

# TP 2 : Mesure de produit de solubilité et constante de formation d'un complexe

Térence Marchi, Anycia Raulet

Le but de ce TP 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  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) en concentration  $c_1$
- de l'acide sulfurique (composé de formule  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en concentration  $c_2$ , par une solution d'hydroxyde de sodium (composé de formule  $\text{NaOH}$ ) de concentration  $c$  (solution appelée soude).

Le pH-mètre et le conductimètre se complètent car ils permettent de préciser les équivalences. De plus, le dosage conductimétrique révèle aussi d'autres informations.

## I Étude de la méthode

La liste des espèces est :  $\text{Al}(s)$ ,  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ . La concentration de tracé est  $c = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 1. Diagramme E/pH :

- i. Dans  $\text{Al}(s)$ ,  $NO(\text{Al}) = 0$  ; dans  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ ,  $NO(\text{Al}) = +III$  ; dans  $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ ,  $NO(\text{Al}) = +III$  ; et dans  $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ ,  $NO(\text{Al}) = +III$ . Ainsi :

(I)	$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$
(II)	$\text{Al}(\text{OH})_3(s)$
(III)	$\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$
(IV)	$\text{Al}(s)$

- ii. Pour le couple  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(s)$  l'équation de réaction est  $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- = \text{Al}(s)$  Donc d'après la loi de Nernst :

$$E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1.66 + \frac{0.06}{3} \log([\text{Al}^{3+}])$$

$$E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\circ + 0.02 \log(c)$$

La frontière se situe donc en  $-1.72 \text{ V}$

Pour le couple  $\text{Al}(\text{OH})_3(s)/\text{Al}(s)$  l'équation de réaction est  $\text{Al}(\text{OH})_3(s) + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Al}(s) + 3\text{H}_2\text{O}$  Donc d'après la loi de Nernst :

$$E_{\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}} = E_{\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}}^\circ + \frac{0.06}{3} \log([\text{H}^+]^3)$$

$$E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = E_{\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}}^\circ - 0.06 \text{ pH}$$

Or  $E_{\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}} = -1.55 \text{ V}$  lorsque  $\text{pH} = 14$  donc  $E_{\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}}^\circ = -1.55 + 0.06 * 14 = -0.71 \text{ V}$ .

L'équation de la frontière est donc :  $E_{\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}} = -0.71 - 0.06 \text{ pH}$

Pour le couple  $\text{Al}(\text{OH})_4^-(s)/\text{Al}(s)$  l'équation de réaction est  $\text{Al}(\text{OH})_4^-(s) + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{Al}(s) + 4\text{H}_2\text{O}$  Donc d'après la loi de Nernst :

$$E_{\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}} = E_{\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}}^\circ + \frac{0.06}{3} \log([\text{H}^+]^4)$$

$$E_{Al^{3+}/Al} = E_{Al(OH)_4^-/Al}^\circ - 0.06 * \frac{4}{3} pH$$

Or  $E_{Al(OH)_4^-/Al} = -2.44 \text{ V}$  lorsque  $pH = 14$  donc  $E_{Al(OH)_4^-/Al}^\circ = -2.44 + 0.06 * 14 * \frac{4}{3} = -1.32 \text{ V}$ .

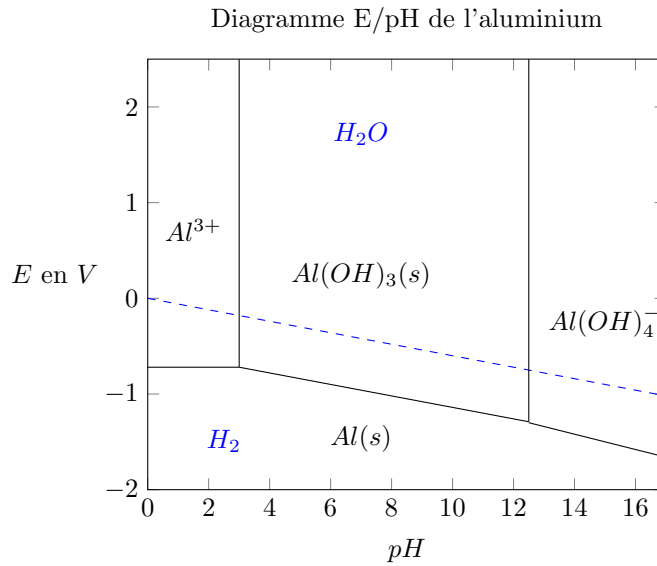
L'équation de la frontière est donc :  $E_{Al(OH)_4^-/Al} = -1.32 - 0.08 pH$

