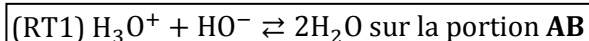


## Corrigé exercice 22

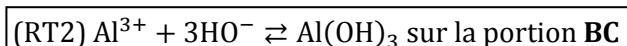
### TITRAGE D'UNE SOLUTION ACIDIFIÉE D'ALUMINIUM (III)

La solution dosée contient les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (concentration  $C_1$ ) et  $\text{Al}^{3+}$  (concentration  $C_2$ ). On introduit  $\text{HO}^-$  à la burette ( $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

1) La courbe ① représente l'évolution du pH pendant le dosage (courbe  $\text{pH} = f(V)$ ). Elle permet de distinguer deux sauts nets (B et C) et une vague (D). On peut donc penser qu'il y a trois titrages successifs. De plus, on voit que les espèces contenant de l'aluminium dissous restent à 100% de la concentration initiale sur la portion AB. L'aluminium n'est donc pas concerné et il se produit la réaction acido-basique :



Lorsque les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont consommés, on voit s'amorcer le saut de pH caractéristique de l'équivalence du dosage d'un acide fort par une base forte. Or **B est un point anguleux**, ce qui traduit une rupture d'équilibre, en l'occurrence **l'apparition du précipité  $\text{Al}(\text{OH})_3$** . Sur la portion BC, la courbe ②, qui représente le pourcentage de la concentration en  $\text{Al}^{3+}$  par rapport à la concentration apportée, diminue régulièrement, sans qu'une autre espèce dissoute n'apparaisse : ceci traduit qu'il se produit la réaction de précipitation :



Après C, il se forme le complexe  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  (courbe ③). Comme quasiment tout était précipité au point C, c'est qu'il se produit la **redissolution du précipité** selon :



Le point D représente la fin de la réaction RT3. Remarquons que la position exacte du point D n'est pas claire sur la courbe fournie. En fait, l'équivalence (notion théorique) se trouve en  $V = 14,0 \text{ mL}$  mais la réaction de dosage n'étant pas terminée, la disparition du précipité n'intervient que lorsque la courbe ③ atteint 100%, soit vers 14,3 mL.

La portion restante représente le pH imposé par l'excès de soude.

2) À l'équivalence du dosage acido-basique, on a très nettement  $V_{EB} = 2,0 \text{ mL}$ .

En ce point, on a ajouté autant d'ions  $\text{HO}^-$  qu'il n'y avait initialement d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , soit  $CV_{EB} = C_1V_0$ ; d'où :

$$\boxed{C_1 = \frac{CV_{EB}}{V_0} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

L'équivalence suivante est au point C :  $V_{EC} = 11,0 \text{ mL}$ . Entre B et C, c'est la réaction de précipitation qui a lieu, qui nécessite d'apporter 3  $\text{HO}^-$  pour 1  $\text{Al}^{3+}$  initialement présent. La quantité de  $\text{HO}^-$  à apporter est donc telle que  $\frac{C(V_{EC} - V_{EB})}{3} = C_2V_0$ ; d'où :

$$\boxed{C_2 = \frac{C(V_{EC} - V_{EB})}{3V_0} = 0,030 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

3) Pour déterminer  $K_s$ , on exprime **la condition d'apparition du précipité en B** (point anguleux). Le précipité apparaît dès que :

$$[\text{Al}^{3+}] \times [\text{HO}^-]^3 = K_s$$

Or au point B, les ions  $\text{Al}^{3+}$  n'ont pas encore été consommés, donc, en tenant simplement compte de la dilution :

$$[\text{Al}^{3+}]_B = \frac{C_2V_0}{V_0 + V_{EB}} = 0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On lit  $\text{pH}_B \approx 3,8$ , d'où  $[\text{HO}^-]_B = 6 \cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Donc :

$$K_s \approx 5 \cdot 10^{-33}$$

**N.B.** Le précipité  $\text{Al}(\text{OH})_3$  est un hydroxyde **amphotère**.

En effet, son acide conjugué est l'ion  $\text{Al}^{3+}$  et sa base conjuguée l'ion  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , ce que l'on visualise sur le diagramme d'existence, dont on extrait l'allure à partir du graphe du titrage (le précipité existe entre les deux points anguleux) :

