

# LC.23 Diagrammes potentiel-pH

Maria Ubero Gonzalez

6 juin 2020

## Table des matières

<b>1 Présentation des diagrammes E-pH</b>	<b>4</b>
1.1 Conventions . . . . .	4
1.2 Diagramme du fer . . . . .	4
1.3 Diagramme de l'eau . . . . .	5
<b>2 Utilisation des diagrammes</b>	<b>5</b>
2.1 Superposition des diagrammes E-pH . . . . .	5
2.2 Explication de l'expérience introductory . . . . .	5
<b>3 Dosage du dioxygène dans l'eau par la méthode de Winkler</b>	<b>6</b>
3.1 Intérêt . . . . .	6
3.2 Principe et étapes préliminaires . . . . .	6
3.3 Dosage indirect du dioxygène . . . . .	8

# Introduction

Nous avons étudié en chimie de solutions que lorsqu'on met en contact plusieurs espèces chimiques, des réactions chimiques peuvent s'établir : réactions acido-basiques, d'oxydo-réduction, précipitation ou complexation.

Nous avons appris à déterminer l'équilibre chimique des réactions d'un point de vu thermodynamique à l'aide des constantes d'équilibre et des diagrammes à une dimension où on peut représenter  $pH$  ou  $pK_A$ , le potentiel standard  $E^\circ$ ... Ces diagrammes nous ont permis de visualiser rapidement le caractère quantitatif ou au contraire très limité de certaines réactions chimiques (point de vu thermodynamique).

Cependant, il est très fréquent que plusieurs types d'équilibre entrent en jeu et que les caractéristiques de l'un aient une influence sur le deuxième. L'étude de ces interactions entre les équilibres acide-base et oxydoréduction est facilitée en utilisant une représentation à deux dimensions. Il s'agit de **diagramme potentiel-pH**. Ces diagrammes précisent les domaines de stabilité de différentes espèces en fonction du pH et du potentiel correspondant à la solution étudiée. Grâce à ces diagrammes nous pouvons interpréter les réactions qui auront lieu sans calcul de constante d'équilibre.

Cette leçon se place dans le cadre du programme PCSI et a comme pré-requis :

- Réactions acido-basiques
- Réactions d'oxydo-réduction
- Réactions de précipitation et de complexation
- Solubilité

Dans un premier temps nous allons...

Je vais commencer par vous montrer une expérience :

## Expérience introductory. Réaction entre les couples Fe(III)/Fe(II) et $I_2/I^-$

Livre : Sarrazin-Verdaguer : L'oxydoréduction pag 126. Regarder mon compte rendu.

Je dis que je mets des ions Fe(III) et un excès d'ions iodure ( $I^-$ ).

On ajoute du cyclohexane et on voit deux phases. Une phase violette (on reconnaît que le cyclohexane devient violet quand il est en présence de  $I_2$ ).



On ajoute de la soude, assez pour que la phase de dessous soit en contact avec la soude. On observe la formation d'un précipité vert au fond du tube à essais.



On met un bouchon et on agite tout. On observe deux phases. Phase organique qui n'est plus violette et un précipité rouille dans la phase aqueuse.



Vu comme ça, cette expérience paraît compliquée à comprendre. Un des objectifs de cette leçon sera d'expliquer et de comprendre ce qu'on vient de voir grâce aux diagrammes potentiel-pH d'une façon **simple et rapide**.

## 1 Présentation des diagrammes E-pH

Regarder leçon Mathieu.