- iii. On peut y juxtaposer la droite de Nernst du couple  $H_3O^+/H_2O$ , l'équation est  $2H^+ + 2e^- = H_2$  ce qui nous donne avec la loi de Walther Hermann Nernst, et en considérant  $P(H_2) = P^\circ$ :

$$E_{H_3O^+/H_2} = \frac{0.06}{2} \cdot \log\left(\frac{P^\circ [H^+]^2}{P(H_2)}\right)$$

$E_{H_3O^+/H_2} = -0.06 pH$

Nous pouvons donc concentrer nos informations dans un diagramme E/pH pour l'aluminium, avec le couple de l'eau en bleu :

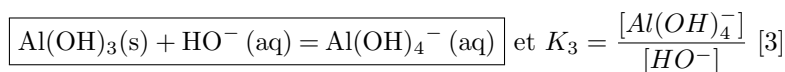
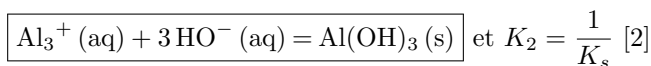
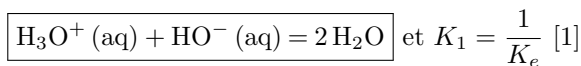


Nous remarquons que le domaine de l'aluminium ne coïncide pas avec celui de l'eau ce qui signifie que l'aluminium ne peut exister dans l'eau sous forme  $Al(s)$ . Cependant en réalité lorsque que l'on met de l'aluminium dans l'eau il ne change pas d'état cela est due à la formation d'une fine couche d'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) à la surface du métal. Cette couche d'oxyde, très mince, agit comme une barrière protectrice, empêchant davantage de réactions entre l'aluminium et l'eau.

## 2. Réactions de dosage :

Dans notre becher nous allons suivre l'évolution de trois espèces  $H_3O^+(aq)$ ,  $Al_3^+(aq)$  et  $Al(OH)_3(s)$ .

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

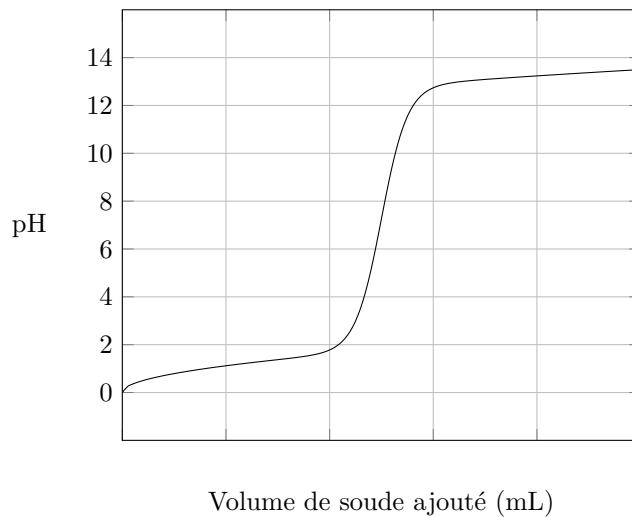


- ii. En assimilant l'acide sulfurique à un diacide fort nous pouvons calculer le pH de la solution (A).

$pH = -\log(2c_2)$

- iii. Traçons 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  $c$ .

Évolution théorique du pH de l'acide sulfurique en fonction du volume de soude ajouté



Nous avons donc fait les mesures de pH et tracé l'évolution de celui en fonction du volume sur python.

