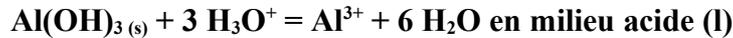


Activité S2 B.3 : Solubilité et précipitation de l'ion aluminium (III)

activité S2 B.3.1. Les ions aluminium (III) en solution aqueuse

Le précipité d'hydroxyde d'aluminium, $\text{Al(OH)}_3(s)$ est un hydroxyde amphotère peu soluble qui se dissocie suivant les réactions :



a°) Donner littéralement et numériquement les constantes d'équilibre K_1 et K_2 de ces deux réactions en fonction des données en fin d'exercice.

b°) Calculer le pH de début de précipitation, soit $\text{pH} = \text{pH}_1$ pour une concentration en élément aluminium $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, en négligeant la présence des ions complexes $[\text{Al(OH)}_4]^-$. Vérifier ensuite cette hypothèse en évaluant leur concentration à $\text{pH} = \text{pH}_1$.

c°) Calculer le pH de fin de redissolution du précipité soit $\text{pH} = \text{pH}_2$ pour une concentration en élément aluminium $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, en négligeant la présence des ions Al^{3+} . Vérifier ensuite cette hypothèse en évaluant leur concentration à $\text{pH} = \text{pH}_2$.

d°) En déduire le diagramme d'existence de l'aluminium III en fonction du pH.

Données à 298 K : $\text{pK}_e = 14,0$

Produits de solubilité : $\text{Al(OH)}_3(s) = \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \quad \text{pK}_s = 32,5$

Constante de l'équilibre : $\text{Al}^{3+} + 4 \text{OH}^- = [\text{Al(OH)}_4]^- \quad \log(K^\circ) = 33,4$

Étude de la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al(OH)}_3(s)$ en fonction du pH

Soient les équilibres suivants :



La solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al(OH)}_3(s)$ est définie comme le nombre de mole de solide dissout par unité de volume, soit ici :

$$s = [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} + [\text{Al(OH)}_4]_{\text{eq}}$$

– pour $\text{pH} < 4,0$ pas de précipité tous l'aluminium est sous forme d'ions Al^{3+}

$$\Leftrightarrow [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} = C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

– pour $\text{pH} > 10,0$ pas de précipité tous l'aluminium est sous forme d'ions $[\text{Al(OH)}_4]^-$

$$\Leftrightarrow [\text{Al(OH)}_4]_{\text{eq}} = C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

– pour $4,0 < \text{pH} < 10,0$ le précipité est présent $\Leftrightarrow s = \frac{\text{K}_s}{\omega^3} + \text{K}_2^\circ \times \omega = \frac{\text{K}_s \times h^3}{\text{K}_e^3} + \frac{\text{K}_2^\circ \times \text{K}_e}{h}$

– si Al^{3+} est majoritaire $\Leftrightarrow [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} > 10 [\text{Al(OH)}_4]_{\text{eq}} \Leftrightarrow \frac{\text{K}_s \times h^3}{\text{K}_e^3} > 10 \times \frac{\text{K}_2^\circ \times \text{K}_e}{h}$

$$\Leftrightarrow h^4 > 10 \times \frac{\text{K}_2^\circ \times \text{K}_e^4}{\text{K}_s} = 10^{-21} \quad \Leftrightarrow \text{pH} < 5,25 : s = \frac{\text{K}_s \times h^3}{\text{K}_e^3} = 10^{-10} h^3$$

et $\log(s) = (3 \text{pK}_e - \text{pK}_s) - 3 \text{pH} = 10 - 3 \text{pH}$

- si $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ est majoritaire $\Leftrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{eq}} > 10 [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} \Leftrightarrow \frac{K_2^\circ \times K_e}{h} > 10 \times \frac{K_s \times h^3}{K_e^3}$

