

L'ALUMINIUM

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)...

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...

Le but du TP est de doser les ions Al^{3+} par deux méthodes différentes : la complexométrie et la pH-métrie.

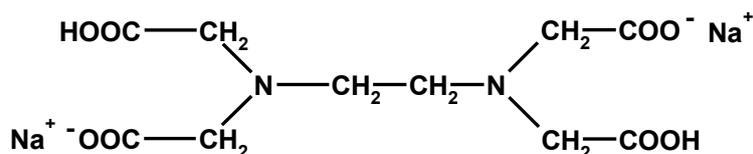
I) Dosage d'un mélange de fer et d'aluminium par complexométrie – Titrage en retour

Les alliages fer-aluminium (B2), contenant entre 34 et 52 % molaire d'aluminium, ont été découverts en 1932. En plus des propriétés communes aux autres intermétalliques (point de fusion élevé, bonne tenue mécanique jusqu'aux températures intermédiaires...) les alliages fer-aluminium possèdent des avantages particuliers : matières premières moins coûteuses, faible densité, excellente résistance à la corrosion même en milieu agressif. C'est pour cette

dernière caractéristique et pour leur bonne transparence aux neutrons qu'ils ont tout d'abord été abondamment étudiés dans les années 60, en vue d'applications dans l'industrie nucléaire¹.

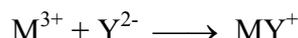
1. Principe

Un alliage de fer et d'aluminium a été attaqué par l'action d'acide nitrique afin de libérer les ions Fe^{3+} et Al^{3+} (solution fournie). Ces derniers seront dosés ensemble par complexométrie. Le sel disodique de l'acide éthylène diamine tétra-acétique (E.D.T.A. symbolisé par Y^{2-} , 2Na^+):



forme des complexes du type $\text{MY}^{(2-n)-}$ avec de nombreux métaux (M^{n+}). Cette réaction n'est pas une réaction ionique, une mole d'E.D.T.A. complexe une mole d'ion métallique quelle que soit sa charge.

La réaction sur les ions métalliques est alors :



Le dosage s'effectue en deux étapes :

- Fe^{3+} est dosé par l'EDTA par dosage direct. A l'équivalence, le fer est intégralement complexé par l'EDTA et il reste des ions Al^{3+} libres en solution.
- Un excès connu d'EDTA est ajouté à cette même solution. L'EDTA va complexer l'intégralité de l'aluminium, et l'excès d'EDTA sera dosé par une solution d'ions Zn^{2+} de concentration connue. Il est alors possible de calculer la quantité de matière d'EDTA en excès, et par différence avec la quantité de matière d'EDTA ajoutée de retrouver la concentration d'aluminium.

2. Mode opératoire

Dans le même échantillon de solution, on commence par titrer le fer ferrique à pH 2-2,5 en présence d'acide sulfosalicylique, puis on procède au titrage en retour de l'aluminium à pH 5 en utilisant l'orangé de xylénol comme indicateur coloré.

Mettre précisément dans un erlen $V_1=10$ mL (prélevé à la pipette) de la solution contenant le mélange de sels de fer et d'aluminium à pH 2-2,5, ajouter environ 40 mL d'eau permutée et quelques gouttes d'acide sulfosalicylique. Titrer avec la solution d'E.D.T.A. $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'au virage au jaune-vert lumineux (V_{eq1}).

¹ David Colas. Renforcement d'alliages fer-aluminium ordonnés B2. Influence d'additions (Ni et B) et de la microstructure. Matériaux. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2004. Français. <tel-00009539>

La solution titrée précédemment est additionnée de $V_2 = 25$ mL (prélevé à la pipette) d'E.D.T.A. 0,1 M puis portée à l'ébullition. Refroidir la solution et ajuster son pH à 5 par solubilisation de 4 g d'acétate de sodium solide. Après avoir ajouté un peu d'orangé de xylénol, titrer en retour par une solution de sel de zinc 0,1 mol.L⁻¹ (dans la burette) jusqu'au virage du jaune au rouge (V_{eq2}).

