

Leçon 24- Diagrammes potentiels pH (construction exclue)

Niveau : CPGE (MPSI/PCSI/PTSI) [partie commune]

Extraits des programmes :

Transformations chimiques en solution aqueuse

Les transformations chimiques en solution aqueuse jouent un rôle essentiel en chimie, en biochimie et dans les processus environnementaux.

Un nombre considérable de développements technologiques (générateurs électrochimiques, lutte contre la corrosion, traitement des eaux, méthodes d'analyse...) repose sur des phénomènes d'oxydo- réduction en solution aqueuse. L'influence du milieu (pH, présence ou non de complexants, possibilité de formation de composés insolubles...) est primordiale dans la compréhension et la prévision des phénomènes mis en jeu.

L'objectif de cette partie est donc de présenter les différents types de réactions susceptibles d'intervenir en solution aqueuse, d'en déduire des diagrammes de prédominance ou d'existence d'espèces chimiques, notamment des diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL, et de les utiliser comme outil de prévision et d'interprétation des transformations chimiques quel que soit le milieu donné. Les conventions de tracé seront toujours précisées.

S'appuyant sur les notions de couple redox et de pile rencontrées dans le secondaire, l'étude des phénomènes d'oxydo-réduction en solution aqueuse est complétée par l'utilisation de la relation de Nernst (admise en première année) et de la relation entre la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction et les potentiels standard. Afin de pouvoir étudier l'influence du milieu sur les espèces oxydantes ou réductrices effectivement présentes, les connaissances sur les réactions acido-basiques en solution aqueuse acquises dans le secondaire sont réinvesties et complétées, puis les complexes sont introduits au travers de leurs réactions de formation et de dissociation. Compte tenu des différentes conventions existantes, l'équation de la réaction correspondante est donnée dans chaque cas. Enfin, les phénomènes de précipitation et de dissolution, ainsi que la condition de saturation d'une solution aqueuse sont présentés.

Ces différentes transformations en solution aqueuse sont abordées en montrant bien qu'elles constituent des illustrations de l'évolution des systèmes chimiques introduites au premier semestre, les étudiants étant amenés à déterminer l'état final d'un système en transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique. On montrera qu'il est ainsi possible d'analyser et de simplifier une situation complexe pour parvenir à la décrire rigoureusement et quantitativement, en l'occurrence dans le cas des solutions aqueuses par une réaction prépondérante. Il est cependant important de noter qu'on évite tout calcul inutile de concentration, en privilégiant l'utilisation des diagrammes pour valider le choix de la réaction mise en jeu. Dans ce cadre, aucune formule de calcul de pH n'est exigible.

Enfin, les diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL sont présentés, puis superposés pour prévoir ou interpréter des transformations chimiques.

1-Réactions d'oxydo-réduction

2- Réactions acide-base, de complexation, de précipitation

3-Diagrammes potentiels pH et potentiels pL

Notions et contenus	Capacités exigibles
Diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL	
Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH.	Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données.
Lecture et utilisation des diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL.	Retrouver la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH ou potentiel-pL. Justifier la position d'une frontière verticale.
Limite thermodynamique du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.	Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes. Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation en fonction du pL ou du pH du milieu. Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamutation. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.
	Mettre en œuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.

Remarques Clément Guibert :

Le titre de la leçon est clair, en particulier dans ce qui doit en être exclu. Partant de cette base, il y a alors à mon avis deux stratégies possibles: se placer dans le cas d'une progression pédagogique où on ne construit à aucun moment les diagrammes, mais on les utilise seulement ou alors considérer que cette leçon en suit une autre où la construction des tableaux a été expliquée. Cette seconde possibilité me paraît de loin être la plus naturelle et la plus confortable, d'autant qu'elle entre en parfaite adéquation avec les programmes (vide infra). Dès lors, tout ce qui peut être abordé dans la leçon peut être assez facilement trouvé dans ledit programme. Le concept clef de la leçon est la superposition de différents diagrammes E-pH mais il est également possible de parler de cas de dismutation ou encore plus facilement de médiamutation, comme proposé dans le programme

