

LP24 – DIAGRAMMES POTENTIEL-PH (CONSTRUCTION EXCLUE)

27 septembre 2016

Eric BRILLAUX & Benjamin CRINQUAND

Niveau : CPGE

Commentaires du jury

A COMPLETER

Bibliographie

- ♣ *Des expériences de la famille Réd-Ox*, **Danielle Cachau-Herreillat**¹ → Action de H^+ et réaction fer(III)-iodure
- ♣ *La chimie expérimentale 2. Chimie organique et minérale*, **Jean-François Le Maréchal**² → Diagramme E -pH du fer
- ♣ *Chimie, PC - PC*, Tec & Doc*, **Pierre Grécias** → Cours

Prérequis

- Oxydo-réduction
 - réaction d'oxydo-réduction
 - construction d'un diagramme E -pH
 - diagramme E -pH de l'eau
- Précipitation

Expériences

- ♣ Action des ions H^+ sur les métaux zinc et cuivre
- ♣ Tracé expérimental du diagramme E -pH du fer
- ♣ Détermination du pH d'inversion de la réaction fer(III)-iodure

Table des matières

1	Action des ions oxonium sur les métaux	2
1.1	Mise en évidence	2
1.2	Interprétation	2
2	Diagramme E-pH du fer	3
2.1	Diagrammes de prédominance du fer	3
2.2	Tracé du diagramme	3
2.3	Interprétation	5
3	Prévision du sens de réaction	6
3.1	Étude de la réaction Iodure/Fer(III)	6
3.2	Détermination du pH d'inversion	7

Introduction

En solution aqueuse, deux grandes classes d'équilibre chimiques existent, sous la forme d'un change de protons (équilibres acido-basiques) ou d'électrons (équilibres d'oxydo-réduction). Ces équilibres ne sont en réalité pas indépendants. La prédominance (ou existence) d'une espèce en solution dépend en oxydo-réduction du potentiel, et en équilibre acido-basique du pH de la solution. Lors de cette leçon, nous nous attellerons à montrer que ces grandeurs ne sont pas indépendantes, afin de comprendre l'origine de ce couplage. Nous montrerons aussi des applications de l'utilisation de diagrammes Potentiel-pH quant à la prévision d'équilibres chimiques.

Action des ions oxonium sur les métaux

↗ Cachau 3.C.9

Il est bien connu que certains métaux réagissent avec l'eau, processus que l'on nomme corrosion. Il s'agit en fait d'une réaction d'oxydo-réduction dont l'eau et le métal sous forme solide sont les réactifs. Tous les métaux ne sont pas cependant égaux face à cette transformation, comme illustré par l'expérience qualitative décrite ci-dessous.

Mise en évidence



Oxydation du zinc et du cuivre

↗ Cachau p.163

⊖ 5 min

- Déposer des copeaux de cuivre dans un tube à essai et de la poudre de zinc dans un autre.
- Ajouter quelques millilitres d'acide sulfurique à $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et fermer les tubes avec un bouchon muni d'un tube à dégagement.
- Après quelques secondes, placer l'extrémité de chaque tube devant la flamme d'une allumette.
- À l'aide d'un papier pH, comparer le pH de chaque solution à celui de l'acide sulfurique.
- Transvaser les solutions dans deux autres tubes en prenant garde à laisser le métal solide au fond, puis y verser de la soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Remarques

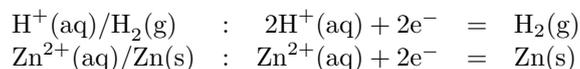
- Il n'est pas conseillé de filtrer la solution parce que le papier filtre supporte mal l'acide concentré.
- L'augmentation de pH est difficile à mettre en évidence. On pourra utiliser de l'acide moins concentré, mais alors la cinétique sera plus lente.

