**LC 23 : Diagramme potentiel-pH (construction exclue)**

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

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

**[****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 DURUPTHY et al. *Hprépa Chimie 2ème année MP-MP\* - PT-PT\**. Hachette, 2004

1. **Diagramme potentiel-pH, un outil de prédiction**
2. **Application de l’utilisation des diagrammes potentiel-pH**

**Intro :** On a eu l’occasion dans le cours précédent de comprendre comment construire les diagrammes E-pH et de comprendre qu’est-ce qu’un domaine de prédominance/ existence d’une espèce. On va voir maintenant dans cette leçon comment les utiliser pour prévoir une réaction chimique entre deux espèces différentes ou prévoir la stabilité d’une espèce.

1. **Diagramme potentiel-pH, un outil de prédiction**
2. **Prévision de réactions chimiques**

Afin de prévoir une réaction chimique entre deux espèces chimiques, on superpose les diagrammes potentiel-pH qui leurs sont associés.

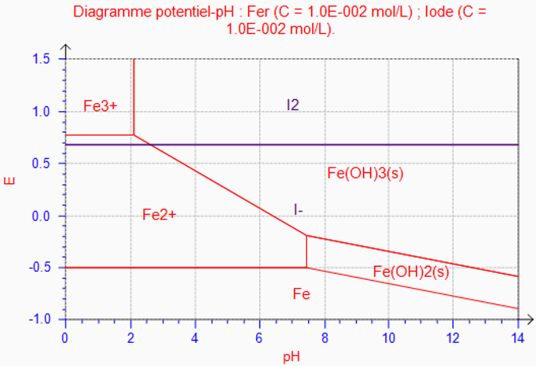
On étudier le cas de la réaction du fer et de l’iode en solution.

Ecran : diagramme du Fer 🡪 sur Chimgéné

* **Ordonné : potentiel, abscisse : pH**
* **Frontière horizontale : Fe3+(aq) +1e- = : Fe2+(aq) 🡪 échange d’électron 🡪 modification du degré d’oxydation d’une espèce ici diminution du dg d’ox**
* **Frontière verticale**: **Fe3+(aq) + 3 HO-(aq) = Fe(OH)3(s) 🡪 échange d’ion HO- 🡪 réaction acidobasique sans modification du dg d’ox**
* **Frontière diagonale :** : **Fe2+(aq)** **+ 3 HO-(aq) = = Fe(OH)3(s) + 1 e-  🡪 mélange des deux**

Superposons ce diagramme avec celui de l’iode, c’est avec celui-ci que nous prévoirons les réactions chimiques entre ces deux espèces et leurs dérivés.

Ecran : superposition iode (I2/I-) et le fer 🡪 Chimgéné



On voit que certaines espèces, comme Fe3+(aq) et I-(aq) ont des domaines de prédominance disjoint. Que se passe-t-il lorsqu’on les met en présence l’un de l’autre ?

Expérience 1 : Réaction de l’iodure I-(aq) et de l’ion fer (III) Fe3+(aq)

**[1] p.126 (exp 2.2/3)**

* En préparation : faire une solution d’ion Fe3+(aq) dans un tube à essai (qq mL) et une solution d’ion I-(aq) dans un autre
* Devant le jury : ajouter les ions iodure en excès dans le tube à essai du Fe(III) 🡪 Coloration brune 🡪 diiode (en réalité I3- mais ne pas le dire, c'est d'ailleurs pour cela qu'on a mis l'iodure de potassium en léger excès)

On voit donc que les espèces Fe3+(aq) et I-(aq) ont réagi ensemble pour former du diiode. Lors de cette réaction, les couples mis en jeux sont : (**Fe3+/Fe2+ ) et (I2/I-)**

La réaction chimique se déroulant dans le tube à essai est :

**EFe3+/Fe2+=E°Fe3+/Fe2+ + 0,06.log([Fe3+]/[Fe2+])**

**Fe3++e-=Fe2+ (x2)**

**2I- =I2+2e-**

**EI2/I-=E°I2/I- + 0,06.log([I2]/[I-])**

\_\_\_\_\_\_\_

**2Fe3+ +2I- =2Fe2+ + I2**

Les espèces formées ont des domaines de prédominance et d’existence commun et ne réagissent pas ensemble. La réaction qui a eu lieux forme du I2 et du Fe2+, elle a donc pour conséquence d’abaisser le potentiel du couple de l’oxydant et d’augmenter le potentiel du couple du réducteur **🡪 la réaction d’oxydoréduction permet d’égaliser les potentiels**