À mon humble avis, il est préférable de se tenir à distance de notions trop proches de celles liées à la construction des diagrammes E-pH (concentration de tracé...) et de privilégier le développement de l'interprétation de procédés à l'aide de diagrammes, en accordant un temps particulier aux premières superpositions, en particulier celle avec le diagramme de l'eau, bien évidemment. L'étude de procédés d'hydrométallurgie (telle celle du zinc) ou encore de la méthode de Winkler sont des exemples très classiques mais très utiles pour cette leçon. En particulier pour cette dernière expérience, justifier en détails chaque étape à l'aide des diagrammes E-pH peut occuper une part significative de la leçon.

Références:

- [1] Oxydoréduction, J.Sarrazin - Ellipse
- [2] Tout-en un Chimie PCSI B.Fosset
- [3] Chimie Tout-en un De Boeck SCHOTT
- [4] La chimie expérimentale, Chimie générale, Le Maréchal
- [5] Epreuve orale de Chimie Capes/agrégation PORTEU

- [6] 100 manipulations de chimie générale et analytique, J. Mesplède, Bréal **2004**
 [7] André DURUPHTY et al. *Hprépa Chimie 2ème année MP-MP* - PT-PT**. Hachette, 2004.

Table des matières:

Introduction:	3
I. Diagramme potentiel-pH, un outils de prédiction.....	3
1) Prévion de réactions chimiques	3
2. Prévion de la stabilité d'une espèce	5
II. Application de l'utilisation des diagrammes potentiel-pH.....	7
1. Au laboratoire : La méthode de Winkler.....	7
2. Etude de la corrosion à travers les diagrammes potentiel-pH	10
Conclusion :	12

Pré-requis : *Etude des réactions A/B , Redox // Diagrammes de prédominance //*
Construction de diagrammes potentiel-pH

Introduction:

On a eu l'occasion dans le cours précédent d'étudier en détail l'interaction entre réaction acide-base et réaction d'oxydoréduction. On a expliqué que le bon outil pour comprendre la prédominance d'une espèce en solution est le diagramme E-pH. On a vu comment construire un tel diagramme.

On va voir dans cette leçon comment on peut se servir de cet outil pour

- 1) Prévoir une réaction chimique*
- 2) Notamment discuter de la stabilité d'une espèce*
- 3) Mettre en œuvre un protocole complexe pour répondre à un problème environnemental qu'est l'oxygénation des cours d'eau.*

I. Diagramme potentiel-pH, un outils de prédiction

1) Prévion de réactions chimiques

On va étudier plusieurs réactions entre différents représentants du fer et de l'iode en solution.

Présentons tout d'abord les deux diagrammes potentiel-pH du fer et de l'iode séparément. On peut notamment donner les degrés d'oxydation. Expliquer à première vue les différents couples Redox [frontière horizontale + frontières penchées: Redox avec échange de protons] & Acide/base [frontières verticales] que l'on peut identifier.

Diapo: Diagramme potentiel-pH du fer PUIS Diagramme potentiel-pH de l'iode

Afin de prévoir une réaction chimique entre ces deux espèces chimiques, on va superposer les diagrammes potentiel-pH.

Superposons désormais les deux diagrammes.

Diapo :Superposition diagramme potentiel-pH du fer et de l'iode

Voici le diagramme que nous allons utiliser pour comprendre les réactions que nous allons réaliser. Ne rien dire de plus à ce moment-ci.

En superposant les diagrammes on peut prévoir les espèces compatibles et celles qui vont régir ensemble.

Expérience: [1] p.126 (exp 2.2/3)

Dans un tube à essai on place quelques mL de solution ferrique (Fe^{3+}) (déjà prêt), on ajoute devant le jury un excès d'ions iodure. On mélange. La coloration devient brune !