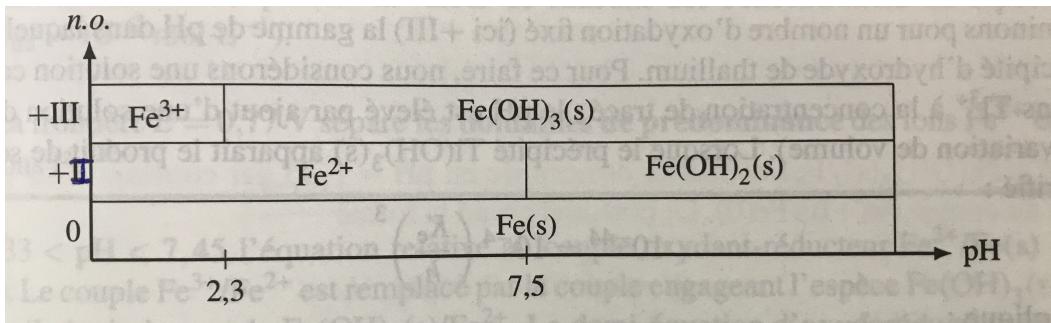
### 1.1 Conventions

Montrer diagramme de l'iode. Chimgéne

- Axe des ordonnées : potentiel, axe des abscisses : pH.
- Domaines de prédominance.
- Si on s'intéresse au couple  $I^-$  et  $I_2$ , on écrit la réaction d'oxydo-réduction. Le potentiel coincide avec le potentiel d'oxydoréduction donné par la loi de Nernst : faire au tableau. Le segment AB représente les valeurs prises par E en fonction du pH pour concentration de  $I^-$  égale à celle de  $I_2$ . Pour obtenir une valeur de  $E$  il nous faut connaître la concentration en  $I^-$ . **Concentration de tracée.**

### 1.2 Diagramme du fer

Montrer diagramme du fer. chimiegéne. Montrer les diagrammes d'existence et prédominance. de façon générale, nous pouvons placer les différentes espèces sur ce diagramme en connaissant son nombre d'oxydation. Faire au tableau.



Séparation des domaines par deux types de frontières : Obliques horizontales, et droite verticales... Leçon Mathieu. Dans le cas des droites verticales, on fait le calcul pour le couple  $Fe^{3+}$  et  $Fe(OH)_3$  ça nous permet de calculer constantes d'équilibre.

### 1.3 Diagramme de l'eau

Montrer diagramme de l'eau. Montrer les deux droites : calcul.

## 2 Utilisation des diagrammes

Expliquer que le diagramme pH d'une seule espèce permet de prédire l'existence d'un précipité dans le milieu en fonction des conditions de  $E$  et du  $pH$ . Il permet aussi comme nous avons vu de déterminer les constantes d'équilibre.

### 2.1 Superposition des diagrammes E-pH

C'est la superposition des diagrammes E-pH qui va nous permettre de déterminer quelles sont les réactions favorables thermodynamiquement. Ce qu'il faut retenir : **Deux espèces réagissent lorsque leurs domaines correspondants sont disjoints sur une superposition de diagrammes E-pH.** Au contraire, s'il existe un domaine commun de stabilité sur une superposition des diagrammes E-pH, alors ces espèces sont compatibles et il n'y aura pas de réaction entre elles.

Soit on explique la superposition des domaines du fer et de l'eau et après la manip d'introduction, soit on explique tout ça à travers la manip d'introduction... en fonction du temps...

### 2.2 Explication de l'expérience introductory

Montrer superposition des diagrammes E-pH fer et diode. Chimigène.

On a mis des ions  $Fe(III)$  avec des ions  $I^-$  en excès. On voit que les diagrammes sont disjoints, il y a une réduction des ions  $Fe^{3+}$  par les ions  $I^-$  qui sont en excès ce qui donne lieu à  $I_2$  et  $Fe^{2+}$  (couleur verte pale presque incolore).

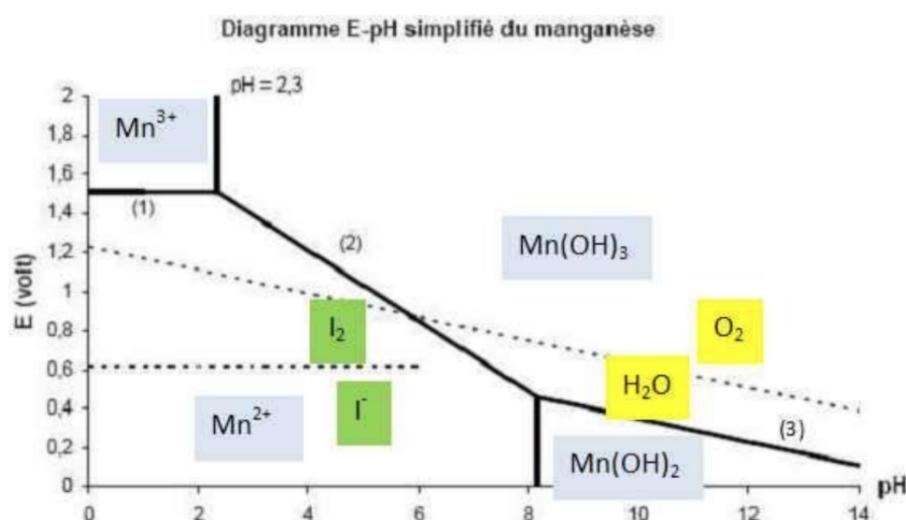
On a ajouté du cyclohexane.  $I_2$  est un composé apolaire donc plus affine avec les solvants apolaires donc il passe dans la phase organique (couleur violet de la phase organique). On a alors des ions  $I^-$  (ou plutot  $I_3^-$  ce qui justifie la couleur brune) qui étaient en excès et des ions  $Fe^{2+}$  dans

la phase aqueuse et du  $I_2$  dans la phase organique.

