

Mesure de produit de solubilité et constante de formation d'un complexe

Introduction :

Le but est de mesurer directement le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde d'aluminium (III) et la constante de formation K_f de l'ion complexe aluminate pour confirmer leurs valeurs théoriques présentes dans les banques de données.

Pour cela, on réalise le dosage **pH-métrique et conductimétrique** d'un volume V_0 d'une solution (A) contenant :

- du sulfate d'aluminium (sel ionique de formule $Al_2(SO_4)_3$) en concentration c_1 ,
- et de l'acide sulfurique (composé de formule H_2SO_4) en concentration c_2 ,

par une solution d'hydroxyde de sodium (composé de formule $NaOH$) de concentration c (solution appelée « soude »).

Le pH-mètre et le conductimètre se complètent car

On recherche une précision de :

Les données sont en fin d'énoncé.

I. Étude théorique de la méthode

La figure 1 reproduit le diagramme E-pH de l'aluminium pour une concentration de tracé $c = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, pour la liste d'espèces : $Al_{(s)}$, $Al_{(aq)}^{3+}$, $Al(OH)_{3(s)}$ et $Al(OH)_{4(aq)}^-$. On trouvera dans les données de fin d'énoncé, deux réactions-bilans faisant intervenir les espèces de l'aluminium.

1. Diagramme E-pH :

- i. Affecter une espèce à chacun des domaines de prédominance ou d'existence du diagramme, numérotés de (I) à (IV).
- ii. Pour chacune des frontières $Al_{(s)}/Al_{(aq)}^{3+}$, $Al_{(s)}/Al(OH)_{3(s)}$ et $Al_{(s)}/Al(OH)_{4(aq)}^-$ écrire la demi-réaction redox et établir l'équation de la frontière.

- iii. Juxtaposer la droite de Nernst du couple $H_3O_{(aq)}^+/H_{2(g)}$ sur le même diagramme $E - pH$. Que se passe-t-il si on met de l'eau dans un récipient en aluminium ? Pourquoi n'observe-t-on aucun phénomène en pratique ?

2. Réactions de dosage :

Le titrant est une base forte. Le titré contient trois réactifs $H_3O_{(aq)}^+$, $Al(OH)_{3(s)}$ et $Al(OH)_{4(aq)}^-$. Seul l'ion hydronium est un acide au sens de Bronstéd, susceptible de protonner le solvant. Mais chacun des deux autres composés réagit sur l'ion oxonium par une réaction assez quantitative.

- i. Écrire les réactions de dosage successives par ordre chronologique (notées [1], [2] et [3]) et exprimer chacune des trois constantes d'équilibre.

[1] :

[2] :

[3] :

- ii. L'acide sulfurique est assimilé à un diacide fort. Calculer le pH de la solution (A).

On note :

- V le volume de solution de soude versé depuis l'instant où commence le dosage ;
- $[V_{eq}]_{i=1,2,3}$ le volume équivalent obtenu pour la réaction [i] (respectivement).

- iii. Tracer l'allure de la courbe de dosage pH-métrique théorique de la solution d'acide sulfurique de concentration c_2 par la solution de soude de concentration c . Préciser les éléments caractéristiques.

- iv. Tracer l'allure théorique des courbes $pH = f(V)$ et $\sigma(V)$ du dosage en précisant les éléments caractéristiques (volumes équivalents, valeur pH_1 de début de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium, valeur pH_2 à la disparition totale de tout précipité du même solide, abscisses des points anguleux de la courbe de pH, pentes p_j des segments de la courbe de conductivité corrigée).

- v. On pose $x = \frac{V}{V_0}$.

En dressant un tableau dont chaque colonne représente une quantité de matière n_j , correspondant chacune à une plage $[V_a; V_b]$ de volume, on dégage le sens de variation de la conductivité corrigée $x \mapsto \sigma_{corr}(x)$, l'expression théorique et la valeur numérique de chaque pente p_{ab} du graphe de conductivité corrigée.

