★ ER ★ Aluminium en solution aqueuse

A) Précipitation et complexation

Le précipité d'hydroxyde d'aluminium, $Al(OH)_{3,(s)}$ est un hydroxyde amphotère peu soluble qui se dissocie suivant les réactions :

$Al(OH)_{3,(s)}$	+	$3H_3O^+$	$\rightleftarrows$	Al^{3+}	+	$6H_2O$	en milieu acide	Réaction (1)
$Al(OH)_{3,(s)}$	+	OH^-	$\rightleftarrows$	$Al(OH)_4^-$			en milieu basique	Réaction (2)

1) Calculer littéralement et numériquement les constantes d'équilibre K_1 et K_2 de ces deux réactions en fonction des données.

On appelle « concentration (totale) en élément aluminium » la somme des concentrations en élément aluminium associées à toutes les espèces solubles. Ici : $C = [Al^{3+}] + [Al(OH)_4^-]$

2) Calculer le pH de début de précipitation, soit pH = pH_1 pour une concentration *en élément* aluminium $C = 1,00.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ *en négligeant* la présence des ions complexes $Al(OH)_4^-$. Vérifier ensuite cette hypothèse en évaluant leur concentration à pH = pH_1.

3) Calculer le pH de fin de redissolution du précipité soit pH = pH_2 pour une concentration *en élément* aluminium $C = 1,00.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ *en négligeant* la présence des ions Al^{3+}. Vérifier ensuite cette hypothèse en évaluant leur concentration à pH = pH_2.

4) En déduire le diagramme d'existence de l'aluminium III en fonction du pH.

De même, l'hydroxyde de fer(III) est un sel peu soluble qui se dissocie selon :

$$Fe(OH)_{3,(s)} + 3H_3O^+ \rightleftarrows Fe^{3+} + 6H_2O \quad \text{en milieu acide}$$

5) Calculer le pH de début de précipitation pour une concentration en élément fer de $C = 2.10^{-1}$ $mol.L^{-1}$

6) En déduire le diagramme d'existence du fer III en fonction du pH.

Dans le cadre du développement durable, l'aluminium est le métal abondant et recyclable. Il s'obtient à partir de la **Bauxite**, *composé d'**oxyde d'aluminium** Al_2O_3 hydraté (40 à 60%), mélangé à de la **silice** et à de l'**oxyde de fer**, Fe_2O_3 donnant cette couleur rouge caractéristique.*

7) *Selon le procédé de BAYER mis au point en 1887, la bauxite, une fois broyée, est mélangée à de la soude à haute température et sous pression de 20 bar. La liqueur obtenue, l'**aluminate de sodium**, AlO_2Na est débarrassée de ses impuretés, puis diluée et refroidie, ce qui provoque la précipitation d'oxyde d'aluminium hydraté, $Al(OH)_{3,(s)}$. Pour interpréter les phénomènes, nous rappelons que :*
- Al_2O_3 est équivalent à $Al(OH)_{3,(s)}$ (ou $Al_2O_3, 3H_2O$) ;
- Fe_2O_3 est équivalent à $Fe(OH)_{3,(s)}$ (ou $Fe_2O_3, 3H_2O$) ;
- et AlO_2Na est équivalent à $Al(OH)_4Na$ (ou $AlO_2Na, 4H_2O$).
La silice ne réagit pas avec la soude.

7.a) Écrire la réaction de la soude, $NaOH$ sur l'alumine Al_2O_3 et qui donne l'aluminate de sodium, AlO_2Na.

7.b) Justifier à l'aide des questions précédentes que l'on puisse séparer l'aluminium par cette méthode.

7.c) Justifier qualitativement que la dilution favorise la formation de l'hydroxyde.

ERSA(4)

B) Oxydoréduction

8) Écrire les demi-équations des couples Al^{3+}/Al, O_2/H_2O et H_2O/H_2 (en milieu acide) ainsi que les trois formules de Nernst correspondantes.

