

# Diagramme $E$ -pH (construction exclue)

Alexandre Koessler

Niveau : PTSI

Elément imposé

*Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes  $E$ -pH.*

Prérequis

- réaction acide base
- réactions d'oxydo-réduction
- nombre d'oxydation
- formule de Nernst
- solubilité

Expériences

- 🔥 mise en évidence du pH sur les équilibres redox
- 🔥 dosage du  $O_2$  dissous dans l'eau

Références

- [1] De Boeck. Chimie PCSI - 1re année, February 2022.
- [2] Jean-François Le Maréchal and Bénédicte Nowak-Leclercq. *La chimie expérimentale : CAPES et agrégation de sciences physiques. 1. Chimie générale.* Sciences sup Chimie. Dunod, Paris, 2004.
- [3] Jacques Mesplède and Jérôme Randon. *100 manipulations de chimie générale et analytique.* CAPES et agrégation de sciences physiques Chimie. Bréal, Rosny-sous-Bois, [nouvelle édition]. édition, 2004.
- [4] Jean Sarrazin and Michel Verdagner. *L'oxydoréduction : concepts et expériences..* Ellipses, Paris, 1991.

Plan

<b>1</b>	<b>Diagrammes <math>E</math>-pH</b>	<b>3</b>
1.1	Diagramme de l'eau . . . . .	3
1.2	Diagramme du manganèse . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Prédictions thermodynamiques</b>	<b>6</b>
2.1	Stabilité des espèces . . . . .	6
2.2	Constante de réaction . . . . .	7
2.3	Superposition de diagrammes . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Application : dosage du <math>O_2</math> dissous dans l'eau par méthode de Winkler</b>	<b>8</b>
3.1	Principe du dosage . . . . .	8
3.2	Analyse des résultats . . . . .	11

## Programme

<p><b>Diagrammes potentiel-pH</b> Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH.</p>	<p>Identifier les différents domaines d'un diagramme fourni associés à des espèces chimiques données. Déterminer la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale. Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes</p>
<p>Diagramme potentiel-pH de l'eau</p>	<p>Prévoir la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir une dismutation ou médismutation en fonction du pH du milieu. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.</p> <p><b>Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.</b></p>

## Introduction

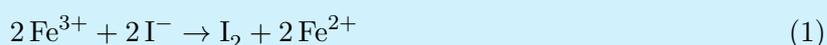
Nous avons vu séparément les réaction acide base et d'oxydoréduction. Mais si vous vous souvenez dans les réaction d'oxydoréduction, on équilibre les réaction avec les ions  $H^+$ . Il va donc y avoir un couplage entre pH et potentiel.

### Expérience

**Mise en évidence du rôle du pH sur les équilibres redox** - [4]-p.126 ou [3]-p.150

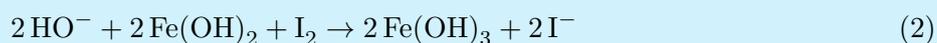
**Matériel** : Tube à essai, KI à 0.1 M,  $FeCl_3$  à 0.1 M, cyclohexane (remplace le toluène), soude à 1 M.

Verser 1 mL de solution  $FeCl_3$  et un léger excès de KI dans un tube a essai. Agiter. Une coloration brune caractéristique de la présence de diiode apparaît. La première réaction a lieu :



Ajouter du cyclohexane. Il se forme alors une phase aqueuse contenant le  $Fe^{2+}$  et une phase organique contenant le diiode. La phase organique, située au dessus de la phase aqueuse, est de coloration violette, couleur caractéristique de la présence de diiode dans un solvant organique.

Ajouter dans la phase aqueuse de la soude. Il se forme un précipité vert, caractéristique de la présence de  $Fe(OH)_2$ . On agite alors le tube à essai, la phase organique et la phase aqueuse réagissent. On observe que la phase organique se décolore, et un précipité couleur rouille apparaît. Le diiode a réagit avec le précipité vert suivant la réaction suivante :



On forme alors un précipité brun caractéristique de  $Fe(OH)_3$ .