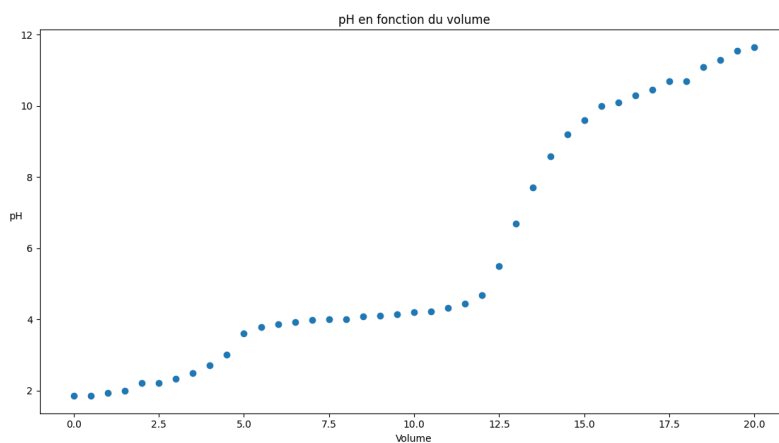


Figure 1:  $\text{pH} = f(V)$

Nous avons aussi dérivé la courbe de pH par rapport au volume pour mettre en évidence les sauts de pH et les volumes équivalents.

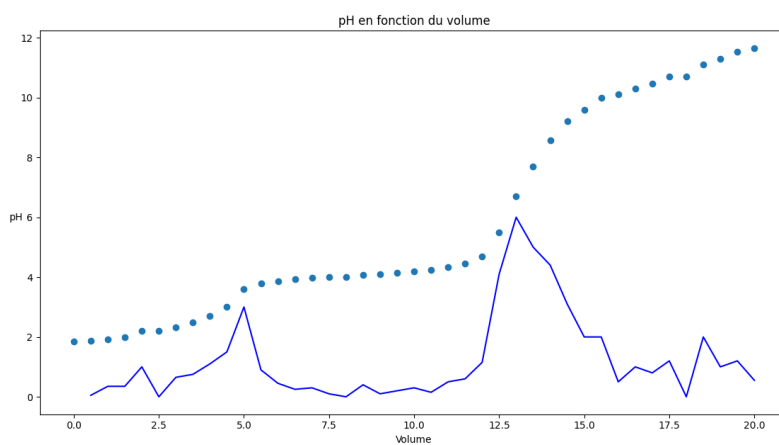
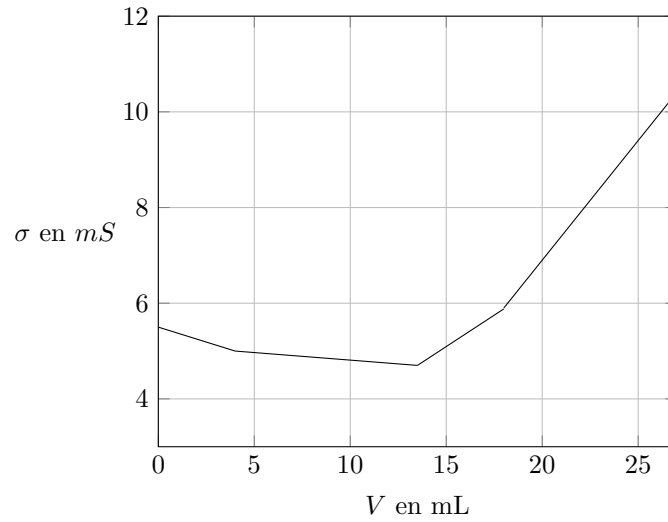


Figure 2:  $\text{dpH} = f(V)$

- iv. Traçons l'allure de la courbe de dosage conductimétrique théorique de la solution d'hydroxyde d'aluminium.

Évolution théorique de  $\sigma$  de l'hydroxyde d'aluminium en fonction du volume de soude ajouté



Nous avons donc fait les mesures de  $\sigma$  et tracé l'évolution de celle-ci en fonction du volume sur python.

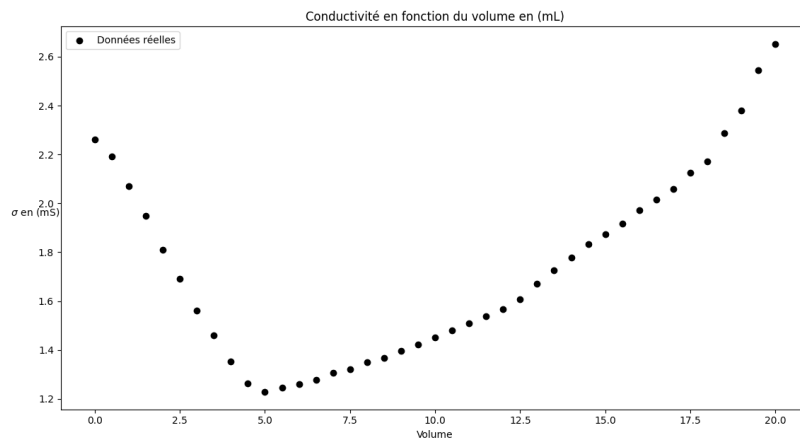


Figure 3:  $\sigma = f(V)$

Nous avons ensuite réalisé une régression linéaire pour extraire les quatres pentes issues des quatres morceaux de droites.

