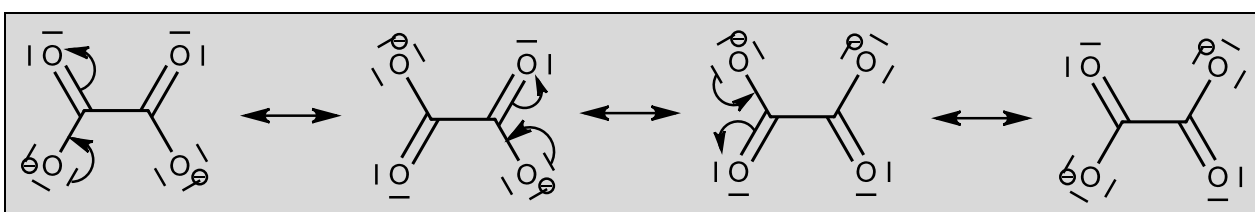


PCSI 2014/2015

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°8

I : Complexes oxalatofer

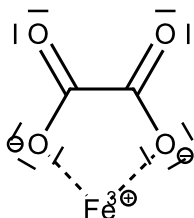
1) L'ion éthanedioate $C_2O_4^{2-}$ comporte deux fonctions **carboxylate** - COO^- équivalentes. Dans une fonction carboxylate (base conjuguée d'un acide carboxylique), les deux liaisons C - O ont la même longueur, ce dont on rend compte en écrivant deux formules mésomères pour chaque fonction, soit quatre au total pour l'ion :



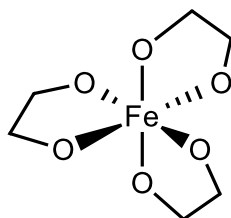
Toutes les liaisons C - O ont donc rigoureusement la même longueur.

On ne mesure qu'une seule longueur CO dans l'ion $C_2O_4^{2-}$.

2) Un ligand bidenté est un ligand pouvant réaliser simultanément **deux liaisons coordinatives** avec un **même** cation/atome. L'ion oxalate est dans ce cas car deux atomes d'oxygène, sites basiques au sens de Lewis, peuvent se lier à un ion Fe^{3+} et constituer ainsi un cycle à cinq atomes, peu tendu, comme on le montre sur le schéma suivant :

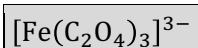


Comme chaque ion oxalate est bidenté, il faut **trois ions oxalate** pour réaliser six liaisons coordinatives avec un ion Fe^{3+} . La structure spatiale du complexe hexacoordiné est alors (on ne représente que les atomes d'oxygène liés, pour davantage de lisibilité) :



Remarque : La géométrie autour de l'atome de fer est octaédrique (type VSEPR AX_6). Le complexe est chiral (car non superposable à son image dans un miroir). On aurait donc aussi bien pu représenter son énantiomère. En solution aqueuse, en l'absence d'auxiliaire chiral, c'est le mélange racémique qui se forme.

Le complexe hexacoordiné se note, quel que soit l'énantiomère :



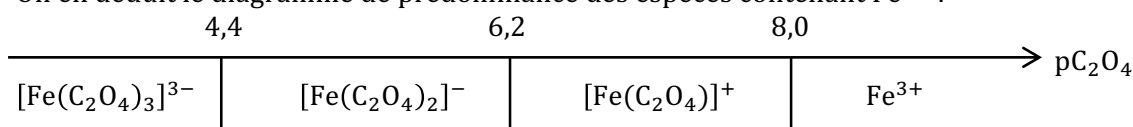
Le complexe n'a pas la possibilité d'accueillir de ligand supplémentaire. C'est donc le donneur de ligand dans tous les couples donneur/accepteur que l'on peut définir. Il prédomine donc dans les milieux où la concentration en ligand est la plus forte, c'est-à-dire pour les valeurs de $pC_2O_4 = -\log[C_2O_4^{2-}]$ les plus faibles :

La courbe de distribution de $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ est la courbe numéro 4.