$$0 < V < V_{eq1}$$

| | $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$ | $+H_3O^+_{(aq)}$ | $+HO^-_{(aq)}$ | $+Na^+_{(aq)}$ | $= 2 H_2O$ | $+\frac{1}{2} SO_4^{2-}$ | $+Na^+_{(aq)}$ |
|--------------------|-------------------------|------------------|----------------|----------------|------------|--------------------------|----------------|
| quantité ajoutée | $(c_2 + 3c_1)V_0$ | $2c_2V_0$ | cV | cV | * | $(c_2 + 3c_1)V_0$ | cV |
| n après réaction | $(c_2 + 3c_1)V_0$ | $2c_2V_0 - cV$ | ε | cV | * | $(c_2 + 3c_1)V_0$ | cV |
| $0 < V < V_{eq1}$ | | | | | | | |

$$\sigma = \frac{V_0}{V + V_0} \left(3c_1 \lambda_{(SO_4^{2-})} + C_2 [\lambda_{(SO_4^{2-})} + 2\lambda_{(H_3O^+)}] + C \frac{V}{V_0} [\lambda_{(Na^+)} - \lambda_{(H_3O^+)}] \right)$$

$$\sigma_{corr} = \frac{(V + V_0) \sigma}{V_0} = 3c_1 \lambda_{(SO_4^{2-})} + C_2 [\lambda_{(SO_4^{2-})} + 2\lambda_{(H_3O^+)}] + C [\lambda_{(Na^+)} - \lambda_{(H_3O^+)}] \times x.$$

Segment de pente négative.

$$V_{eq1} < V < V_{eq2}$$

| | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|--|-------------------|-----------------|-------------------|---------------------------|-----------------|
| | $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$ | $+ Al^{3+}_{(aq)}$ | $+ 3 HO^-_{(aq)}$ | $+ Na^+_{(aq)}$ | $= Al(OH)_{3(s)}$ | $+ \frac{1}{2} SO_4^{2-}$ | $+ Na^+_{(aq)}$ |
| quantité ajoutée | $(3c_1 + c_2)V_0$ | $c_1 V_0$ | $c (V - V_{eq1})$ | $c V$ | 0 | $(3c_1 + c_2)V_0$ | $c V$ |
| n après réaction | | $c_1 V_0$ $-\frac{1}{3}c [V - V_{eq1}]$ | ε | | amas de cristaux | | |

$$\sigma = \frac{V_0}{V + V_0} \left([3c_1 + c_2] \lambda_{(SO_4^{2-})} + (C_1 - \frac{c V_{1eq}}{3V_0}) \lambda_{(Al^{3+})} + C \frac{V}{V_0} \left[\lambda_{(Na^+)} - \frac{1}{3} \lambda_{(Al^{3+})} \right] \right)$$

$$\sigma_{corr} = \dots\dots\dots + c \left[\lambda_{(Na^+)} - \frac{1}{3} \lambda_{(Al^{3+})} \right] \times x.$$

Segment de pente quasi nulle.

$$V_{eq2} < V < V_{eq3}$$

$$\sigma_{corr} = \dots\dots\dots + \dots\dots\dots \times x$$

Segment de pente

$$V_{eq3} < V$$

$$\sigma_{corr} = \dots\dots\dots + \dots\dots\dots \times x$$

Segment de pente

vi. Des courbes simulées sont fournies en figure 2 (volume V en ml), pour les concentrations initiales ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) et volumes suivants :

| | | | | |
|-------------------------|---------------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| $c(SO_4^{2-}) = 0.0065$ | $c(Al^{3+}) = 0.003$ | $c(H^+) = 0.004$ | $c(Na^+) = 0.1$ | $c(OH^-) = 0.1$ |
| $V_0 = 100 \text{ ml}$ | $V_{max} = 30 \text{ ml}$ | | | |

Les courbes simulées sont-elles en accord avec les prévisions théoriques ?

vii. Est-il nécessaire de corriger la conductivité σ dans le cas pratique de notre expérience ? Pourquoi ?

II. Description du dispositif :

- un pH-mètre digital pré-étalonné juste avant et relié électriquement à une électrode de verre (de mesure de pH) très fragile et à l'électrode de référence (tout capuchon d'électrode doit être ôté) ;
- un conductimètre digital relié électriquement à la cellule de conductimétrie et à l'électrode de référence ;
- une burette graduée manuelle de 25 ml de classe A (± 0.05 ml). ;
- un agitateur magnétique dont le barreau ne doit jamais heurter l'électrode de verre ;
- un ordinateur muni de logiciels de traitement de données et de simulation de dosages.