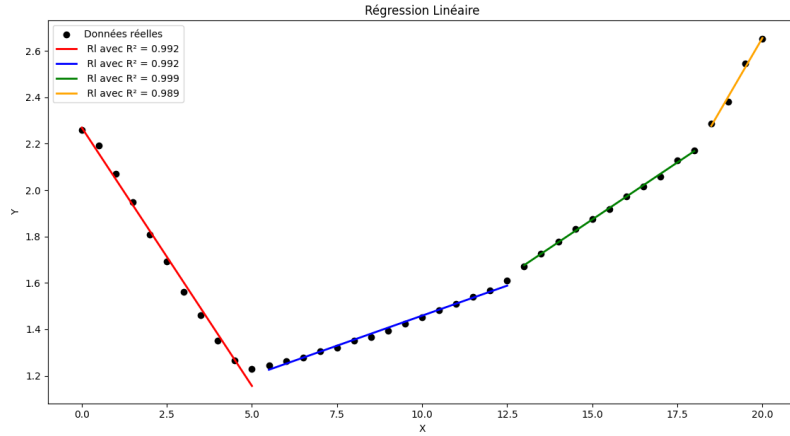


Figure 4: régressions

On obtient donc quatres pentes, on peut noter que les quatres coefficients de corrélation sont très bon.

	régression 1	régression 2	régression 3	régression 4
pentés	-0.22	0.052	0.098	0.252

Table 1: Tableau des pentes

- v. 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  $y = \sigma_{corr}(x)$ , l'expression théorique et la valeur numérique de chaque pente du graphe de conductivité corrigée. On notera que  $\sigma^{corr} = \frac{V+V_0}{V_0}\sigma$ .

	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	$+H_3O^+$	$+HO^-$	$+Na^+$	$= 2H_2O$	$+\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	$+Na^+$
quantité ajoutée	$(c_2 + 3c_1)V_0$	$2c_2V_0$	$cV$	$cV$	*	$(c_2 + 3c_1)V_0$	$cV$
n après réaction	$(c_2 + 3c_1)V_0$	$2c_2V_0 - cV$	$\varepsilon$	$cV$	*	$(c_2 + 3c_1)V_0$	$cV$

Table 2:  $0 < V < V_1^{eq}$

$$\sigma_1^{corr} = \frac{c}{V_0}(\lambda_{Na^+} - \lambda_{H_3O^+}) \cdot V + (c_2 + 3c_1)\lambda_{SO_4^{2-}} + 2c_2\lambda_{H_3O^+}$$

$$\frac{c}{V_0}(\lambda_{Na^+} - \lambda_{H_3O^+}) = -0.299 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mL}^{-1}$$

	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	$+Al^{3+}$	$+3HO^-$	$+Na^+$	$= Al(OH)_3$	$+\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	$+Na^+$
quantité ajoutée	$(c_2 + 3c_1)V_0$	$c_1V_0$	$c(V - V_1^{eq})$	$cV$	0	$(c_2 + 3c_1)V_0$	$cV$
n après réaction	$(c_2 + 3c_1)V_0$	$c_1V_0$	$\varepsilon$	$cV$	cristaux	$(c_2 + 3c_1)V_0$	$cV$
		$-\frac{1}{3}c(V - V_1^{eq})$					

Table 3:  $V_1^{eq} < V < V_2^{eq}$

$$\sigma_2^{corr} = \frac{c}{V_0}(\lambda_{Na^+} - \frac{1}{3}\lambda_{Al^{3+}}) \cdot V + (c_2 + 3c_1)\lambda_{SO_4^{2-}} + (c_1 - c\frac{V_1^{eq}}{3V_0})\lambda_{Al^{3+}}$$

$$\frac{c}{V_0}(\lambda_{Na^+} - \frac{1}{3}\lambda_{Al^{3+}}) = 0.003 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mL}^{-1}$$