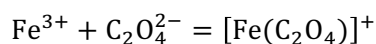
3) Comme on l'a dit précédemment, la courbe numéro 4 correspond au complexe $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, puis quand la concentration en ligand diminue (pC_2O_4 augmente), les complexes possédant de moins en moins de ligands prédominent tour à tour :

courbe 4 : $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$
 courbe 3 : $[Fe(C_2O_4)_2]^{-}$
 courbe 2 : $[Fe(C_2O_4)]^{+}$
 courbe 1 : Fe^{3+}

On en déduit le diagramme de prédominance des espèces contenant Fe^{3+} :



La constante de formation successive K_{f1} est la constante d'équilibre de la réaction :



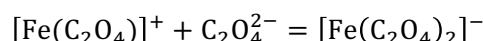
On a donc à l'équilibre :

$$K_{f1} = \frac{[Fe(C_2O_4)]^{+} c^{\circ}}{[Fe^{3+}][C_2O_4^{2-}]}$$

À l'intersection des courbes 1 et 2, on a $[Fe(C_2O_4)]^{+} = [Fe^{3+}]$, donc $K_{f1} = \frac{c^{\circ}}{[C_2O_4^{2-}]}$ en ce point, soit $\log K_{f1} = pC_2O_4 = 8,0$:

$$K_{f1} = 10^{+8,0}$$

La constante de formation successive K_{f2} est la constante d'équilibre de la réaction :



On a donc à l'équilibre :

$$K_{f2} = \frac{[Fe(C_2O_4)_2]^{-} c^{\circ}}{[Fe(C_2O_4)]^{+}[C_2O_4^{2-}]}$$

À l'intersection des courbes 2 et 3, on a $[Fe(C_2O_4)_2]^{-} = [Fe(C_2O_4)]^{+}$, donc $K_{f2} = \frac{c^{\circ}}{[C_2O_4^{2-}]}$ en ce point, soit $\log K_{f2} = pC_2O_4 = 6,2$:

$$K_{f2} = 10^{+6,2}$$

On procède de même pour trouver $\log K_{f3} = pC_2O_4 = 4,4$ à l'intersection des courbes 3 et 4 :

$$K_{f3} = 10^{+4,4}$$

4) La solution (S) a été réalisée par dissolution totale du solide ionique $Fe_2(SO_4)_3$ selon l'équation $Fe_2(SO_4)_3 = 2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}$. Elle contient donc :

l'ion Fe^{3+} à la concentration $C_{Fe^{3+}} = 2C_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
 l'ion SO_4^{2-} à la concentration $C_{SO_4^{2-}} = 3C_0 = 0,150 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

5) On détermine tout d'abord l'état initial du problème, en particulier la concentration apportée

des ions impliqués dans la complexation :

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = \frac{(2C_0)V_0}{V_0 + V_1} = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

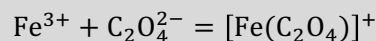
$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_0 = \frac{C_1V_1}{V_0 + V_1} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Le système évolue vers la formation de complexes. Pour déterminer l'état final, il faut prévoir quel complexe sera majoritaire, afin de déterminer quelle réaction modélise au mieux la transformation.

On constate qu'initialement, les ions Fe^{3+} sont apportés en large excès (plus du double de la concentration apportée de ligands). On est donc certain qu'il restera beaucoup d'ions Fe^{3+} dans l'état final, plus de 50%. Or on voit sur le diagramme de distribution que lorsque la courbe 1 est au-delà de 50%, les courbes 3 et 4 sont imperceptibles : les complexes $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ seront donc en concentration négligeable dans l'état final. C'est donc le complexe $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$, correspondant à la courbe 2, qui se formera quasi exclusivement.

On peut aussi raisonner avec le simple diagramme de prédominance : l'état final sera dans le domaine de Fe^{3+} , le seul complexe pouvant coexister est donc $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$, on est très loin du domaine de prédominance des deux autres.