Cette coloration est caractéristique du diiode (en réalité I_3^- mais ne pas le dire, c'est d'ailleurs pour cela qu'on a mis l'iodure de potassium en léger excès)

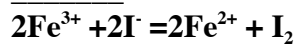
Au tableau :

Ecrivons donc l'équation de réaction qui a eu lieu:

-Equation d'oxydoréduction, les couples mis en jeu sont : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et I_2/I^-

$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ (X2) Potentiel de Nernst : $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \cdot \log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$

$2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2e^-$ Potentiel de Nernst : $E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} + 0,06 \cdot \log([\text{I}_2]/[\text{I}^-]^2)$



On fait alors le lien avec le diagramme E-pH ? Comment comprendre ce qui vient de se passer avec cet outils ?

Sur le diagramme potentiel-pH du fer et de l'iode (diapo) on constate que :

-les domaines de Fe^{3+} et I^- sont disjoints \Rightarrow réagissent favorablement afin de former des espèces compatibles (domaine commun).

Deux espèces Ox1 et Red2, engagées dans les couples Redox Ox1/Red1 et Ox2/Red2 :

-> Réagissent favorablement SI leurs domaines respectifs sont disjoints afin de former des espèces compatibles.

-> Sont dites compatibles et ne conduisent pas à une réaction d'oxydoréduction SI leurs domaines respectifs possèdent un domaine commun.

Expliquons un peu ce qui se passe derrière ces critères de stabilité ou de réaction :

Ceci vient du fait que dans un système à l'équilibre thermodynamique, tous les couples rédox présents ont le même potentiel d'où l'impossibilité d'avoir des domaines disjoints.

La réaction d'oxydoréduction permet d'abaisser le potentiel d'un couple et d'augmenter le potentiel de l'autre jusqu'à avoir le même potentiel (Selon la formule de Nernst)

On peut comprendre cela facilement sur l'exemple précédent en s'intéressant aux potentiels de Nernst :

Potentiel de Nernst : $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \cdot \log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$

Potentiel de Nernst : $E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} + \frac{0,03}{2} \cdot \log([\text{I}_2]/[\text{I}^-]^2)$

Le potentiel de Nernst du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ a diminué et celui de couple I_2/I^- augmenté. la réaction d'oxydoréduction permet d'égaliser les potentiels.

Si on veut gagner du temps, on peut supprimer la suite des expériences
(c'est ce que j'ai fait pour le format 30min)

On va poursuivre cette expérience pour mettre à nouveau cette démarche en évidence sur d'autres couples Redox :

On prélève à l'aide d'une pipette quelques mL de la solution que l'on verse dans un autre tube à essai. On y ajoute qq mL de toluène (essayer ac du cyclo) afin d'extraire le diiode de la phase aqueuse. (Qui se ressemble s'assemble).

Agiter, la solution brune perd sa couleur, le diiode se dissout dans le toluène qui devient violet.

Dans la phase aqueuse il n'y a donc plus de diiode, il reste des ions Fe^{2+}

On ajoute délicatement le long du tube à essai de la soude concentrée dans la phase aqueuse (en bas à priori) pour observer la formation d'un précipité vert ($Fe(OH)_2$). Ne pas agiter pour le moment.

Commenter cette étape, on a donc parcouru le diagramme potentiel-pH de gauche à droite, la frontière verticale correspondant à une réaction sans changement de nombre d'oxydation, ici la précipitation de l'hydroxyde de fer.

Au passage, on caractérise le produit de la précédente réaction, Fe^{2+}

Désormais agitions, la phase organique se décolore.

Que peut-on dire ? Le diiode quitte la phase organique. Pourquoi ? Il repasse en phase aqueuse pour oxyder $Fe(OH)_2$.

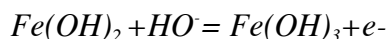
En effet nous obtenons dans la phase aqueuse un précipité couleur rouille, caractéristique de $Fe(OH)_3$ (oxohydroxyde de fer(III)).

Explications avec de diagramme potentiel-pH :

Le diiode et l'oxohydroxyde de fer (II) n'ont pas de domaine commun. A priori ce n'est pas un problème puisqu'ils ne sont pas dans la même phase, I_2 étant très peu soluble dans l'eau.

Cependant lorsqu'on agite on les met en contact, et cette réaction se produit.