On peut donc généraliser ce qui vient de se passer pour les couples étudiés à tous couples Oxydant/réducteur :

* **Deux espèces ayant des domaines d’existence / de prédominance disjoint sont dit incompatibles et vont réagir ensemble dans une réaction chimique cherchera à égaliser les potentiels des couples des espèces mis en jeux.**

**Dépend du pH de la solution**

* **Deux espèces sont dites compatibles, si elles ne réagissent pas entre elles, si elles ont un domaine d’existence/prédominance commun.**

On va voir que ces notions d’espèce compatibles ou non en solution dépend d’où nous sommes dans le diagramme, c’est-à-dire du pH de la solution.

Expérience 2 : parcourt du diagramme E-pH

**[1] p.126 (exp 2.2/3)**

(1)

* 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.
* 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 mais reste des ions Fe2+

(2)

* On ajoute délicatement le long du tube à essai de la soude concentrée dans la phase aqueuse (en bas à priori)
* Observer la formation d'un précipité vert (Fe(OH)2). Ne pas agiter pour le moment.

L’ajout de la soude à permis d’augmenter le pH, on se trouve donc maintenant le domaine de prédominance de Fe(OH)2 (s), le passage de la frontière verticale correspond à la réaction de précipitation de ce solide vert.

Au passage, on caractérise le produit de la précédente réaction, Fe2+

On voit sur le diagramme que I2 et Fe(OH)2 ont des domaines disjoints, or ils ne sont pas dans la même phase donc ils ne peuvent réagir.

(3)

* Désormais agitons, la phase organique se décolore et on obtient un précipité de couleur rouille.

En agitant on a mis le diiode en contact avec Fe(OH)2 qui on réagit pour former des ions iodure et le solide Fe(OH)3(s) de couleur rouille. (**Montrer sur le diagramme se qui s’est passé)**

I2 + 2e- =2I-  
 Fe(OH)2 +HO-= Fe(OH)3+e-

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

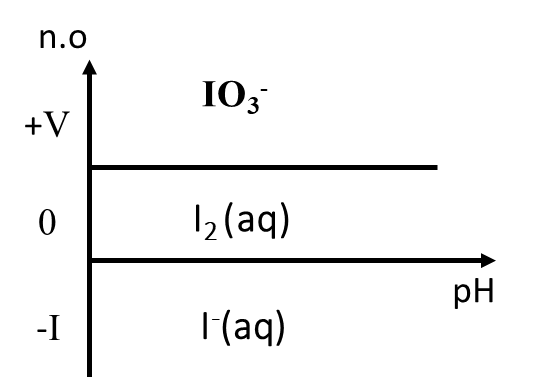
I2+2Fe(OH)2 +2HO- =2I-+2Fe(OH)3

Transition *: Nous avons pu comprendre les réactions chimiques entre deux espèces de différents couple Ox/Red grâce à leur superposition de leurs diagrammes. Or lors de la dernière leçon, on a pu voir que certains dérivés d’une espèce chimique pouvait avoir des domaine d’existence ou de prédominance disjoint en solution. Que se passe-t-il alors ?*

1. **Prévision de la stabilité d’une espèce**

Le diiode est présent dans deux couples redox : **(IO3-(aq) /I2(aq)) et** (I**2 (aq)/I-(aq). Sachant no(I-) = -1, no(I2) = 0 et no(IO3-) = +V** (no(I) +3 no(O) = -1 avec no(O) = -2)

**Au tableau :**



D’après ce qu’on a vu plus tôt, on s’attend qu’en solution IO3-(aq) et I- (aq) réagissent pour former I2**(**aq).

