

Diagrammes potentiel-pH (construction exclue)

Niveau : CPGE (MPSI)

Prérequis : dosages, réactions d'oxydoréduction, réactions acido-basiques, construction de diagrammes E-pH

Biblio : chimie tout-en-un MPSI, Le Maréchal, Sarrazin, Porteu de Buchère

Expériences : solution ferrique et ions iodure et dismutation de l'iode (Sarrazin), Winkler (Porteu et Le Maréchal)

Intro : on vient d'étudier l'interaction entre réactions acido-basiques et réactions d'oxydoréduction et on a introduit le bon outil pour comprendre la prédominance d'une espèce en solution : le diagramme potentiel-pH. Maintenant qu'on sait construire de tels diagrammes on va les utiliser afin de prévoir des réactions, discuter la stabilité d'espèces et répondre à des problèmes concrets.

I – Prévoir la réactivité

1) Analyse de diagrammes

On va étudier des réactions entre différents représentants du fer et de l'iode en solution **slide** diagrammes présentés séparément, degrés d'oxydation, différents couples redox/acide-base et frontières. On veut savoir quelles espèces sont compatibles et vont réagir ensemble, manip fer et iode, coloration caractéristique du diiode. Les réactions sont (avec phases) $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ et $2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ d'où $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$. Comment comprendre ce qu'il vient de se passer ? **Slide**.

2) Superposition des diagrammes

On constate que les domaines de Fe^{3+} et I^- sont **disjoints**, ils réagissent donc favorablement afin de former des espèces compatibles (domaine commun). Deux espèces Ox1 du couple Ox1/Red1 et Red2 du couple Ox2/Red2 réagissent favorablement si leurs domaines respectifs sont disjoints afin de former des espèces compatibles, c'est-à-dire possédant un domaine commun et ne conduisant pas à une réaction d'oxydoréduction. Cela vient du fait que dans un système à l'équilibre thermodynamique les couples redox ont le même potentiel, potentiels de Nernst pour le fer et l'iode, celui du couple fer a diminué et celui du couple iode a augmenté et la réaction permet de les équilibrer. On a mis en avant un critère de réaction chimique en superposant les diagrammes d'espèces étudiés et on peut exploiter les diagrammes pour prédire la stabilité d'une espèce en fonction du pH, pas besoin de superposition.

II – Prévoir la stabilité

1) Dismutation

Diagramme de l'iode sur Chimgene, on va voir ce qu'il se passe lorsqu'on fait varier le pH, ici on a une solution de diiode dans du KI qu'on va basifier en ajoutant de la soude, perte de couleur. Initialement le diiode est stable mais quand on se déplace vers la droite à pH élevé il n'y a plus de domaine : si on prend les segments délimitant le diiode et qu'on les prolonge on voit que les droites se croisent, signe que le potentiel du couple I_2/I^- devient supérieur à celui du couple IO_3^-/I_2 , il y a donc 2 domaines de stabilité pour I_2 , oxydant et réducteur, il est incompatible avec lui-même, gamma : I_2 réagit sur lui-même pour former I^- et IO_3^- . $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$ et $\text{I}_2 + 12\text{HO}^- = 2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^-$ soit $6\text{I}_2 + 12\text{HO}^- = 2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{I}^-$. Représenter espèces sur diagramme (en fait il y a le triiodure mais on oublie), c'est une **dismutation** : 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. L'espèce joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur.

2) Médiamentation

Réaction inverse qu'on va prédire à l'aide du diagramme : si on met des ions iodate et iodure ensemble, équilibre à $\text{pH} > 8$ (frontière commune), mais incompatibilité si on acidifie. IO_3^- oxyde I^- en I_2 , c'est une **médiamentation** : réaction transformant un élément présent sous deux degrés d'oxydation différents en une espèce contenant l'élément à un degré d'oxydation intermédiaire. On a pu discuter de la stabilité et de la réactivité du diiode grâce aux diagrammes, voyons comment appliquer ça.

III – Applications

1) Dosage de Winkler

Qualité de l'eau indiquée par la concentration en dioxygène dissous. Ici on va analyser l'eau du robinet mais on a un équilibre constant $\text{O}_2(\text{g}) = \text{O}_2(\text{aq})$ donc si on le dose il va s'en dissoudre autant. On va donc transformer le dioxygène en une espèce qu'on pourra doser : méthode de Winkler (dosage en retour iodométrique 1888) **slides** diagrammes aux différentes étapes et équations au tableau, on a du manganèse qu'on passe en milieu basique ($\text{Mn}^{2+} + 2\text{HO}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2$), le dioxygène oxyde le $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en $\text{Mn}(\text{OH})_3$, en milieu basique $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ont des domaines disjoints donc ils réagissent ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Mn}(\text{OH})_2 = 4\text{Mn}(\text{OH})_3$ précipitation), devant le jury acidification ($\text{Mn}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Mn}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$) puis ajout de KI et donc réduction ($2\text{I}^- + 2\text{Mn}^{3+} = \text{I}_2 + 2\text{Mn}^{2+}$), la solution devient jaune (diiode), les excès assurent le caractère quantitatif des réactions, enfin dosage indirect $[\text{O}_2] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]V_E / (4V_{\text{eau}})$ avec incertitudes propagées. Maintenant un phénomène quotidien.

2) Etude de la corrosion

Le fer s'oxyde et ça coûte cher, superposition diagrammes **slide**. Le fer et l'eau sont d'autant plus disjoints que le pH est faible : oxydation. Le fer n'est pas stable à pH élevé non plus mais passivation, le cuivre l'est toujours (on peut montrer un diagramme sur Chimgene) d'où son utilisation pour les canalisations. Méthodes de protection.

Conclusion : outil utile mais seulement thermodynamique, aspects cinétiques à travers la rouille et l'eau oxygénée **slide**.

Questions : construction du diagramme, frontières verticales, pourquoi qualité de l'eau déterminée par dioxygène, dosages, conventions de tracé, coexistence dans les expériences, incertitudes, étapes Winkler, équation de Nernst, manganèse, thiodène.