Ecrire la réaction au tableau : $I_2 + 2e^- = 2I^-$



On a mis en avant un critère de réaction chimique en superposant les diagrammes potentiel-pH des deux espèces en question. On va voir que l'on peut utiliser ce critère pour étudier la stabilité de certaines espèces en fonction du pH. Pour cela nous n'aurons pas besoin de superposer des diagrammes potentiel-pH mais d'étudier uniquement un seul diagramme potentiel-pH.

2. Prévion de la stabilité d'une espèce

Diapo: Diagramme potentiel-pH de l'iode. (OU sur CHIMIGENE)

Faisons varier le pH d'une solution de diiode. Nous avons une solution de diiode dans de l'iodure de potassium à laquelle nous allons ajouter de la soude, afin de rendre le milieu basique.

Expérience : Dismutation du diiode en milieu basique ([1] p 128, expériences 2.2/6)

Rq: Le livre utilise "dismutation de l'iode" mais je préfère dismutation du diiode, ça ne change pas grand chose mais je pense que ça peut être source de confusion pour un élève.

Rq: Ne pas parler de I_3^- , mais être conscient de sa présence dans les diagrammes, Il est juste au dessus de l'iodure et juste en dessous du diiode.

Rq: La solution est une solution de diiode dans KI (lugol) car le diiode est très peu soluble dans l'eau.

Modification du protocole : Je pense qu'il pourrait être intéressant de mesurer le pH avant et après ajout de soude. La solution étant initialement colorée, il faut avoir recours à un pH-mètre pour la solution initiale de Lugol, faire cela dans un bécher.

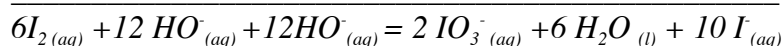
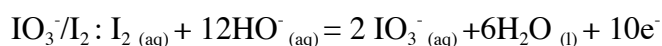
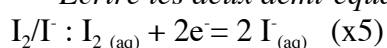
On fait la réaction dans un tube à essai, prendre du papier pH pour la solution finale.

Interprétation de l'expérience : La solution perd sa couleur, signe que le diiode a disparu. Comment expliquer cela ?

Utiliser le diagramme potentiel-pH

- Initialement, le pH vaut XX, le diiode est stable, voilà où il se situe sur le diagramme. Lorsqu'on rend le milieu basique on se déplace sur le diagramme et on constate qu'il n'y a pas d'iode à un $pH > 8$.
- **En fait, si il n'apparaît pas ensuite il y a une raison :** si on prend les deux droites caractérisant le domaine de stabilité de I_2 (le triangle) et qu'on les prolonge (Au tableau tracer le triangle et prolonger les droites), on voit que les droites se croisent, le potentiel du couple I_2/I^- devient supérieur au potentiel du couple IO_3^-/I_2 .
- Ecrire sur les domaines, le nom des espèces stables. On voit donc qu'il y a deux domaines de stabilité pour I_2 . I_2 jouant le rôle d'oxydant dans le couple I_2/I^- et le rôle de réducteur dans le couple IO_3^-/I_2 . I_2 est en fait incompatible avec lui même. Tracer sur un axe vertical et dessiner le Gamma: I_2 réagit sur lui même pour former I^- et IO_3^- .

- Ecrire les deux demi-équations et la réaction d'oxydoéduction:



- I_2 se dismutant, disparaît, c'est donc ces deux espèces que l'on représente sur le diagramme.

Rq: Etre conscient qu'il s'agit normalement des couples I_3^-/IO_3^- et I_3^-/I^-

- Il s'agit d'une dismutation. Ecrire la définition :

Définition Dismutation:

La dismutation d'un élément est une réaction d'oxydoréduction conduisant simultanément à une espèce dans laquelle le degré d'oxydation de l'élément est supérieur et à une espèce dans laquelle il est inférieur au degré d'oxydation initial

Que se passe-t-il désormais si on réalise la réaction inverse ?

Utiliser le diagramme pour prédire la réaction inverse.

Initialement, si on met des ions iodates et iodures. On voit qu'à $\text{pH} > 8$, ils forment un couple Redox (Oxydant : IO_3^- et Réducteur: I^-) les deux espèces sont en équilibres, elles ont une frontière commune.

