



95, rue du Dessous des Berges
75013 PARIS
<http://www.etsl.fr>

TD sur les diagrammes E-pH

Ligodin@free.fr
<http://ligodin.free.fr>

**RÉACTIONS EN SOLUTION AQUEUSE
DIAGRAMMES POTENTIEL-pH****Extrait du sujet BTS 2012****3. Synthèse du nickel de Raney**

Le nickel de Raney est un catalyseur qui est obtenu par réaction d'un alliage aluminium-nickel avec une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. Pour étudier les réactions mises en jeu lors de son obtention, on dispose en **annexe**, sur un même graphe :

- du diagramme potentiel-*pH* de l'élément aluminium, tracé en traits pleins pour une concentration totale en élément aluminium dissous égale à 1 mol.L^{-1} et mettant en jeu les espèces $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$ et $\text{Al}(\text{s})$.
- du diagramme potentiel-*pH* de l'élément nickel, tracé en traits pointillés longs pour une concentration totale en élément nickel dissous égale à 1 mol.L^{-1} et mettant en jeu les espèces $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Ni}(\text{s})$.
- du diagramme potentiel-*pH* de l'eau tracé en traits pointillés courts et mettant en jeu les espèces $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, les pressions des gaz étant prises égales à 1 bar.

Ces diagrammes sont tous tracés à 298 K.

3.1. Exploitation du diagramme potentiel-*pH* de l'élément aluminium

3.1.1. Placer les domaines d'existence ou de prédominance des espèces $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$ et $\text{Al}(\text{s})$ sur le graphe de l'**annexe**.

3.1.2. Écrire l'équation de la dissolution en milieu fortement basique de l'hydroxyde d'aluminium. Donner l'expression de sa constante d'équilibre K° et calculer sa valeur à 298 K.

3.1.3. Retrouver par le calcul la valeur de la frontière $pH = 13$.

3.2. Exploitation du diagramme potentiel-pH de l'élément nickel

3.2.1. Placer les domaines d'existence ou de prédominance des espèces $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Ni}(\text{s})$ sur le graphe de l'**annexe**.

3.2.2. Déterminer, sans utiliser le graphique, la pente de la frontière entre les domaines des espèces $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Ni}(\text{s})$.

3.3. Obtention du nickel de Raney

Un alliage d'aluminium et de nickel est mis en contact avec une solution désaérée d'hydroxyde de sodium concentrée ($\text{pH} = 14$).

3.3.1. Compléter le graphe de l'**annexe** en faisant figurer les domaines des espèces $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

3.3.2. En déduire quelle sera l'action d'une solution d'hydroxyde de sodium à $\text{pH} = 14$ sur l'alliage aluminium-nickel. Écrire l'équation de la réaction correspondante.

Potentiels standard à 298 K :

Couple $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$: $E^0_1 = -1,66 \text{ V}$;

Couple $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})$: $E^0_2 = -0,26 \text{ V}$;

Couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$: $E^0_3 = 0,00 \text{ V}$;

Couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: $E^0_4 = 1,23 \text{ V}$.

Données thermodynamiques à 298 K :

Produit de solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$: $K_S = 10^{-32}$;

Constante globale de formation de $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$: $\beta_4 = 10^{33}$;

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