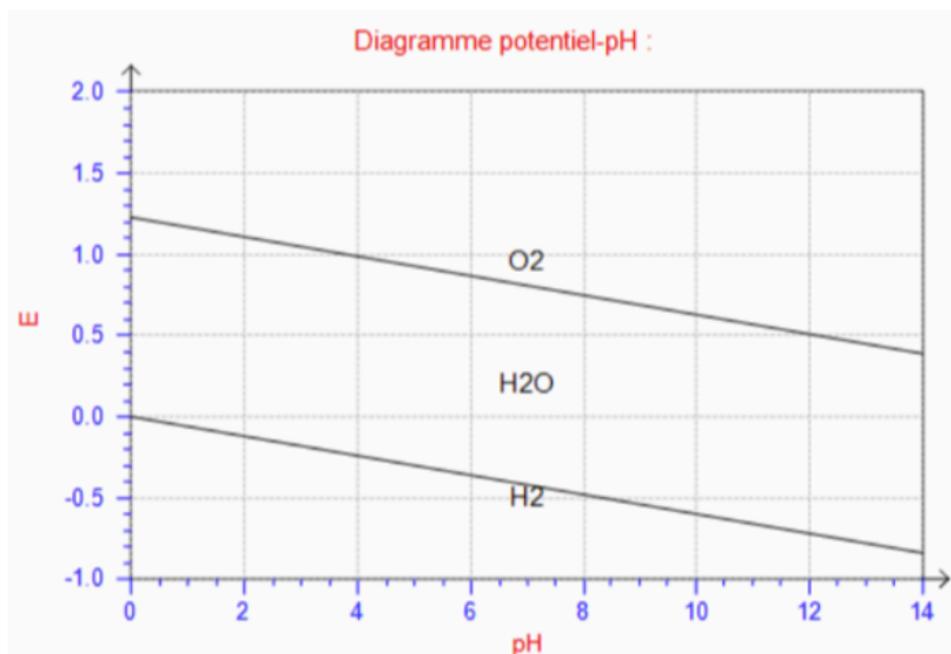
Pour comprendre ce couplage on introduit un outil : le diagramme potentiel pH, aussi appelé diagramme de Pourbaix. Il permet de visualiser conjointement les propriétés d'oxydoréduction et acido-basique d'une espèce. C'est un outil thermodynamique qui va nous permettre de prédire l'état final des réaction. Pour comprendre toute la force de ce diagramme, nous allons réaliser un titrage de Winkler. L'objectif est de titrer l'oxygène présent dans l'eau. Cependant, on remarque que l'on ne peut pas titrer directement de manière naïve le dioxygène dans l'eau car du dioxygène de l'air se dissout en permanence dans la solution ! Nous allons donc, en nous aidant de diagramme que l'on va définir, mettre au point une stratégie de titrage multi-étapes.

## 1 Diagrammes $E$ -pH

Un diagramme potentiel-pH est un graphe représentant la forme la plus stable d'un élément en fonction du potentiel et du pH. On regarde le pH : on est donc en solution aqueuse.

### 1.1 Diagramme de l'eau

On s'intéresse au diagramme le plus simple, celui de l'eau :



Les deux équations redox intervenant dans ce diagramme sont :

- l'oxydation de l'eau en dioxygène



- la réduction de l'eau (sous forme  $\text{H}^+$ ) en dihydrogène



On appelle **domaine de stabilité thermodynamique de l'eau** la zone de prédominance de l'eau dans le diagramme  $E$ -pH. On parle de zone de stabilité, car l'eau, solvant, prédomine forcément.

