

# Compte rendu de TP

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

### 1 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  $c_1$
- De l'acide sulfurique (composé de formule  $H_2SO_4$ ) en concentration  $c_2$

La **solution titrante** sera une solution **d'hydroxyde de sodium** (composé de formule NaOH) de concentration  $c$  (nous appellerons cette solution "soude" par la suite)

Les titrages conductimétriques et pH-métriques se complètent car certaines mesures du pH seront altérées par la précipitation de certains éléments dans la solution.

Par la suite nous noterons :

- $c_1$  la concentration en  $Al_2(SO_4)_3$
- $c_2$  la concentration en  $H_2SO_4$

## 2 Etude théorique de la méthode

### 2.1 Diagramme E-pH de l'aluminium

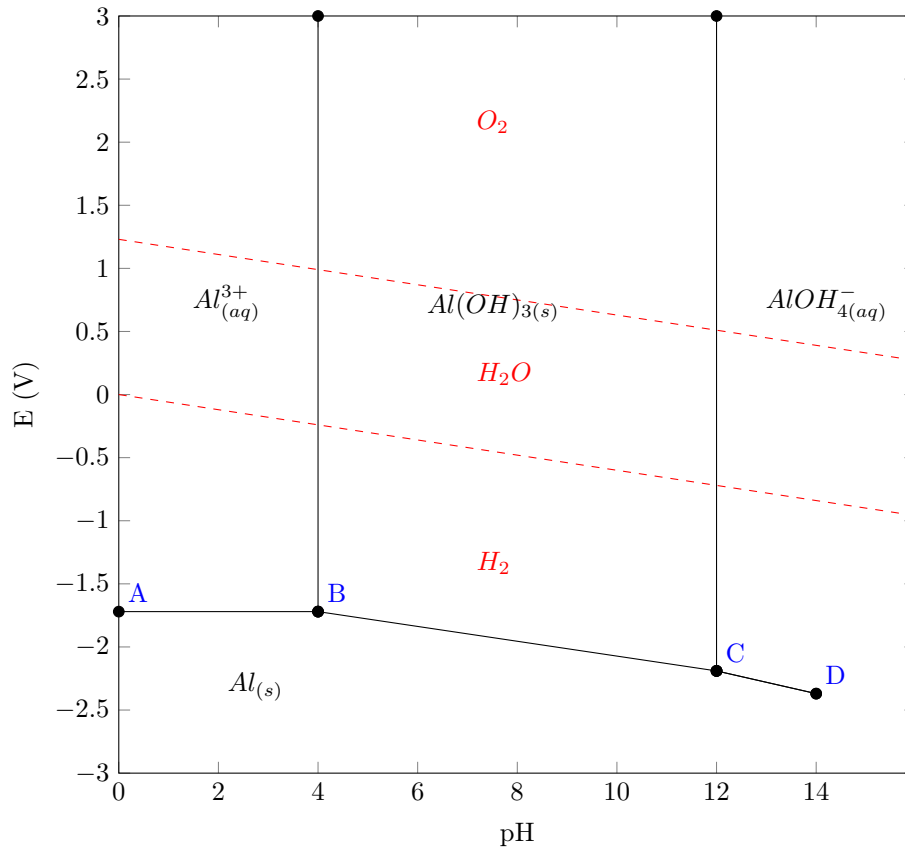
Pour établir la diagramme E-pH de l'aluminium, on commence par calculer le nombre d'oxydation des espèces de l'aluminium, en se limitant à la liste suivante :  $Al_{(s)}$ ,  $Al_{(aq)}^{3+}$ ,  $Al(OH)_{3(s)}$  et  $AlOH_{4(aq)}^-$  Nombres d'oxydation :

- $n_o(Al_{(s)}) = 0$
- $n_o(Al_{(aq)}^{3+}) = +III$
- $n_o(Al(OH)_{3(s)}) = +III$
- $n_o(AlOH_{4(aq)}^-) = +III$

On peut maintenant placer les espèces sur le diagramme

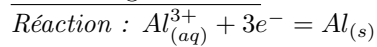
*Remarque : On note  $10^{-3} mol.L^{-1}$  la concentration de tracé du diagramme*

# Diagramme potentiel-pH de l'aluminium



Calcul des pentes :

