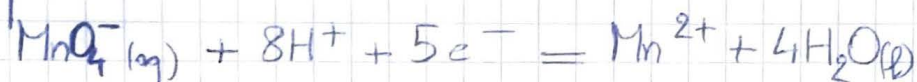


Pré-requis:

- Équilibres chimiques en solution aqueuse
(rédox, acide base, complexation, précipitation)
- Dosage par titrage

• On a vu précédemment la notion de diagramme de prédominance ou d'existence d'une espèce en fonction d'un seul paramètre E , pH , pL

• De façon générale, cette représentation ne suffit pas : les ions permanganate peuvent être réduits de deux façons différentes, en fonction du pH de la solution :



$\text{MnO}_2 (\text{s})$ est ce précipité brun que l'on peut trouver dans de vieux flacons contenant une solution de permanganate de potassium.

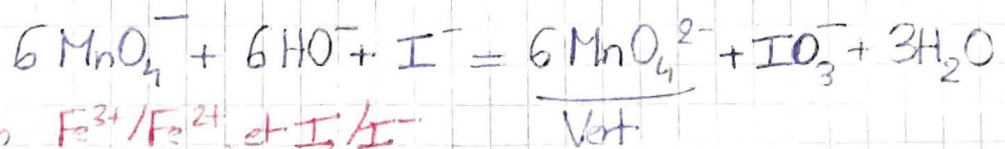
Dans ce cas précis, la comparaison du potentiel E par rapport aux potentiels standards des 2 couples ne suffit pas pour prédire la forme réduite stable des ions permanganate : on doit considérer le pH .

• Un diagramme $E-pH$ est la généralisation à deux dimensions des diagrammes de stabilité (existence / prédominance). Il nous permet de synthétiser l'ensemble des informations "thermodynamiques" que l'on peut avoir au sujet d'un élément chimique, comme le manganèse, le fer ou l'iode.

→ Réaction KMnO_4 et KI en milieu basique et en milieu acide :

acide : couleur jaune : $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 10\text{I}^- = \underline{5\text{I}_2} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$

basique : couleur verte :



→ Remplacer par réaction $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et I_2/I^-
(Sommeil Verdun p 126)

Vert

- Réaction entre les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et I_2/I^- en fonction du pH

Solutions d'iode de potassium et de chlorure ferrique à 0,1 mol/L
Soude à 10 mol/L

Toluène, tubes à essai (x2)

Rq: Potentiels des couples $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54\text{V}$ $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$

$$\text{Nernst } E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log_{10} \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$

Rq: dans l'eau $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$



Protocoles:

• Tube à essai. 3 mL de solution ferrique + excès de KI

\Rightarrow les domaines de prédominance de Fe^{3+} et I^- ne se recouvrent pas, d'où une réaction:



\Rightarrow couleur brune du diiode, les Fe^{3+} sont tous consommés par excès de I^-

• Prélever une partie de la solution et introduire dans un autre tube.

Ajouter du toluène, agiter

$\Rightarrow \text{I}_2$ se dissout dans le toluène \Rightarrow couleur violette du toluène
décoloration de la phase aqueuse

Ajouter le long du tube, délicatement, la soude

\Rightarrow précipité d'hydroxyde ferreux en phase aqueuse (couleur verte)

\Rightarrow la soude réagit avec Fe^{2+} et forme $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$

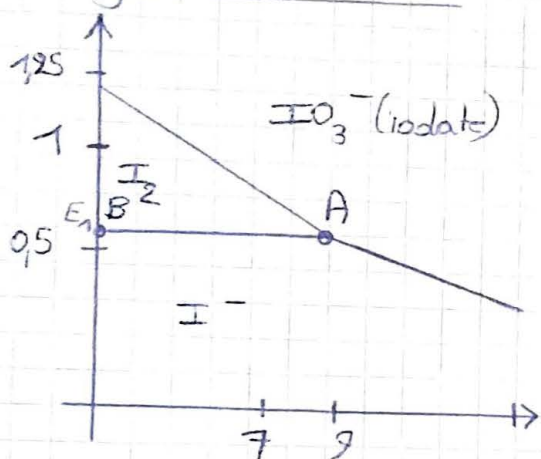
• Agiter: le I_2 de la phase organique réagit avec $\text{Fe}(\text{OH})_2$

\Rightarrow formation de I^- et $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, donc: - précipité rouille
- décoloration de la phase organique du fait de la consommation de I_2

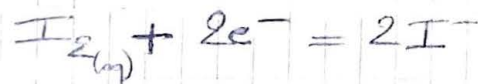
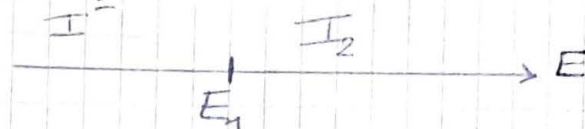
I - Lecture des diagrammes

1/ Conventions

* Diagramme de l/Iode.



