

Chimie des solutions

Vous êtes invités à porter une attention particulière à la rédaction et au soin de votre copie. Les numéros des questions doivent être mis en évidence et les résultats encadrés.

Travailler avec cours et TD ouverts est **chaudement recommandé** : il s'agit d'un entraînement, pas d'une évaluation. Utiliser votre calculatrice, Geogebra ou encore Python est **possible**, et peut parfois vous aider.

Travailler en groupe est **autorisé** mais le travail de rédaction doit être individuel. En cas de besoin, **n'hésitez pas à me poser des questions**, à la fin d'un cours ou sur Slack. Je rappelle également qu'un travail de groupe est un travail à plusieurs, et pas le travail d'une personne recopié plusieurs fois.

Aluminium (III) en solution

La croûte terrestre contient 7,5 % d'aluminium. Il vient en second parmi les métaux les plus utilisés dans l'industrie, derrière le fer. La production mondiale augmente chaque année, et est désormais supérieure à 100 tonnes par jour. Du point de vue chimique, l'aluminium est un élément de symbole Al et de numéro atomique $Z = 13$. Ce problème s'intéresse plus spécifiquement à l'aluminium au degré d'oxydation +III. Les différentes espèces stables en solution aqueuse dans lesquelles on rencontre l'aluminium à ce nombre d'oxydation sont $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ et $\text{Al}(\text{OH})_{4(\text{aq})}^-$.

A - Diagramme de stabilité

1 - Que représente le numéro atomique d'un élément ?

2 - Donner la configuration électronique de l'atome d'aluminium dans son état fondamental.

Le diagramme de stabilité des espèces contenant de l'aluminium au nombre d'oxydation +III est représenté en fonction du pH de la solution figure 1.

3 - Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité en le justifiant par l'écriture d'équations de couple acide/base, faisant intervenir H^+ . Préciser pour chaque domaine et chaque espèce si elle présente, et lorsque cela est possible si elle est prédominante ou minoritaire.

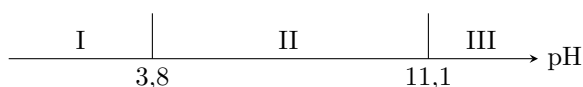


Figure 1 – Diagramme de stabilité des espèces de n.o. +III de l'aluminium. Diagramme tracé à 298 K et pour une concentration totale en élément aluminium $C_T = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'aluminium (III) est utilisé comme adjuvant dans la plupart des vaccins (tétanos, coqueluche, hépatite B, etc.). Son rôle est d'activer la production d'anticorps. Un vaccin est une solution aqueuse de pH proche du pH sanguin. Le sang est un mélange contenant notamment de l'acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ et des ions hydrogénocarbonate $\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-$ en concentrations moyennes respectives $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ces deux espèces forment un couple acide-base de $\text{p}K_a = 6,4$.

4 - D'où proviennent les espèces carbonées présentes dans le sang ?

5 - En considérant le couple $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}/\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-$, donner une valeur du pH du sang.

6 - En déduire la forme prédominante de l'aluminium (III) dans le vaccin.

B - Titrage de l'aluminium (III)

Une méthode possible de titrage de l'aluminium (III) en solution aqueuse consiste à acidifier la solution à titrer par de l'acide chlorhydrique afin de convertir l'aluminium (III) en ions $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$. On titre ensuite cette solution acidifiée par de la soude. Les mesures sont réalisées à 298 K.

Titration 1 : Titration préliminaire d'une solution d'acide chlorhydrique

Un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ de concentration molaire C_1 est tiré par une solution de soude $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ de concentration $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie. La courbe est donnée figure 2.

