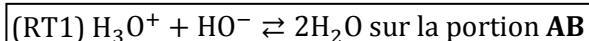


Corrigé exercice 25

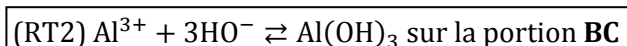
TITRAGE D'UNE SOLUTION ACIDIFIÉE D'ALUMINIUM (III)

La solution dosée contient les ions H_3O^+ (concentration C_1) et Al^{3+} (concentration C_2).
On introduit 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 H_3O^+ 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 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 HO^- qu'il n'y avait initialement d'ions H_3O^+ , 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 HO^- pour 1 Al^{3+} initialement présent. La quantité de 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 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 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) :

