

①

## DIAGRAMMES POTENTIEL - pH

Biblio

Tut en Un PCSi Chimie, Dunod.

TSi2, ellipses

Des cogénetes de la famille Rédere, Gachau-Henocq, De Boeck

But : TSi2.

Prérequis :

- réactions acide-base
- oxydoréduction (réactions, Nernst...)
- solubilité

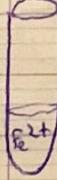
Intro : • On a auparavant vu les réactions acide-base (échange de protons) et les réactions d'oxydoréduction (échange d'électrons).

• Mais il existe des systèmes engagés dans des réactions acide-base et d'oxydoréduction. Cela peut être facilité par l'utilisation de diagrammes potentiel - pH (= diagrammes de Pourbaix).

• Ces diagrammes vont préciser les différents domaines de stabilité des espèces considérées en fonction du pH et du potentiel.

→ Tch avec  $\text{FeSO}_4$  (ions fer II) et  $\text{FeCl}_3$  (ions fer III)

tuté ①

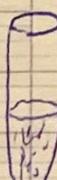


Acide.

$\text{FeSO}_4$

pH =

tuté ②



Alcalin.

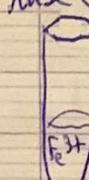
$\text{FeSO}_4 + \text{soude}$

le précipité  $\text{Fe(OH)}_2$

vertâche.

pH =

tuté ③

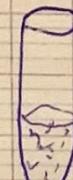


Acide.

$\text{FeCl}_3$

pH =

tuté ④



Alcalin.

$\text{FeCl}_3 + \text{soude}$

le précipité  $\text{Fe(OH)}_3$

brune -

pH =

d'élément fer possède plusieurs zones de stabilité selon le pH et la température permettre de les mettre en évidence.

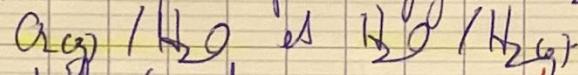
(2)

- On va d'abord s'intéresser au diagramme de l'eau pour revenir au cas du fer et enfin montrer expérimentalement l'utilité des diagrammes  $\epsilon$ -pH à l'échelle industrielle.

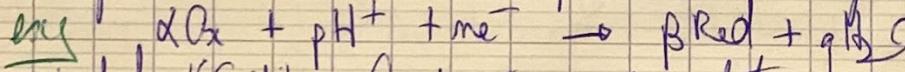
## (I) DIAGRAMME DE L'EAU

### 1) Principe et convention de trace

- Dans un diag  $\epsilon$ -pH, les frontières peuvent séparer des espèces de degré d'oxydation différents mais aussi de même d.o.
- Pour l'eau, les frontières correspondent au potentiel d'équilibre correspondant à chaque couple engageant  $\text{H}_2\text{O}$ :



- Il faut cependant s'accorder sur une convention de trace.  
En effet, pour tracer  $\epsilon$ -pH, il est nécessaire de fixer les concentrations des espèces en solution et les pressions des espèces gazeuses.



Le potentiel d'équilibre est donné par la relation de Nernst:  
Soit:

$$\epsilon(\text{Ox/Red}) = \epsilon^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0.06}{m} \log \left( \frac{a_\text{Ox}^\alpha (\text{N}^+)^p}{a_\text{Red}^\beta \times C^\text{O}_\text{p}} \right)$$

Soit pour avoir  $\epsilon(\text{pH})$ :

$$\epsilon(\text{Ox/Red}) = \epsilon^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0.06}{m} \log \left( \frac{a_\text{Ox}^\alpha}{a_\text{Red}^\beta} \right) - \frac{p}{m} \times 0.06 \epsilon \text{pH}$$

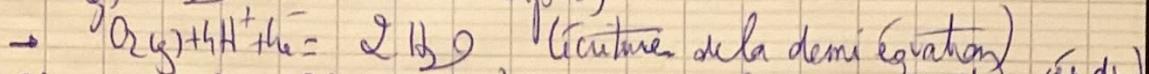
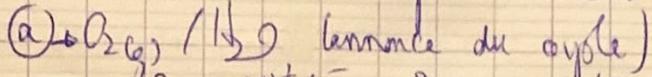
En fixant des concentrations ou des pressions partielles de travail constantes, le potentiel ne sera que fonction du pH!