9) *Nous cherchons à interpréter la réaction de l'aluminium en solution aqueuse : quelques grammes de poudre brute d'aluminium sont mélangés avec environ 20 mL d'hydroxyde de sodium NaOH concentrée (pH > 13) dans un tube à essai. A ce pH, l'aluminium en solution est sous forme $Al(OH)_4^-$. Peu de temps après, une violente réaction produit un dégagement gazeux .*

9.a) Quel est le gaz dégagé ?

9.b) Écrire la réaction en milieu basique.

9.c) En déduire littéralement la constante d'équilibre de la réaction K en fonction des $E°$ et des constantes. Calculer numériquement $\log(K)$.

Données :

- Produit ionique de l'eau : $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$ $\quad pK_e = 14$
- Produits de solubilité : $Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe^{3+} + 3OH^-$ $\quad pK_{s_1} = 38,0$
  $Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3OH^-$ $\quad pK_{s_2} = 32,5$
- Constante de formation : $Al^{3+} + 4OH^- \rightleftarrows Al(OH)_4^-$ $\quad \log(\beta) = 33,4$
- À $pH = 0$ et à $25°C$, potentiels redox standards $E°$ utiles :

Couple	Al^{3+}/Al	$O_{2,(g)}/H_2O$	$H_2O/H_{2,(g)}$
$E°$ (en V)	$-1,66$	$1,34$	$0,00$

- $\mathcal{F} = 96\,500\ C.mol^{-1}$ et $\dfrac{RT}{\mathcal{F}}.\ln(X) = 0,06.\log(X)$ (en V et à $25°C$)

Solution

A) Précipitation et complexation

1)

$$\begin{array}{lllllll} 3H_3O^+ & + & 3HO^- & \rightleftarrows & 6H_2O & & K_a = \dfrac{1}{K_e^3} = 10^{42} \\ & & Al(OH)_3 & \rightleftarrows & Al^{3+} & + \ 3HO^- & K_b = K_{s_2} = 10^{-32,5} \\ \hline Al(OH)_3 & + & 3H_3O^+ & \rightleftarrows & Al^{3+} & + \ 6H_2O & \boxed{K_1 = K_a.K_b = \dfrac{K_{s_2}}{K_e^3} = 10^{9,5}} \end{array}$$

$$\begin{array}{lllllll} Al^{3+} & + & 4HO^- & \rightleftarrows & Al(OH)_4^- & & K_c = \beta = 10^{33,4} \\ & & Al(OH)_3 & \rightleftarrows & Al^{3+} & + \ 3HO^- & K_b = K_{s_2} = 10^{-32,5} \\ \hline Al(OH)_3 & + & HO^- & \rightleftarrows & Al(OH)_4^- & & \boxed{K_2 = K_c.K_b = \beta.K_{s_2} = 10^{0,9}} \end{array}$$

On a donc : $\boxed{K_1 = \dfrac{[Al^{3+}]}{[H_3O^+]^3} = 3,16.10^9}$ et $\boxed{K_2 = \dfrac{[Al(OH)_4^-]}{[HO^-]} = 7,94}$

2) • Quand le premier grain de précipité se forme, on a l'équilibre : $Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3HO^-$

avec : $K_{s_2} = [Al^{3+}].[HO^-]^3 \simeq C.\dfrac{K_e^3}{h^3} \quad \Rightarrow \quad h = \left(\dfrac{C.K_e^3}{K_{s_2}}\right)^{1/3}$

Soit : $\boxed{\mathsf{p}H = \mathsf{p}H_1 = \frac{1}{3}(\mathsf{p}C + 3.\mathsf{p}K_e - \mathsf{p}K_{s_2}) = 3,8(3)}$

• **Vérification de l'hypothèse :** Comme $K_2 = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[HO^-]} = \frac{[Al(OH)_4^-].[H_3O^+]}{K_e}$,

on en déduit : $\boxed{[Al(OH)_4^-] = \frac{K_2.K_e}{[H_3O^+]} = 5,4.10^{-10}\ mol.L^{-1} \ll C}$