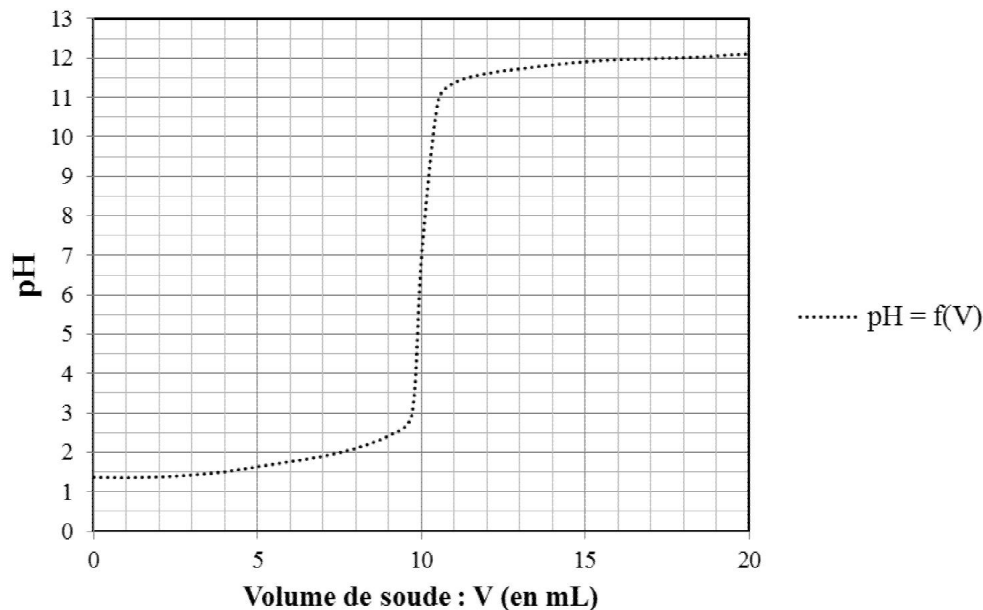


Figure 2 – Courbe $\text{pH} = f(V)$ lors du titrage 1. Titration d'une solution d'acide chlorhydrique (concentration C_1) par de la soude (concentration C).

7 - Écrire l'équation de réaction mise en jeu lors de ce titrage et calculer la constante d'équilibre associée.

8 - À l'aide d'une construction graphique à faire apparaître déterminer le volume équivalent V_E .

9 - En déduire la valeur de la concentration molaire C_1 de la solution d'acide chlorhydrique.

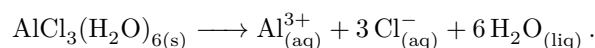
10 - L'équivalence aurait pu être repérée à l'aide d'un indicateur coloré acido-basique. En vous aidant du tableau figure 3, proposer un indicateur coloré adapté à ce titrage. Justifier votre choix avec précision, et indiquer le changement de couleur observé.

Indicateur	Couleur de la forme acide	Zone de virage	Couleur de la forme basique
Bleu de bromophénol	Jaune	3,0 – 4,6	Violet
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	4,0 – 5,6	Bleu
Bleu de bromothymol	Jaune	6,2 – 7,6	Bleu
Phénolphaléine	Incolore	8,0 – 10,0	Rouge

Figure 3 – Liste d'indicateurs colorés.

Titration 2 : Titration d'une solution acidifiée d'ions Al^{3+}

Une masse m de chlorure d'aluminium hexahydraté solide $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_{6(\text{s})}$ est placée dans une fiole jaugée de volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$. On y ajoute un peu de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_1 , puis on agite jusqu'à dissolution totale du solide. On complète ensuite avec la même solution d'acide chlorhydrique jusqu'au trait de jauge. L'équation de réaction de dissolution du solide en milieu acide est la suivante :



On appelle S la solution obtenue, de concentration molaire C_1 en ions H_3O^+ et C_2 en ions Al^{3+} .

Le volume V_0 de solution S est titré par une solution de soude de concentration $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie, voir figure 4. Au cours du titrage, on observe l'apparition d'un précipité blanc d'hydroxyde d'aluminium.