III. Préparation des solutions (réalisée au laboratoire en amont) :

1. Préparer la solution (A) et repérer celle de soude :

On a fait une étude théorique pour une solution (A) de sulfate d'ammonium de concentration c_1 et d'acide sulfurique de concentration c_2 et une solution (B) de soude de concentration c .

On veut manipuler avec des solutions de même concentration. On dispose sur la paillasse d'une solution (A') dix fois plus concentrée que (A), des mêmes solutés, mais aux concentrations $c'_1 = 10c_1$ et $c'_2 = 10c_2$. La soude est déjà à bonne concentration.

2. Voici comment (A') a été préparée :

- on a mesuré une masse $m_1 = 20.194$ g d'une solution-mère de $Al_2(SO_4)_3$ de titre massique 99% qu'on a introduite dans une fiole jaugée de 2 litres.
- on a mesuré une masse $m_2 = 4.080$ g d'une solution-mère de H_2SO_4 de titre massique 96% de densité $d_2 = 1.84$ qu'on a introduite dans la même fiole jaugée de 2 litres. On a complété à l'eau distillée.

Verser ce volume de solution (A') dans un bécher de dosage. Compléter avec de l'eau distillée en mesurant avec une éprouvette graduée, pour porter le volume à $V_0 = 100$ ml.

3. Voici comment la solution (B) de soude à concentration c a été préparée :

On disposait d'une solution-mère (M_b) de soude de titre massique 98% en $NaOH$.

On a prélevé une masse $m_1 = 7.840$ g de cette solution-mère qu'on a introduite dans une fiole jaugée de 2 litres. On a complété à l'eau distillée. Que vaut c ?

IV. Mesures et exploitation

1. On a versé le volume $V_0 = 100.0$ ml de solution (A) dans le bécher (Bec) de dosage.

2. Mettre le bécher (Bec) sur le support de l'agitateur. Avec soin, plonger les électrodes du pH-mètre, la cellule du conductimètre et le barreau de l'agitateur dans (Bec) sans heurter l'électrode de verre.

3. On pose $\sigma_{corr} = \frac{\sigma(V+V_0)}{V_0}$.

Prendre un point tous les $\Delta V = 0.16$ ml (sauf en zones stratégiques ou on fera du goutte à goutte).

Entrer au fur et à mesure les triplets (V , pH , σ_c) dans un tableau Excel (voire Regressi, voire Python).

4. Si l'un des appareils ne fonctionne pas, appeler à l'aide le professeur ou le technicien.

5. Tracer les deux courbes de dosage pour $v \in [0 ; 25$ ml] avec abscisses communes.

6. Dégager quatre intervalles ($[V_a;V_b]$, $[V_b;V_c]$, $[V_c;V_d]$ et $[V_d;V_e]$) d'abscisses, sur le graphe des courbes. Repérer les points caractéristiques et noter leurs coordonnées expérimentales.

7. Déterminer les pentes du graphe conductimétrique en faisant une régression linéaire par intervalle.

Ces pentes sont-elles toutes du signe attendu ? Comparer les valeurs théorique et expérimentale de toute pente p_j obtenue avec le signe prévu. Commenter. D'où viennent les écarts ?

8. Calculer des valeurs « expérimentales » de c'_1 , c'_2 , K_f et K_s .

Les comparer (écarts relatifs demandés) aux valeurs « théoriques ».

9. Déterminer les incertitudes-types sur les quatre grandeurs précédentes, en envisageant toutes les causes (propagation des incertitudes dues à la précision de la verrerie et de la préparation des solutions par les techniciennes, lectures d'appareils, ...). On pourra faire une méthode Monte Carlo avec Python. Conclure.

V. Simulation numérique de dosage :

Avec l'un des logiciels Simdose ou Dozzaqueux, simuler les expériences réalisées précédemment. On décochera les entités chimiques secondaires et ultra-minoritaires (ions complexes ...). Comparer simulation et expérience.

Conclusion : la méthode est-elle adaptée aux objectifs ? :

On obtient expérimentalement :

$$pK_s = \pm$$

$$pK_f = \pm$$

Les valeurs tabulées sont :

$$[pK_s]_{tab} = \pm$$

$$[pK_f]_{tab} = \pm$$

L'écart s'explique par

On pourrait améliorer la méthode en :

VI. Les bases du cours

1. La solubilité

i. Rappels

Une solution est constituée par un solvant qui dissout un ou des solutés. (La solution est un mélange homogène.)