Rq : On pouvait aussi utiliser directement β : $[Al(OH)_4^-] = \beta.[Al^{3+}].[HO^-]^4 = \beta.C.\left(\frac{K_e}{h}\right)^4$

3) • Lorsque le précipité est à la limite de se redissoudre, on peut encore prendre en compte l'équilibre (2) :

$$Al(OH)_3 + HO^- \rightleftarrows Al(OH)_4^- \quad \text{avec : } K_2 = \frac{[Al(OH)_4^-}{[HO^-]} \simeq \frac{C.h}{Ke} \quad \Rightarrow \quad h = \frac{K_2.K_e}{C}$$

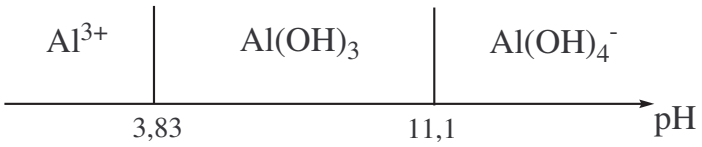
Soit : $\boxed{\mathsf{p}H = \mathsf{p}H_2 = \mathsf{p}K_2 + \mathsf{p}K_e - \mathsf{p}C = 11,1}$

• **Vérification de l'hypothèse :**

Comme $K_1 = \frac{[Al^{3+}]}{[H_3O^+]^3}$, on en déduit : $\boxed{[Al^{3+}] = K_1.[H_3O^+]^3 = 1,6.10^{-24}\ mol.L^{-1} \ll C}$

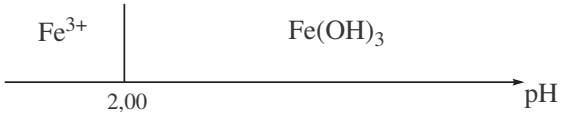
Rq : On pouvait aussi utiliser directement K_{s_2} : $[Al^{3+}] = \frac{K_{s_2}}{\omega^3} = K_{s_2}.\left(\frac{h}{K_e}\right)^3$

4) Diagramme d'existence de l'aluminium III :



5) Raisonnement semblable à celui appliqué en **2)**. On trouve :

$\boxed{\mathsf{p}H = \mathsf{p}H_3 = \frac{1}{3}(\mathsf{p}C + 3.\mathsf{p}K_e - \mathsf{p}K_{s_1}) = 2,0}$



6) Diagramme d'existence du fer III.

7.a) $\boxed{Al_2O_3 + 2NaOH \rightleftarrows 2AlO_2Na + H_2O}$

7.b) D'après les diagrammes d'existence précédents, dans une solution très basique :
- Les composés du fer (et de la silice) sont sous forme de précipités
- alors que l'aluminium est sous forme d'aluminate soluble (AlO_2Na étant équivalent à $Al(OH)_4Na$ qui donne $Al(OH)_4^-$ et Na^+ en solution aqueuse).

Donc, une simple filtration suffit pour séparer le fer de l'aluminium, ce dernier étant récupéré dans le filtrat.
C'est ce qui est fait dans la première étape de la préparation : broyage en présence de soude, puis filtration.

7.c) La dilution réduit la concentration en ion HO^-. Donc le pH diminue et dès que celui-ci redevient inférieur à 11, on observe la précipitation de l'alumine $Al_2O_{3,(s)}$ (équivalente au précipité $Al(OH)_{3,(s)}$).

