

LC.23 Diagrammes potentiel-pH

Maria Ubero Gonzalez

11 juin 2020

Table des matières

1 Présentation des diagrammes E-pH	4
1.1 Conventions	4
1.2 Diagramme du fer	4
1.3 Diagramme de l'eau	5
2 Utilisation des diagrammes	5
2.1 Superposition des diagrammes E-pH	5
2.2 Explication de l'expérience introductory	5
3 Dosage du dioxygène dans l'eau par la méthode de Winkler	6
3.1 Intérêt	6
3.2 Principe et étapes préliminaires	7
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° ... 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 compliqué 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.

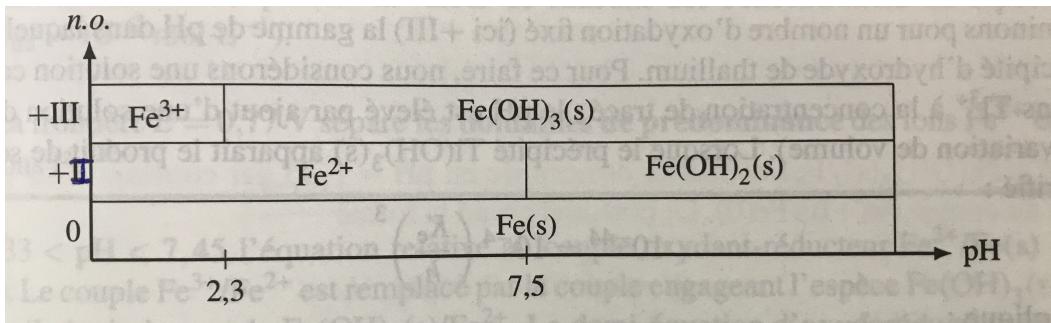
1.1 Conventions

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.

On peut changer la concentration du fer (concentration de tracée). Montrer le diagramme chimigene. Les frontières varient. Dire qu'il est important d'adapter la concentration au phénomène qu'on étudie. Par exemple pour la corrosion on utilise des concentrations de l'ordre de 10^{-6} .

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 diiode. Chimigéné.

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

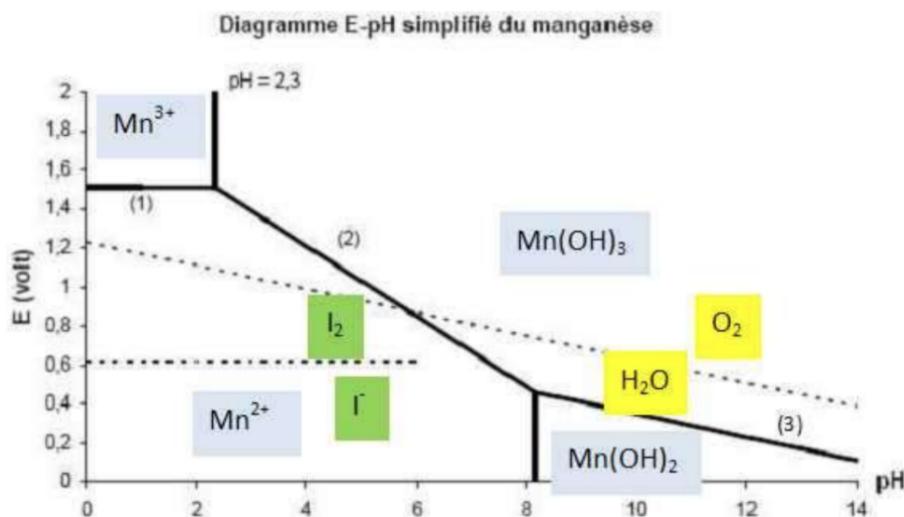
Fe^{2+} (couleur verte pale presque incolore).

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 vert, 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

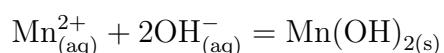
Livres : Maréchal chimie générale pag 78 et Mesplède.

Diagramme E-pH Mn, I, eau.