Pour le segment AB :

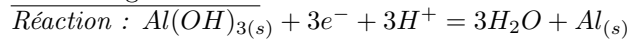


Formule de Nernst :  $E(Al_{(aq)}^{3+}/Al_{(s)}) = E^0(Al_{(aq)}^{3+}/Al_{(s)}) + \frac{0.06}{3} \log(c)$

Equation du segment AB

$$E(Al_{(aq)}^{3+}/Al_{(s)}) = -1.72V$$

Pour le segment BC :



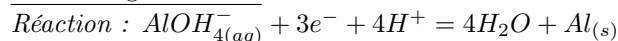
Formule de Nernst :

$E(Al(OH)_{3(s)}/Al_{(s)}) = E^0(Al(OH)_{3(s)}/Al_{(s)}) + \frac{0.06}{3} \log([H^+]^3)$

Equation du segment BC

$$E(Al(OH)_{3(s)}/Al_{(s)}) = -2.30 - 0.06pHV$$

Pour le segment CD :



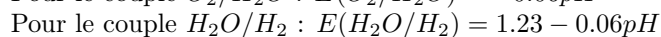
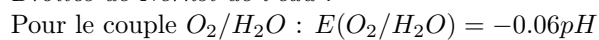
Formule de Nernst :

$$E(Al(OH)_{3(s)}/Al(OH)_{4(aq)}^-) = E^0(Al(OH)_{3(s)}/AlOH_{4(aq)}^-) + \frac{0.06}{3} \log([H^+]^4 \times c)$$

Equation du segment CD

$$E(Al(OH)_{3(s)}/Al(OH)_{4(aq)}^-) = -2.55 - 0.08pHV$$

Droites de Nernst de l'eau :



En superposant le diagramme E-pH de l'eau a celui de l'aluminium, on observe que le domaine de  $Al_{(s)}$  et celui de  $H_2O$  sont **entierement disjoints**.

Cependant expérimentalement, une **fine couche d'oxyde protège l'aluminium** et le rend stable dans l'eau : C'est le phénomène de **passivation**

### 3 Expérience réalisée

#### 3.1 Description de la manipulation

Liste du materiel utilisé:

- Bécher
- Burette graduée
- Agitateur magnétique
- Barreau aimanté
- pH-mètre (Voir 3.4 pour le suivi pH-métrique)
- Conductimètre (Voir 3.3 pour le suivi conductimétrique)

#### 3.2 Réactions mises en jeu lors du titrage

3 réactions sont majoritaires lors de ce titrage :

Dans l'ordre chronologique,

1.  $H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$
2.  $Al_{(aq)}^{3+} + 3HO^- = Al(OH)_{3(s)}$
3.  $Al(OH)_{3(s)} + HO^- = Al(OH)_{4(aq)}^-$

#### 3.3 Suivi conductimétrique

##### 3.3.1 Equations conductimétriques

On va dresser un tableau des espèces et de leur variation pour un volume entre la première et la deuxième équivalence. Pour la suite, on posera  $x = \frac{V}{V_0}$ , où  $V_0$  est le volume d'eau rajouté au début du titrage dans le bécher.

1 - Pour  $V_{eq1} < V < V_{eq2}$

	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	$Al^{3+}$	$3HO^-$	$Na^+$	$Al(OH)_{3(s)}$	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	$Na^+$
Quantité ajoutée	$V_0(3c_1 + c_2)$	$c_1V_0$	$c(V - V_{eq1})$	$cV$	0	$V_0(3c_1 + c_2)$	$cV$
Quantité après réaction		$c_1V_0 - \frac{1}{3}c(V - V_{eq1})$	$\epsilon$		Cristaux		

Table 1: Tableau de variation des espèces pour  $V_{eq1} < V < V_{eq2}$

Formule de Kohlrausch :

$$\sigma = \frac{V_0}{V+V_0} [(3c_1 + c_2)\lambda_{SO_4^{2-}} + (C_1 - \frac{cV_{eq1}}{3V_0})\lambda_{(Al^{3+})} + C\frac{V}{V_0}(\lambda_{(Na^+)} + \frac{1}{3}\lambda_{(Al^{3+})})]$$

