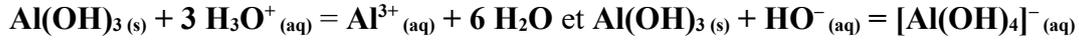


## Activité S2 D.2 : Diagrammes E – pH d'un hydroxyde amphotère

### Exemple de l'hydroxyde d'aluminium (III)

Certains hydroxydes métalliques comme  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  sont dits amphotères, car :



On reconnaît trois espèces contenant de l'aluminium (III) : le cation soluble  $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$  ; le précipité solide  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  et le complexe soluble  $[\text{Al(OH)}_4]^-_{(aq)}$ .

#### Conséquences :

Lorsqu'on prend une solution contenant des ions  $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$  à la concentration  $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et qu'on ajoute progressivement une solution contenant des ions  $\text{HO}^-$ , il se produit les réactions successives suivantes :



=> apparition du précipité pour  $\text{pH} > (\text{pH})_{\text{pr}}$  avec :

$$(\text{pH})_{\text{pr}} = \text{pKe} - \frac{1}{3} (\log(C_0) + \text{pK}_s) = 14,0 - \frac{1}{3} (-2,0 + 32,0) = 4,0$$

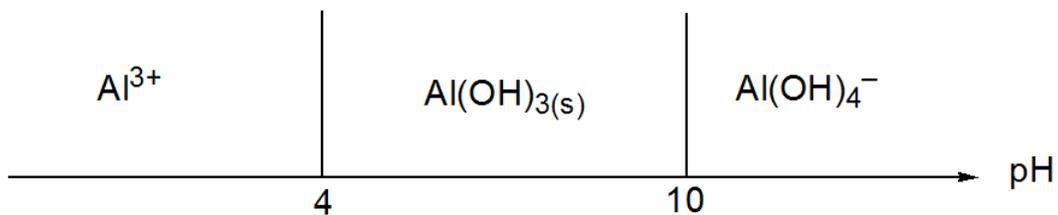


=> disparition du précipité pour  $\text{pH} > (\text{pH})_{\text{rd}}$  à déterminer de telle sorte que le précipité  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  soit totalement consommé pour donner le complexe  $[\text{Al(OH)}_4]^-_{(aq)}$  ; on a dissolution totale lorsque le complexe est à la concentration  $C_0$ , soit :

$$K_2^\circ = \frac{[\text{Al(OH)}_4]_{\text{eq}}}{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}} = \frac{C_0}{\left(\frac{\text{Ke}}{(\text{h})_{\text{rd}}}\right)} \Leftrightarrow (\text{h})_{\text{rd}} = \left(\frac{\text{Ke} \times K_2^\circ}{C_0}\right)$$

$$(\text{pH})_{\text{rd}} = \text{pKe} - \log(K_2^\circ) + \log(C_0) = 14,0 - 2,0 - 2,0 = +10,0$$

On en déduit le diagramme d'existence où  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  existe si  $(\text{pH})_{\text{pr}} < \text{pH} < (\text{pH})_{\text{rd}}$  :



### Étude des frontières redox Al(III) / Al(0) :

$$E^\circ(\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Al}_{(\text{s})}) = E^\circ_1 = -1,68 \text{ V à pH} = 0 ;$$

$$E^\circ(\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} / \text{Al}_{(\text{s})}) = E^\circ_2 \text{ à déterminer ;}$$

$$E^\circ([\text{Al}(\text{OH})_4]^-_{(\text{aq})} / \text{Al}_{(\text{s})}) = E^\circ_3 \text{ à déterminer.}$$



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{3} \times \log \left( \frac{[\text{Al}^{3+}]}{C^\circ} \right) = E_1^\circ + \frac{0,06}{3} \times \log(10^{-2}) = -1,68 - 0,04 = -1,72 \text{ V}$$



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{3} \times \log(h^3) = E_2^\circ - 0,06 \text{ pH}$$



$$E_3 = E_3^\circ + \frac{0,06}{3} \times \log \left( \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \times h^4}{C^\circ} \right) = E_3^\circ + \frac{0,06}{3} \times \log(10^{-2}) - 0,08 \text{ pH}$$

$$E_3 = E_3^\circ - 0,04 - 0,08 \text{ pH}$$

### activité S2 D.2.1. Diagramme E – pH de l'aluminium

- 1°) À partir de l'étude faite ci-dessus représenter le diagramme E – pH de l'aluminium.
- 2°) Positionner les différentes espèces chimiques dans leur domaine d'existence ou de prédominance respectif.
- 3°) Tracer les frontières des deux couples de l'eau sur ce même diagramme et positionner les espèces  $\text{O}_2_{(\text{g})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (ou  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ ) et  $\text{H}_2_{(\text{g})}$ .
- 4°) En déduire les domaines d'immunité, de corrosion ou de passivité de l'aluminium.

### activité S2 D.2.2. Diagramme E – pH du zinc

Une solution A d'ion zinc II peut être obtenue par dissolution de zinc métallique en milieu basique. Afin de comprendre cette dissolution, les diagrammes E – pH du zinc et de l'eau seront tracés.

Pour le zinc, les espèces considérées sont  $Zn_{(s)}$ ,  $Zn^{2+}_{(aq)}$ ,  $Zn(OH)_{2(s)}$  et  $[Zn(OH)_4]^{2-}_{(aq)}$ .

On prendra la convention :  $[Zn^{2+}] + [[Zn(OH)_4]^{2-}] < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1°) Représenter sur un axe gradué en pH les zones de prédominance des espèces où le zinc se trouve au degré d'oxydation +II.
- 2°) Pour chaque zone de prédominance, préciser les couples oxydoréducteurs mis en jeu.
- 3°) Donner pour chacun de ces couples la variation du potentiel en fonction du pH.
- 4°) Tracer le diagramme E – pH du zinc en précisant pour chaque zone l'espèce.
- 5°) Sur le même diagramme, tracer les variations des potentiels des couples  $H_2O / H_2$  et  $O_2 / H_2O$ .
- 6°) Écrire l'équation bilan de la réaction se produisant lors de la formation de la solution A.
- 7°) Quelles conclusions pratiques tirez-vous sur la stabilité du zinc métallique en présence d'une phase aqueuse ?

#### Données à 298 K :

#### Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 :

Couple	$Zn^{2+}_{(aq)} / Zn_{(s)}$	$O_{2(g)} / H_2O$	$H_3O^+_{(aq)} / H_{2(g)}$
$E^\circ(V)$	-0,76	1,23	0,00

#### Produit de solubilité :



#### Constante d'équilibre :