On a ajouté de la soude donc on a augmenté le pH. Les ions  $Fe^{2+}$  vont donner lieu à la formation du précipité  $Fe(OH)_2$  (couleur verte, c'est ce qu'on voit au fond dans l'image).

Quand on met le bouchon et on agite,  $I_2$  et  $Fe(OH)_2$  rentrent en contact ce qui donne lieu à des ions  $I^-$  et du  $Fe(OH)_3$  (précipité rouille qu'on voit au fond du tube à essais). On voit l'existence de deux phases mais il n'y a plus la couleur violette de la phase organique car il n'y a plus de  $I_2$ .

### 3 Dosage du dioxygène dans l'eau par la méthode de Winkler



#### 3.1 Intérêt

Les bactéries présentes dans l'eau consomment du dioxygène, ainsi la quantité de  $O_2$  présent dans l'eau est directement liée au nombre de bactéries et donc à la pureté de l'eau étudiée.

Par conséquent, un dosage de la concentration de dioxygène permet d'apprécier le degré de pollution de l'eau. La méthode de Winkler est une méthode permettant de mesurer cette concentration. Nous allons discuter ce protocole à la lumière de ce que nous venons de voir et réaliser ce dosage à partir de l'eau du robinet.

#### 3.2 Principe et étapes préliminaires

##### Oxydation du manganèse par le dioxygène dissout

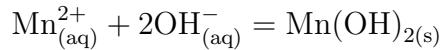
Livres : Maréchal chimie générale pag 78 et Mesplède.

Diagramme E-pH Mn, I, eau.

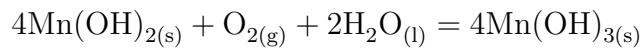
On met de l'eau du robinet dans un erlen. On ajoute de la soude et du  $MnCl_2(s)$ . (on boche rapidement pour éviter d'entrer du  $O_2$ ). Tiene que estar lleno hasta arriba!. Poner un coso debajo, un cristallisoir pour éviter que desborde por todo.



Et comme on a mis de la soude :



$Mn^{2+}$  précipite blanc, il était le réactif limitant. On voit sur le diagramme que le domaine du dioxygène et celui du  $Mn(OH)_2$  sont disjoints. Le dioxygène oxyde le précipité selon la réaction :



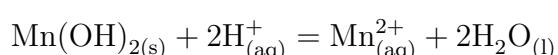
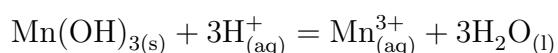
Le dioxygène doit être le réactif limitant!. On a alors la qtité de matière qu'il y avait de  $O_2$  en  $4Mn(OH)_{3(s)}$ .

Cette réaction est lente, on attend 30 minutes. Nous allons voir la formation du précipité  $Mn(OH)_3$  qui est brun. On a un excès de  $Mn(OH)_2$ . Donc on voit un mélange des deux precipités.



### Passage en milieu acide

On ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à pH inférieur à 7. Les hydroxydes se redissolvent, il n'y a plus de solide :



Tout le managanèse est revenu sous sa forme ionique mais on a consommé tout le  $O_2$  qui était présent dans l'eau (qu'on avait converti en  $4Mn(OH)_{3(s)}$ ) en produisant du  $Mn^{3+}$ . On va alors doser  $Mn^{3+}$  pour retrouver la quantité de dioxygène qu'il y avait dans l'eau. On trouve une solution brune à cause de la couleur des ions  $Mn^{3+}$ . **demandez!!!!**



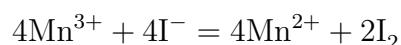
### 3.3 Dosage indirect du dioxygène

#### Réaction entre $Mn^{3+}$ et $I^-$

On ajoute du  $KI$  en excès. Montrer diagramme, tous les ions



sont réduits par  $I^-$ .



Couleur  $Mn^{3+}$  : rouge.

On n'a plus de coloration brune car il n'y a plus de  $Mn^{3+}$  mais il y aura une coloration orangée due à la présence des ions  $I_3^-$ .

