

**DM4C - E-pH**

## Éléments de correction

**Diagramme E-pH de l'iode**

1. Diagramme de l'iode, voir détails ci-après.

17 pts en tout.

2 pts pour l'ébauche.

3 frontières, 3 pts par frontière (demi-équation, Nernst, bon résultat pour l'équation de la frontière). 0 pt pour la frontière si raisonnement peu clair, ou tentative de truandage.

2 pts pour la bonne gestion de la dismutation.

4 pts pour le diagramme complet, clair, propre, annoté.

Pour  $I_2/I^-$ , on a :

$$I_2 + 2e^- = 2I^-$$

$$E = E^o + \frac{0,06}{2} \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

or sur la frontière  $[I_2] = [I^-]$ , donc :

$$E = E^o + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[I^-]}$$

et on a aussi à tout moment :

$$C = 2[I_2] + [I^-]$$

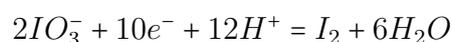
soit sur la frontière :

$$[I^-] = C/3$$

il vient :

$$E = 0,724 \text{ V}$$

Pour  $IO_3^-/I_2$ , on a :



il vient :

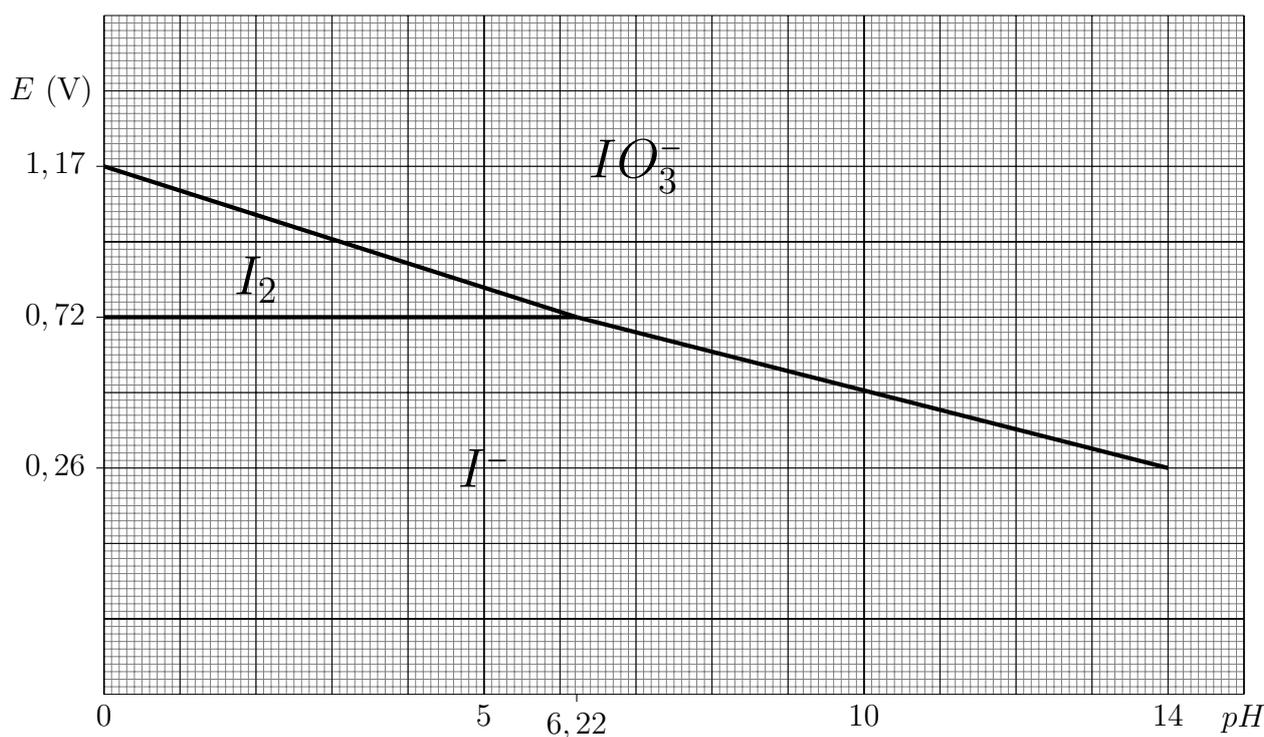
$$E = 1,172 - 0,072pH \text{ V}$$

Ces deux frontières se coupent en  $pH = 6,22$ , au delà de cette valeur, l'espèce  $I_2$  se dismute (voir cas du dichlore en cours). Ainsi pour  $pH > 6,22$ , il faut considérer le couple  $IO_3^-/I^-$  directement :



on applique la continuité en  $pH = 6,22$  à  $E = 0,724 \text{ V}$  afin de déterminer le potentiel standard inconnu, il vient finalement :

$$E = 1,0972 - 0,06pH \text{ V}$$



## Diagramme E-pH simplifié de l'aluminium

2. Diagramme de l'aluminium, voir détails ci-après.

15 pts en tout.

2 pts pour l'ébauche.

3 frontières, 3 pts par frontière (demi-équation, Nernst, bon résultat pour l'équation de la frontière). 0 pt pour la frontière si raisonnement peu clair, ou tentative de truandage.

4 pts pour le diagramme complet, clair, propre, annoté.

Pour  $Al^{3+}/Al$ , on a :

$$Al^{3+} + 3e^{-} = Al$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{3} \log([Al^{3+}])$$

sur la frontière  $[Al^{3+}] = C_{tra}$ , il vient :

$$E = -1,70 \text{ V}$$

Pour le couple  $Al^{3+}/Al(OH)_3$ , il n'y a pas de demi-équation redox, il s'agit du calcul du  $pH$  de début de précipitation de l'hydroxyde en partant d'une solution où il y a  $[Al^{3+}] = C_{tra}$ , on écrit :



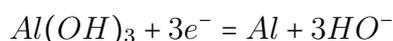
à l'équilibre :

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

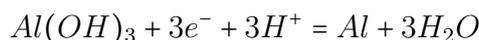
on utilise l'autoprotolyse de l'eau et il vient :

$$pH = 4$$

au delà de  $pH = 4$ , on considère  $Al(OH)_3/Al$  :



mais il faut équilibrer avec des  $H^{+}$  car les potentiels standard sont définis à  $pH = 0$  ! Donc :



et donc :

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{3} \log([H^{+}]^3)$$

on applique la continuité en  $pH = 4$  pour  $E = -1,70 \text{ V}$  afin de déterminer le potentiel standard, soit finalement :

$$E = -1,46 - 0,06pH \text{ V}$$

