

LC16 – DIAGRAMMES POTENTIEL-PH (CONSTRUCTION EXCLUE)

22 juin 2021

Corentin Naveau & Simon Jeanne

Niveau : CPGE

Prérequis

- réaction redox
- réaction acido-basique
- Potentiel de Nernst

Expériences

- ☞ Dosage eau de Javel

Table des matières

1 Lire un diagramme potentiel-pH	2
1.1 Intérêt	2
1.2 Convention de tracé	2
1.3 Domaine d'existence et de prédominance	2
2 Prévoir des réactions	3
2.1 Superposition des diagrammes potentiel-pH	3
2.2 Dosage de l'eau de javel par le iodure de potassium	3
2.3 Réaction de dismutation	4

1 Lire un diagramme potentiel-pH

Fil rouge : illustrer cette première section à l'aide d'un diagramme, par exemple le fer.

1.1 Intérêt

Nous savons que nous pouvons disposer les réactions acido-basique selon les pKa des couples présents. Un couple sera majoritairement sous forme acide si son pKa est supérieur au pH de la solution. A l'inverse, il sera sous forme basique si son pKa est inférieur au pH de la solution. Si son pKa est proche du pH de la solution, les deux forment co-existent.

On a le même genre de chose pour les couples redox, avec le potentiel E.

Que se passe-t-il si on combine les deux en un potentiel E-pH ? On obtient un graphe sur lequel se dessine des domaines de pré-dominance des différents couples acide/base et redox en jeu.

On montre le diagramme du fer.

Pour une réaction redox, par exemple Fe/Fe²⁺, on a une frontière horizontale. Pour une réaction acido-basique, par exemple Fe²⁺/Fe(OH)₂, on a une frontière verticale.

Tout cela n'apporte pas grand chose par rapport à nos deux échelles de pH et de E séparées.

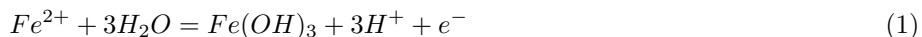
Mais il y a aussi un autre type de droite sur le graphe : des frontières obliques.

Celle-ci sont liées à des réactions qui sont à la fois acido-basique (échange de proton) et redox (échange d'électron). On a là le grand intérêt du diagramme potentiel-pH par rapport aux deux échelles indépendantes : la description de réaction particulière, à la fois redox et acido-basique.

Présenter le diagramme du fer, en insistant bien sur le fait qu'on gagne un degré (ou plus) d'oxydation chaque fois qu'on monte, et un degré d'acidification chaque fois qu'on va à droite.

Le potentiel de Nernst $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln(Q)$ ne dépend pas forcément que des espèces oxydantes et réductrices. Il peut aussi dépendre d'ion H^+ , c'est à dire du pH.

Ainsi, entre Fe²⁺ et Fe(OH)₃ :



Le Fe²⁺ est un acide et un réducteur. Fe(OH)₃ est une base et un oxydant.

Le potentiel de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{0.06}{1} \log \left(\frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]} \right) \quad (2)$$

En fixant par convention la concentration en ions Fe²⁺, on obtient une droite de pente -0.18pH.

Mais que sont ces conventions de tracé ?

1.2 Convention de tracé

Tracer un diagramme potentiel-pH revient à tracer des potentiels de Nernst en fonction du pH, selon une certaine convention de tracé

Concentration en espèce : les concentrations en espèces dissoutes sont égales à la concentration de tracé :

$$[I_2] = [I^-] = c_{tr} \quad (3)$$

Concentration totale en espèces : les concentrations en espèces dissoutes sont égales entre elles et la concentration totale est la concentration de tracé :

$$[I_2] = [I^-] = c_{tr}/2 \quad (4)$$

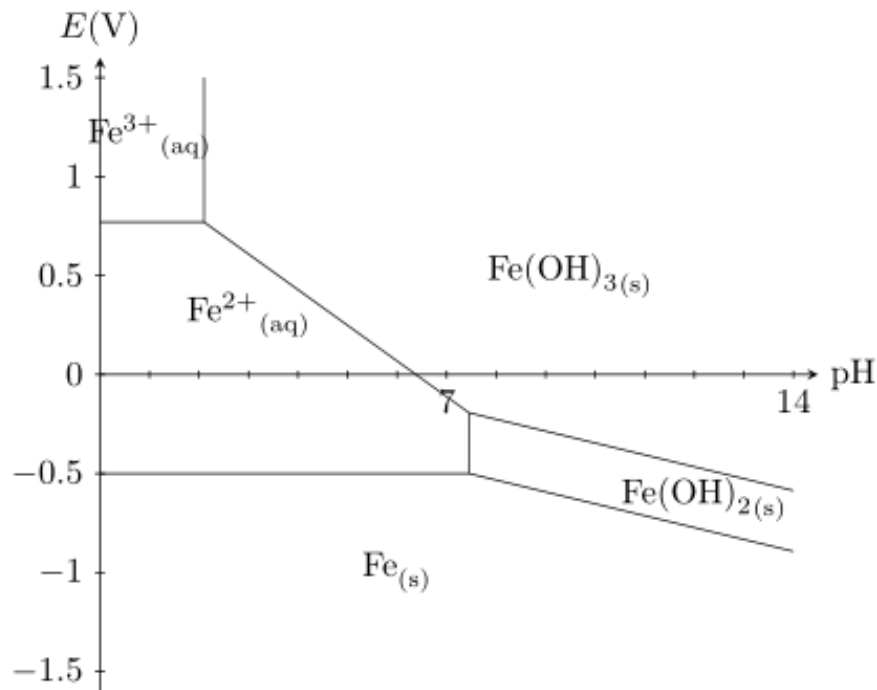
Concentration en élément : les concentrations en élément sont égales entre elles et la concentration en élément totale est la concentration de tracé :

$$2[I_2] = [I^-] = c_{tr}/3 \quad (5)$$

1.3 Domaine d'existence et de prédominance

Pour les solides, les frontières délimitent des domaines d'existence (en dehors, le solide est entièrement dissous). Pour les espèces en solution, il s'agit de domaine de prédominance : les espèces cohabitent autour des frontières.