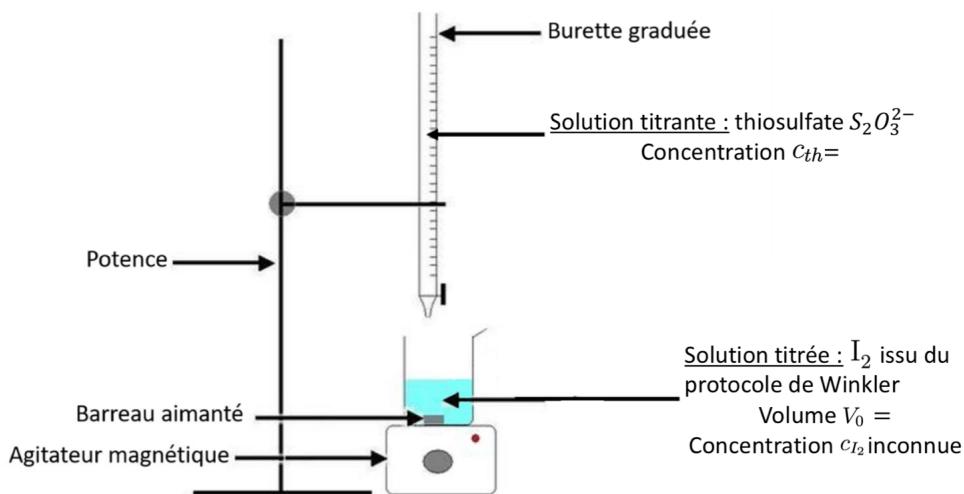


regarder remarques leçon Mathieu.

On va alors doser les ions iodure par du thiosulfate de sodium pour remonter à la qtité de dioxygène.

### Dosage du diiode

C'est un dosage par colorimétrie. Solution orangée et une fois à l'équivalence la solution sera incolore car il n'y aura plus d'ions  $I_3^-$ . On utilise de l'emplois d'amidon pour mieux repérer l'équivalence. La solution devient bleu avec l'empois d'amidon s'il y a des ions  $I_3^-$ .



On pipette un volume  $V_0$  et on dose par du thiosulfate. réaction de dosage :



A partir de la quantité de matière de  $I_2$  on peut remonter à la qtité de matière du  $O_2$ .

- $$\textcircled{1} \quad 4\text{Mn(OH)}_2 + \textcircled{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Mn(OH)}_3$$
- limiteant.
- $$\textcircled{2} \quad \underbrace{4\text{Mn(OH)}_3}_{\text{limiteant.}} + 12\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Mn}^{3+} + 12\text{H}_2\text{O}$$
- $$\textcircled{3} \quad \underbrace{4\text{Mn}^{3+}}_{\text{limiteant.}} + 4\text{I}^- \rightarrow 4\text{Mn}^{2+} + \textcircled{2\text{I}_2}$$

Donc :  $\text{I}_2$  doseé :  $\boxed{n_{\text{I}_2} = \frac{C_{\text{th}} \cdot V_{\text{eq}}}{2}}$  donc de l'hydrogène.

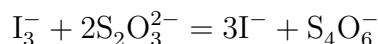
car  $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^-$

$$\text{Mn(III)} : \quad \frac{n_{\text{I}_2}}{2} = \frac{n_{\text{Mn}^{3+}}}{4} \rightarrow \boxed{n_{\text{Mn}^{3+}} = 2n_{\text{I}_2}}$$

$$n_{\text{Mn}^{3+}} = n_{\text{Mn(OH)}_3} \cancel{=}$$

$$\boxed{n_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{Mn(OH)}_3}}{4}} \Rightarrow \boxed{n_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}n_{\text{I}_2} = \frac{1}{4}C_{\text{th}} \cdot V_{\text{eq}}}$$

A savoir :  $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$ . Donc si on nous demande d'écrire la réaction du dosage avec  $\text{I}_3^-$  :



$c_{\text{th}}, c_{\text{I}_2}, V_0$ .

On trouve la concentration et on la compare par rapport aux valeurs données par les tableaux :

Numérotation	1A	1B	2	3
Classement	Eau d'excellente qualité	Eau potable	Eau industrielle	Eau médiocre
Usages souhaitables	Tous usages	Eau potable, industrie alimentaire, baignades, pisciculture	Irrigation	Navigation, refroidissement
O <sub>2</sub> dissous en mg.L <sup>-1</sup>	>7	5 à 7	3 à 5	<3