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

$$\text{Alors } \sigma_{corr} = (3c_1 + c_2)\lambda_{SO_4^{2-}} + (C_1 - \frac{cV_{eq1}}{3V_0})\lambda_{(Al^{3+})} + C(\lambda_{(Na^+)} + \frac{1}{3}\lambda_{(Al^{3+})}) \times x$$

Pente (p) du segment représentant le titrage pour V entre  $V_{eq1}$  et  $V_{eq2}$

$$p = C(\lambda_{(Na^+)} + \frac{1}{3}\lambda_{(Al^{3+})}) \text{ en Siemens (S)}$$

### 3.3.2 Résultats des expériences (Conductimétrie)

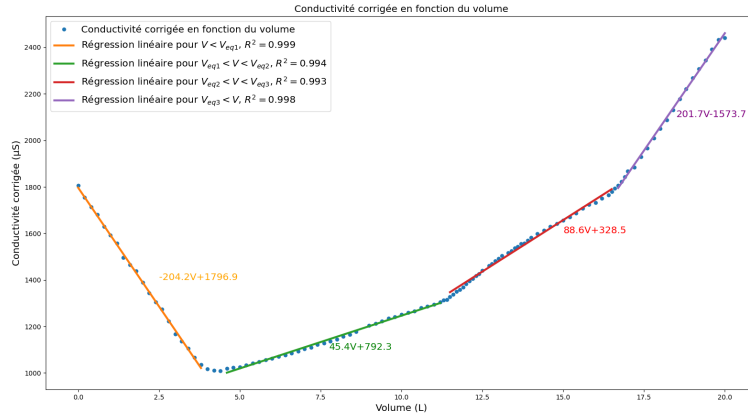


Figure 1: Conductivité en fonction du volume versé, avec régressions linéaires par morceaux

*Comparaison des pentes :*

Avec les valeurs de conductivité molaires ioniques, on calcule la valeur qui devraient théoriquement être obtenues

Valeurs numériques des pentes

$$p_{Theorique} = 70.4 \mu S.L^{-1}$$

$$p_{Experimental} = 45.4 \mu S.L^{-1}$$

On remarque que les portions de régressions linéaires ont un très bon coefficient de corrélation (de 0.993 à 0.999), ce qui indique que l'échantillon est assez étendu

### 3.4 Suivi pH-métrique

#### 3.4.1 Résultat des expériences

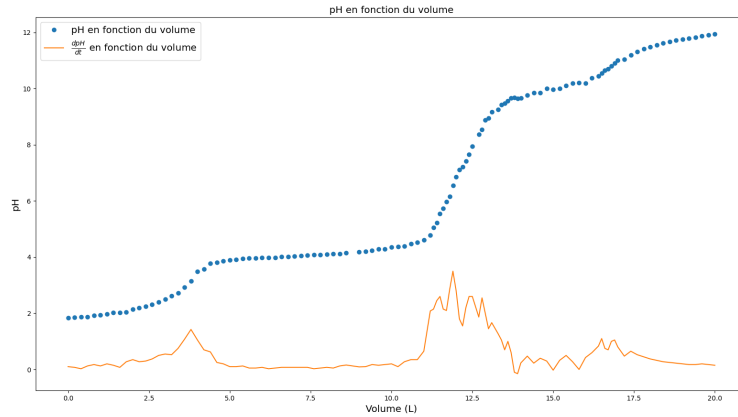


Figure 2: pH en fonction du volume versé, et dérivée du pH en fonction du volume versé

On cherche à retrouver les coordonnées des points anguleux qui représentent l'apparition d'un précipité

**Au premier point anguleux (Apparition de  $Al(OH)_3(s)$ ):**

Réaction :  $Al^{3+}_{(aq)} + 3HO^- = Al(OH)_3(s)$

Par définition, pour cette réaction,  $K_s = [Al^{3+}][HO^-]^3$  ( $\alpha_1$ )

**On cherche donc  $[Al^{3+}]$  et  $[HO^-]$**

$[Al^{3+}] = \frac{c_1 V_0}{V_0 + V_{eq1}}$  ( $\beta_1$ )

On lit le pH sur la courbe :  $pH_{ang1} = 4$

Et  $[HO^-] = 10^{pH_{ang1} - 14}$  ( $\gamma_1$ )

