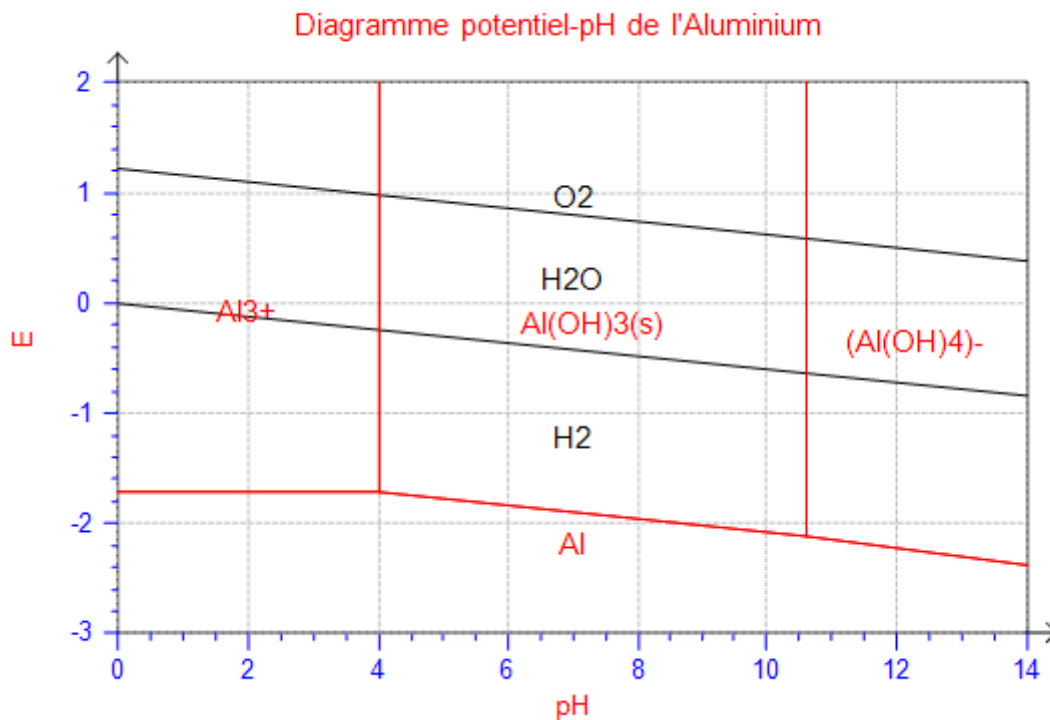


Correction activité S2 D.2 : Diagrammes E – pH d'un hydroxyde amphotère

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

1°) Tracé du diagramme :



2°) En adéquation avec le tableau ci-dessous en dispose les différentes espèces dans leur domaine respectif.

+ III	$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$	$\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$	$[\text{Al}(\text{OH})_{4}]^{-}_{(\text{aq})}$
0	$\text{Al}_{(\text{s})}$		

3°) Couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$: $E(\text{pH}) = -0,06 \text{ pH}$ et couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$: $E(\text{pH}) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

4°) Domaine du $\text{Al}_{(\text{s})}$ = immunité, domaines de $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ et $[\text{Al}(\text{OH})_{4}]^{-}_{(\text{aq})}$ = domaine de corrosion ; domaines de $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ = domaine de passivité (ou corrosion si perméable).

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

1°) Le nombre d'oxydation du zinc est +II pour $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $[\text{Zn}(\text{OH})_{4}]^{2-}_{(\text{aq})}$. Dans le sens d'évolution croissante du pH on va les retrouver dans cette ordre là :

- de $0 < \text{pH} < (\text{pH})_{\text{pr}}$: $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$
- de $(\text{pH})_{\text{pr}} < \text{pH} < (\text{pH})_{\text{rd}}$: $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$
- de $(\text{pH})_{\text{rd}} < \text{pH} < 14,0$: $[\text{Zn}(\text{OH})_{4}]^{2-}_{(\text{aq})}$

Il faut calculer $(\text{pH})_{\text{pr}}$ en résolvant le système : $K_s = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}}{C^\circ} \times \omega^2$; $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{Zn}^{2+}]_0$ et $K_e = h \times \omega$

$$\Rightarrow h = K_e \sqrt{\frac{[\text{Zn}^{2+}]_0}{K_s C^\circ}} \quad \text{et} \quad (\text{pH})_{\text{pr}} = \text{p}K_e - \frac{1}{2} \left(\log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]_0}{C^\circ} \right) + \text{p}K_s \right) = 14,0 - \frac{1}{2}(-2 + 17) = 6,5$$

Il faut calculer $(\text{pH})_{\text{rd}}$ en résolvant le système : $K = \frac{C^\circ}{[\text{Zn}(\text{OH})_{4}^{2-}]_{\text{eq}}} \times \frac{1}{h^2}$ et $[\text{Zn}(\text{OH})_{4}^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{Zn}^{2+}]_0$

$$\Rightarrow h = \sqrt{\frac{C^\circ}{K [\text{Zn}^{2+}]_0}} \quad \text{et} \quad (\text{pH})_{\text{pr}} = \frac{1}{2} \left(\log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]_0}{C^\circ} \right) - \log(K) \right) = \frac{1}{2}(-2 + 29) = 13,5$$