Une solution aqueuse est une solution dont le solvant est l'eau. Une solution est saturée si on ne peut plus dissoudre de soluté, un ajout de soluté entraîne un dépôt solide au fond du bécher.

ii. Définition

On appelle solubilité la quantité (mol) de solide qui s'est dissoute dans un litre d'eau pure. Elle est notée s et s'écrit $s = \frac{n}{V}$, où :

n : quantité de matière du soluté en mol

V : Volume de la solution en L

s : solubilité en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Remarque : une substance est considérée comme insoluble si $s < 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et soluble si $s > 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Le produit de solubilité

i. Définition

Un précipité est en équilibre avec les ions qui le constituent en solution. Exemple : $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Fe}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{OH}_{(aq)}^{-}$

La constante de l'équilibre de dissolution est appelée produit de solubilité et notée K_s .

Dans ce cas : $K_s = [\text{Fe}_{(aq)}^{2+}][\text{OH}_{(aq)}^{-}]^2$ et $pK_s = -\log K_s$

Remarque : Le composé est d'autant plus soluble que K_s est plus élevé, donc que pK_s est plus faible.

ii. Relation entre solubilité et produit de solubilité

Soit s la solubilité des ions fer (II) dans l'exemple d'une solution saturée en équilibre avec le précipité :

| | | |
|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ | $= \text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ | $= 2 \text{OH}_{(aq)}^{-}$ |
| excès | 0 | 0 |
| excès | s | $2s$ |

On a alors à l'équilibre de cette réaction :

$$K_s = [\text{Fe}_{(aq)}^{2+}][\text{OH}_{(aq)}^{-}]^2 = s \times 4s^2 = 4s^3$$

d'où : $s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$

iii. Condition de précipitation

On peut prévoir si, dans des conditions données, un composé ionique va former un précipité ou non par une réaction du type : $q A_{(aq)}^{p-} + p C_{(aq)}^{q+} = A_q C_{p(s)}$.

-Tant que la solution n'est pas «saturée», il n'y a pas formation de précipité et la solution est dite «insaturée».

Le quotient réactionnel de la réaction $A_q C_{p(s)} = q A_{(aq)}^{p-} + p C_{(aq)}^{q+}$ vérifie $Q < K_s$.

-Si la phase solide coexiste avec la solution, la solution est «saturée» et l'équilibre de la réaction

$A_q C_{p(s)} = q A_{(aq)}^{p-} + p C_{(aq)}^{q+}$ de mise en solution du composé ionique, est réalisé : $Q = K_s$.

- Exemple : $AgCl_{(s)} = Ag_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$.

On écrit, lorsque la solution est en équilibre avec le précipité : $K_s = [Ag_{(aq)}^+][Cl_{(aq)}^-]$.

- Solution saturée : $K_s = [Ag_{(aq)}^+][Cl_{(aq)}^-]$

- Solution insaturée : $Q = [Ag_{(aq)}^+][Cl_{(aq)}^-] < K_s$.

La condition de précipitation, portant sur les concentrations initiales des ions, est donc :

$$Q_{(E.I)} = [Ag_{(aq)}^+]_i [Cl_{(aq)}^-]_i > K_s.$$

Le système évolue vers un état d'équilibre où : $Q_{(eq)} = [Ag_{(aq)}^+]_{eq} [Cl_{(aq)}^-]_{eq} = K_s$.