Observations

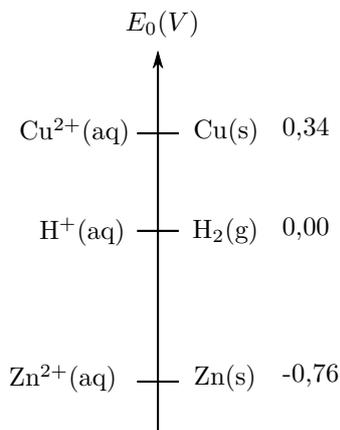
- On observe la formation de bulles de gaz dans pour Zn(s) , mais pas pour Cu(s) . De plus, le tube à essai contenant le zinc émet un "POP" caractéristique près d'une flamme, ce qui montre la formation de dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$.
- Le pH a augmenté pour Zn(s) , mais pas pour Cu(s) . Ainsi des ions H^+ ont été consommés dans le premier cas.
- L'ajout de soude provoque la précipitation de $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ (blanc, soluble dans un excès), montrant ainsi l'existence d'ions Zn^{2+} dans la solution. Pour le cuivre, encore une fois, rien ne se produit.

Interprétation

La conclusion de cette expérience est que Zn(s) est oxydé par les ions H^+ . Les couples rédox associés sont :



d'où l'on déduit la réaction bilan :

FIGURE 1 – Potentiels standards des couples $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$, $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$.

Cette réaction est thermodynamiquement favorisée parce que le potentiel standard du couple $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ est plus petit que celui de $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$, comme illustré en Fig.1

Après ajout de soude, l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ précipite selon la réaction :

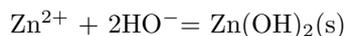
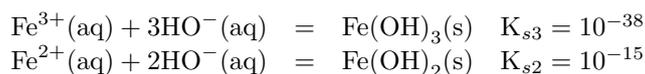


Diagramme E-pH du fer

La première section a également mis en évidence l'influence du pH sur les réactions d'oxydo-réduction. En effet, le potentiel apparent d'un couple évolue si l'une des espèces subit une réaction en parallèle. Ce peut être une réaction acido-basique, de complexation ou encore de précipitation.

Diagrammes de prédominance du fer

Nous nous intéresserons à l'élément fer aux degrés d'oxydation II et III. Les différentes espèces sont les ions ferreux $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et ferriques $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ ainsi que les hydroxydes de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ en solution aqueuse. À haut pH, les ions précipitent selon les réactions suivantes :



n.o.	pH faible \implies pH fort	
III	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$
II	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$

TABLE 1 – Diagramme de prédominance des espèces $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$. D.O. désigne le degré d'oxydation

Tracé du diagramme

✦ JFLM

Le tracé du diagramme de fer peut être réalisé en se déplaçant le long de la courbe limite de prédominance entre le fer aux degrés d'oxydation II et III. Pour ce faire, il suffit de préparer une solution équimolaire d'ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ acidifiée. En augmentant ensuite le pH par ajout de soude, la mesure du potentiel d'électrode donne accès au potentiel apparent du couple $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$

Tracé expérimental du diagramme E-pH du fer

☞ JFLM

⊖ 10 min

- Dans un bécher de 250 mL, verser 20 mL de solution de sel de Mohr à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}$ et 20 mL de solution d'alun ferrique ammoniacal à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}$. La solution contenant des ions ammonium, son pH doit être faible (autour de 2,5). Ajouter éventuellement de l'acide sulfurique pour partir d'un pH plus faible (autour de 1 par exemple).
- Placer les électrodes nécessaires au suivi du pH et du potentiel, comme présenté sur la Fig.2. L'électrode au calomel saturée (ECS) sert de référence, tandis que l'électrode en verre est reliée au pH-mètre et celle en platine au millivoltmètre.
- Verser de petites quantités de soude à l'aide d'une burette graduée tout en notant les valeurs du pH et du potentiel. Il est conseillé de commencer avec une solution concentrée au début ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}$), puis de continuer avec une autre plus diluée à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}$ à partir de pH=3.