On se place à $\text{pH} = 3$ et on lit selon la verticale. on a un diagramme de prédominance redox (pour $\text{pH} = 3$)



Si I_2 et I^- coexistent à l'équilibre, le potentiel coïncide avec le potentiel d'oxydoréduction donné par la Loi de Nernst:

$$E = E^\circ(\text{T}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}]^2}, \quad (\text{on zappe } c^\circ)$$

$$\text{à } 25^\circ\text{C}: E = E^\circ(298\text{K}) + \frac{0,06}{2} \log_{10} \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}]^2}$$

~~Lorsque $E = E_1$, $[\text{I}^-] = [\text{I}_2]$ mais E_1 dépend encore de $[\text{I}]$.~~

Le segment BA représente les valeurs prises par E en fonction du pH pour lesquelles $[\text{I}^-] = [\text{I}_2]$, mais on voit que pour donner une valeur de E on doit avoir une valeur pour $[\text{I}]$.

⇒ Conventions de tracé:

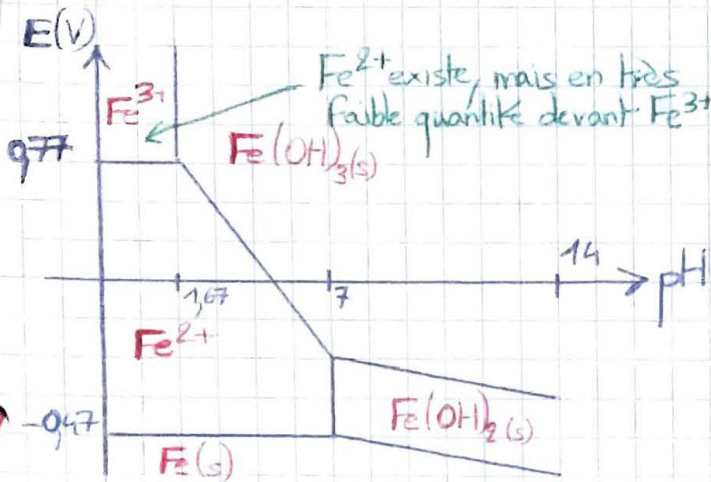
- on travaille à une température donnée (25°C souvent)
- on définit arbitrairement une concentration de tracé C_{tr} :
sur une frontière, les concentrations en espèces ioniques sont toutes égales à C_{tr}

Remarque: le potentiel à la frontière, même à pH nul, n'est pas nécessairement le potentiel standard du couple redox.

Remarque: $\text{pH} > \text{pH}(A)$: I_2 se dismute en I^- et IO_3^- : $3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$

2°/ Diagramme du Fer

On donne le diagramme E-pH du Fer, à 25°C
pour $C_{Tr} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$



Plusieurs domaines apparaissent :

- 3 domaines d'existence de solides
- 2 domaines de prédominance

De façon générale, plus le nombre d'oxydation de l'élément considéré est élevé, plus l'espèce se trouve "haut" dans le diagramme (fortes valeurs de E).

Les domaines sont séparés les uns des autres par deux types de frontières

* obliques ou horizontales :

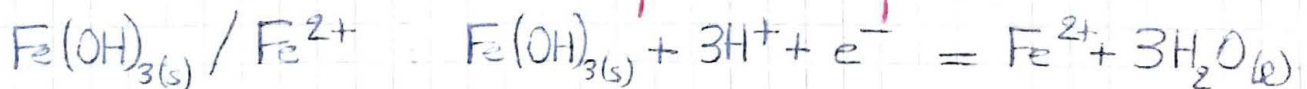
- séparent deux espèces dans lesquelles l'élément Fer n'a pas le même nombre d'oxydation (ex: Fe(s) et Fe^{2+} , resp. 0 et +II). On obtient l'une par oxydation ou réduction de l'autre.