**Calculons maintenant  $c_1$  grâce au deuxième volume équivalent**

On remarque que  $V_{eq2} = 11.7$  mL, et  $V_{eq1} = 3.7$  mL, grâce au tracé de la dérivée du pH

Or, à l'équivalence,  $n(Al^{3+}) = \frac{n(HO^-)}{3}$

Donc, en remplaçant les quantités de matière,  $c_1 = \frac{c(V_{eq2} - V_{eq1})}{3V_0}$  ( $\delta_1$ )

On peut maintenant combiner les formules  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\gamma_1$ , et  $\delta_1$  pour retrouver  $K_s$

**Produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium (III)**

$$K_s = (10^{pH_{ang1} - 14})^3 \times \frac{c(V_{eq2} - V_{eq1})}{3(V_{eq1} + V_0)}$$

$$K_s = 2.6 \times 10^{-33}$$

**Au deuxième point anguleux (Disparition de  $Al(OH)_{3(s)}$ ):**

Réaction :  $Al(OH)_{3(s)} + HO^- = Al(OH)_{4(aq)}^-$

Par définition, pour cette réaction,  $K_f = \frac{[Al(OH)_{4(aq)}^-]}{[HO^-]} (\alpha_2)$

**On cherche donc  $[Al(OH)_{4(aq)}^-]$  et  $[HO^-]$**

$[Al(OH)_{4(aq)}^-] = \frac{c_1 V_0}{V_0 + V_{eq3}} (\beta_2)$

On lit le pH sur la courbe :  $pH_{ang2} = 9.5$

Remarque : Ce point anguleux étant moins marqué, il est difficile de trouver avec exactitude le pH de disparition de  $Al(OH)_{3(s)}$  Et  $[HO^-] = 10^{pH_{ang1} - 14} (\gamma_2)$

$c_1$  a précédemment été calculée

$c_1 = \frac{c(V_{eq2} - V_{eq1})}{3V_0} (\delta_2)$

On peut maintenant combiner les formules  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma_2$ , et  $\delta_2$  pour retrouver  $K_d$

Constante de formation de l'ion complexe aluminate

$$K_f = 10^{14 - pH_{ang2}} \times \frac{c(V_{eq2} - V_{eq1})}{3(V_{eq3} + V_0)}$$

$$K_f = 81.3$$



## 4 Simulation du dosage

Le logiciel Dozzaqueux a été utilisé afin de comparer expérience et théorie

La simulation a été réalisée avec les quantités suivantes :

- $[SO_2^-] = 0.0065 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[Al^{3+}] = 0.003 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[H^+] = 0.004 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[Na^+] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[OH^-] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$

Voici la courbe de dosage obtenue en conductimétrie

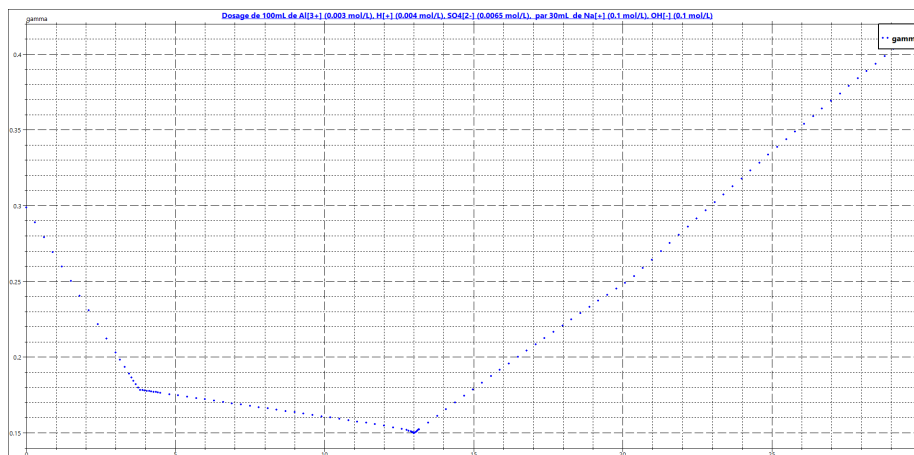


Figure 3: Conductivité en fonction du volume versé (Simulation)