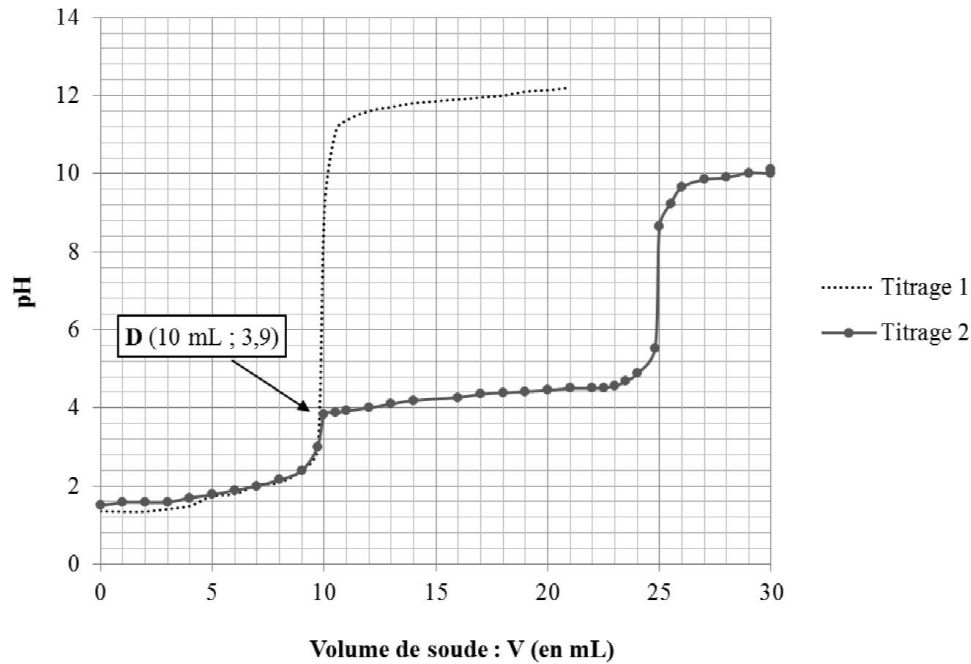


Figure 4 – Courbe $\text{pH} = f(V)$ lors du titrage 2. Titrage d'une solution composée d'un mélange d'acide chlorhydrique (concentration C_1) et d'ions Al^{3+} (concentration C_2) par de la soude (concentration C). La courbe du titrage 1 a été superposée à la figure.

11 - Écrire les équations des deux réactions mises en jeu lors de ce titrage et relever les deux valeurs de volumes équivalents V_{E1} et V_{E2} .

12 - Pourquoi est-il nécessaire de préparer la solution en milieu acide? Quel est le pH maximum acceptable en début de titrage?

13 - Justifier très simplement que les ions H_3O^+ sont dosés en premier. Montrer alors que les titrages de H_3O^+ et Al^{3+} sont bien successifs, c'est-à-dire que moins de 1% des ions Al^{3+} ont été titrés lorsque plus de 99% des ions H_3O^+ l'ont été.

14 - Exprimer en justifiant le volume de soude ayant effectivement réagi avec les cations Al^{3+} . En déduire la concentration C_2 .

15 - Quelle masse m de chlorure d'aluminium hexahydraté a servi à la préparation de la solution S ?

Donnée : masses molaires atomiques $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

16 - Si l'on continue à verser de la soude dans le bécher, on observe une disparition du précipité blanc. Expliquer. Comment cela se traduit-il sur la courbe de suivi pH-métrique? pour quel volume de soude versé?

C - Détermination du produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium

Par exploitation du point anguleux D de la courbe de titrage figure 4, on souhaite déterminer la valeur du produit de solubilité K_s de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$.

17 - Donner l'équation de réaction dont la constante thermodynamique est K_s .

18 - Quel phénomène a lieu au point D? Pourquoi cela se traduit-il par un point anguleux sur la courbe de titrage?

19 - Déterminer la concentration molaire en ions HO^- dans le bécher au point D.

20 - En tenant compte de la dilution, évaluer la concentration molaire en ions Al^{3+} dans le bécher au point D.

21 - En déduire une valeur à 298 K du produit de solubilité K_s .

Chimie des solutions

Aluminium (III) en solution

[adapté CCP TSI 2014]

A - Diagramme de stabilité

1 Le numéro atomique est le **nombre de protons contenus dans le noyau** de l'élément. C'est aussi le nombre d'électrons de l'atome associé.