- à la frontière, les ions sont en concentration C_{Tr} et l'équation de cette frontière est donnée par la Loi de Nernst.



$$\Rightarrow E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{C_{Tr}}{C_{Tr}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

\Rightarrow horizontale car indépendante du pH

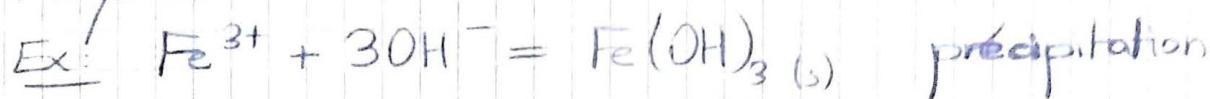


$$\Rightarrow E = E^\circ(\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}) - 0,06 \log_{10} C_{Tr} - 0,18 \text{ pH}$$

\Rightarrow oblique car dépend du pH

* verticales : elles traduisent l'existence d'un équilibre autre que redox :
précipitation, acido-basique, complexation

et séparent deux espèces dans lesquelles l'élément a le même nombre d'oxydation.



Sur une frontière verticale, les ions sont en concentration G_{Tr} , ce qui revient à fixer le pH (dont la valeur sera fonction de G_{Tr})

$$K_s = [\text{OH}^-]^3 [\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_e^3}{[\text{H}^+]^3} G_{\text{Tr}}$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = \left(\frac{K_e^3}{K_s} G_{\text{Tr}} \right)^{\frac{1}{3}} \Rightarrow \text{pH} = -\frac{1}{3} \log \frac{K_e^3}{K_s} G_{\text{Tr}}$$

Avec un diagramme donné, on peut donc déterminer des constantes d'équilibre

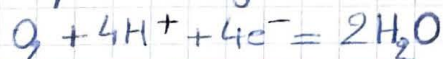
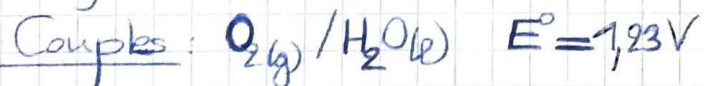
$$\boxed{\text{p}K_s = -\log G_{\text{Tr}} + 3(\text{p}K_e - \text{pH})}$$

A.N. $\text{pH} = 1,67$, $G_{\text{Tr}} = 10^{-1} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{p}K_s \approx 38$ à 25°C

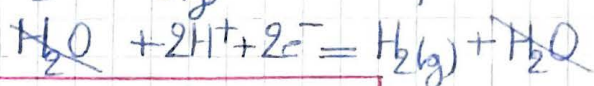
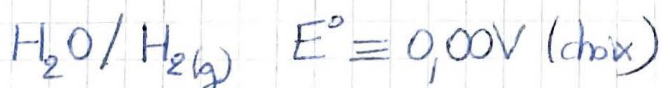
\Rightarrow De façon générale, on peut remonter à des $\text{p}K_A$, des $\text{p}K_f$, des K_d etc...

3°/ Diagramme de l'eau

On fait beaucoup de chimie en solution aqueuse. Il est bon de connaître le diagramme de l'eau.

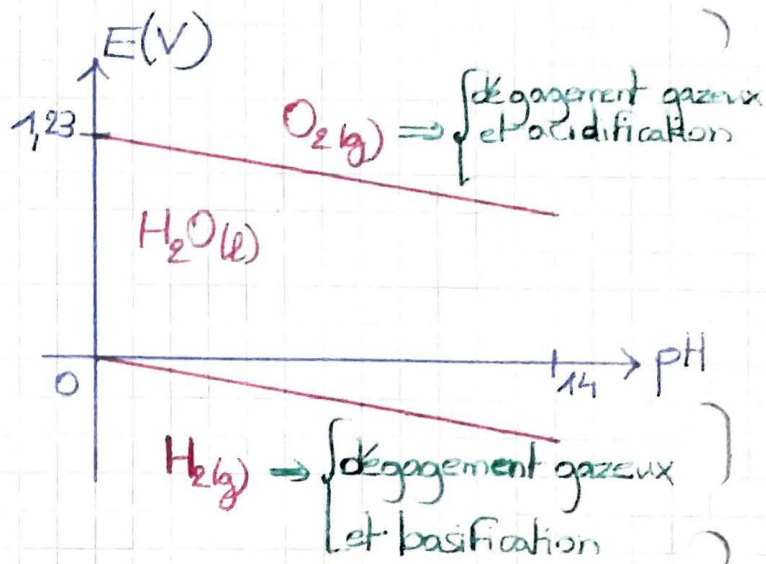


$$\boxed{E = E^\circ - 0,06 \text{ pH}} \quad \text{sous 1 bar à } 25^\circ\text{C}$$