Et celle obtenue en pH-métrie

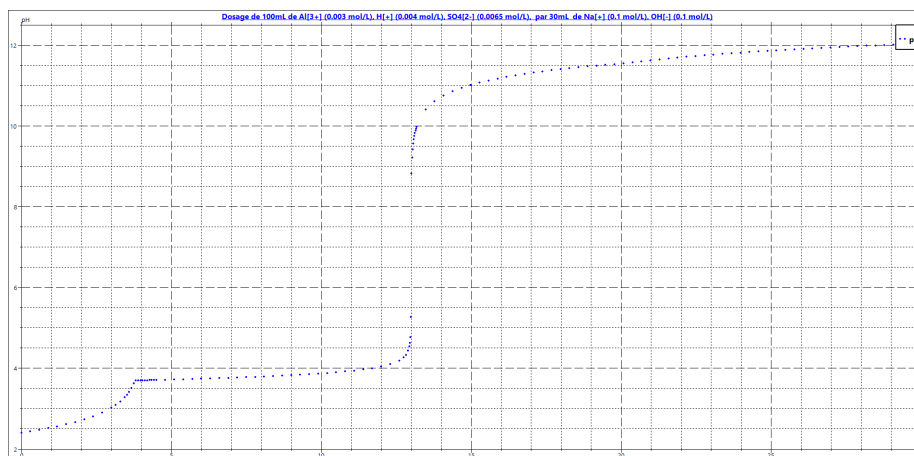


Figure 4: pH en fonction du volume versé (Simulation)

On remarque que la deuxième portion de pente sur le dosage conductimétrique a une pente négative, alors que expérimentalement elle est positive. cela est du a l'apparition du précipité, qui a pu obstruer l'électrode conductimétrique et ainsi fausser les mesures. On observe aussi sur la courbe de pH que le deuxième point anguleux est très peu marqué, ce qui confirme que expérimentalement, il est compliqué d'être précis en ce point.

## 5 Incertitudes

Par **propagation des incertitudes**, on obtient  $u(K_f) = 1.24$  et  $u(K_s) = 3.98 \times 10^{-35}$

On remarque encore une fois que l'incertitude relative sur  $K_f$  est **plus grande** que celle sur  $K_s$ , ce qui est cohérent avec les observations

## 6 Conclusion du TP

Nous avons donc **mesuré les valeurs expérimentales de la constante de formation de l'ion complexe aluminate** et du **produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium (III)**

Le tableau suivant résume les valeurs obtenues:

	Valeur théorique	Valeur Expérimentale	Ecart Relatif
$K_s$	$10^{-33}$	$2.6 \times 10^{-33}$	1.6%
$K_f$	100	81.3	18.7%

Table 2: Tableau récapitulatif du TP

On remarque encore une fois que la mesure de  $K_s$  est **bien plus satisfaisante** que celle de  $K_f$