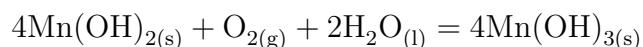
On met de l'eau du robinet dans un erlen. On ajoute de la soude et du $MnCl_2(s)$. (on boche rapidement pour éviter d'entrer du O_2). Tiene que estar lleno hasta arriba!. Poner un coso debajo, un cristallisoir pour éviter que desborde por todo.



Et comme on a mis de la soude :



$Mn(OH)_{2(s)}$ précipité 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.

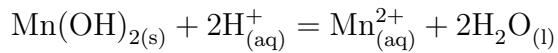
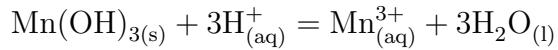




Je crois que la photo brune correspond au moment où on a attendu 30 minutes mais je ne suis pas sûre... on voit qu'il y a du précipité dedans... donc elle ne peut pas appartenir au passage en milieu acide...

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 $4\text{Mn(OH)}_{3(s)}$) en produisant du Mn^{3+} . On va alors doser Mn^{3+} pour retrouver la quantité de dioxygène qu'il y avait dans l'eau.

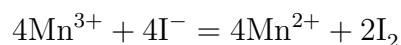
3.3 Dosage indirect du dioxygène

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^- . C'est un peu plus foncé que dans la photo en fait. Regarder le livre Cauchan.

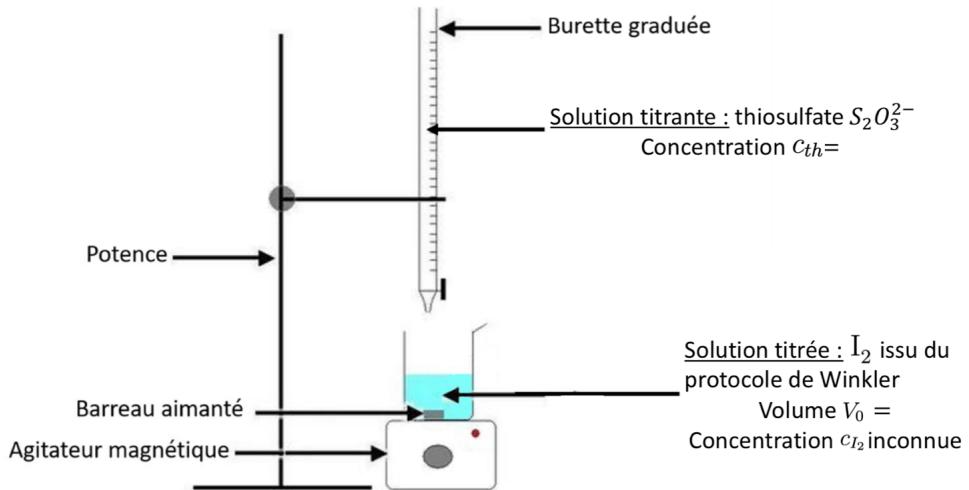


regarder remarques leçon Mathieu.

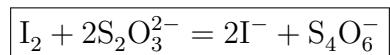
On va alors doser les ions iodure par du thiosulfate de sodium pour remonter à la qtité de dioxygène.

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'emploi 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 .

- ① $4\text{Mn(OH)}_2 + \cancel{\text{O}_2} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Mn(OH)}_3$
 limitant.
- ② $\cancel{4\text{Mn(OH)}_3} + 12\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Mn}^{3+} + 12\text{H}_2\text{O}$.
 limitant.
- ③ $4\text{Mn}^{3+} + 4\text{I}^- \rightarrow 4\text{Mn}^{2+} + 2\text{I}_2$
 limitant.

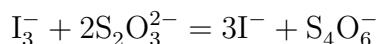
Donc: I_2 dosé: $n_{\text{I}_2} = \frac{C_{\text{th}} \cdot V_{\text{eq}}}{2}$ donc de l'hydrogène.
 car $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^-$

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

$$n_{\text{Mn}^{3+}} = n_{\text{Mn(OH)}_3} \cancel{= n_{\text{I}_2}}$$

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

A savoir : $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$. Donc si on nous demande d'écrire la réaction du dosage avec 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_2 dissous en mg.L^{-1}	>7	5 à 7	3 à 5	<3