#### Remarque

On met des ions  $\text{H}^+$  dans les équations car elles sont plus facile à équilibrer mais en toute rigueur il faudrait utiliser les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

On interprète les axes de ce diagramme de la façon suivante

- **Axe vertical** gradué en V pour le potentiel  $E$ .  
D'après la relation de Nernst pour  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , on a :

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{H}^+]^4 P(\text{O}_2)}{c^{\circ 4} P^\circ} \right) \quad (5)$$

Le potentiel standard est le potentiel en  $\text{pH} = 0$ . C'est lié au fait qu'à l'état standard, on prend les concentrations (et notamment celle de  $\text{H}^+$  égales à 1 mol/L. On retrouve les potentiels standard des couples redox sur l'ordonnée, ici, on retrouve bien :

$$\begin{cases} E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V} \\ E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V} \end{cases} \quad (6)$$

- **Axe horizontal** gradué en pH.

Des protons interviennent dans l'équation de réaction. Parfois, le pH n'est pas une grandeur d'influence : le potentiel du couple ne dépend pas de la concentration en ions oxoniums, dans ce cas la frontière est horizontale.

Finalement, plus le potentiel est élevé, plus on favorise les formes oxydées. A l'inverse, plus il est bas, plus on favorise les formes réduites.

### ↓ Transition

On a compris comment ça marche pour un diagramme simple mais maintenant comment on fait si ça se complique ?

## 1.2 Diagramme du manganèse

Le manganèse peut se trouver sous ces différentes formes, comment faire pour les placer sur un diagramme  $E$ -pH :



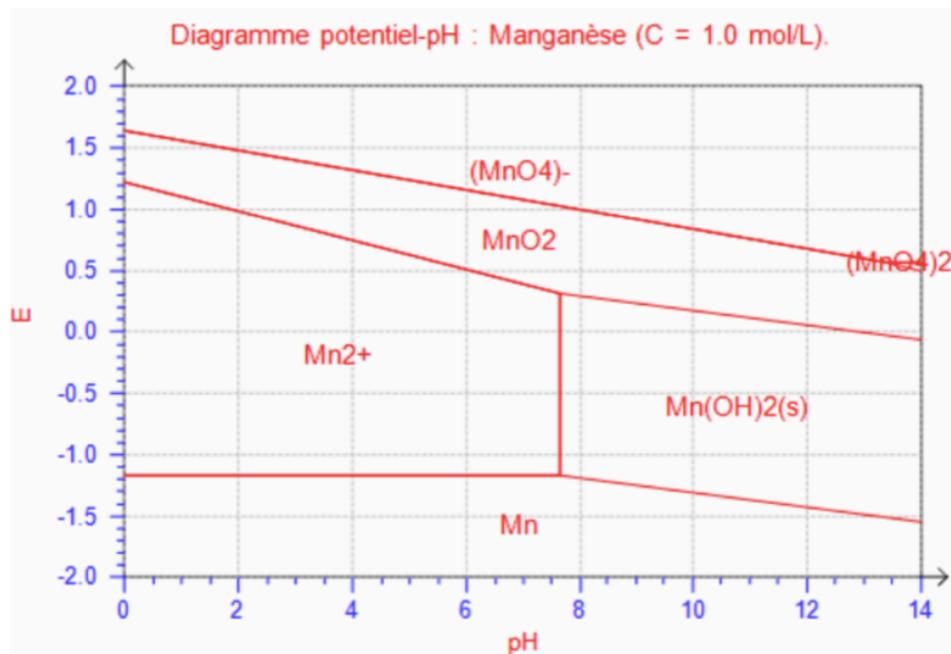
Pour savoir où les placer verticalement on va d'abord classer ces espèces par nombre d'oxydation (n.o.). On a vu que le plus le nombre d'oxydation est élevé plus l'espèce est placée haute dans le diagramme.

n.o.	0	+II	+IV	+VI	+VII
Espèce	$\text{Mn}_{(s)}$	$\text{Mn}_{(aq)}^{2+}, \text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$	$\text{MnO}_{2(aq)}$	$\text{MnO}_{4(aq)}^-$	$\text{MnO}_{4(aq)}^{2-}$

Pour les espèces ayant le même nombre d'oxydation elles vont se placer horizontalement avec le nombre de  $\text{HO}^-$ . Plus le pH est élevé plus l'espèce est susceptible de capter des  $\text{HO}^-$ , ici on a :