	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	$+Al(OH)_3$	$+3HO^-$	$+Na^+$	$= Al(OH)_4^-$	$+\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	$+Na^+$
quantité ajoutée	$(c_2 + 3c_1)V_0$	$\frac{c}{3}(V - V_1^{eq})$	$c(V - V_2^{eq})$	$cV$	0	$(c_2 + 3c_1)V_0$	$cV$
n après réaction	$(c_2 + 3c_1)V_0$	$\frac{c}{3}(V - V_1^{eq})$ $-c(V - V_2^{eq})$	$\varepsilon$	$cV$	$c(V - V_2^{eq})$	$(c_2 + 3c_1)V_0$	$cV$

Table 4:  $V_2^{eq} < V < V_3^{eq}$

$$\sigma_3^{corr} = \frac{c}{V_0}(\lambda_{Na^+} + \lambda_{Al^{3+}} + 4\lambda_{HO^-}) \cdot V + (c_2 + 3c_1)\lambda_{SO_4^{2-}} - c\frac{V_2^{eq}}{V_0}(\lambda_{Al^{3+}} + 4\lambda_{HO^-})$$

$$\frac{c}{V_0}(\lambda_{Na^+} + \lambda_{Al^{3+}} + 4\lambda_{HO^-}) = 0.084 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mL}^{-1}$$

	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	$+Al(OH)_4^-$	$+HO^-$	$+Na^+$
quantité dans le becher	$(c_2 + 3c_1)V_0$	$c(V_3^{eq} - V_2^{eq})$	$c(V - V_3^{eq})$	$cV$

Table 5:  $V_3^{eq} < V$

$$\sigma_4^{corr} = \frac{c}{V_0}(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) \cdot V + (c_2 + 3c_1)\lambda_{SO_4^{2-}} - c\frac{V_3^{eq} - V_2^{eq}}{V_0}(\lambda_{Al^{3+}} + 4\lambda_{HO^-})$$

$$\frac{c}{V_0}(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) = 0.024 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mL}^{-1}$$

## II Analyse des résultats

Nous allons maintenant calculer à partir des données des manipulations la valeur de  $K_s$  et  $K_f$  ainsi que leurs incertitudes pour les comparer aux valeurs tabulés dans la documentation.

### 1. Calcul de $K_s$

On a dosé  $H_3O^+$  par  $HO^-$  donc les ions  $HO^-$  ont neutralisé tous les ions  $H_3O^+$  présents initialement à cause de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ . On a donc versé pour l'instant  $V_{eq}^1 = 5 \text{ mL}$  de soude. Dès que les ions oxoniums sont neutralisés, on commence à précipiter les ions aluminium et quelques cristaux de  $Al(OH)_3(s)$  commencent à apparaître. Pour montrer que l'on vient juste de passer l'équivalence on va rajouter une goutte supplémentaire de volume  $V_g = 0.05 \text{ mL}$ .

$$[Al^{3+}][OH^-]^3 = K_s \quad [1]$$

Nous pouvons calculer la valeur de la concentration de  $Al^{3+}$  à l'aide de l'équivalence :

$$[Al^{3+}] = \frac{c_1 V_0}{V_{eq}^1 + V_g + V_0}$$

Ainsi en appliquant  $-\log()$  à la relation [1] et en notant  $pH_1$  le pH de la solution à la première équivalence :

$$pH_1 = 14 + \frac{1}{3} \log \left( \frac{K_s(V_0 + V_{eq}^1 + V_g)}{c_1 V_0} \right)$$

On mesure un volume  $V_{eq}^1 = 5 \text{ mL}$  sur le graphe de conductimétrie et un  $pH_1 = 4$ . Ainsi avec  $V_0 = 100 \text{ mL}$ ,  $V_g = 0.05 \text{ mL}$  et  $c_1 = 1.5 \cdot 10^{-3}$  on obtient :

$$K_s = 1.42 \cdot 10^{-33}$$

Nous pouvons maintenant calculer la propagation de toutes les incertitudes de mesure accumulées qui ont un impact sur la mesure de  $K_s$ .