2°) Pour chaque zone de prédominance, les couples oxydoréducteurs mis en jeu sont :

- de $0 < \text{pH} < (\text{pH})_{\text{pr}}$: $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}$
- de $(\text{pH})_{\text{pr}} < \text{pH} < (\text{pH})_{\text{rd}}$: $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} / \text{Zn}_{(\text{s})}$
- de $(\text{pH})_{\text{rd}} < \text{pH} < 14,0$: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}$

3°) Le potentiel en fonction du pH est donné par les relations suivantes : $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{Zn}_{(\text{s})}$

- $0 < \text{pH} < (\text{pH})_{\text{pr}}$: $E_1(\text{pH}) = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{lim}}}{C^\circ} \right) = -0,76 + 0,03 \times (-2) = -0,82 \text{ V}$

- de $(\text{pH})_{\text{pr}} < \text{pH} < (\text{pH})_{\text{rd}}$: $E_2(\text{pH}) = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{K_s h^2}{K_e^2} \right)$

$$E_2(\text{pH}) = E_1^\circ + 0,03 \times (2 \text{p}K_e - \text{p}K_s) - 0,06 \text{ pH} = -0,76 + 0,03 \times (11) - 0,06 \text{ pH} = -0,43 - 0,06 \text{ pH}$$

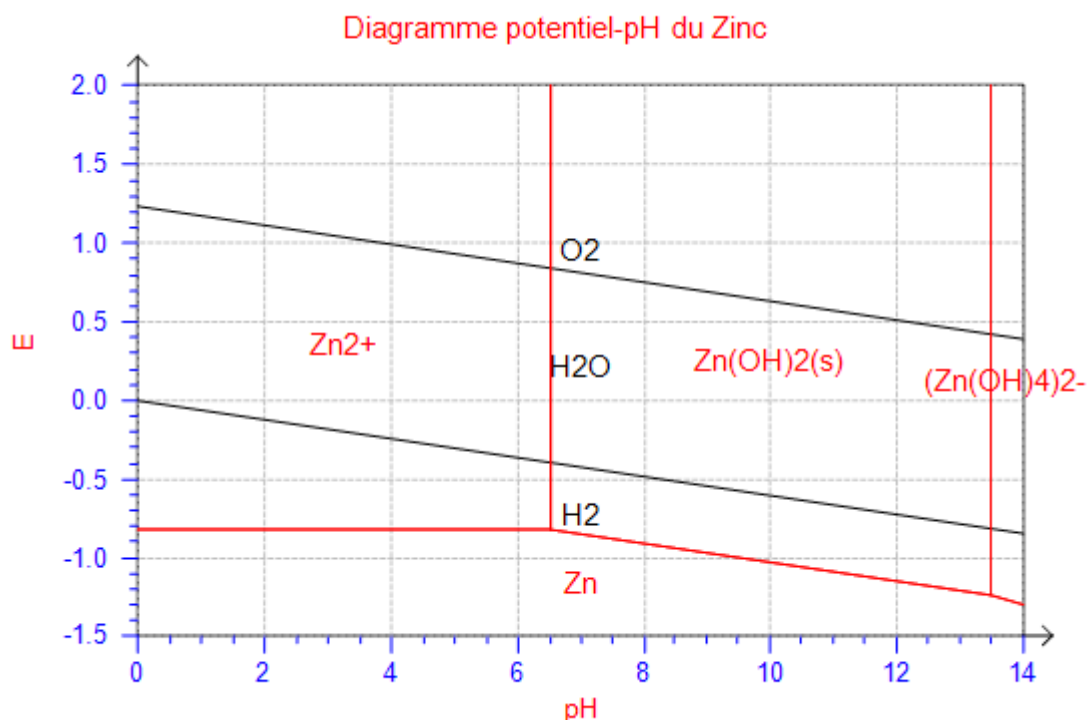
- de $(\text{pH})_{\text{rd}} < \text{pH} < 14,0$: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})} + 4 \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O} \quad K^\circ = \frac{K K_s}{K_e^2} = 10^{+40}$

$$E_3(\text{pH}) = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{K^\circ h^4 [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{\text{lim}}}{C^\circ} \right) = E_1^\circ + 0,03 \times (\log(K^\circ) - 2) - 0,12 \text{ pH}$$

$$E_3(\text{pH}) = -0,76 + 0,03 \times (38) - 0,12 \text{ pH} = +0,38 - 0,12 \text{ pH}$$

4°) Diagramme E – pH du zinc :

+ II	$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})}$
0	$\text{Zn}_{(\text{s})}$		



5°) Couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$: $E(\text{pH}) = -0,06 \text{ pH}$ et couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$: $E(\text{pH}) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

6°) La solution A est obtenue par la réaction : $\text{Zn}_{(\text{s})} + 2 \text{HO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})}$

7°) Le zinc métallique n'est jamais stable en présence d'une phase aqueuse.