- Dès lors, on imposera les concentrations égales à  $a_\text{tr}$  (souvent  $10^{-2} \text{ mol/l}$ ) à les pressions partielles à  $p_\text{tr}$  (souvent 1 bar).
- De plus, grâce à cela :  $a_\text{Ox} = a_\text{Red}$  ce qui simplifie que les "frontières" séparant délimiteront bien les domaines de prédominance des espèces.

(3)

## 2) Traçé du diagramme

- On considère les deux couples de l'eau un par un :



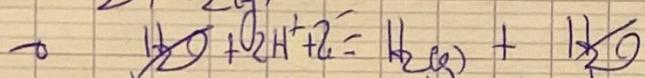
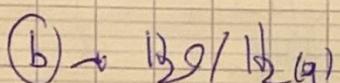
$$\rightarrow E(O_2(g) / H_2O) = E^\circ(O_2(g) / H_2O) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{p_{O_2} \times [H^+]^4}{p^\circ \times 1} \right) \quad \begin{matrix} \text{(éq du) } \\ \text{(Nernst)} \end{matrix}$$

- On rappelle  $p_{O_2} = p_{tot} = 1 \text{ bar}$  (appel convention)  
et donc alors :

$$E(O_2(g) / H_2O) = E^\circ(O_2(g) / H_2O) - 0,06 \text{ pH}.$$

$$E(O_2(g) / H_2O) = 1,23V - 0,06 \text{ pH} \quad \rightarrow \text{droite directe du graph} \quad 1,23V - 0,06 \text{ pH}$$

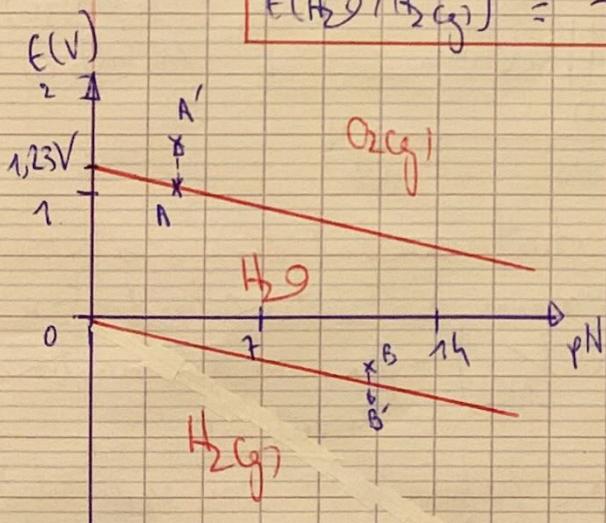
(à 298K et pH=0)



$$\rightarrow E(H_2O / H_2(g)) = E^\circ(H_2O / H_2(g)) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{p^\circ \times [H^+]^2}{p_{H_2} \times 1^2} \right)$$

$$\rightarrow E(H_2O / H_2(g)) = E^\circ(H_2O / H_2(g)) - 0,06 \text{ pH}$$

$$E(H_2O / H_2(g)) = -0,06 \text{ pH}$$



- À pH fixé, on part de A jusqu'à A'  
d'où  $E_A > E_A' \quad \& \quad p_{O_2}(A') > p_{O_2}(A)$   
Comme  $p_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{m_{tot}} p_{tot} \rightarrow$  il y a formation d' $O_2(g)$   
C'est bien le domaine de prédominance d' $O_2(g)$
- Il n'y a pas de couple à la frontière  $H_2O / H_2(g)$   
 $E_B < E_B'$  et  $p_{H_2}(A') > p_{H_2}(A)$  (on au démo !)  
Il y a formation d' $H_2(g)$  : c'est son domaine de prédominance

- Entre les deux domaines, c'est l'eau qui est stable.

D)

- Le diagramme va être très utile comme nous allons le voir par la suite.