$$\boxed{E = -0,06 \text{ pH}}$$

\Rightarrow 2 droites parallèles



II - Utilisation des diagrammes

1°/ Un seul diagramme

- ⇒ Donne la forme prédominante ou permet de prédire l'existence d'un précipité dans le milieu, en fonction des conditions de E et de pH.
- ⇒ Généralisation des diagrammes de prédominance / existence
- ⇒ Permet de déterminer des constantes d'équilibre (vu en 1°)

2°/ Prédiction des réactions chimiques spontanées

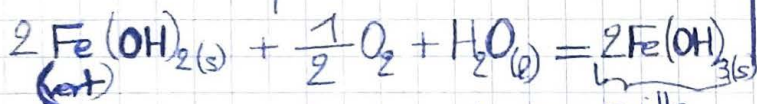
- Pour prévoir la stabilité de deux espèces chimiques, on peut superposer leurs diagrammes. On peut par exemple superposer celui du fer et celui de l'eau.

→ Les domaines de Fe^{3+} et de Fe^{2+} recouvrent partiellement celui de l'eau.

⇒ il existe une valeur de E telle que toutes les espèces puissent coexister.

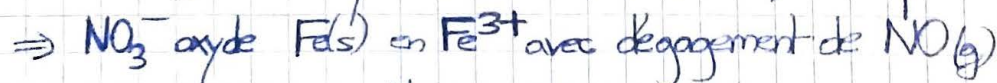
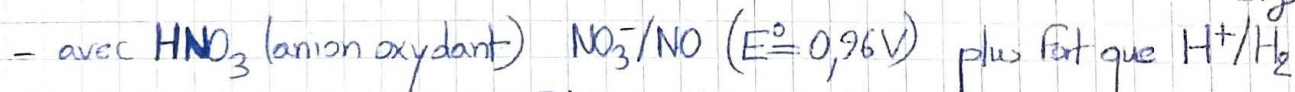
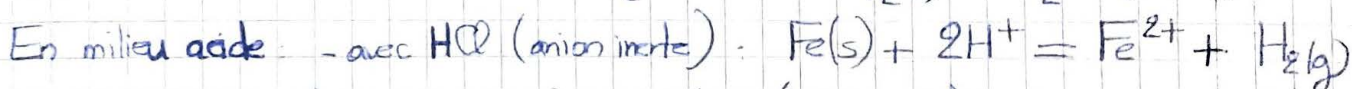
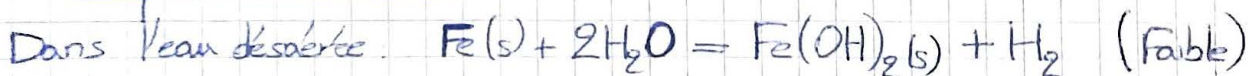
Par contre, l'eau aérée (contenant O_2) peut oxyder Fe^{2+} en Fe^{3+} : les domaines de Fe^{2+} (ou Fe(OH)_2) et de Fe(s) sont disjoints en milieu basique ou neutre.

ex:



⇒ il n'existe pas de valeur de E pour laquelle O_2 et $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ puissent coexister à l'équilibre.