$$\Leftrightarrow h^4 < \frac{K_2^\circ \times K_e^4}{10 \times K_s} = 10^{-23} \Leftrightarrow \text{pH} > 5,75 : s = \frac{K_2^\circ \times K_e}{h} = \frac{10^{-12}}{h}$$

et $\log(s) = (\log K_2^\circ - \text{p}K_e) + \text{pH} = \text{pH} - 12$

- on peut déterminer le minimum de la solubilité quand $\left(\frac{ds}{dh}\right) = 0$

$$\Leftrightarrow 3 \times \frac{K_s \times h^2}{K_e^3} - \frac{K_2^\circ \times K_e}{h^2} = 0 \Leftrightarrow h_m = \left(\frac{K_2^\circ \times K_e^4}{3 \times K_s}\right)^{\left(\frac{1}{4}\right)} = 10^{-5,60}$$

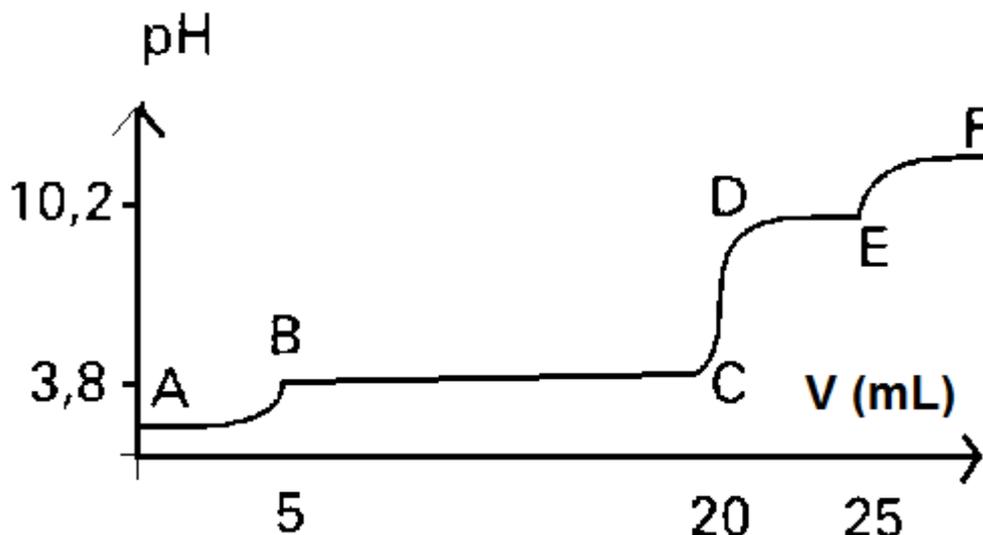
$$\Leftrightarrow \text{pH} = 5,6 \text{ et } \log(s) = -6,3, s = 10^{-6,3}$$

activité S2 B.3.2. Dosage pH-métrique des ions aluminium (III)

Dans une fiole jaugée de 100,0 mL, on introduit très précisément 10,0 mL d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 0,10 mol.L⁻¹ et 10,0 mL d'une solution de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,050 mol.L⁻¹, puis on complète jusqu'au repère avec de l'eau distillée. On verse la solution ainsi obtenue dans un bécher de 250 mL.

On dispose d'une burette contenant une solution de soude NaOH à 0,20 mol.L⁻¹ que l'on introduit par petites portions dans le bécher ; on suit alors, à l'aide d'un pH-mètre muni de deux électrodes, l'évolution du pH de la solution en fonction du volume de soude versé.

La courbe expérimentale ainsi obtenue est représentée sur la figure ci-dessous.



a°) Quelles électrodes proposez-vous pour suivre l'évolution du pH de la solution ? Dire simplement quels sont leurs rôles respectifs ?

b°) Interpréter qualitativement les différentes portions de courbe AB, BC, ..., en précisant les réactions éventuelles correspondant à chacune d'elles. Que doit-on observer au point B d'une part et au point E d'autre part ?

c°) Justifier alors les longueurs respectives des paliers BC et DE.