(h)

## II) DIAGRAMME DU FCR

D'abord, il faut énumérer toutes les espèces stables du fer:

On va alors à présent s'intéresser au principe de construction du diagramme du fer pour pouvoir ensuite prédire sa réactivité dans l'eau selon le pH.

### 1) Diagramme de situation

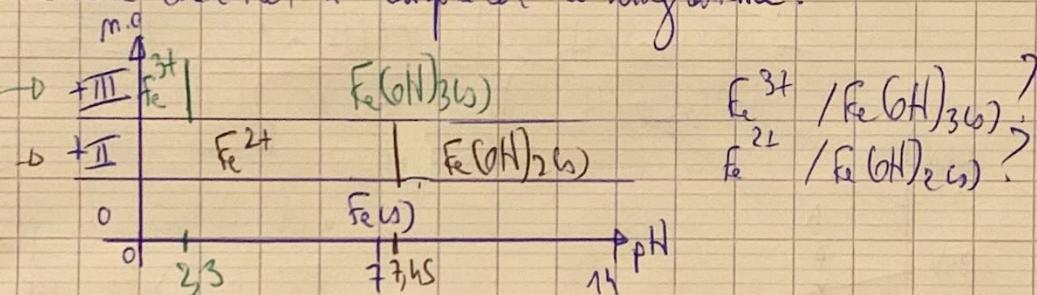
D'abord, énumérons les espèces stables du fer:

	$\text{Fe}(\text{L})$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{L})}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{L})}$
$\text{m.o.}(\text{Fe})$	0	+II	+III	+II	+III

Le diagramme de situation fait apparaître le positionnement relatif des domaines de stabilité des différentes espèces.

On sait qu'à pH fixé, plus l'augmente, plus le nombre d'oxydation de l'espèce doit être élevée.

On va donc chercher à compléter ce diagramme:



• Règle: une frontière verticale séparent des espèces de même  $\text{m.o.}$  - le plus souvent cela concerne des réactions acide-base -  
cas si  $\text{AH} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$  alors  $\text{pH} = \text{pK}_a + \text{log} \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) = \text{pK}_a$  avec les conventions du travail.

Il en va de même pour une frontière entre une espèce solubile et une forme solide : le pH signale le pH d'apparition (ou de disparition) de la forme solide.

• Prenons l'exemple de la frontière  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{L})$  avec  $\text{pK}_s = 15,1$   
La réaction de précipitation est :  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{L})$   
Le précipité n'existe pas tant que  $[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 < K_s$  d'où  $[\text{OH}^-] < \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Fe}^{2+}]}}$   
 $\text{pOH} = -\text{log} \left( \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Fe}^{2+}]}} \right)$  et  $\text{pH} < 14 + \frac{1}{2} \text{log} \left( \frac{K_s}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$  enfin  $\boxed{\text{pH} < 7,45}$  (avec  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2,1}$ )

(S)

$$PK_s' = 37$$

• 2ème raison pour la précipitation  $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3(s)$   
 On voit que le précipité n'apparaît pas tant que  $pH < 2,3$ .

Après avoir déterminé les frontières entre oxydant et réducteur des différents cycles, on obtient le diagramme.

RETRACER DIAGRAMME

Si l'on rentre à l'expérience introductive, on peut placer les titres à essai sur les différentes zones et comprendre que l'agent de sulfure a l'capacity de réduire jusqu'à rentrer dans le domaine stabilité des précipités.

d'existence

2) Réactivité du fer:

(voir dernière)

⑥

• On peut expliquer ces différents résultats à l'aide des diag  $E-\text{pH}$ . En effet, si l'on superpose le diag du fer et de l'acide, on peut prédire la réactivité (ou non) des différentes espèces du fer avec l'acide (ou l'acide!).

• Règle

Sur ce type de figures, deux espèces  $\text{Ox}_1$  et  $\text{Red}_2$  engagées dans les cycles redox  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$  réagissent favorablement au cours d'une réaction d'oxydoréduction si leurs domaines de prédominance sont disjoints.