Si on acidifie le milieu, on voit que I^- et IO_3^- n'ont plus de frontière commune. Ils sont incompatibles. On identifie que dans ce domaine IO_3^- est l'oxydant du couple IO_3^-/I_2 et I^- est le réducteur du couple I_2/I^- . Les ions iodates vont donc oxyder les ions iodures en diiode.

Il s'agit d'une réaction de médiamutation :

Définition Médiamutation: Réaction transformant un élément chimique présent sous deux nombres d'oxydation différents en une espèce contenant l'élément chimique à un nombre d'oxydation intermédiaire. [2] p.944

Rq à Lolita et Elo: Je propose de ne pas faire l'expérience illustrant cette réaction pour gagner du temps pour mieux exploiter la suite. L'expérience dont je parle est celle qui suit le protocole précédent (2.2/7). On l'a faite sur slide finalement !!

A travers l'étude de diagrammes potentiels-pH, on a pu prédire des réactions chimiques de différentes espèces en solution en superposant les diagrammes. On a aussi pu discuter de la stabilité "intrinsèque" de certaines espèces, en l'occurrence ici du diiode. Voyons désormais quelques applications.

II. Application de l'utilisation des diagrammes potentiel-pH

1. Au laboratoire : La méthode de Winkler

[5] p.77 OU [4]p.245 (protocole plus clair et explications plus complètes dans le PORTEU, je choisis de suivre celui-ci) + Explications dans [2] p.1044

Nous allons nous intéresser à doser le dioxygène dissous dans l'eau du robinet.

Le dioxygène atmosphérique se dissout dans l'eau (selon la loi de Henry). La concentration en dioxygène dissout est donc proportionnelle à la pression partielle en dioxygène dans l'atmosphère. Une eau pure a une concentration massique en dioxygène 8 mg/L à 20°C.

Pourquoi cherche-t-on à connaître la quantité de dioxygène dissous?

Il s'agit d'un indicateur de la présence de matières organiques oxydables : provenant de la nature, de l'agriculture, des industries, des déchets animaux et humains... (Les substances organiques naturelles représentent 60 à 90 % de ces matières organiques)

Ces matières organiques consommant le dioxygène (exemple concret: Eutrophisation de lacs) on peut détecter leur présence en dosant le dioxygène dissous.

Cependant ce dosage est difficile à réaliser: il y a un équilibre constant de la réaction $\text{O}_2(\text{g,air}) = \text{O}_2(\text{aq})$ donc si on dose simplement le dioxygène dissous en le faisant réagir il s'en dissout autant pour maintenir l'équilibre et on dose en fait ad vitam eternam. D'autant plus que la réaction directe avec I_2 (titrage iodométrique) est très lente.

Il faut donc « transformer » le dioxygène en solution en une autre espèce que l'on pourra doser.

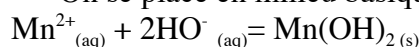
Nous allons pour cela utiliser la méthode de Winkler, il s'agit d'un dosage en retour par iodométrie mis au point par Winkler en 1888.

Réalisons cette méthode en analysant au cours des étapes le diagramme potentiel-pH. Nous allons superposer les diagrammes E-pH du manganèse, de l'eau et de l'iode.

Diapo: Etude de la méthode de Winkler (faire défiler à chaque étape)
ECRIRE AU TABLEAU LES REACTIONS CHIMIQUES

Expérience:

- On se place en milieu basique



- On se place en milieu basique afin que le dioxygène oxyde le manganèse (II) en manganèse (III). En effet en milieu basique $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et O_2 ont des domaines disjoint ils vont donc réagir ensemble. En milieu acide on voit que O_2 n'oxyde pas Mn^{2+} .



$\text{Mn}(\text{OH})_2$ est en large excès donc $4n(\text{O}_2) = n(\text{Mn}(\text{OH})_3)$

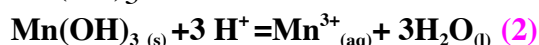
$\text{Mn}(\text{OH})_3$ [$\text{Mn}(\text{OH})_3$ = hydroxyde de Manganèse (III)] précipite, il s'agit d'un solide brun.