La réaction modélisant la complexation qui se produit est donc :



Lorsque la courbe 1 est au-delà de 50% (domaine de prédominance de Fe^{3+}) on voit que $\text{pC}_2\text{O}_4 > 8$... la concentration finale de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ est donc inférieure à $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$... La réaction de complexation est quasi-totale. Le bilan de matière donne alors :

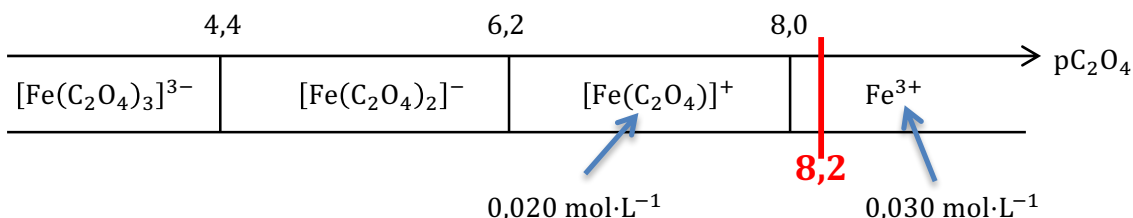
	Fe^{3+}	+	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	=	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$
état initial	0,050		0,020		0
état final	0,030		traces		0,020
					(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

On peut calculer la concentration résiduelle en ions oxalate en appliquant le fait qu'à l'état final, l'équilibre chimique est atteint donc le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre :

$$Q_{\text{éq1}} = \frac{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]_f^+ c^\circ}{[\text{Fe}^{3+}]_f [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_f} = \frac{0,020 c^\circ}{0,030 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_f} = K_{f1}$$

$$\Rightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_f = \frac{0,020}{0,030 K_{f1}} c^\circ = 7 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pC}_2\text{O}_4 = 8,2$$

On pouvait aussi obtenir cette valeur en déterminant que les pourcentages de distribution du fer (III) sont de 60% pour Fe^{3+} et de 40% pour $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ et en lisant l'abscisse de ce point sur le diagramme de distribution $\Rightarrow \text{pC}_2\text{O}_4 = 8,2$.



6) Les deux complexes en concentration négligeable sont $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$. Pour ce couple, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ prédomine sur $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ pour $\text{pC}_2\text{O}_4 > 4,4$, or ici $\text{pC}_2\text{O}_4 = 8,2$:

Le complexe négligeable ayant la concentration la plus élevée est $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$.

Pour déterminer sa concentration, on applique le fait qu'à l'équilibre, les quotients réactionnels de toutes les réactions sont égaux à leur constante d'équilibre. On utilise cette relation pour la réaction de

constante K_{f2} :

$$Q_{eq2} = \frac{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_f^- c^\circ}{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]_f^+ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_f} = \frac{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_f^-}{0,020 \times 7 \cdot 10^{-9} c^\circ} = K_{f2}$$

$$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_f^- = K_{f2} \times 0,020 \times 7 \cdot 10^{-9} c^\circ$$

$$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_f^- = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette concentration est bien, comme prévu, négligeable devant celle de $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ (à 1% près).

II : L'aluminium au quotidien

A) L'aluminium comme source d'énergie

1) On imagine un système où tous les constituants de l'équation sont présents et à l'équilibre. Dans un tel système, la constante d'équilibre est égale au quotient réactionnel, soit :

$$K^\circ = Q_{eq} = \frac{a_{\text{Al}(\text{OH})_3}^4}{a_{\text{Al}}^4 \cdot a_{\text{O}_2}^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^6}$$

Remarque : Si les corps condensés sont purs on peut remplacer leur activité par 1, et si O_2 est un gaz parfait, on peut remplacer son activité par $\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}$, mais on n'a pas besoin de faire ces hypothèses ici.

Par ailleurs, par unicité du potentiel de Nernst dans un système à l'équilibre, on peut écrire :

$$E_{eq} = E^\circ_a + \frac{RT}{3\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{a_{\text{Al}} \cdot a_{\text{HO}^-}^3} = E^\circ_c + \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{HO}^-}^4}$$

Remarques : Il faut impérativement utiliser l'expression générale de la formule de Nernst faisant apparaître la température T , car ici T ne vaut pas 298 K mais $(273 + 60) \text{ K} = 333 \text{ K}$.

Par ailleurs, on vérifie bien que E°_a et E°_c sont les potentiels standard des couples à **pH = 14**, car dans chaque formule de Nernst on retrouve bien $E_{eq} = E^\circ$ lorsque toutes les activités valent 1, notamment $a_{\text{HO}^-} = 1$, c'est-à-dire **pH = 14**.