**2IO3- aq+ 12H+aq + 10e- = I2aq+ 6H2O**

**(x5)**

**2I-aq = I2aq+2e-**

**\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**

**2IO3- aq+ 12H+aq + 10I-aq = 6I2aq+ 6H2O**

* **Médiamutation : Réaction chimique 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]p944**

D’après le graph no = f(pH) on prévoit également que I2(aq) existe en solution aqueuse pour tout pH, et donc que le diiode soit stable pour tout pH.

Est-ce le cas expérimentalement ?

**([1] p 128, expériences 2.2/6)**

Expérience 3 : Dismutation du diiode en milieu basique

* Réaliser l’expérience en montrant bien que l’on part d’une solution acide et qu’en milieu basique le diiode disparait. 🡪 Dans tube à essai

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 I3–, 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 recourt à un pH-mètre pour la solution initiale de Lugol, faire cela dans un bécher. On fait la réaction finale dans un tube à essai, prendre du papier pH pour la solution finale.

Le diiode a disparu en milieu basique … que s’est-il passé ?

Diapo : diagramme E-pH diode avant dismutation 🡪 Chimgéné

Le diagramme tracé ici est celui lorsque l’on calcul les pentes des frontières, sans prise en compte de l’instabilité du diiode.

Avant l’ajout de la soude nous somme dans le domaine de prédominance de I2 à gauche, or on voit que pour un pH au-dessus de 8, le domaine de prédominance du diiode se scinde en deux domaines disjoint ! Pour pH> 8, le diiode est instable et va réagir avec lui-même selon la réaction :

**(I2/I- ):**

**(x5)**

**I2aq+2e = 2I-aq**

**(IO3-(aq) /I2(aq)) :**

**I2 (aq) + 12HO- (aq) = 2 IO3- (aq) +6H2O (l) + 10e-**

**\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**

**6I2 (aq) +12 HO-(aq) +12HO-(aq) = 2 IO3- (aq) +6 H2O (l) + 10 I-(aq)**

On a alors le diagramme E-pH suivant :

Ecran : diagramme E-pH diode après dismutation 🡪 Chimgéné

Et cette réaction est une réaction de dismutation témoignant de l’instabilité d’une espèce dans un milieu :

**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**

Transition : Nous avons discuté de la stabilité des espèces dans des milieux considérés. Ces diagrammes sont également utilisés pour réaliser des dosages en laboratoire ou comprendre des phénomènes naturels comme la corrosion. C’est ce que nous allons voir.

1. **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 la teneur en dioxygène de l’eau du robinet car celle-ci est une garante de sa qualité.

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.**

Si l’eau contient de la matière organique, celle-ci va diminuer sa teneur en dioxygène et on peut donc détecter leu présence en dosant le dioxygène dissous dans l’eau.

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)

Cependant ce dosage est difficile à réaliser :

* il y un équilibre constant de la réaction O2(g,air) =O2(aq) donc si on dose simplement le dioxygène dissous en le faisant réagir, le dioxygène gazeux va se dissoudre dans l’eau pour maintenir l’équilibre.
* Dosage direct avec du diiode est très lente.

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

Expérience 4 :

**[5] p.77 OU [4]p.245**

* En préparation : Elle demande de laisser l'erlenmeyer au moins 15 minutes / 30 minutes dans le LEM
  + On se place en milieu basique

Mn2+(aq) + 2HO- (aq)= Mn(OH)2 (s)

* + On se place en milieu basique afin que le dioxygène oxyde le manganèse (II) en manganèse (III). En effet en milieu basique Mn(OH)2 et O2 ont des domaines disjoint ils vont donc réagir ensemble. En milieu acide on voit que O2 n'oxyde pas Mn2+.

**O2(aq) + 2H2O(l) + 4Mn(OH)2(s) = 4 Mn(OH)3 (s) (1)**

**Mn(OH)2 est en large excès donc 4 n(O2)=n(Mn(OH)3 )**

* + Mn(OH)3 [Mn(OH)3 = hydroxyde de Manganèse (III) ] précipite, il s'agit d'un solide brun.