2 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

3 Les deux équations de couple acide/base s'écrivent



On en déduit que Al^{3+} est plus acide que $\text{Al}(\text{OH})_3$, lui-même plus acide que $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Les espèces acides étant prédominantes à plus bas pH, on en déduit pour les domaines :

- ▷ I : Al^{3+} prédominant, $\text{Al}(\text{OH})_3$ n'existe pas (précipité) et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ existe de façon minoritaire ;
- ▷ II : domaine de stabilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$, les trois espèces existent, mais il n'est pas possible de dire laquelle est prédominante ou minoritaire, cela dépend du pH ;
- ▷ III : $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ prédominant, $\text{Al}(\text{OH})_3$ n'existe pas (précipité) et Al^{3+} existe de façon minoritaire.

Pour une frontière entre une espèce dissoute et une espèce solide, la frontière est prise à la limite d'apparition de l'espèce solide : celle-ci existe donc, mais elle est minoritaire par rapport à l'espèce dissoute. Son domaine de stabilité ne correspond donc pas exactement au domaine où elle est la forme majoritaire dans laquelle se trouve Al.

4 Les espèces carbonées proviennent de **la dissolution du CO_2 dans le sang**, ce CO_2 étant en bonne partie produit au sein des cellules.

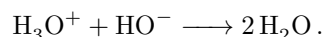
5 Comme la constante d'acidité et les concentrations des deux formes acide et basique sont connus, le pH se détermine par

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]} = 7,5.$$

6 Pour un tel pH, la forme prédominante de l'aluminium est **l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$** .

B - Titrage de l'aluminium (III)

7 La réaction support du titrage est



Sa constante d'équilibre est

$$K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]} \quad \text{soit} \quad K = \frac{1}{K_e} = 10^{14}.$$

8 On peut raisonner par exemple par la méthode des tangentes pour obtenir

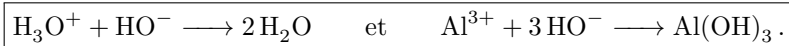
$$V_E = 10 \text{ mL}.$$

9 À l'équivalence, les deux réactifs ont été apportés dans les proportions stœchiométriques, c'est-à-dire ici

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HO}^-} \quad \text{soit} \quad C_1 V_0 = C V_E \quad \text{d'où} \quad C_1 = \frac{V_E}{V_0} C = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

10 Lorsque l'équivalence est atteinte, il n'y a pratiquement ni ion H_3O^+ ni ion HO^- dans la solution car ils sont tous les deux réactif limitant. Le pH à l'équivalence est donc égal au pH de l'eau pure, c'est-à-dire 7. Le meilleur indicateur coloré est celui pour lequel 7 serait au centre de la zone de virage : **il faut choisir le bleu de bromothymol**. Au début du titrage, H_3O^+ est prédominant en solution alors que c'est HO^- qui l'est en fin de titrage. La couleur vire donc **du jaune au bleu** au passage par l'équivalence.

11 Les ions HO^- ajoutés réagissent avec les ions H_3O^+ par une réaction acido-basique puis avec les ions Al^{3+} par une réaction de précipitation,



Les deux volumes équivalents sont

$$V_{E1} = 10 \text{ mL} \quad \text{et} \quad V_{E2} = 25 \text{ mL}.$$

12 La solution doit être acidifiée pour s'assurer que tout l'aluminium (III) se trouve sous forme d'ion Al^{3+} et qu'il ne reste plus du tout de précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$. S'il en restait, il ne pourrait pas réagir par la réaction de titrage, et la quantité de matière correspondante ne pourrait pas être déterminée. Le pH en début de titrage doit donc être en dehors du domaine d'existence de $\text{Al}(\text{OH})_3$, soit compte tenu de la question 3

$$\text{pH} < 3,8.$$

13 Compte tenu de la **similitude entre le début de la courbe du titrage 2 et celle du titrage 1**, il est tout à fait raisonnable de penser que les ions H_3O^+ sont dosés avant les ions Al^{3+} . Le titrage de Al^{3+} démarre au point D. La proportion d'ions H^+ pas encore dosés est alors

$$\frac{[\text{H}^+]_D}{[\text{H}^+]_0} = 10^{-\text{pH}_D + \text{pH}_0} = 10^{-3,9+1,6} = 0,005$$

On en déduit que les deux titrages sont bien successifs.