L'unicité du potentiel permet de retrouver le quotient réactionnel et donc la constante d'équilibre en écrivant :

$$E^\circ_a + \frac{RT}{12\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Al}(\text{OH})_3}^4}{a_{\text{Al}}^4 \cdot a_{\text{HO}^-}^{12}} = E^\circ_c + \frac{RT}{12\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{O}_2}^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^6}{a_{\text{HO}^-}^{12}}$$

$$\frac{RT}{12\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{Al}(\text{OH})_3}^4}{a_{\text{Al}}^4 \cdot a_{\text{HO}^-}^{12}} \times \frac{a_{\text{HO}^-}^{12}}{a_{\text{O}_2}^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^6} \right) = E^\circ_c - E^\circ_a$$

$$\frac{RT}{12\mathcal{F}} \ln(Q_{eq}) = E^\circ_c - E^\circ_a$$

$$\frac{RT}{12\mathcal{F}} \ln(K^\circ) = E^\circ_c - E^\circ_a$$

Finalement :

$$K^\circ = \exp \left(\frac{12\mathcal{F}}{RT} (E^\circ_c - E^\circ_a) \right)$$

L'application numérique menée sur l'argument de l'exponentielle à $T = 333 \text{ K}$ donne la valeur 1126. Donc $K^\circ = \exp 1126$, ce qui dépasse la capacité de la plupart des calculatrices !

$$K^\circ = e^{1126} \gg 1 : \text{ la réaction est extrêmement favorable thermodynamiquement. }$$

2) L'avancement maximal ξ_{max} est la valeur théorique de l'avancement ξ qui épuise totalement le réactif limitant. Comme le dioxygène est apporté en continu et que l'eau est le solvant, le réactif

limitant ne peut être que l'aluminium.

La quantité initiale d'aluminium vaut : $n_0 = \frac{m_0}{M_{\text{Al}}} = \frac{25,0 \text{ g}}{27,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,926 \text{ mol}$.

Il en reste $n = n_0 - 4\xi$ lorsque l'avancement vaut ξ .

Donc l'aluminium serait épuisé pour $n_0 - 4\xi_{\text{max}} = 0$, soit :

$$\xi_{\text{max}} = \frac{n_0}{4} = 0,231 \text{ mol}$$

Comme l'aluminium est un **corps condensé pur**, il peut disparaître brutalement lorsque la dernière trace est épuisée : il se produit alors une **rupture d'équilibre**. Comme ce métal constitue l'anode de la pile, le circuit s'ouvre alors brutalement et la pile cesse de fonctionner. Cette situation est pour le moins inconfortable pour le conducteur d'une automobile (!) et doit donc absolument être évitée. Il faut donc fournir un indicateur d'autonomie restante au conducteur, qui peut être basé sur des mesures d'intensité électrique et de durée d'utilisation, voir question suivante.

L'avancement théorique ξ_{max} peut être atteint.
La pile s'arrête alors brusquement de fonctionner par ouverture du circuit.

3) - Par définition, l'intensité constante I est la charge Q passant dans un conducteur divisée par la durée de fonctionnement τ , donc :

$$\text{Le dispositif fonctionne pendant : } \tau = \frac{Q}{I} = 3,2 \cdot 10^5 \text{ s} = 9,0 \text{ h.}$$

- La constante de Faraday \mathcal{F} est la charge d'une mole d'électrons. Lorsque la pile débite la charge Q , elle débite donc une quantité de matière $n_e = \frac{Q}{\mathcal{F}}$ d'électrons. Or, d'après la première demi-équation électronique, chaque atome d'aluminium consommé libère trois électrons dans le circuit. La quantité d'aluminium consommée est donc $\frac{Q}{3\mathcal{F}}$.

$$\text{Le pourcentage d'aluminium restant est donc } \frac{n_0 - \frac{Q}{3\mathcal{F}}}{n_0} \times 100 = 22\%.$$

- La tension à vide de la cellule a pour expression :

$$E_{\text{pile}} = E_c - E_a = \left(E^\circ_c + \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{HO}^-}^4} \right) - \left(E^\circ_a + \frac{RT}{3\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Al(OH)}_3}}{a_{\text{Al}} \cdot a_{\text{HO}^-}^3} \right)$$
$$E_{\text{pile}} = (E^\circ_c - E^\circ_a) + \frac{RT}{12\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{O}_2}^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^6 \cdot a_{\text{Al}}^4}{a_{\text{Al(OH)}_3}^4}$$