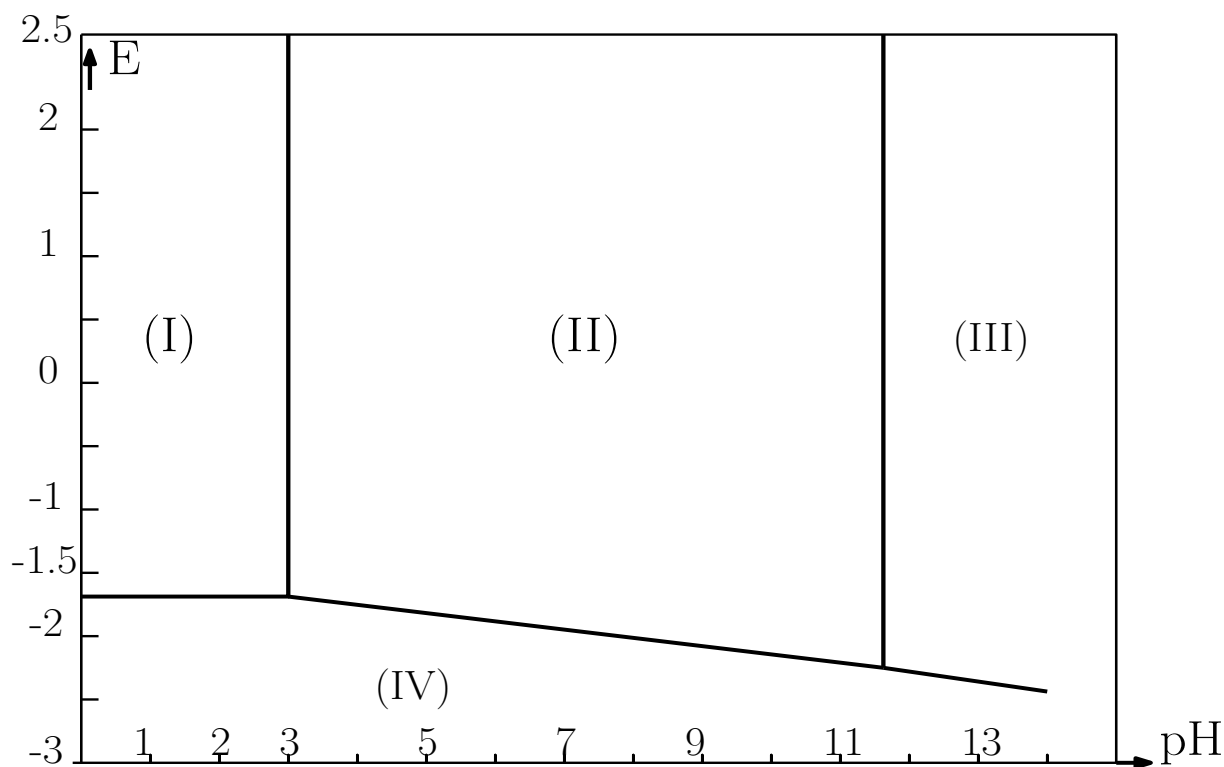


FIGURE 1 – Diagramme E-pH de l'aluminium. Allure de la courbe de dosage.

Données à 25°C :

| | |
|--|------------------|
| $Al(OH)_{3(s)} = 3HO_{(aq)}^- + Al_{(aq)}^{3+}$ | $K_s = 10^{-33}$ |
| $Al(OH)_{4(aq)}^- = 4HO_{(aq)}^- + Al_{(aq)}^{3+}$ | $K_d = 10^{-35}$ |
| $Al(OH)_{3(s)} + HO_{(aq)}^- = Al(OH)_{4(aq)}^-$ | $K_f = 100$ |

| | | | |
|---|---|--|--|
| solution (A) : | $V_0 = 100\text{ml}$ | $c_1 = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ | $c_2 = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ |
| solution (A') : | $V'_0 = 10.0 \text{ml}$ | $c'_1 \approx 0.015 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ | $c'_2 \approx 0.020 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ |
| | $M(Al_2(SO_4)_3) = 666.42 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $M(H_2SO_4) = 98.08 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |
| soude : | volume V | $c = 0.1 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ | $M_{NaOH} = 40.00 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| fiolle jaugée de 2 litres ($\pm 0.60 \text{ml}$) | balance précise à 0.001 g ($\pm 0.01 \text{g}$) | fiolle jaugée de 1 litre ($\pm 0.40 \text{ml}$) | pipette jaugée de 10 ml ($\pm 0.10 \text{ml}$) |