En préparation on a mis des ions manganèse (II) dans de l’eau du robinet Diapo 1

On a ensuite ajouté de la soude pour rendre le milieu plus basique : Diapo 2

En milieu basique l’oxyde de manganèse (II) se forme. Or ce solide et le dioxygène ont des domaines disjoints, ils vont donc réagir et former de l’oxyde de manganèse (III) Diapo 3

**Mn(OH)2 est en large excès donc 4 n(O2) = n(Mn(OH)3 )**

* Devant le jury :

On veut ensuite chercher à former des ions manganèse (III) Mn3+ dans les mêmes quantités que O2. Diapo 4 🡪 on acidifie le milieu

* + on acidifie le milieu, en transvasent dans un erlenmeyer contenant 20mL d'acide sulfurique à 1 mol/L

**Acide en excès donc n(Mn3+) = n(Mn(OH)3 ) = 4 n(O2)**

et l’excès de Mn(OH)2  est transformé en Mn2+

On souhaite enfin former du diiode que l’on pourra ensuite titrer. Diapo 5

Pour cela on ajoute de l’iodure de potassium en excès, les ions iodure vont réagir avec Mn3+  car ils ont des domaines disjoint mais pas avec Mn2+ car leur domaine de prédominance sont commun

* + On ajout 1g de KI à la solution
  + 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).

**Ion iodure en excès donc 2 n( I2) = n(Mn3+) = n(Mn(OH)3 ) = 4 n(O2)**

On titre ensuite le diode par un solution de thiosulfate Diapo 6

* Devant le jury : Dosage du diiode par du thiosulfate
  + titrer avec une solution de 1mol/L de thiosulfate

**I2(aq)+2S2O32-(aq)=2 I-(aq)+S4O62−(aq)**

**A l'équivalence : n(S2O32-)=2.n(I2)**

**donc n(S2O32-) = 4 n(O2)**

**soit [O2]\*Veau = ([S2O32-]\*Véq)/4**

**[O2]=**

**il est facile de propager les incertitudes :**

**∆([O2])=[O2]\***

* Véq =Vinitial dans la burette - Vfinal dans la burette (il y a donc deux lectures)

∆(Véq) =

* étant donné que lorsque l'on rajoute la soude l'erlenmeyer déborde un peu.
* : 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 cristallisoir 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'git 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 tritrage direct du dioxygèe 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 I2 que l'on dose ne peut pas être oxydé en IO3- 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 I2 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 callé dans [4] p.78

Transition : Nous avons vu l’utilisation des diagrammes pour réaliser un protocole de laboratoire, nous allons maintenant l’utiliser pour comprendre un phénomène environnemental dont l’enjeu est majeur en industrie : Corrosion

**2) Dans l’environnement : étude de la corrosion**

La corrosion est donc un enjeu industriel important car 5% du PIB des pays industrialisés est destiné à la prise en charge de la corrosion, les dégradations mondiales s’élèvent à plusieurs milliards d’euro par ans.

Nous allons nous intéresser au cas du fer immergé dans l’eau.

Ecran : diagramme de l’eau et du fer 🡪 chimgéné : (avec concentration de travail 1 × 10−6 mol·L−1 pour la limite de corrosion)

Celui-ci présente un domaine disjoint avec l’eau, il va donc s’oxyder selon la réaction :

**Couple : Fe(s) =Fe2+(aq) + 2e-  E°(Fe2+/Fe)= -0,44 V/ESH**

**Couple : 2 H3O+ + 2 e- = H2 + 2H2O E°(H+/H2)= 0V**

**\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**

**Fe(s)+2H3O+(aq) = Fe2+(aq)+H2(g)+2H2O(l)**

En présence d’eau, le fer va donc se faire  « grignoter ».

Une façon de protéger le fer et de mettre ce dernier en présence de zinc

Ecran : diagramme E-pH Zinc + eau

Le zinc et l’eau ont des domaines disjoint, le zinc va donc se faire oxyder par l’eau. Les couples mis en jeux sont :

**(Zn2+/Zn(s)), E° (Zn2+/Zn(s)) = -0,94 V/ESH**

**(H+/H2), E°(H+/H2)= 0V**

La différence de potentiel entre le zinc et l’eau est plus grande qu’entre le fer et l’eau, le zinc va donc s’oxyder à la place du fer 🡪 **Anode sacrificielle**

On peut recouvre également tout le fer d’une couche de zinc, on parle alors de **Galvanisation**

**Conclusion :** 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 🡪 courbe Intensité potentiel