3. Résultats

Question 1 : Ecrire l'équation bilan de la réaction entre le fer et l'EDTA.

Question 2 : Ecrire la relation entre V_{eq1} , C_{EDTA} , V_1 et $C_{Fe^{3+}}$ puis calculer la concentration molaire en fer. Donner 3 chiffres significatifs.

Question 3 : Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'aluminium et l'EDTA. Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'EDTA en excès (Y^{2-ex}) et Zn^{2+} .

Question 4 : Ecrire la relation entre V_2 , C_{EDTA} , V_1 , $C_{Al^{3+}}$, V_{eq2} et $C_{Zn^{2+}}$ puis calculer la concentration molaire en aluminium. Donner 3 chiffres significatifs.

Question 5 : D'après vos résultats, calculer le pourcentage molaire d'aluminium contenu dans l'alliage.

II) pH-métrie : dosage de $AlCl_3$ en milieu acide

L'addition d'ions hydroxydes à une solution contenant un cation métallique permet la formation d'hydroxydes métalliques très peu solubles selon la réaction suivante :



Ainsi, l'ajout de soude à une solution d'ions aluminium entrainera la formation d'un précipité blanc d'hydroxyde d'aluminium très peu soluble. Si l'ajout d'ions hydroxydes est poursuivi, il y a alors redissolution de l'hydroxyde d'aluminium selon la réaction suivante :



On dit alors que l'hydroxyde d'aluminium est amphotère, c'est-à-dire qu'il peut se comporter comme un acide ou comme une base. Pour préparer une solution contenant des ions Al^{3+} , il est donc nécessaire d'être en milieu acide afin d'éviter la formation de l'hydroxyde correspondant. On se propose ici d'effectuer le dosage d'un mélange Al^{3+} et HCl par pH-métrie.

1. Principe

Dosage d'une solution de chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) en solution dans HCl par une solution titrante de NaOH de concentration 2 mol.L⁻¹. L'ajout de soude va engendrer 3 réactions

consécutives dans l'ordre suivant : réaction avec HCl (V_{eq1}) , formation de l'hydroxyde d'aluminium (V_{eq2}) puis enfin redissolution de l'hydroxyde d'aluminium (V_{eq3}).

2. Mode opératoire

- 1) Etalonner le pH-mètre comme indiqué sur la notice.
- 2) Dans un bécher haute forme, doser $V=100$ mL (prélevé à la pipette) de la solution de HCl + $AlCl_3$ en ajoutant les 25 mL de solution titrante contenus dans la burette à raison de 0,5 mL par ajout. Penser à mettre la solution sous agitation vigoureuse. La mesure du pH s'effectuera à chaque ajout de 0,5 mL.

Repérer les volumes correspondants au début de précipitation et à la fin de redissolution de l'hydroxyde d'aluminium (apparition et disparition du trouble dans la solution contenue dans le bécher).

3. Résultats

Question 6 : Tracer la courbe de dosage sur papier millimétré et déterminer les trois volumes équivalents (V_{eq1} , V_{eq2} et V_{eq3}) par la méthode des tangentes. D'après vos observations lors de l'expérience, identifier sur la courbe le début de précipitation de $Al(OH)_3$ ainsi que la fin de redissolution en AlO_2^- .

Question 7 : Ecrire l'équation bilan de la première réaction. En déduire la relation entre V , C_{HCl} , V_{eq1} et C_{OH^-} puis calculer la concentration en HCl (3 chiffres significatifs).

Question 8 : Ecrire l'équation bilan de la deuxième réaction. En déduire la relation entre V , $C_{Al^{3+}}$, V_{eq1} , V_{eq2} et C_{OH^-} puis calculer la concentration en Al^{3+} (3 chiffres significatifs).

Question 9 : Ecrire l'équation bilan de la troisième réaction. En déduire la relation entre V , $C_{Al^{3+}}$, V_{eq2} , V_{eq3} et C_{OH^-} puis calculer la concentration en Al^{3+} (3 chiffres significatifs).

Question 10 : Comparer les deux valeurs de concentration en Al^{3+} (écart relatif basé sur la moyenne des concentrations).