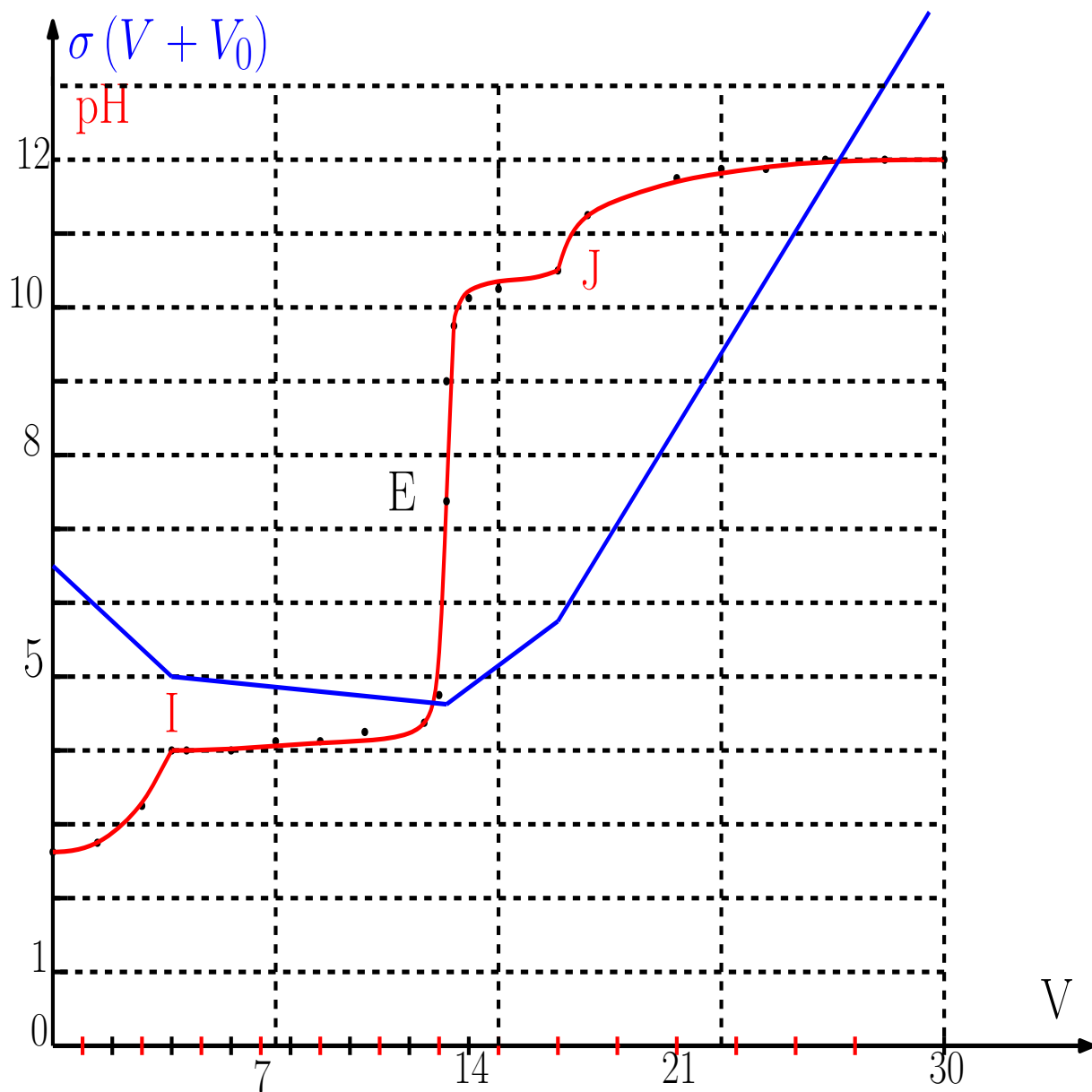


FIGURE 2 – Courbes de dosage simulées.

| | | | | |
|--|-----------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| couple redox : | $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$ | $Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}$ | $Al(OH)_{3(s)}/Al_{(s)}$ | $Al(OH)^-_{4(aq)}/Al_{(s)}$ |
| $E^o(V)$: | 0.00 (à pH=00) | -1.66 (à pH=0) | -1.55 (à pH=14) | -2.44 (à pH=14) |
| espèce | $Na^+_{(aq)}$ | $HO^-_{(aq)}$ | $K^+_{(aq)}$ | $H_3O^+_{(aq)}$ |
| $\lambda^o(mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1})$ | 5.008 | 19.8 | 7.348 | 34.965 |
| espèce | $Cl^-_{(aq)}$ | $\frac{1}{2} SO^{2-}_{4(aq)}$ | $Br^-_{(aq)}$ | $\frac{1}{3} Al^{3+}_{(aq)}$ |
| $\lambda^o(mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1})$ | 7.631 | 6.65 | 7.81 | 6.1 |