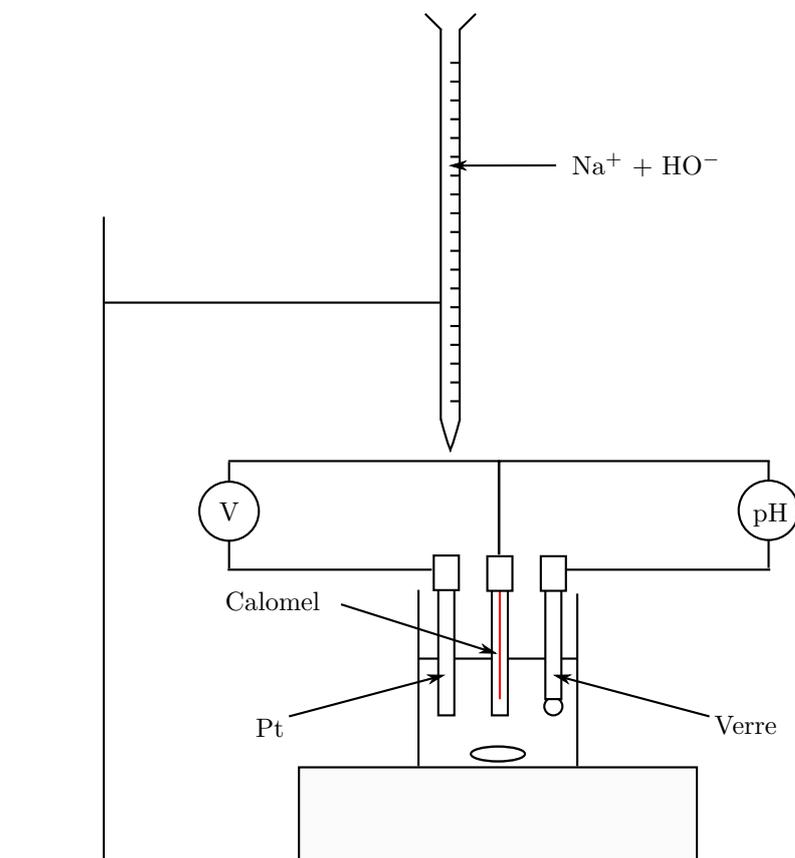


FIGURE 2 – Montage utilisé pour le tracé du diagramme E -pH du fer.

Remarques

- Il est possible d'utiliser un compte-goutte plutôt qu'une burette puisque la connaissance du volume de soude versé n'a pas d'importance. La burette reste néanmoins plus pratique.
- Le potentiel est mesuré par rapport à l'ECS, de potentiel standard $E_{ref}^0 = 0.244 \text{ V}$. Il faut en tenir compte pour comparer aux potentiels standards tabulés par rapport à l'électrode standard à hydrogène.

Observations

Le diagramme a l'allure suivante (Fig.3).

Interprétation

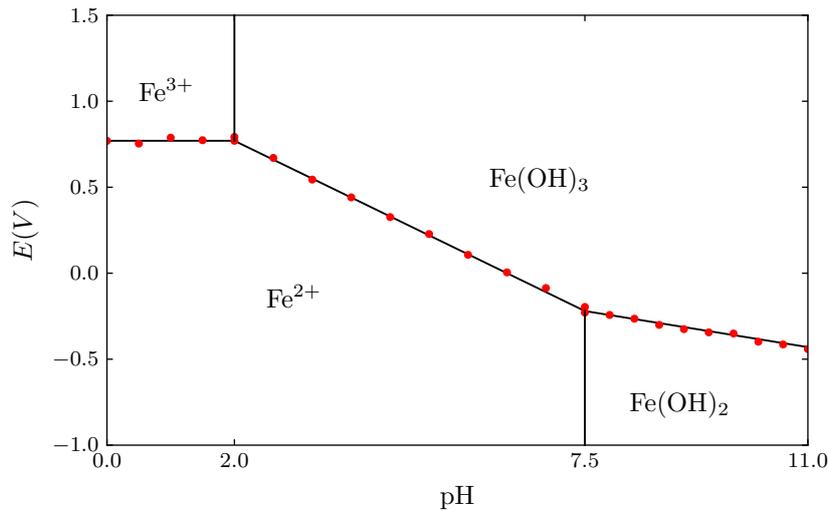


FIGURE 3 – Allure du diagramme E-pH du fer. Les points indiquent la courbe suivie par la solution.