(. De tel cas entraîne, la réaction est différée.)

application la corrosion : altération d'un métal par un oxydant ( $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  par ex) -

~~NON TRFR DIAPÔ ET EXPLIQUER~~

(7)

### III) CONTRÔLE DE QUALITÉ DE L'EAU DU ROBINET

#### 1) Procédé Winkler

Le contrôle de la qté d' $O_2(g)$  dissous dans l'eau a été mis au point par Winkler en 1888.

Le contrôle mesure le degré de pollution des eaux car l' $O_2(g)$  est nécessaire aux bactéries pour oxyder les matières organiques présentes dans l'eau. Les matières organiques peuvent être d'origine naturelles (feuilles mortes...) ou humaines (déchets industriels).

Le titrage de l' $O_2$  dissous nécessite de nombreuses étapes qui sont toutes des réactions favorables en accord avec les hydrogénomes et pH comme nous allons le constater.

→ Étape 1: précipitation des ions  $Mn^{2+}$  en  $Mn(OH)_2(s)$  en milieu basique.

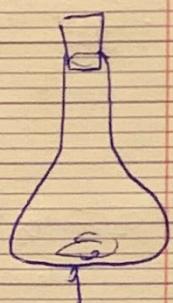
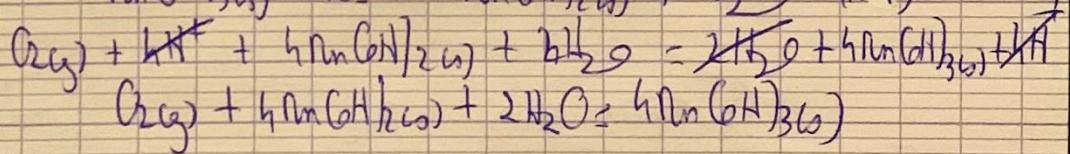
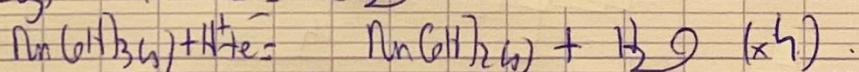
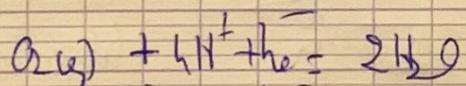
$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2(s) \quad pK_s = 12,7$$

$$pH_{apparition} = 8,55$$

MONTRER SUR DIAPASSAGE  $Mn^{2+} \rightarrow Mn(OH)_2(s)$

MONTRER DIAPASSATION  $Mn$  et  $H_2O \rightarrow$  expliquer que la réaction est

→ Étape 2: réaction d'oxydoréduction entre  $O_2(g)$  et  $Mn(OH)_2(s)$  pour démontrer l'oxydation et la réduction



un flacon de 250 ml rempli pour établir l'équivalence de l' $O_2(g)$  du l'air.

→ précipité brun orange ( $Mn(OH)_2(s)$ ).

→ Étape 3: Acidification du milieu avec du  $H_2SO_4$  concentré.

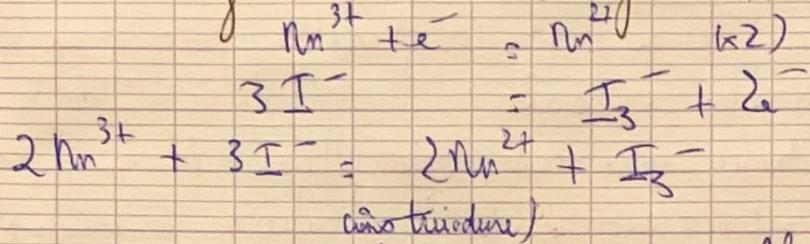
Redissolution du précipité:  $Mn(OH)_2(s) \rightarrow Mn^{3+} + 3OH^-$

SUIVRE SUR LE DIAP

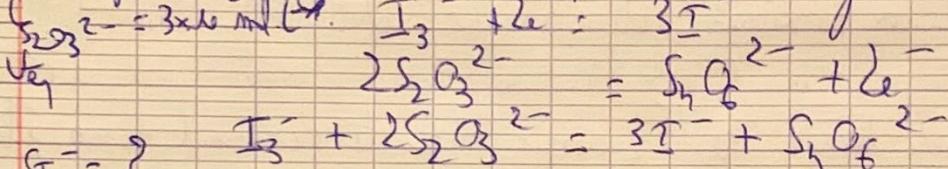
$pH_{app} = 2,8$

(8)

→ Étape 4: Ajout d'iodure ( $I^-$ ) qui va réagir proportionnellement avec  $Mn^{3+}$  (voir diagramme: demande disjonctif).