→ Attaque du Fer solide:



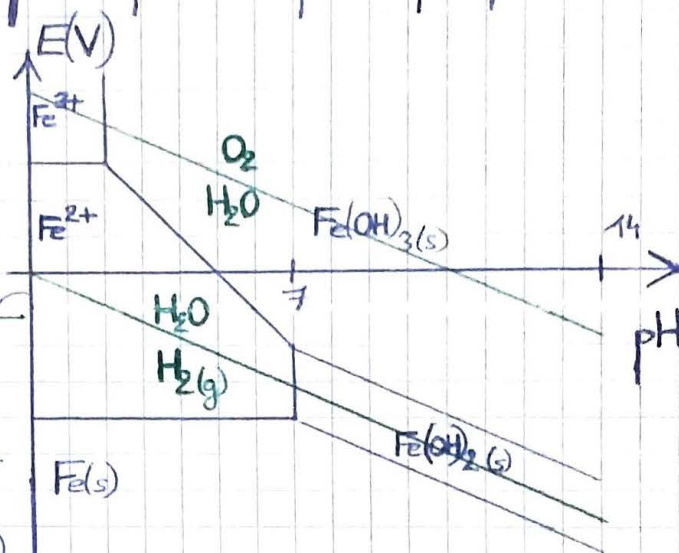
• Retour sur la manip d'introduction:

on superpose les diagrammes du manganèse et de l'iode. $C_{\text{Tr}} = 10^{-2} \text{ mol/l}$

m.o (Mn): 0, 2, 3, 6 et 7:

en milieu acide: I^- et $\text{MnO}_4^- \Rightarrow$ formation de I_2 (jaune) et Mn^{2+}

en milieu basique: I^- et $\text{MnO}_4^- \Rightarrow$ formation de MnO_4^{2-} vert et IO_3^-



III - Dosage du dioxygène dans l'eau par la méthode de Winkler

1°/ Intérêt

La concentration maximale d'un gaz en solution, en équilibre avec une phase gazeuse contenant ce gaz, est proportionnelle à la pression partielle de ce gaz. Dans les eaux des rivières ou dans les eaux usées (égouts, usines) le dioxygène est consommé par des réactions chimiques et par des organismes vivant dans l'eau. La concentration en dioxygène est inférieure à la valeur d'équilibre attendue. Un dosage de la concentration en 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 son protocole à la lumière de ce que nous venons de voir et réaliser ce dosage à partir de l'eau du robinet.

2°/ Principe et étapes préliminaires

(Moréchal T1 p78 en préparation)
Mesplet-Randon p101

La méthode de Winkler se décompose en quatre étapes.

a/ Oxydation du manganèse par le dioxygène dissout

bauchon
cristalliser
erlen

eau + pastilles de soude (~ 700 à 800 mg) + 2g de $MnCl_2(s)$ $\Rightarrow m(Mn^{2+}) = \frac{m}{M(MnCl_2)} = 1,59 \times 10^{-2} \text{ mol}$
si $MnCl_2$ anhydre, moins sinon.

$MnCl_2(s) = Mn^{2+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)}$

$S = 73 \text{ g/100 mL}$
 \Rightarrow tout se dissout

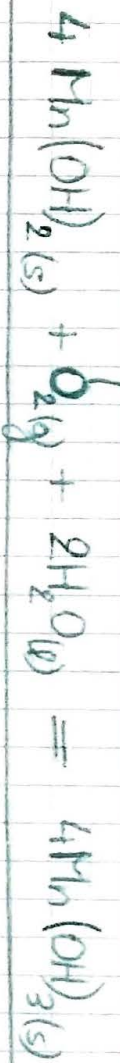
On se place en "léger" excès de soude : mesurer le pH. $[Mn^{2+}] \sim 6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
A cette valeur de pH : diagramme du manganèse ($G_{Tn} = 10^{-2} \text{ mol/L}$),
 Mn^{2+} précipite.

$Mn^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} = Mn(OH)_2(s)$

$S = 3,4 \times 10^{-4} \text{ g/100 mL}$

LIMITANT TOTALE

- Superposer le diagramme de l'eau : les domaines de $O_{2(g)}$ et $Mn(OH)_2(s)$ sont disjoints. Le dioxygène oxyde le précipité selon la réaction



Rq. équilibrer en direct une dernière fois $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

On boude rapidement pour éviter de faire entrer du $\text{O}_2(\text{g})$ qui n'était pas dans l'eau, sinon on risque de suralimenter l'ensemble en O_2 de l'eau. Cette réaction est lente : le diagramme E-pH prédit sa spontanéité mais en aucun cas sarapidité, qui relève de la cinétique.