On réalise cette étape en préparation. Elle demande de laisser l'erlenmeyer au moins 15 minutes / 30 minutes dans le LEM.

- On se place ensuite en milieu acide:

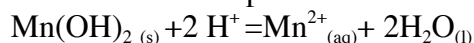
Devant le jury on acidifie le milieu, on transvasent dans un erlenmeyer contenant 20mL d'acide sulfurique à 1 mol/L.

- $\text{Mn}(\text{OH})_3$ est alors dissous en Mn^{2+} selon :



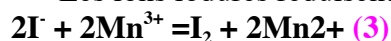
L'excès d'acide ajouté permet d'assurer que $n(\text{Mn}^{3+}) = n(\text{Mn}(\text{OH})_3)$

- Il en est de même pour l'excès de $\text{Mn}(\text{OH})_2$



On ajoute 1g de KI.

- Les ions iodures réduisent alors Mn^{3+} en Mn^{2+}



Excès d'ions iodures donc Mn^{3+} réactif limitant donc $n(\text{Mn}^{3+}) = 2n(\text{I}_2)$

Les ions iodures n'agissaient pas sur $\text{Mn}(\text{OH})_3$ car $\text{Mn}(\text{OH})_3$ et I^{-} ont un domaine commun mais ce n'est pas le cas de Mn^{3+} et I^{-}

On constate que la solution devient jaune. Ce qui est caractéristique du diiode (en réalité I₃⁻ puisque les ions iodures sont en excès mais on le garde pour bibi).

L'excès d'hydroxyde de manganèse, d'acide et d'ions iodures permet d'assurer que les réactions précédentes (1), (2) et (3) soient quantitatives.

• **DOSAGE DU DIODE FORME PAR DU THIOSULFATE :**

Rq: en réalité on dose I3-

Nous allons ensuite doser le diiode ainsi formé par du thiosulfate de sodium à 1 mol/L. Il s'agit d'un dosage indirect du dioxygène dissous car la connaissance de la quantité de matière en diiode formé nous permettra de remonter à la quantité de O2 dissous initialement.

Rq expérimentale : Il faut ajouter un peu d'empois d'amidon peu avant l'équivalence sinon il se forme un précipité noir dont la formation irréversible est liée à la décomposition de l'amidon.

Equation de réaction : $I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-} = 2I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}_{(aq)}$

A l'équivalence : $n(S_2O_3^{2-}) = 2 \cdot n(I_2)$

En réutilisant : $4 n(O_2) = n(Mn(OH)_3)$; $n(Mn^{3+}) = n(Mn(OH)_3)$ et $n(Mn^{3+}) = 2n(I_2)$

Il vient $n(O_2) = 2n(I_2)/4 = n(S_2O_3^{2-})/4$

soit $[O_2] \cdot V_{eau} = ([S_2O_3^{2-}] \cdot V_{eq})/4$

$$[O_2] = \frac{[S_2O_3^{2-}] \cdot V_{eq}}{4 \cdot V_{eau}}$$

il est facile de propager les incertitudes :

$$\Delta([O_2]) = [O_2] \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta([S_2O_3^{2-}])}{[S_2O_3^{2-}]}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(V_{eau})}{V_{eau}}\right)^2}$$

➤ $V_{eq} = V_{initial}$ dans la burette - V_{final} dans la burette (il y a donc deux lectures)

$$\Delta(V_{eq}) = \sqrt{(\Delta V_{lecture})^2 + (\Delta V_{burette})^2 + (\Delta V_{lecture})^2 + (\Delta V_{goutte})^2}$$

➤ $\Delta(V_{eau}) = 0,3g$ étant donné que lorsque l'on rajoute la soude l'erlenmeyer déborde un peu.