ERSA(4)

ERSA(4)

B) Oxydoréduction

8)

Couple	Demi-équations redox	Potentiel de Nernst
$Al^{3+}/Al_{(s)}$	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al_{(s)}$	$E = E^\circ_{(Al^{3+}/Al_{(s)})} + \frac{0.06}{3}.\log([Al^{3+}])$
$O_{2,(g)}/H_2O$	$O_{2,(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	$E = E^\circ_{(O_{2,(g)}/H_2O)} + \frac{0,06}{4}.\log(P(O_2).h^4)$
$H_2O/H_{2,(g)}$	$2H^+2e^- \rightleftharpoons H_{2,(g)}$	$E = E^\circ_{(H_2O/H_{2,(g)})} + \frac{0,06}{2}.\log\left(\frac{h^2}{P(H_2)}\right)$

Rq : avec, dans le cadres des solution diluées et le modèle des gaz parfaits, les pressions en *bar* et les concentrations en $mol.L^{-1}$.

9.a) L'aluminium est un réducteur donc l'eau joue le rôle d'oxydant : il se forme alors du dihydrogène $H_{2,(g)}$.

9.b)

$$\begin{array}{lllllll} & Al & \rightleftharpoons & Al^{3+} & + & 3e^- & (\times 2) \\ 2H^+ + & 2e^- & \rightleftharpoons & H_{2,(g)} & & & (\times 3) \\ \hline 2Al + & 6H^+ & \rightleftarrows & 2Al^{3+} & + & 3H_{2,(g)} & \end{array}$$

en milieu basique, Al^{3+} est sous forme complexée :

$$\begin{array}{lllll} Al^{3+} + & 4HO^- & \rightleftarrows & Al(OH)_4^- & (\times 2) \\ \hline \multicolumn{4}{l}{\boxed{2Al + 6H_2O + 2HO^- \rightleftarrows 2Al(OH)_4^- + 3H_{2,(g)}}} & K \end{array}$$

On pouvait aussi écrire directement les demi-equation redox en milieu basique :

$$\begin{array}{lllllll} Al + & 4OH^- & \rightleftharpoons & Al(OH)_4^- & + & 3e^- & (\times 2) \\ 2H_2O + & 2e^- & \rightleftharpoons & H_{2,(g)} & + & 2OH^- & (\times 3) \\ \hline \multicolumn{6}{l}{\boxed{2Al + 6H_2O + 2HO^- \rightleftarrows 2Al(OH)_4^- + 3H_{2,(g)}}} & K \end{array}$$

9.c) La constante de l'équilibre est : $\boxed{K = \frac{[Al(OH)_4^-]^2.P(H_2)^3}{[OH^-]^2}}$

• À l'équilibre, les potentiels des couples sont égaux : $E_{(Al^{3+}/Al)} = E_{(H_2O/H_2)}$, soit :

$$E^\circ_{(Al^{3+}/Al)} + \frac{0,06}{3}.\log[Al^{3+}] = E^\circ_{(H_2O/H_2)} + \frac{0,06}{2}.\log\left(\frac{h^2}{P_{(H_2)}}\right)$$

$$\begin{aligned} E^\circ_{(H_2O/H_2)} - E^\circ_{(Al^{3+}/Al)} &= \frac{0,06}{6}.\left(\log([Al^{3+}]^2) - \log\left(\frac{h^6}{P^3_{(H_2)}}\right)\right) \\ &= 0,01.\log\left(\frac{[Al^{3+}]^2.P^3_{(H_2)}}{h^6}\right) \\ &= 0,01.\log\left(\frac{[Al(OH)_4^-]^2}{\beta^2\omega^8}.\frac{P^3_{(H_2)}}{h^6}\right) = 0,01.\log K - 0,02\log(\beta.K_e^3) \end{aligned}$$

D'où : $\boxed{\log K = 2\log(\beta.K_e^3) + \frac{E^\circ_{(H_2O/H_2)} - E^\circ_{(Al^{3+}/Al)}}{0,01} = 148,8 \simeq 150}$

$\boxed{K = \beta^2.K_e^6.10^{\frac{E^\circ_{(H_2O/H_2)} - E^\circ_{(Al^{3+}/Al)}}{0,01}} \simeq 10^{148,8} \gg 1}$ (Réaction quantitative)