1^{ère} droite :

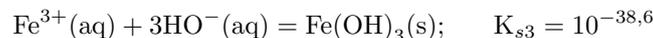
Les ions hydroxyde réagissent avec l'excès d'ions oxonium selon l'équation $\text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Le potentiel mesuré expérimentalement est :

$$E(\text{V}) = - \text{pH}$$

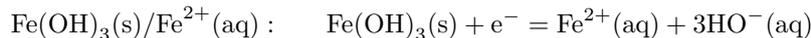
La courbe théorique est $E = 0,77\text{V}$ et devrait être indépendante du pH puisqu'il s'agit de la limite de prédominance entre les espèces $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$. En pratique, une pente légèrement négative est observée, ce qui traduit la formation des complexes $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}(\text{aq})$ et $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+(\text{aq})$ dont nous n'avons pas tenu compte. L'ordonnée à l'origine est plus faible que le potentiel standard du couple $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}$ parce qu'on travaille en milieu sulfurique.

2^e droite :

L'hydroxyde de fer(III) se forme selon l'équation :



Le couple réd-ox mis en jeu est :



Le pH théorique d'apparition du précipité est par conséquent $\text{pH}_3 = 14 - 1/3(\text{p}K_{s3} - \text{p}C_0) = 2,0$ où $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est la concentration de tracé. Le pH d'apparition expérimental est en général plus élevé à cause de la lenteur des avec laquelle les équilibres s'établissent. Le potentiel d'électrode vaut :

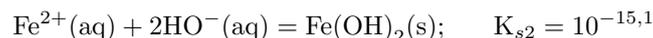
$$E(\text{V}) = - \text{pH}$$

On trouve une pente proche de 0,18 V, en accord avec la formule de Nernst relative au couple $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$:

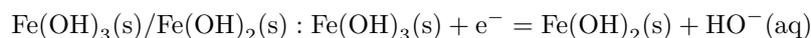
$$E(\text{V}) = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})}^0 + 0,06 \log(1/[\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^3) = \text{Cte} - 0,18 \text{pH}$$

3^e droite :

L'hydroxyde de fer(II) se forme selon l'équation :



Le couple réd-ox mis en jeu est le couple :



Le pH théorique d'apparition du précipité est par conséquent $\text{pH}_3 = 14 - 1/2(\text{p}K_{s2} - \text{p}C_0) = 7,5$. Le pH d'apparition expérimental est en bon accord avec la valeur théorique. Le potentiel d'électrode, quant à lui, a pour expression :

$$E(\text{V}) = - \text{pH}$$

On trouve une pente assez proche de 0,06 V, en accord avec la formule de Nernst relative au couple $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$:

$$E(\text{V}) = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})}^0 + 0,06 \log(1/[\text{HO}^-]) = \text{Cte} - 0,06 \text{pH}$$

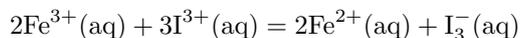
L'écart peut cependant être significatif à cause de la lenteur des réactions et dans une moindre mesure de la dilution.

Prévision du sens de réaction

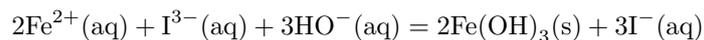
Dans cette section, nous allons utiliser les diagrammes E -pH du fer et de l'iode pour prévoir le sens de la réaction entre les ions Fe^{3+} et I^- .

Étude de la réaction Iodure/Fer(III)

La superposition des diagrammes du fer et de l'iode (Fig.4) montre que le sens de la réaction :



change à partir d'un certain pH, noté pH_i et appelé pH d'inversion. En milieu acide, les ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{I}^-(\text{aq})$ sont consommés, tandis que pour $\text{pH} > \text{pH}_i$, l'hydroxyde de fer(III) se forme selon l'équation :



Le potentiel d'équilibre entre $\text{I}^-(\text{aq})$ et $\text{I}_3^-(\text{aq})$, égal à 535 mV, coupe la courbe d'équilibre entre $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ et Fe^{2+} à $\text{pH} = \text{pH}_i$ tel que :

$$0.535 = 1.13 - 0.18\text{pH}_i,$$

soit :