$$u_{K_s} = K_s \sqrt{\left(\frac{u_{pH}}{pH}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_0}}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u_{c_1}}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{eq}^1}}{V_{eq}^1}\right)^2}$$

Avec  $\frac{u_{pH}}{pH} = 2\%$ ,  $u_{V_0} = 2 \text{ mL}$ ,  $\frac{u_{c_1}}{c_1} = 5\%$  et  $u_{V_{eq}^1} = 0.5 \text{ mL}$  : l'incertitude du pH-mètre, de la pipette jaugée, de la concentration  $c_1$  et de la lecture de  $V_{eq}^1$ . L'application numérique nous donne  $u_{K_s} = 1.64 \cdot 10^{-34}$ , ainsi :

$$K_s = 1.42 \cdot 10^{-33} \pm 1.64 \cdot 10^{-34}$$

## 2. Calcul de $K_f$

Après la première équivalence une nouvelle réaction à lieu,  $Al(OH)_3(s) + HO^-(aq) = Al(OH)_4^-(aq)$  on peut donc exprimer la constante de l'évolution de cette réaction.

$$K_f = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[HO^-]} \quad [2]$$

Nous pouvons calculer la valeur de la concentration de  $Al(OH)_4^-$  à l'aide de la seconde équivalence :

$$[Al(OH)_4^-] = \frac{c_1 V_0}{V_{eq}^2 - V_{eq}^1 + V_0}$$

Ainsi en appliquant  $-\log()$  à la relation [2] et en notant  $pH_2$  le pH de la solution à la seconde équivalence :

$$pH_2 = 14 - \log \left( \frac{K_f (V_{eq}^2 - V_{eq}^1 + V_0)}{c_1 V_0} \right)$$

On mesure des volumes  $V_{eq}^1 = 5 \text{ mL}$  et  $V_{eq}^2 = 13 \text{ mL}$  sur le graphe de conductimétrie et un  $pH_2 = 6.6$ . Ainsi avec  $V_0 = 100 \text{ mL}$  et  $c_1 = 1.5 \cdot 10^{-3}$  on obtient :

$$K_f = 114$$

Nous pouvons maintenant calculer la propagation de toutes les incertitudes de mesure accumulées qui ont un impact sur la mesure de  $K_f$ .

$$u_{K_f} = K_f \sqrt{\left(\frac{u_{pH}}{pH}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_0}}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u_{c_1}}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{eq}^1}}{V_{eq}^1}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{eq}^2}}{V_{eq}^2}\right)^2}$$

En utilisant les mêmes valeurs que pour le calcul de l'incertitude de  $K_s$  on obtient  $u_{K_f} = 23.72$ , ainsi :

$$K_f = 114 \pm 24$$

## 3. Comparaison des pentes

En regroupant les valeurs des pentes théoriques et expérimentales on obtient :

	régression 1	régression 2	régression 3	régression 4
pentés théoriques	-0.29	0.0029	0.084	0.024
pentés expérimentales	-0.22	0.0052	0.098	0.252

Table 6: Tableau des pentes expérimentales et théoriques

Nos valeurs de pentes sont de même signe que les pentes théoriques, elles sont cohérentes avec la théorie, seule la quatrième n'est pas dans le bon ordre de grandeur. Cela peut être dû à la trop faible quantité de points sur la dernière partie de la courbe de conductivité, ce qui a pu fausser les valeurs de la dernière régression linéaire.

## III Codes

Listing 1: code regression linéaire MSE

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 def regression_lineaire(x, y):
5     n = len(x)
6
7     # Calcul des moyennes
8     mean_x = np.mean(x)
9     mean_y = np.mean(y)
10
11     # Calcul des coefficients de la regression lineaire

```