➤ $\Delta([S_2O_3^{2-}])$: demander au laborantin

Remarque sur l'expérience :

- La première difficulté réside dans le fait de devoir empêcher la solution d'être en contact avec le dioxygène gazeux car un équilibre est créé et la précipitation des hydroxydes de manganèse (III) déplace l'équilibre vers sa dissolution. Donc on fausse complètement la valeur si on laisse du dioxygène gazeux en contact. Erlen doit être bouché et rempli au max, prévoir un cristalliseur en dessous.
- Le manganèse et l'iode sont introduits en excès donc inutile de prendre de la verrerie précise.
- La valeur obtenue peut être un peu élevée, il ne s'agit pas probablement de la qualité de l'eau (on peut d'ailleurs la vérifier sur un site de qualité de l'eau) mais cette valeur est

notamment du au dioxygène de l'air s'étant dissous dans la solution, même si on a ajouté la soude rapidement.

- Bien qu'à priori envisageable, le titrage direct du dioxygène par les ions iodures ne peut être réalisé en raison de la lenteur de cette réaction et parce qu'il ne serait pas possible dans ce cas d'empêcher l'entrée d'air au cours du dosage ni de détecter simplement l'équivalence.
- Le I_2 que l'on dose ne peut pas être oxydé en IO_3^- par le dioxygène de l'air car on est en milieu acide, ils ont un domaine commun. Il y a deux plus blocage cinétique comme mentionné plus haut.
- Il n'est pas clair que l'on forme réellement $Mn(OH)_3$ en milieu basique; il peut s'agir de $MnO(OH)_2$, voir https://en.wikipedia.org/wiki/Winkler_test_for_dissolved_oxygen.
- Le dosage d'une eau du robinet traitée au chlore (attention coronavirus ils font ça....) peut être faussée en raison de l'oxydation des ions iodures par les composés chlorés oxydants contenus dans l'eau, le I_2 formé par oxydation via les ions Chlorures est alors lui aussi dosé ... Ne pas hésiter à prendre de l'eau en bouteille !
- Avoir une idée d'autres déterminations expérimentales de la quantité de dioxygène dissous (électrode de Clark, sonde lambda) peut être un atout pour une discussion éventuelle.
- Voir les questions sur lesquelles il faut être appelé dans [4] p.78

Transition : L'utilisation du diagramme potentiel-pH nous a permis de comprendre une méthode de dosage. On se ballade sur le diagramme potentiel-pH au fur et à mesure des étapes du protocole.

Nous allons désormais utiliser les diagrammes potentiel-pH pour discuter d'un phénomène plus général qui nous entoure : la corrosion

2. Etude de la corrosion à travers les diagrammes potentiel-pH

Je préfère mettre cette partie en dernier, même si on pourrait faire une sous-partie dans la première partie. Ceci permet en effet de ne pas avoir la grosse manip Winkler en dernier, qu'il ne faut surtout pas bâcler

➤ Introduire le problème lié à la corrosion :

Donner qq chiffres, pq la corrosion est un phénomène très important et sur lequel on travaille beaucoup :

-D'un point de vue économique, la corrosion est d'une importance primordiale, puisque son coût représente, selon l'Organisation Mondiale de la Corrosion l'OMC, 3 à 4% du PIB des pays industrialisés.

-D'un point de vue environnemental, cela induit une consommation supplémentaire d'acier et de métaux.

Le fer dans l'eau s'oxyde, on va donc essayer d'expliquer cela avec les diagrammes potentiel-pH

➤ Superposition des diagrammes de l'eau et du Fer

Présentons tout d'abord le diagramme potentiel pH de l'eau et celui du Fer,

Superposer les diagrammes du fer et de l'eau sur ChimGéné (avec concentration de travail $1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la limite de corrosion) **Diapo prête si besoin**

Les concentrations des espèces métalliques provenant des phénomènes de corrosion sont en général faibles. On trace alors un diagramme potentiel-pH pour une concentration de tracé de $1\mu\text{mol/L}$.

✓ **Stabilité de Fe(s) :**

Le domaine de stabilité du fer Fe(s) est disjoint du diagramme de prédominance de l'eau et ce d'autant plus à pH faible. Donc le fer réagit de manière quantitative avec l'eau.

Que va t-il se passer ?

