

7.6 COMPLEXES DE L'ALUMINIUM

Prép.	Prés.	Compr.
2	3	3

On illustre fréquemment les propriétés des complexes avec les ions des métaux de transition parce qu'ils sont colorés, ainsi, on visualise ce qui se passe. Sans être colorés, les autres ions métalliques donnent également des complexes. On va suivre au pH-mètre la complexation, la précipitation puis la redissolution sous forme d'un complexe, de l'ion Al^{3+} avec OH^- .

Matériel et produits : pipette de 50 mL, bécher de 150 mL, agitation magnétique, pH-mètre et ses électrodes, burette de 25 mL, solution de nitrate (ou autre) d'aluminium 0,1 mol.L⁻¹, soude 2 mol.L⁻¹.

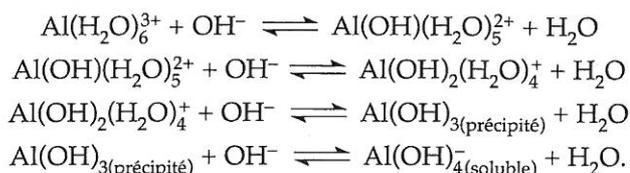
Mode opératoire

- Pipetter exactement 50 mL d'une solution contenant des ions Al^{3+} (0,1 mol.L⁻¹). L'introduire dans un bécher. Introduire les électrodes de mesure de pH. Diluer éventuellement avec un minimum d'eau distillée.
- Doser par de la soude 2 mol.L⁻¹ en suivant l'évolution du pH. Noter pour chaque valeur du pH l'état (trouble ou limpide) de la solution. Noter le pH de début de précipitation et comparer avec la valeur théorique calculée (voir 4^e commentaire en page suivante).

Signification

- Le pH est acide car l'ion aluminium est un acide de Lewis. Al^{3+} fixe un ion OH^- présent dans l'eau pure ; afin que le produit ionique de l'eau soit préservé, des molécules d'eau se dissocient, ce qui produit un excédant d'ions H^+ et un abaissement du pH.
- Le pH augmente au fur et à mesure que l'on ajoute des ions hydroxyde. L'ion aluminium s'entoure progressivement de OH^- . Il y a précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$, puis redissolution sous forme de complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Les équations chimiques mises en jeu sont :



On a en outre :



L'ion AlO_2^- est l'ion aluminate.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ est l'hydroxyde d'aluminium qui, déshydraté, donne l'alumine Al_2O_3 .

Tous ces complexes sont incolores¹⁵.

15. L'ion aluminium(III) a la même structure électronique que l'ion sodium(I). Il n'y a pas d'électron de valence sur l'ion métallique. Il ne peut être question de transition électronique qui permettrait que le complexe soit coloré. Il existe cependant des complexes colorés de l'aluminium(III) ; ceux dont un ligand est coloré.

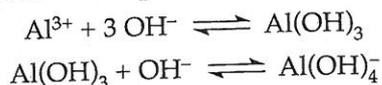
RÉSULTATS

Exemple de valeurs illustrant l'évolution du pH, lors de l'ajout d'un volume croissant de soude (2 mol.L^{-1}) :

Volume /mL	0	1	2	3	7	9	10	11	11,5
pH	3,5	3,6	3,7	3,8	4	4,6	6,5	8,2	9,5
Volume /mL	12	13	14	15	16	17	18	20	25
pH	10,1	10,6	10,8	11	11,2	11,8	12,2	12,4	12,7

COMMENTAIRES

• L'allure de la courbe présente deux sauts de pH : le premier au moment de l'apparition du précipité de Al(OH)_3 , et le second au moment de la fin de sa redissolution. Le volume du premier saut de pH vaut à peu près 3 fois le volume du second, ce qui s'explique bien avec la stœchiométrie des équations :



• Analyse de la courbe :

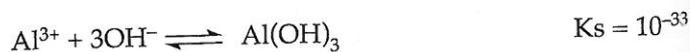
– Entre 0 et 10 mL, on assiste à la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium. Les ions OH^- ajoutés étant fixés par les ions Al^{3+} , le pH évolue lentement. La solution se trouble de plus en plus à cause de Al(OH)_3 insoluble.

– Quand presque tous les ions Al^{3+} ont réagi, rien ne s'oppose plus à une forte augmentation du pH (entre 10 et 12 mL).

– Dès que le pH a suffisamment augmenté, la formation de Al(OH)_4^- commence (entre 12 et 16 mL). Les ions OH^- ajoutés sont à nouveau fixés, ce qui ralentit l'évolution rapide du pH. Le trouble s'éclaircit progressivement.

– Quand il n'y a plus de précipité (au-delà de 16 mL), les ions OH^- ajoutés contribuent à une nouvelle augmentation du pH.

• On peut calculer le pH de précipitation en simplifiant le système d'équations chimiques décrivant l'évolution de la solution aqueuse pendant le dosage. On considère que l'on a simplement :



• Le pH de précipitation est donné par :

$$(\text{OH}^-) = (K_s / [\text{Al}^{3+}]_0)^{1/3} \Rightarrow \text{pH} = 14 - 1/3 (\text{p}K_s + \log[\text{Al}^{3+}]_0), \text{ (avec } \text{p}K_s = 33).$$

On peut résumer l'état du système, sur le diagramme suivant :