En prenant une activité de 1 pour l'eau, l'aluminium et l'hydroxyde d'aluminium et en supposant le dioxygène comme un gaz parfait de pression partielle d'environ 0,2 bar dans l'air, donc d'activité $a_{\text{O}_2} = 0,2$, on trouve :

$$E_{\text{pile}} = 2,68 \text{ V}$$

En fonctionnement avec une intensité I , la tension est modifiée selon les caractéristiques de la pile. Si on considère qu'elle reste voisine de $U \approx 2,68 \text{ V}$, on trouve alors une puissance de fonctionnement de l'ordre de :

$$\mathcal{P} = UI \approx 17,5 \text{ W}$$

C'est l'association en série de plusieurs dizaines de cellules qui permet de multiplier d'autant cette puissance et d'avoir ainsi la puissance nécessaire au fonctionnement d'une automobile.

B) Présence d'aluminium (III) dans un vaccin

Note : En l'absence de précision de l'énoncé, on considère dans cette partie que la température est de 298 K, donc qu'on a : $e^\circ = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$.

4) Nombres d'oxydation de l'aluminium :

$n. o. (Al) = 0$ dans l'aluminium métallique $Al_{(s)}$ (corps simple) ;
 $n. o. (Al) = +III$ dans $Al_{(aq)}^{3+}$ (ion monoatomique)
et dans $Al(OH)_{3(s)}$ (solide ionique contenant des ions Al^{3+} et des ions HO^-).

Le domaine 3 couvre les potentiels les plus bas quel que soit le pH. Il correspond donc au nombre d'oxydation le plus bas de l'aluminium, soit 0 :

Le domaine 3 est le domaine de stabilité de l'aluminium métallique $Al_{(s)}$.

5) Les domaines 1 et 2 correspondent donc aux deux espèces de $n. o.$ égal à +III : $Al_{(aq)}^{3+}$, qui est l'ion Al^{3+} solvaté, et $Al(OH)_{3(s)}$ est un précipité contenant cet ion :

$Al(OH)_{3(s)}/Al_{(aq)}^{3+}$ est un couple de précipitation :
 $Al(OH)_{3(s)}$ est donneur de la particule échangée $HO_{(aq)}^-$ et $Al_{(aq)}^{3+}$ est accepteur de cette particule.

Remarque : on pouvait aussi admettre la réponse « un couple acido-basique », à condition de montrer qu'il est possible d'écrire une équation de réaction montrant l'échange de la particule $H_{(aq)}^+$:

$Al(OH)_{3(s)} + 3H_{(aq)}^+ = Al_{(aq)}^{3+} + 3H_2O_{(l)}$. Dans ce cas, c'est $Al_{(aq)}^{3+}$ le donneur de $H_{(aq)}^+$ (l'acide) et $Al(OH)_{3(s)}$ est l'accepteur de $H_{(aq)}^+$ (la base). Il s'agit donc du couple acido-basique $Al_{(aq)}^{3+}/Al(OH)_{3(s)}$.

D'une manière générale, le donneur prédomine ou existe dans la zone où la concentration en particule échangée est la plus élevée.

La concentration en HO^- est plus élevée aux pH les plus élevés (ou celle de H^+ aux pH les plus bas si on choisit le point de vue du couple acido-basique), donc :

Le domaine 1 est le domaine de $Al_{(aq)}^{3+}$ et le domaine 2 est celui de $Al(OH)_{3(s)}$.

6) Les domaines 2 et 3 ont chacun été attribués à un corps condensé pur (solides $Al(OH)_3$ et Al). Les frontières délimitant ces domaines sont donc les frontières **d'existence** de ces solides :

Dans ce diagramme, toutes les frontières sont des frontières d'existence.

7) On détermine le potentiel de la frontière d'existence de Al face à l'ion Al^{3+} , soit entre les domaines 1 et 3. Il s'agit de l'ordonnée, fournie, des points A et B : $E_{fr} = -1,72$ V.