\Rightarrow Agitation pendant une 30aine de minutes

\Rightarrow Formation du précipité brun de $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$

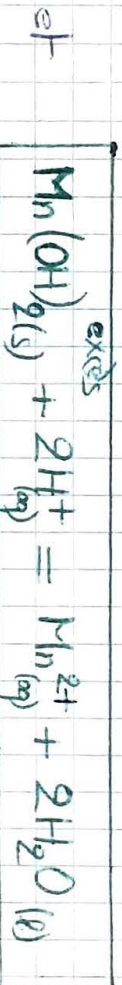
\Rightarrow Excès de $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$

b/ Passage en milieu acide

• Diagramme du manganèse : on ajoute de l'acide sulfurique (9 mol/L) jusqu'à atteindre un pH. Les hydroxydes se redissolvent selon.



(équilibre avec H^+ pour virer OH^- à partir de la dissolution)



\Rightarrow Tout le manganèse est revenu sous forme ionique... mais on a consommé tout le $\text{O}_2(\text{g})$ qui était présent dans l'eau en produisant du $\text{Mn}(\text{III})$ dont la concentration est une image de celle en $\text{O}_2(\text{g})$. Il faut maintenant doser Mn^{3+} . On procède par dosage indirect.

3/ Dosage indirect du dioxygène (en direct)

a/ Réaction entre Mn^{3+} et I^-

Superposer les diagrammes du Mn et de I^- : les domaines de Mn^{3+} et I^- sont disjoints ($E(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) > E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > E(\text{I}_2/\text{I}^-)$) donc ils vont réagir de façon totale selon :



Remarque 1: on est passés à $\text{pH} < 7$ pour que $\text{I}_2(\text{aq})$ puisse exister, car sinon il se dismutait en I^- et IO_3^- comme on l'avons début de leçon.

Remarque 2: $\text{I}_2(\text{aq})$ est une notation abusive. En présence d'un excès de I^- , comme c'est le cas ici, I_2 se complexe pour donner I_3^- .
On garde $\text{I}_2(\text{aq})$ pour simplifier, cela ne modifie pas l'exploitation du dosage.

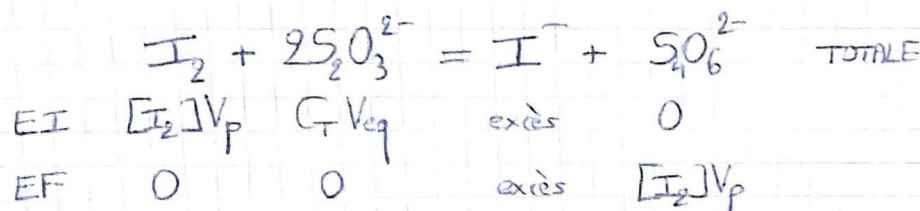
⇒ Protocole. Ajouter 3g de KI et agiter jusqu'à la persistance d'un jaune limpide et la disparition du précipité brun.

b/ Dosage du diiode

Protocole. pipeter $V_p = 50,0 \text{ mL}$ de solution
dosé par le thiosulfate de sodium ($C_T = 0,010 \text{ mol/L}$)
en présence de thiodène (empois d'amidon + urée)

Ajouter proche de l'équivalence { Le thiodène se complexe avec I_2 et produit une couleur bleue qui disparaît à l'équivalence.

Attention, après l'équivalence I^- s'oxyde en I_2 avec O_2 de l'air et une coloration réapparaît (vérifier)



avec $\xi_{eq} = \frac{C_T V_{eq}}{2} = [\text{I}_2]V_p$

d'où $[\text{I}_2] = \frac{C_T}{2} \times \frac{V_{eq}}{V_p}$

c/ Exploitation

• Soit $[\text{O}_2]$ la concentration dans l'eau à déterminer :

$$[\text{I}_2] = \frac{[\text{Mn}^{3+}]}{2} = \frac{m(\text{Mn}^{3+})}{2V_{sol}}$$

$V_{sol} = V_{eau} + V_{indisulf}$
(mettre 10 mL)
(à rajouter)

or $m(\text{Mn}^{3+}) = m(\text{Mn}(\text{OH})_3(s)) = 4 m(\text{O}_2)$

d'où $[\text{I}_2] = 2[\text{O}_2] \Rightarrow [\text{O}_2] = \frac{C_T}{4} \frac{V_{eq}}{V_p} = 5 \times 10^{-5} \frac{V_{eq}}{V_p}$
(mL)