## 7 Annexe (Code python)

Voici le code python du tracé des graphes et des régressions linéaires

```
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3
4
5 # Coefficient de correlation
6
7
8 def r_carre(valeurs_mesurees, valeurs_predites):
9     somme1, somme2 = 0, 0
10    moyenne = np.mean(valeurs_mesurees)
11    for k in range(len(valeurs_mesurees)):
12        somme1 += (valeurs_mesurees[k] - valeurs_predites[k]
13                ]) ** 2
14        somme2 += (valeurs_mesurees[k] - moyenne) ** 2
15    return float(1 - (somme1 / somme2))
16
17 # Donnees experimentales
18
19
20 conductivite = np.array(
21     [1807, 1751, 1706, 1671, 1616, 1577, 1540, 1476, 1443,
22     1412, 1362, 1314, 1274, 1241, 1189, 1133, 1102, 1069,
23     1030,
24     998, 978, 971, 967, 974, 977, 977, 983, 988, 993, 999,
25     1002, 1008, 1012, 1018, 1024, 1031, 1036, 1044, 1049,
26     1054,
27     1060, 1070, 1075, 1084, 1104, 1111, 1118, 1127, 1131,
28     1138, 1144, 1147, 1157, 1161, 1166, 1173, 1180, 1180,
29     1191,
30     1199, 1208, 1215, 1223, 1235, 1245, 1253, 1262, 1269,
31     1280, 1296, 1303, 1313, 1320, 1330, 1339, 1344, 1354,
32     1359,
33     1369, 1369, 1378, 1388, 1400, 1410, 1422, 1430, 1441,
34     1450, 1462, 1478, 1488, 1494, 1507, 1516, 1527, 1538,
35     1547,
36     1560, 1577, 1596, 1607, 1643, 1672, 1706, 1737, 1767,
37     1800, 1836, 1870, 1906, 1935, 1963, 2000, 2030, 2035])
38 pH = np.array(
39     [1.84, 1.86, 1.87, 1.87, 1.92, 1.94, 1.97, 2.02, 2.03,
40     2.05, 2.14, 2.19, 2.25, 2.31, 2.40, 2.51, 2.62, 2.72,
41     2.92,
42     3.15, 3.49, 3.57, 3.77, 3.82, 3.87, 3.9, 3.91, 3.94,
43     3.96, 3.96, 3.98, 3.99, 3.99, 4.01, 4.02, 4.04, 4.05,
44     4.07,
```

```

30     4.08, 4.08, 4.10, 4.11, 4.12, 4.16, 4.19, 4.21, 4.23,
    4.28, 4.29, 4.35, 4.37, 4.39, 4.48, 4.53, 4.62, 4.79,
    5.06,
31     5.22, 5.55, 5.74, 5.98, 6.16, 6.55, 6.86, 7.11, 7.22,
    7.42, 7.66, 7.94, 8.38, 8.55, 8.89, 8.95, 9.18, 9.26,
    9.43,
32     9.47, 9.57, 9.67, 9.69, 9.65, 9.66, 9.76, 9.85, 9.85,
    10.01, 9.97, 10.0, 10.1, 10.20, 10.21, 10.20, 10.38,
    10.44,
33     10.55, 10.66, 10.70, 10.80, 10.9, 11.01, 11.05, 11.2,
    11.31, 11.41, 11.49, 11.56, 11.62, 11.67, 11.72, 11.76,
34     11.80, 11.83, 11.87, 11.91, 11.94])
35 Volume = np.array(
36     [0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2, 2.2,
    2.4, 2.6, 2.8, 3, 3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 4, 4.2, 4.4, 4.6,
    4.8,
37     5, 5.2, 5.4, 5.6, 5.8, 6, 6.2, 6.4, 6.6, 6.8, 7, 7.2,
    7.4, 7.6, 7.8, 8, 8.2, 8.4, 8.6, 9, 9.2, 9.4, 9.6, 9.8,
    10,
38     10.2, 10.4, 10.6, 10.8, 11, 11.2, 11.3, 11.4, 11.5,
    11.6, 11.7, 11.8, 11.9, 12, 12.1, 12.2, 12.3, 12.4, 12.5,
    12.7,
39     12.8, 12.9, 13, 13.1, 13.3, 13.4, 13.5, 13.6, 13.7,
    13.8, 13.9, 14, 14.2, 14.4, 14.6, 14.8, 15, 15.2, 15.4,
    15.6,
40     15.8, 16, 16.2, 16.4, 16.5, 16.6, 16.7, 16.8, 16.9, 17,
    17.2, 17.4, 17.6, 17.8, 18, 18.2, 18.4, 18.6, 18.8, 19,
41     19.2, 19.4, 19.6, 19.8, 20])
42 conductivite_corrige = []
43 for i in range(len(conductivite)):
44     conductivite_corrige.append(conductivite[i] * (Volume[i]
    + 100) / 100)
45 # Listes coup es
46 Conductivite_1 = np.array([c for c in conductivite_corrige
    [:20]])
47 Volume_1 = np.array([v for v in Volume[:20]])
48
49 Conductivite_2 = np.array([c for c in conductivite_corrige
    [23:56]])
50 Volume_2 = np.array([v for v in Volume[23:56]])
51
52 Conductivite_3 = np.array([c for c in conductivite_corrige
    [58:95]])
53 Volume_3 = np.array([v for v in Volume[58:95]])
54
55 Conductivite_4 = np.array([c for c in conductivite_corrige
    [96:]])
56 Volume_4 = np.array([v for v in Volume[96:]])
57
58 # R gressions

