

EXERCICE 1 : ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Banque de données :

$$M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

structure cristalline de Al : réseau **C.F.C.** arête de la maille a : $a = 405 \text{ pm}$

$$\text{nombre d'Avogadro } N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

masse volumique de l'eau : 1000 kg.m^{-3}

rayon atomique du nickel : 124 pm

Nombre d'électrons de valence de l'aluminium n_{Al} : $n_{\text{Al}} = 3$

Nombre d'électrons de valence du nickel n_{Ni} : $n_{\text{Ni}} = 0$

1) Structure cristalline de l'aluminium

- Représenter une maille conventionnelle du réseau dans lequel l'aluminium cristallise.
- Mettre en évidence à l'aide d'un schéma 2 directions suivant lesquelles les rangées d'atomes sont à empilage compact.
- Etablir l'expression donnant le rayon d'un atome en fonction de l'arête de la maille ; calculer sa valeur.
- Définir et calculer la compacité du réseau.

2) Constantes physiques de l'aluminium

- Calculer la masse volumique de l'aluminium.
- En déduire sa densité par rapport à l'eau.

3) Possibilités de solutions solides dans l'aluminium

- Dans un réseau C.F.C. représenter un site interstitiel octaédrique et un site interstitiel tétraédrique. Déterminer leur nombre par maille.
- Pour un réseau C.F.C. , un site interstitiel octaédrique a un rayon plus important qu'un site interstitiel tétraédrique.
Calculer le rayon d'un interstice octaédrique. Peut-on envisager l'existence de solution solide d'insertion avec du nickel ?
- Pour justifier la stabilité du composé NiAl on calcule sa concentration électronique :

$$C_e = \frac{n_{\text{Al}}x + n_{\text{Ni}}y}{x + y}$$

x et y désignant la fraction atomique de l'élément considéré dans le composé.

Pour que ce composé soit stable. C_e doit prendre l'une des valeurs : $\frac{3}{2}$; $\frac{7}{4}$; $\frac{21}{13}$

Calculer C_e et conclure.

EXERCICE 2 :

les questions 1), 2) et 3) sont indépendantes

Banque de données :

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: S : 32,1

Potentiels redox standard / ESH , à 25°C , en V

$\text{CO}_{2\text{aq}}/\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$: -0,49

$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_{2\text{aq}}$: 0,17

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: 1,51

1) Dosage d'une solution S1 de permanganate de potassium

On effectue un dosage volumétrique des ions permanganate MnO_4^- par l'acide oxalique $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ en milieu acide sulfurique de $\text{pH}=0$, en utilisant une solution S d'acide oxalique de concentration $C=0,125 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Dans un erlenmeyer, on place un volume $v = 10,0 \text{ mL}$ de solution S, 5 mL d'acide sulfurique dilué au demi et de l'eau. Il faut verser un volume v_1 de solution S_1 de permanganate de potassium placée dans une burette pour obtenir une coloration rosé persistante après agitation.

- Après avoir écrit les deux demi-équilibres redox, écrire l'équation bilan de la réaction correspondant à ce dosage. Montrer qualitativement que cette réaction peut être considérée comme totale.
- Préciser à quoi correspond la coloration rosé persistante après agitation puis calculer le volume v_1 sachant que la solution S_1 a une concentration $C_1 = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en permanganate de potassium.

2) Détermination de la teneur en soufre dans une fonte

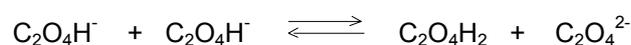
Le principe est d'oxyder tout le soufre contenu dans la fonte en dioxyde de soufre SO_2 par combustion d'un échantillon de fonte réduite en copeaux dans un courant de dioxygène. Le dioxyde de soufre ainsi formé, soluble dans l'eau, est dosé par une solution oxydante en milieu acide sulfurique à $\text{pH}=0$.

- On prépare d'abord 500,0 mL de solution S'_1 de permanganate de potassium en effectuant une dilution précise au cinquantième d'une solution S_1 de concentration $C_1 = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Comment procède-t-on ?
- On utilise 2,0g de copeaux de fonte dont on effectue la combustion complète dans le dioxygène. Ecrire l'équation qui traduit l'oxydation du soufre en dioxyde de soufre.
- Il faut utiliser un volume $v'_1 = 5,7 \text{ mL}$ de solution S'_1 en milieu acide sulfurique à $\text{pH}=0$ pour oxyder tout le dioxyde de soufre formé. Ecrire l'équation bilan qui traduit l'action des ions permanganates sur le dioxyde de soufre, vérifier qualitativement que cette réaction est totale puis calculer le pourcentage en masse de soufre contenu dans cette fonte.

3) Acido-basicité

L'acide oxalique est un diacide faible dont les deux bases conjuguées sont $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$ et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Les constantes d'acidité K_{A1} pour le couple $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 / \text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$ et K_{A2} pour le couple $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^- / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ telles que $\text{p}K_{A1} = 1,3$ et $\text{p}K_{A2} = 4,3$.

- Ecrire les équilibres caractérisés par les constantes K_{A1} et K_{A2} .
- Sur un axe gradué en unités pH, placer les domaines de prédominance concernant les trois formes que peut prendre l'acide oxalique en solution (on expliquera brièvement en utilisant les constantes d'acidité).
- On s'intéresse aux solutions d'ions $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$. On admettra qu'à l'équilibre la seule réaction qui impose la concentration des espèces chimiques est :



- Préciser les propriétés acido-basiques de l'ion $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$.
- Définir puis calculer la constante d'équilibre de la réaction proposée. Que peut-on en conclure ?
- Vérifier alors que le pH d'une telle solution vaut 2,8.
- Une telle solution est-elle une solution tampon ? Justifier votre réponse.