→ Étape 5: dosage des  $I_3^-$  par un thioulate



$$V_2 = 25 \text{ mL} \quad 2) \text{ Résultats}$$

à l'équivalence:  $m_{I_3^-} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{\text{q}}}{2}$ . (Étape 5)

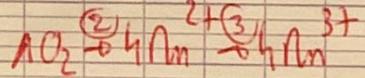
Or  $m_{I_3^-} = \frac{m_{Mn^{3+}}}{2}$  (Étape 4)

$$m_{Mn^{3+}} = m_{Mn(1/2)_{\text{CO}_2}} \quad (\text{Étape 3})$$

$$\frac{m_{Mn(1/2)_{\text{CO}_2}}}{h} = m_{O_2} \quad (\text{Étape 2})$$

$$m_{O_2} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{\text{q}}}{h}$$

récap)



$\frac{1}{6}$

$2I_3^-$

$\frac{1}{3}$

$4S_2O_3^{2-}$

$$d'où m_{O_2} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{\text{q}}}{h}$$

$\frac{32}{6} \text{ mol}$

On trouve alors:  $m_{O_2} =$

et  $A_{O_2} =$

taux d'oxygène dissous

mol et  $m_{O_2} = m_{O_2} \times n_{O_2}$

(dans 25mL)

en oxygène:  $t > 7 \text{ mg/L}$

en phytale:  $5 < t < 7 \text{ mg/L}$

$$C_2 = \frac{m_{O_2}}{V_{\text{q}}}$$

25mL

$$t = C_2 \times n_{O_2} =$$

Conclusion: des deux f-phs sont très utiles pour prédire les réactions thermodynamiques favorables comme nous avons pu le voir. Mais ils ne prédisent rien sur la vitesse des réactions ! Il faut donc tenir compte d'autres paramètres qui dépassent le cadre de la TEP 12

8h29 → 9h → apothéose  
9h30 → 9h15

→ p 63.

## PROTOCOLE : WINKLER

### • Réactifs

- peser 0,5 g de sulfat de manganèse ( $MnSO_4$ ) → 0,540 g (1)
- peser 0,5 g d'hydroxyde de sodium ( $NaOH$ ) → 0,511 g (1)
- peser 0,2 g d'iodure de potassium ( $KI$ ). → 0,196 g (2)

### • Réactions

- prélever un gros volume (au moins 300 mL) d'eau du robinet.
- dans l'érémeyer de 250 mL, mettre un bâtonneau aériant et ajouter le  $MnSO_4$ , le  $NaOH$  et le  $KI$ .
- remplir l'érémeyer avec l'eau à analyser à ses bords.
- mettre au préalable l'érém. dans un cristallisoir pour ne pas l'en mettre partout.
- boucher l'érémeyer sans emprisonner la moindre bulle d'air.
- mettre l'érémeyer sous agitation <sup>vigoureuse</sup> pendant 30 minutes.
- ... 5 hours later ...  
→ ajouter <sup>rapidement</sup> 5 mL d' $H_2SO_4$  à  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  et agiter jusqu'à obtenir une solution limpide.
- prélever 25 mL de solution et verser dans un érémeyer de 100 mL contenant un agitateur magnétique.
- doser la solution avec une solution de thiosulfate à  $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- lorsque la couleur devient jaune pâle, ajouter un bout de graticule d'empois d'amidon.
- repérer l'équivalence (on devrait l'obtenir à la moitié de 8 mL)

Repetit.

$[Mn^{2+}] \approx 9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[I^-] \approx 3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  formés en solution. Si résultat pas convenable, on peut l'éliminer (voir baignoie).