$$\boxed{\text{pH}_i = 3.3}$$

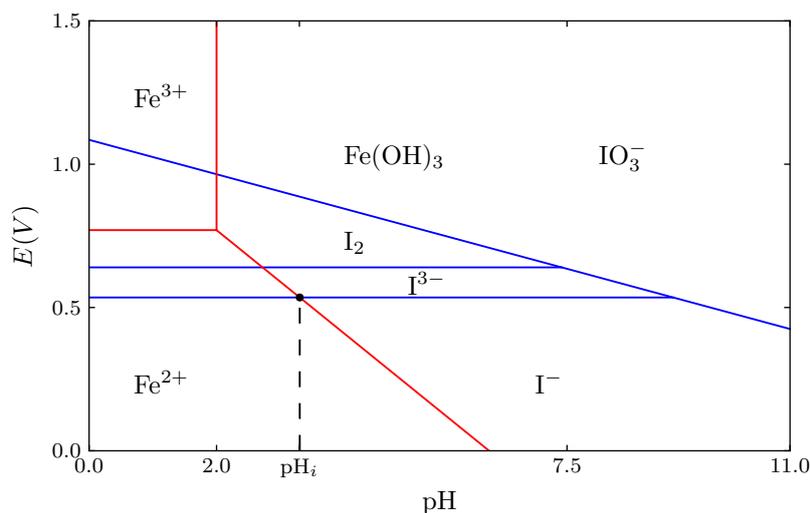


FIGURE 4 – Parties supérieures des diagrammes E -pH du fer et de l'iode. Les espèces considérées sont les ions iodures I^- , les ions triiodures I_3^- , le diiode I_2 et les ions iodates IO_3^-

Détermination du pH d'inversion

☞ Cachau, 3.D.6



Réaction entre Fe^{3+} et I^-

☞ Cachau

⊖ 5 min

- Dans un bécher de 250 mL, verser 20 mL de solution d'alun ferrique ammoniacal à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 30 mL de solution d'iodure de potassium à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Acidifier avec une petite quantité d'acide sulfurique. Les réactifs sont introduits dans des proportions stoechiométriques afin que tous les ions réagissent et donc que le changement de couleur soit plus aisément repérable.
- Placer l'électrode au calomel saturé, l'électrode de verre et celle de platine, branché au pH-mètre et au millivoltmètre comme indiqué en Fig.2.
- Verser une petite quantité d'empois d'amidon. La solution se colore de bleu.
- Verser de la soude à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à observer le changement de coloration de la solution (de bleu-vert, elle devient plus orangée). Noter alors la valeur du pH.

Interprétation

- La coloration bleue de la solution indique la présence de d'ions triiodure I_3^- que les ions I^- ont bien réagit avec Fe^{3+} comme attendu en milieu acide. En milieu basique, la coloration bleue disparaît et laisse place à une teinte opaque et orangée, due au précipité de fer (III).
- En ajoutant de la soude, le pH augmente jusqu'au pH d'inversion, dont la valeur expérimentale est :

$$\boxed{\text{pH}_i=3,1}$$

L'écart n'est pas négligeable, mais attendu compte tenu de la précision permise par la méthode utilisée.

Conclusion

Muni de ces notions, nous pouvons interpréter la première expérience plus simplement. Si l'on superpose les diagrammes E-pH du zinc et de l'eau, on se rend compte qu'il n'exite aucun domaine de prédominance commun au zinc solide et à l'eau (ou H^+). Ainsi, le zinc va être **corrodé** quel que soit le pH de la solution.

Cependant, verser de l'eau distillée aurait été beaucoup moins impressionnant. En effet, lors de cette étude, nous nous sommes concentrés sur les aspects thermodynamiques de ces équilibres sans prendre en compte les effets cinétiques. Ces effets sont de particulière importance lors du choix des électrodes lors d'une électrolyse ou de la construction d'un accumulateur par exemple.

Enfin, soulignons l'existence d'applications industrielles à l'utilisation de ces diagrammes. En hydrométallurgie, on souhaite récupérer à partir d'un minerai contenant en général des impuretés le métal souhaité seul (par exemple, le zinc ou l'aluminium). Après une attaque acide menant à la dissolution des cations métalliques en solution, il s'agit de séparer le cation intéressant des impuretés. C'est l'étape de la **céméntation** : en versant dans la solution un composant plus réducteur que les impuretés, celles-ci précipitent, ne laissant plus que le métal intéressant en solution.