14 D'après la question précédente, lorsqu'une quantité de matière $n_{\text{HO}^-} = CV$ de soude est ajoutée au bécher, les ions HO^- réagissent d'abord avec les ions H_3O^+ . Si le volume versé est suffisant, $V > V_{E1}$, il reste une quantité de matière $n'_{\text{HO}^-} = CV - CV_{E1}$ pour réagir avec les ions Al^{3+} , initialement en quantité $n_{\text{Al}^{3+},i} = C_2V_0$. Un bilan de matière sur la *deuxième* réaction de titrage montre qu'à l'équivalence on a

$$\begin{cases} CV_{E2} - CV_{E1} - 3\xi_{E2} = 0 \\ C_2V_0 - \xi_{E2} = 0 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad \xi_E = C_2V_0 = \frac{C(V_{E2} - V_{E1})}{3}.$$

Le volume de soude ayant effectivement réagi avec Al^{3+} est donc $V_{E2} - V_{E1}$. On en déduit

$$C_2 = \frac{V_{E2} - V_{E1}}{3V_0} C = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

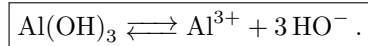
15 L'équation de dissolution de $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_{6(s)}$ fait apparaître un coefficient 1 devant Al^{3+} . La quantité de matière de solide introduite n_s vaut donc tout simplement

$$n_s = 1 \times C_2 V_0 \quad \text{donc} \quad \frac{m}{M_s} = C_2 V_0 \quad \text{soit} \quad m = C_2 V_0 M_s = 0,12 \text{ g}.$$

16 Plus on verse de soude, plus le pH de la solution augmente et il finit par **atteindre le pH de redissolution du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ en $\text{Al}(\text{OH})_4^-$** , ce qui explique la disparition du précipité blanc. Sur la courbe de suivi pH-métrique, on s'attend donc à voir apparaître une troisième équivalence, associée ici à une fin de précipitation, donc **un point anguleux**. D'après l'analyse des questions précédentes, il faut ajouter $V_{E2} - V_{E1} = 15 \text{ mL}$ de soude pour faire réagir trois équivalents de HO^- avec un équivalent de Al^{3+} . On en déduit qu'il faut ajouter 5 mL de soude supplémentaires pour faire réagir un équivalent de HO^- avec un équivalent de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Le nouveau point anguleux doit donc apparaître pour $V = 30 \text{ mL}$. En pratique, il est trop peu marqué pour être visible sur la courbe de titrage.

C - Détermination du produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium

17 Le produit de solubilité est par définition la constante d'équilibre de la réaction de dissolution (pas de formation!) du précipité,



Lorsque le précipité est présent, on a donc

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

18 Le point D correspond **au début de la précipitation**. Lorsque $V < V_{E1}$, la concentration en ions HO^- n'est pas assez élevée pour saturer la solution, et les ions HO^- réagissent avec H^+ , ce qui augmente doucement le pH de la solution. Une fois la première équivalence quasiment atteinte, le pH (et donc $[\text{HO}^-]$) augmente brusquement, ce qui permet d'atteindre le seuil de saturation de la solution. Les nouveaux ions HO^- ajoutés réagissent alors avec Al^{3+} , et ne contribuent plus à augmenter le pH de la solution. Celui-ci stagne alors, ce qui se traduit par un point anguleux.

19 Le pH en D est égal à 3,9, donc

$$[\text{HO}^-]_D = \frac{K_e}{[\text{H}^+]_D} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \quad \text{soit} \quad \boxed{[\text{HO}^-]_D = 10^{-14+\text{pH}} = 10^{-10,1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .}$$

20 Au point D presque aucun ion Al^{3+} n'a précipité, donc $n_{\text{Al}^{3+},D} = n_{\text{Al}^{3+},i} = C_2 V_0$. Ainsi,

$$\boxed{[\text{Al}^{3+}]_D = \frac{C_2 V_0}{V_0 + V_D} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .}$$

21 On sait qu'au point D le précipité est présent donc,

$$\boxed{K_s = [\text{Al}^{3+}]_D [\text{HO}^-]_D^3 = 8 \cdot 10^{-33} .}$$