En ce point, la formule de Nernst est applicable (existence de Al , limite du domaine 3) et la concentration de Al^{3+} est égale à la concentration de tracé ($[Al^{3+}] = C_{tra} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans tout le domaine 1). On a donc la relation, correspondant à $Al_{(aq)}^{3+} + 3e^- = Al_{(s)}$:

$$E_{fr} = E^{\circ}_1 + \frac{e^{\circ}}{3} \log C_{tra}$$

On en déduit :

$$E^{\circ}_1 = E_{fr} - \frac{e^{\circ}}{3} \log C_{tra} = -1,66 \text{ V}$$

8) Le dioxyde de carbone CO_2 , sa forme hydratée H_2CO_3 et sa base conjuguée HCO_3^- proviennent essentiellement de la dégradation dans l'organisme des molécules organiques issues de l'alimentation (catabolisme). Par exemple, les cellules oxydent le glucose pour en tirer de l'énergie, selon : $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$.

9) Par définition, la constante d'acidité K_a du couple H_2CO_3/HCO_3^- est la constante d'équilibre de la réaction : $H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$. La loi de l'équilibre chimique relie donc les concentrations par :

$$K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot c^\circ}$$

On en déduit :

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} \cdot c^\circ$$

$$[\text{H}^+] = \left(10^{-6,2} \times \frac{0,0014}{0,027} \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

En assimilant activité et concentration, on applique $\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}$:

le pH du sang est de 7,5.

10) Les deux espèces de l'aluminium (III) sont $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ et correspondent respectivement aux domaines 1 et 2 du diagramme potentiel-pH, comme on l'a vu précédemment.

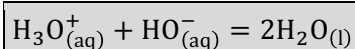
À pH = 7,5, on est largement dans le domaine 2 : le précipité $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ devrait donc être présent, et Al^{3+} à l'état de traces, c'est-à-dire en concentration infime par rapport à $C_{\text{tra}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans le vaccin, l'aluminium (III) est sous forme de particules $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ en suspension.

11) La mesure du pH est basée sur la mesure de la différence de potentiel entre :

- l'**électrode de verre**, reconnaissable à son extrémité formée d'une membrane de verre en forme de globe ;
- une électrode de **référence**, par exemple l'électrode de référence au calomel saturée en KCl.

12) La réaction support de titrage est la réaction acido-basique suivante :



Remarques :

- L'énoncé modélise par $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ le proton solvaté, que l'on avait noté $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ dans les questions précédentes. On adopte donc désormais cette modélisation, mais il s'agit de toutes façons de la même entité, un proton entouré d'une cage de molécules d'eau.
- Cette réaction est l'inverse de l'autoprotolyse de l'eau ; sa constante d'équilibre est donc $K_{\text{RT1}}^\circ = \frac{1}{K_e} = 10^{+14} \gg 1$; elle est donc quasi-totale. Elle est de plus quasi-instantanée, comme la plupart des échanges de protons en solution aqueuse. Elle convient donc bien pour un titrage.
- *Attention* : les ions Cl^- de l'acide chlorhydrique et Na^+ de la soude sont des ions spectateurs. Ils ne sont pas concernés par la réaction support de titrage.

13) Le passage de l'équivalence se traduit par un **saut de pH**, car lorsque les ions H_3O^+ sont épuisés, les ions HO^- que l'on apporte s'accumulent brusquement. La solution devient donc subitement basique.

On repère l'abscisse du saut de pH par la méthode des tangentes parallèles, ou plus sommairement en repérant la partie la plus verticale du saut, où se produit le changement de concavité. On trouve :

$$V_e = 10,0 \text{ mL}$$

Remarque : L'idéal pour plus de précision serait de disposer de la courbe dérivée de la courbe fournie et de repérer l'abscisse du pic de cette dérivée. Mais même sans cet outil, le saut peut être ici localisé avec une précision de l'ordre de $\pm 0,1 \text{ mL}$. Il faut donc impérativement donner une valeur de V_e en mL avec un chiffre après la virgule.

Par définition, l'équivalence est le point du titrage tel que la quantité apportée d'ions H_3O^+ (soit $C_1 V_0$)

et la quantité apportée d'ions HO^- (soit CV_e) sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage, soit ici égales :

$$C_1V_0 = CV_e$$

On en déduit :

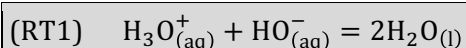
$$C_1 = \frac{CV_e}{V_0} = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

14) La partie la plus verticale du saut se situe aux alentours d'un pH de 7. On choisit donc l'indicateur coloré qui contient cette valeur dans sa zone de virage, à savoir le bleu de bromothymol. Ainsi, vers $V = 9,9 \text{ mL}$, le pH est de l'ordre de 5 et l'indicateur est jaune ; vers $V = 10,1 \text{ mL}$, le pH est de l'ordre de 9 et l'indicateur est bleu.

