

DM4C - E-pH (2 heures)

Éléments de correction

Diagramme E-pH de l'iode

1. Pour I_2/I^- , on a : $I_2 + 2e^- = 2I^-$

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

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

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

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 : $2IO_3^- + 10e^- + 12H^+ = I_2 + 6H_2O$ il vient :

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

Ces deux frontières se coupent en $pH = 6,22$, au delà de cette valeur, l'espèce I_2 se dismuté (voir cas du dichlore en cours). Ainsi pour $pH > 6,22$, il faut considérer le couple IO_3^-/I^- directement : $IO_3^- + 6e^- + 6H^+ = I^- + 3H_2O$ on applique la continuité en $pH = 6,22$ à $E = 0,724 \text{ V}$ afin de déterminer le potentiel standard inconnu, il vient finalement :

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

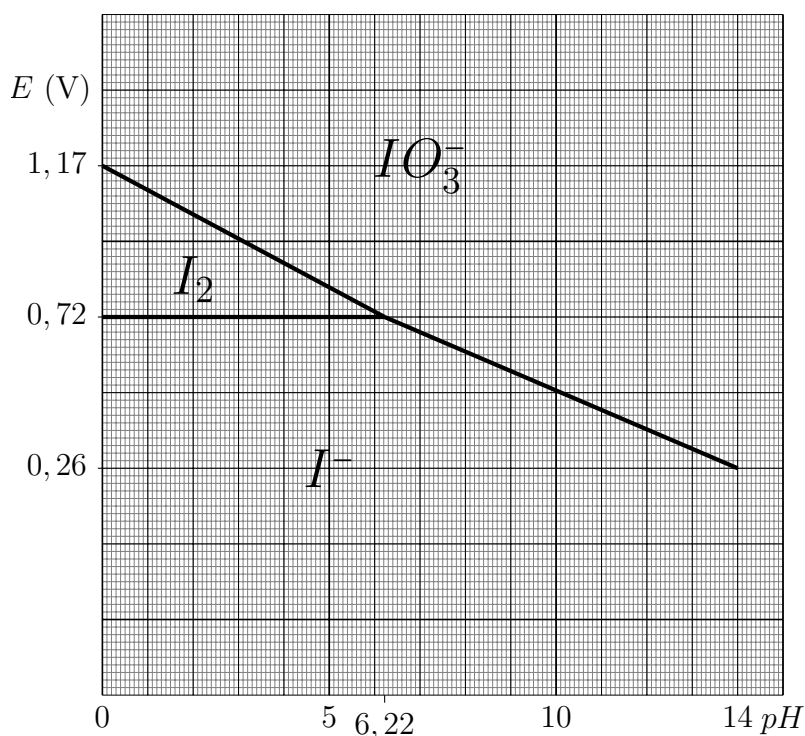


Diagramme E-pH simplifié de l'aluminium

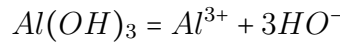
2. Pour Al^{3+}/Al , on a : $Al^{3+} + 3e^- = Al$

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

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

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

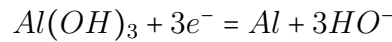
Pour le couple $Al^{3+}/Al(OH)_3$, il n'y a pas de demi-équation redox, il s'agit du calcul du pH de début de précipitation de l'hydroxyde en partant d'une solution où il y a $[Al^{3+}] = C_{tra}$, on écrit :



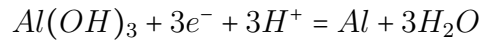
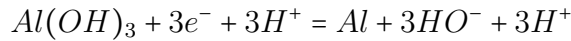
à l'équilibre :

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

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 $pH = 0$:

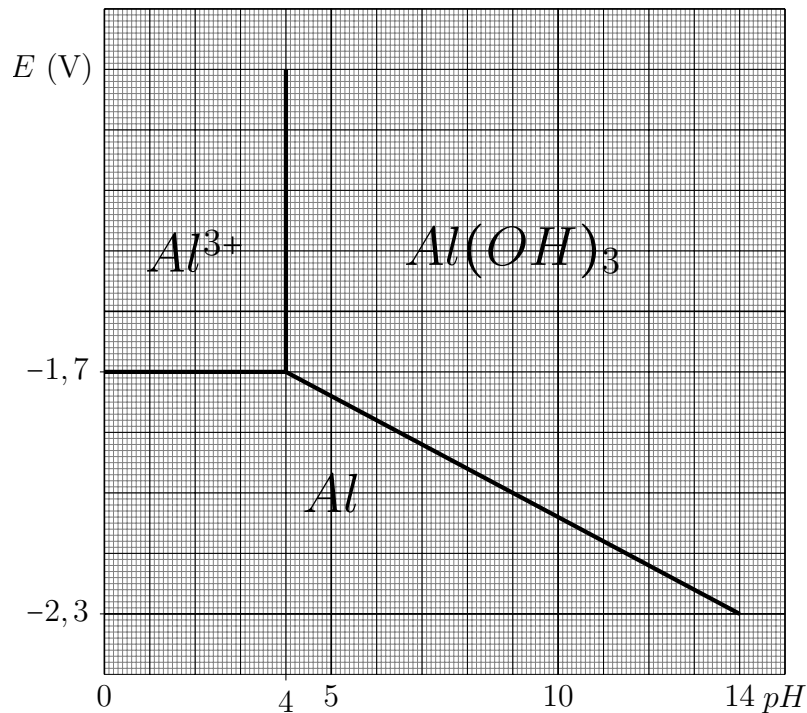


et donc :

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

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

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



Bon courage et bon travail ! ☺