Mettons les en contact expérimentalement : [6] p.172

DIAPO : Corrosion d'un clou en fer en milieu acide

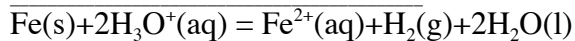
On observe un dégagement gazeux, il s'agit de dihydrogène.

Au tableau écrivons les équations de réactions :

Les acides attaquent le fer pour donner Fe^{2+} et $\text{H}_2(\text{g})$

Couple : $\text{Fe}(\text{s}) = \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$ $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V/ESH}$

Couple : $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$



On caractérise les ions Fe^{2+}

Rappels : Couples de l'eau, soit on considère l'élément oxygène, soit on considère l'élément hydrogène.

- Eau Réducteur: $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ si on considère l'élément oxygène
- en milieu acide : couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$
- en milieu neutre ou basique : couple équivalent : O_2/OH^- : $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4 \text{OH}^-$
- Eau Oxydant: $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ si on considère l'élément hydrogène.
- en milieu neutre ou basique : couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$: $2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- en milieu acide : équivalent au couple H^+/H_2 : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$
- Facteurs sur la vitesse de corrosion : Température / Concentration en O_2 / Salinité (on retrouve des facteurs cinétiques)
- Etre calé sur la protection à la corrosion. Acier inoxydable il y a du chrome dedans, à partir de pH =3 il est passivé. C'est cool

Et à pH élevé, que se passe t-il ?

On voit que Fe(s) n'est pas stable à pH élevé non plus.

[7] p.217

Mais, l'expérience montre que, dans la zone d'existence de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, le métal fer semble stable. En fait, le métal a subi une corrosion uniforme qui l'a recouvert d'une couche quasi invisible de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$. Cette couche, adhérente et imperméable, empêche tout contact entre le métal et la solution, ce qui interdit la poursuite de l'attaque en profondeur : on dit que **le fer est passivé** par la couche d'oxyde Fe_2O_3 . (De plus phénomène cinétique peuvent intervenir)

Le dire ou le garder pour les questions, si tu le dis pas, sur on te le demande ... :

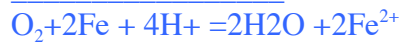
✓ **Stabilité de $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ (le dire rapidement si besoin, c'est pas l'objet !)**

A priori Fe²⁺ est stable dans l'eau mais on observe expérimentalement que non. Au laboratoire par exemple, les solutions de Fe²⁺ contiennent toujours une partie de Fe³⁺. En fait il y a du dioxygène dissous dans l'eau. O₂ et Fe²⁺ réagissent donc à nouveau selon :

En milieu acide par exemple :

O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ = 2H₂O ne pas oublier les états que je ne précise pas ici ...

Fe = Fe²⁺ + 2e⁻



Donc le Fer(s) n'est pas stable dans l'eau.

Remède : Clou en fer dans l'eau, ainsi O₂ oxyde Fe(s)

<http://remy.duperray.free.fr/downloads-3/files/Potentiel-pH.pdf> p.12

Voyons désormais le cas du cuivre.

➤ Superposition des diagrammes de l'eau et du Cuivre

La lecture du diagramme identifie une zone commune de stabilité pour le cuivre métallique et le solvant eau. Ainsi le cuivre (même placé en milieu acide) n'est pas attaqué par l'eau.

Les canalisations d'eau sont donc construites en cuivre plutôt qu'en acier.

Rq: Pour les mêmes raisons les gouttières sont en zinc, à vérifier.

Conclusion :

Diag E-pH est un outil permettant de discuter de la stabilité des espèces de la prévision de réaction.

Ouverture : Utiliser le Diagramme potentiel-pH de l'eau oxygénée.

On peut par exemple prévoir à la vue de ce diagramme potentiel-pH que le peroxyde d'hydrogène n'est pas stable, qu'il va se dismuter.

Cependant en réalité, on utilise le peroxyde d'hydrogène dans la vie de tous les jours : L'eau oxygénée .

En fait le peroxyde d'hydrogène est dit Métastable. On parle de blocage cinétique .

L'utilisation des diag E-pH permet de prédire si une réaction est thermodynamiquement favorable mais ne permet pas de juger de la cinétique de la réaction.