L'indicateur coloré qui convient est le bleu de bromothymol.
La solution passe brusquement de jaune à bleue à l'équivalence.

15) On repère le **point anguleux D** qui révèle une rupture d'équilibre. Comme la solution est initialement limpide, il s'agit de **l'apparition d'un précipité**. Une réaction de précipitation **commence** donc au point D.

Dans la première partie du titrage, on voit que la courbe se superpose avec la courbe du titrage 1 (acide chlorhydrique à la même concentration C_1). La première réaction support de titrage est donc de nouveau :



Cette réaction se termine par un saut de pH, qui se produit à la même abscisse que pour le titrage 1 :

$$V_{e1} = 10,0 \text{ mL}$$

Le point anguleux traduit l'apparition d'un précipité. Ceci interrompt le saut de pH car les ions HO^- sont de nouveau consommés à partir de ce point, selon la réaction support de titrage :



Cette réaction se termine par le deuxième saut de pH, qui se produit lorsque les ions Al^{3+} sont épuisés. Les ions HO^- peuvent donc cette fois s'accumuler et la solution devenir basique. On trouve :

$$V_{e2} = 25,0 \text{ mL}$$

Remarque : La stœchiométrie de (RT2) se déduit du fait que le précipité entre les ions Al^{3+} et les ions HO^- doit être neutre, d'où la formule $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$. On connaissait de toutes façons déjà cette formule $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, ainsi que le fait que ce solide existe pour un pH supérieur à ≈ 4 , d'après les questions précédentes sur le diagramme potentiel-pH...

16) Le volume de soude qui correspond à la (RT2) est :

$$V_{RT2} = V_{e2} - V_{e1} = 15,0 \text{ mL}$$

Ce volume permet d'atteindre l'équivalence du titrage, c'est-à-dire le point tel que la quantité apportée d'ions Al^{3+} (soit C_2V_0) et la quantité apportée d'ions HO^- (soit CV_{RT2}) sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage, soit ici 1:3 :

$$C_2V_0 = \frac{CV_{RT2}}{3}$$

On en déduit :

$$C_2 = \frac{CV_{RT2}}{3V_0} = 0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

17) La quantité d'ions Al^{3+} dans la solution, que l'on a déterminée par le titrage, est C_2V_0 . Or, d'après

l'équation de dissolution fournie, ceci correspond à la mise en solution de la même quantité du solide $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de masse molaire $M = M_{\text{Al}} + 3 \times M_{\text{Cl}} + 12 \times M_{\text{H}} + 6 \times M_{\text{O}} = 241,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La masse de solide pesée est donc :

$$m = C_2 V_0 \times M = 0,121 \text{ g}$$

18) L'ordonnée du point D est : $\text{pH} = 3,9$. On en déduit la concentration des ions H_3O^+ en ce point :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (10^{-\text{pH}})c^\circ$$

Or d'après l'autoprotolyse de l'eau, toujours considérée à l'équilibre dans une solution aqueuse, on sait que : $K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]}{(c^\circ)^2}$, d'où :

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} (c^\circ)^2$$

$$[\text{HO}^-] = (10^{\text{pH}-14})c^\circ$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{D}} \approx 8 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

19) Les ions Al^{3+} ne sont pas concernés par la réaction (RT1). Au point D, il y en a donc toujours la quantité apportée, soit $C_2 V_0$. Le volume dans le becher étant maintenant de $V_0 + V_{e1}$, on trouve :

$$[\text{Al}^{3+}]_{\text{D}} = \frac{C_2 V_0}{V_0 + V_{e1}} = 0,017 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

20) Au point D, le premier grain de précipité apparaît. La loi de l'équilibre chimique devient donc applicable pour la réaction définissant K_s , soit :

$$K_s = \frac{[\text{Al}^{3+}]_{\text{D}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{D}}^3}{(c^\circ)^4} \approx 9 \cdot 10^{-33}$$