```

12     numérateur = np.sum((x - mean_x) * (y - mean_y))
13     dénominateur = np.sum((x - mean_x)**2)
14     a = numérateur / dénominateur
15     b = mean_y - a * mean_x
16
17     # Prediction des valeurs
18     y_pred = a * x + b
19
20     # Calcul du coefficient de détermination (R2)
21     ss_total = np.sum((y - mean_y)**2)
22     ss_residual = np.sum((y - y_pred)**2)
23     r2 = 1 - (ss_residual / ss_total)
24
25     return a, b, y_pred, r2
26
27 # Donnees d'expériences
28 pH[1.85,1.86,1.93,2.0,2.2,2.2,2.33,2.48,2.7,3,3.6,3.78,3.87,3.92,3.98,4,4,4.08,4.1,
29 4.14,4.2,4.23,4.33,4.45,4.68,5.5,6.7,7.7,8.58,9.2,9.6,
30 10,10.1,10.3,10.46,10.7,10.7,11.1,11.3,11.54,11.65,11.7]
31 C=np.array([2.26,2.18,2.05,1.920,1.774,1.650,1.515,1.412,
32 1.3,1.21,1.17,1.18,1.19,1.2,1.22,1.23,1.25,1.260,1.28,1.3,
33 1.32,1.34,1.36,1.38,1.4,1.43,1.48,1.52,1.56,1.6,1.63,1.66,
34 1.7,1.73,1.76,1.81,1.84,1.93,2.0,2.13,2.21,2.25])
35 V=np.array([0,0.5,1,1.5,2,2.5,3,3.5,4,4.5,5,5.5,6,6.5,7,7.5,8,8.5,9,9.5,10,
36 10.5,11,11.5,12,12.5,13,13.5,14,14.5,15,15.5,16,16.5,17,17.5,18,18.5,19,19.5,20,20.5])
37 C_c=np.array([2.26    , 2.1909  , 2.0705  , 1.9488  , 1.80948 , 1.69125 , 1.56045,1.46142,
38     1.352   , 1.26445 , 1.2285   , 1.2449   , 1.2614   , 1.278    ,
39     1.3054  , 1.32225 , 1.35     , 1.3671   , 1.3952   , 1.4235   , 1.452    ,
40     1.4807  , 1.5096  , 1.5387   , 1.568     , 1.60875 , 1.6724   , 1.7252   ,
41     1.7784  , 1.832   , 1.8745   , 1.9173   , 1.972    , 2.01545 , 2.0592   ,
42     2.12675 , 2.1712  , 2.28705 , 2.38     , 2.54535 , 2.652   , 2.7    ])
43 V1=V[:11]
44 V2=V[11:26]
45 V3=V[26:37]
46 V4=V[37:]
47 C_c1=C_c[:11]
48 C_c2=C_c[11:26]
49 C_c3=C_c[26:37]
50 C_c4=C_c[37:]
51
52 # Appel de la fonction de regression lineaire
53 a1, b1, y_pred1, r21 = regression_lineaire(V1, C_c1)
54 a2, b2, y_pred2, r22 = regression_lineaire(V2, C_c2)
55 a3, b3, y_pred3, r23 = regression_lineaire(V3, C_c3)
56 a4, b4, y_pred4, r24 = regression_lineaire(V4, C_c4)
57
58 # Afficher les resultats
59 print("a1,b1_=", a1,b1)
60 print("a2,b2_=", a2,b2)
61 print("a3,b3_=", a3,b3)
62 print("a4,b4_=", a4,b4)
63
64 ##Trace de la derive du pH
65
66 dpH=np.diff(pH)/0.5
67 plt.plot(V[1:],2.5*dpH,color='blue')
68 plt.scatter(V,pH)
69 plt.title('pH en fonction du volume')
70 plt.xlabel('Volume')
71 plt.ylabel('pH',rotation=0)
72 plt.show()
73
74 ## Traces ded regressions lineaires
75 plt.scatter(V, C_c, color='black', label='Donnees_reelles')
76 plt.plot(V1, y_pred1, color='red', linewidth=2, label="R1_avec_R2="
77     "{}".format(np.round(r21,3)))

```



```

76 plt.plot(V2, y_pred2, color='blue', linewidth=2, label="R1 avec R2 = \
    {}".format(np.round(r22,3)))
77 plt.plot(V3, y_pred3, color='green', linewidth=2, label="R1 avec R2 = \
    {}".format(np.round(r23,3)))
78 plt.plot(V4, y_pred4, color='orange', linewidth=2, label="R1 avec R2 = \
    {}".format(np.round(r24,3)))
79
80 plt.title('Conductivite en fonction du volume (mL)')
81 plt.xlabel('Volume')
82 plt.ylabel("\sigma en (mS)", rotation=0)
83 plt.legend(fancybox=True)
84 plt.show()

```