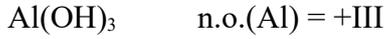
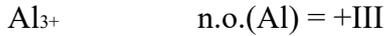
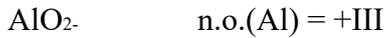


Diagramme potentiel-pH de l'élément cuivre

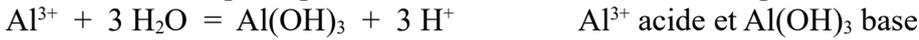


Dosage conductimétrique par la soude 1 mol.L^{-1} de 10 mL de la solution diluée d'aluminium acidifiée

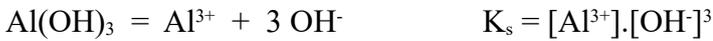
Question simple.



A, B et C sont séparés par des frontières verticales donc espèces au même n.o.



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



avec $[\text{Al}^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $K_s = 10^{-32}$ on obtient

$[\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ soit **pH = 4,0** (en accord avec le diagramme E-pH).

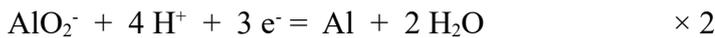
Le domaine de Al et celui de H_2O sont disjoints donc Al n'est pas stable dans l'eau.

Al est oxydé par l'eau, en Al^{3+} en milieu acide, en $\text{Al}(\text{OH})_3$ en milieu neutre et en AlO_2^- en milieu basique.

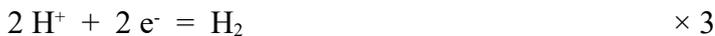
Le domaine de Cu et celui de H_2O sont joints pour tout domaine de pH donc Cu est stable dans l'eau pour tout pH.

En traitant l'alliage par de la soude, on solubilise Al en AlO_2^- tandis que Cu n'est pas affecté. On peut alors récupérer Cu par filtration.

Oxydation de Al en AlO_2^- :



Réduction de H^+ (H_2O) en H_2 :



On obtient :



Il convient d'équilibrer ce bilan en milieu basique en ajoutant « 2 OH- » à gauche et à droite.

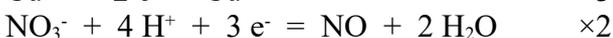
On obtient alors :



Question ouverte.

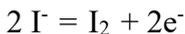
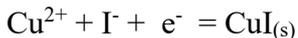
Première étape : voir question simple.

Deuxième étape : attaque du cuivre par oxydation totale par le nitrate (domaines disjoints) :

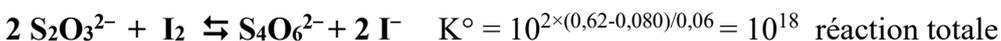
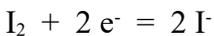


Troisième étape :

- Réduction de Cu^{2+} en $\text{CuI}_{(s)}$ qui précipite et oxydation de I^- en I_2 (brun) :



- Dosage de I_2 par le thiosulfate :



- **Exploitation :**

À l'équivalence de (R3) : $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{eq}} / 2 = n(\text{I}_2)$.

(R2) est totale donc $n(\text{I}_2)_{\text{formé}} = n(\text{Cu}^{2+}) / 2$

Cu^{2+} provient de Cu par (R1) d'où $n(\text{Cu}^{2+})_{\text{formé}} = n(\text{Cu})$

On obtient $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{eq}} = n(\text{Cu})$

$n(\text{Cu}) = C \cdot V = 5,0 \cdot 10^{-2} \times 12,5 \cdot 10^{-3} = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ $m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = 39,7 \text{ mg}$ dans une masse

d'alliage $m = 1,0 \text{ g} \Rightarrow$ **L'alliage contient 3,97 % de cuivre en masse.**

La réaction a lieu à la surface de l'alliage.

En réduisant l'alliage en poudre, on augmente sa surface et ainsi la vitesse de la réaction.

En milieu neutre, Al serait oxydé en $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui est un solide. Il ne serait alors pas possible de séparer le cuivre de l'hydroxyde d'aluminium par simple filtration. Il faut donc utiliser de la **soude très concentrée dans l'étape 1 pour oxyder Al en AlO_2^- .**

Quand le dégagement gazeux de dihydrogène commence à faiblir, on chauffe **pour augmenter la vitesse de réaction afin d'atteindre l'état final de la réaction** qui correspond à la disparition de l'aluminium solide.

Dosage de Al^{3+} :

On verse un excès d'acide fort dans la solution basique de AlO_2^- pour le transformer en Al^{3+} que l'on dose ensuite par la soude.

- Jusqu'à $V_{E1} = 2 \text{ mL}$: dosage de l'excès d'acide fort restant \Rightarrow diminution de la conductivité car l'ajout de Na^+ moins conducteur ne compense pas la disparition de H_3O^+ très conducteur.
- $V_{E1} < V < V_{E2}$: 1 eq. de Al^{3+} consommé et remplacé par 1 eq. de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ non conducteur et apport de 3 eq. de Na^+ versé \Rightarrow nombre de charges conservés et conductivités équivalentes molaires voisines pour Na^+ et $\text{Al}^{3+} \Rightarrow$ faible variation de la conductivité.
- $V > V_{E2}$: redissolution du sel neutre en complexe AlO_2^- puis ajout d'excès de soude \Rightarrow Augmentation du nombre de charges \Rightarrow augmentation de conductivité.

On repère l'équivalence du dosage de l'excès d'acide (V_{E1}) et celle de la fin de précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ (V_{E2}). Entre les 2 volumes équivalents a lieu la réaction : $\text{Al}^{3+} + 3\text{HO}^- = \text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$.

On déduit : $\frac{n_{\text{Al}}}{1} = \frac{n_{\text{OH}^- \text{ versé}}}{3} = \frac{C_{\text{OH}^-} (V_{E2} - V_{E1})}{3} = \frac{1 \times (12,7 - 2) \times 10^{-3}}{3} = 3,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ soit $m_{\text{Al}} = M_{\text{Al}} \cdot n_{\text{Al}} = 9,64 \cdot 10^{-2} \text{ g}$

d'aluminium dans l'échantillon de 10mL. La masse totale présente dans les 100 mL est donc 0,964 g pour 1 g d'alliage soit **96,4 % d'aluminium** ; on a bien aux erreurs d'expérience près : $\% \text{Al} + \% \text{Cu} = 100$