```

```

59 a1, b1 = np.polyfit(Volume_1, Conductivite_1, 1)[0], np.
    polyfit(Volume_1, Conductivite_1, 1)[1]
60 Conductivite_1_polyfit = [a1 * volume + b1 for volume in
    Volume_1]
61 correlation1 = r_carre(Conductivite_1,
    Conductivite_1_polyfit)
62
63 a2, b2 = np.polyfit(Volume_2, Conductivite_2, 1)[0], np.
    polyfit(Volume_2, Conductivite_2, 1)[1]
64 Conductivite_2_polyfit = [a2 * volume + b2 for volume in
    Volume_2]
65 correlation2 = r_carre(Conductivite_2,
    Conductivite_2_polyfit)
66
67 a3, b3 = np.polyfit(Volume_3, Conductivite_3, 1)[0], np.
    polyfit(Volume_3, Conductivite_3, 1)[1]
68 Conductivite_3_polyfit = [a3 * volume + b3 for volume in
    Volume_3]
69 correlation3 = r_carre(Conductivite_3,
    Conductivite_3_polyfit)
70
71 a4, b4 = np.polyfit(Volume_4, Conductivite_4, 1)[0], np.
    polyfit(Volume_4, Conductivite_4, 1)[1]
72 Conductivite_4_polyfit = [a4 * volume + b4 for volume in
    Volume_4]
73 correlation4 = r_carre(Conductivite_4,
    Conductivite_4_polyfit)
74 #Calcul de la d r i v e du Ph en fonction du volume
75 dpH = np.gradient(pH, Volume)
76
77 # Trac s
78 plt.figure("pH")
79 plt.plot(Volume, pH, "o", label="pH en fonction du volume")
80 plt.plot(Volume, dpH, "-", label="$\\frac{dpH}{dt}$ en
    fonction du volume")
81 plt.title("pH en fonction du volume", size="x-large")
82 plt.ylabel("pH", size="x-large")
83 plt.xlabel("Volume (L)", size="x-large")
84 plt.legend(fontsize="x-large")
85
86 plt.figure("Conductivit ")
87 plt.plot(Volume, conductivite_corrige, "o", label="
    Conductivit corrig e en fonction du volume",
    markersize=5)
88 plt.plot(Volume_1, Conductivite_1_polyfit, "-",
89     label=f"Re gression lineaire pour $V<V_{{eq1}}$ , $R
    ^2 = {np.round(correlation1, 3)}$",
90     linewidth=3)
91 plt.text(2.5, 1400, f"{np.round(a1, 1)}V+{np.round(b1, 1)}",
    color="orange", size="x-large")

```

```

92 plt.plot(Volume_2, Conductivite_2_polyfit, "-",
93          label=f"Regression lineaire pour $V_{\{eq1\}} < V < V_{\{eq2\}}$, $R^2 = \{np.round(correlation2, 3)\}$",
94          linewidth=3)
95 plt.text(7.75, 1100, "{}V+{}".format(np.round(a2, 1), np.
          round(b2, 1)), color="green", size="x-large")
96 plt.plot(Volume_3, Conductivite_3_polyfit, "-",
97          label=f"Regression lineaire pour $V_{\{eq2\}} < V < V_{\{eq3\}}$, $R^2 = \{np.round(correlation3, 3)\}$",
98          linewidth=3)
99 plt.text(15, 1600, f"{np.round(a3, 1)}V+{np.round(b3, 1)}",
          color="red", size="x-large")
100 plt.plot(Volume_4, Conductivite_4_polyfit, "-",
101          label=f"Regression lineaire pour $V_{\{eq3\}} < V$, $R^2 = \{np.round(correlation4, 3)\}$",
102          linewidth=3)
103 plt.text(18.5, 2100, "{}V{}".format(np.round(a4, 1), np.
          round(b4, 1)), color="purple", size="x-large")
104
105 plt.title("Conductivite corrige en fonction du volume",
          size="x-large")
106 plt.ylabel("Conductivite corrige ( S )", size="x-large")
107 plt.xlabel("Volume (L)", size="x-large")
108 plt.legend(fontsize="x-large")
109 plt.show()

```