On montre le diagramme du fer. On présente les différents couples

FIGURE 1 – Convention de tracé : $c=0.01$ mol/L, 298K

2 Prévoir des réactions

Fil rouge : expérience dosage de l'eau de javel

2.1 Superposition des diagrammes potentiel-pH

On superpose le diagramme du chlore et de l'eau. Les ions ClO^- (chlore actif) de la javel ne sont pas stables dans l'eau : ils réagissent (lentement). La javel perd de son pouvoir au cours du temps : elle périmé.

-> On veut doser les ions ClO^- d'une eau de javel commerciale

2.2 Dosage de l'eau de javel par le iodure de potassium

On réalise l'exp (voir TP spectro p4) en montrant comment on se ballade sur le diagramme potentiel pH (formation des ions IO_3^- en milieu basique, puis formation de I_2 en milieu acide, qui est finalement dosé au thiosulfate de sodium).

Détaillons un petit peu. Dans l'eau de javel, on place des ions I^- en excès. Les ions I^- ne sont pas stables en même temps que les ions ClO^- . Il se produit la réaction totale :



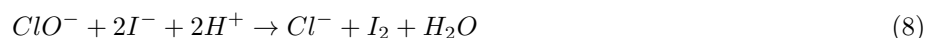
Dans la solution, nous avons alors des ions Cl^- , ainsi que des ions IO_3^- et I^- en équilibre.

Nous acidifions ensuite le milieu. Lorsque le pH passe sous 7, il n'y a plus de frontière commune entre IO_3^- et I^- ! Les deux ions réagissent entre eux et forment du I_2 :



Comme on est en excès de I^- , tout le IO_3^- est consommé. On se trouve alors à la frontière entre le I^- et le I_2 .

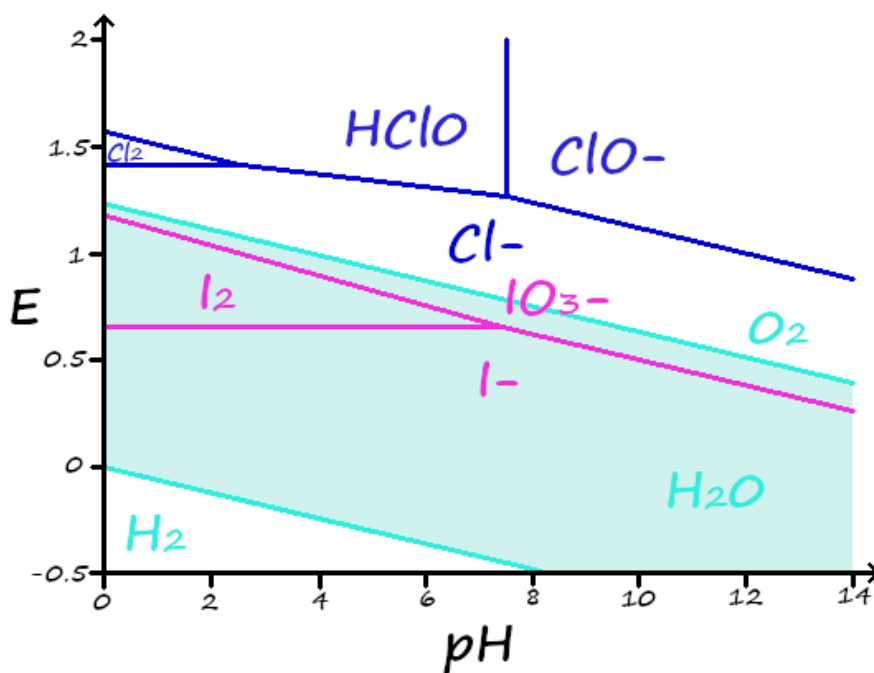
Le bilan des deux réactions :



On a formé une mole de I_2 par mol de ClO^- dans l'eau de javel. Il ne reste plus qu'à titrer le diiode à l'aide de thiosulfate de sodium.

Remarque : si on commence par acidifier le milieu,

Équilibre après étape 1

FIGURE 2 – Convention de tracé : $c=0.1 \text{ mol/L}$, 298K

2.3 Réaction de dismutation

Petit passage sur les dismutation si on a le temps

Conclusion

Dans cette leçon, nous venons de voir le grand intérêt des diagrammes potentiel pH : permettre de prévoir et contrôler les réactions acido-basiques et redox au sein d'une solution.

Néanmoins, comme on l'a vu avec la javel, ce diagramme ne nous dit rien sur la cinétique des réactions. On peut avoir des solutions instables qui pourtant ne réagissent presque pas !

Dans une prochaine leçon, nous étudierons un autre diagramme nous donnant, quand à lui, accès à la cinétique des réactions redox : le diagramme courant-potentiel.