On obtient alors le diagramme suivant pour le manganèse :

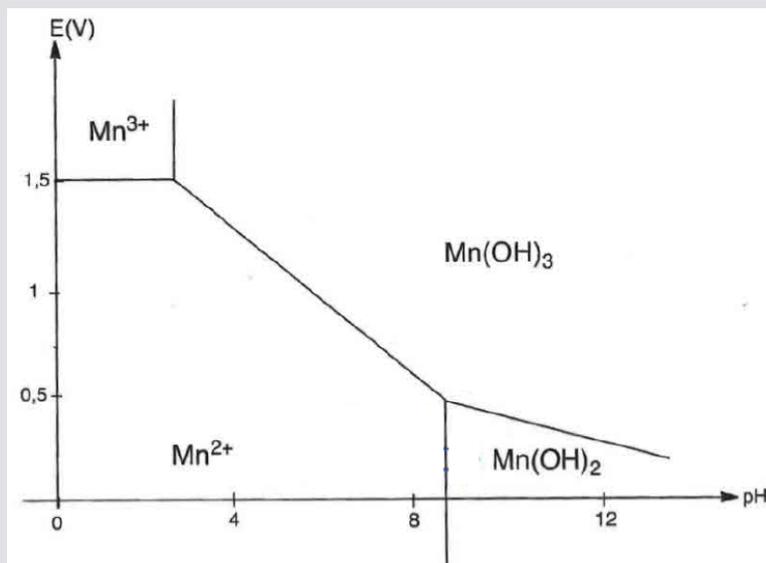


On a noté plusieurs espèces dans ce diagramme. On appelle **zone de prédominance d'un soluté** la zone où sa concentration est majoritaire par rapport à celle de tous les autres solutés. Dans les autres zones, on considère que l'existence du soluté est défavorable et qu'il est instable.

On appelle **zone d'existence d'un solide** la zone du diagramme où il existe, i.e. la zone où l'équilibre entre le solide et ses constituants est réalisé.

## Remarque

En réalité on utilisera pour toute la suite le diagramme simplifié du manganèse :



Lors du dosage de Winkler (réalisé à la fin) on observe qu'il n'y a pas de précipité en milieu acide, comme cela est prédit par le diagramme E-pH complet.

## ↓ Transition

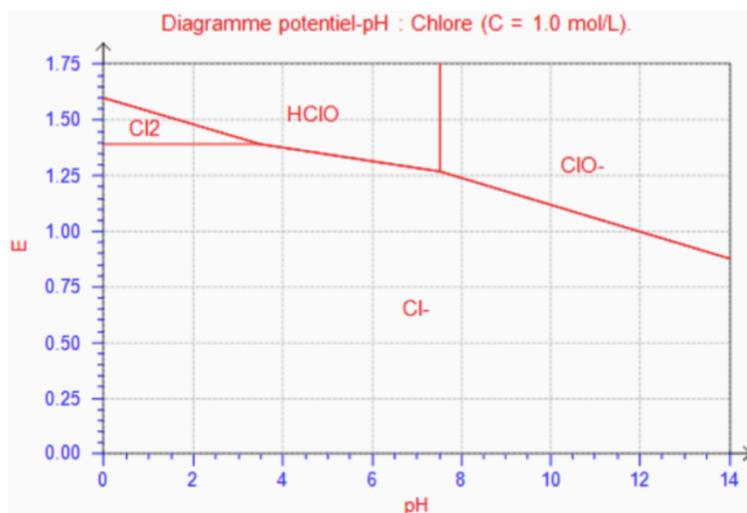
Est-ce qu'on peut retrouver avec ces diagrammes des choses que l'on connaît de thermo ?

## 2 Prédications thermodynamiques

### 2.1 Stabilité des espèces

On va s'intéresser à la stabilité des espèces. Dans un premier temps regardons deux phénomènes intéressants :

- **médiamutation** : pour cela prenons le cas du chlore.



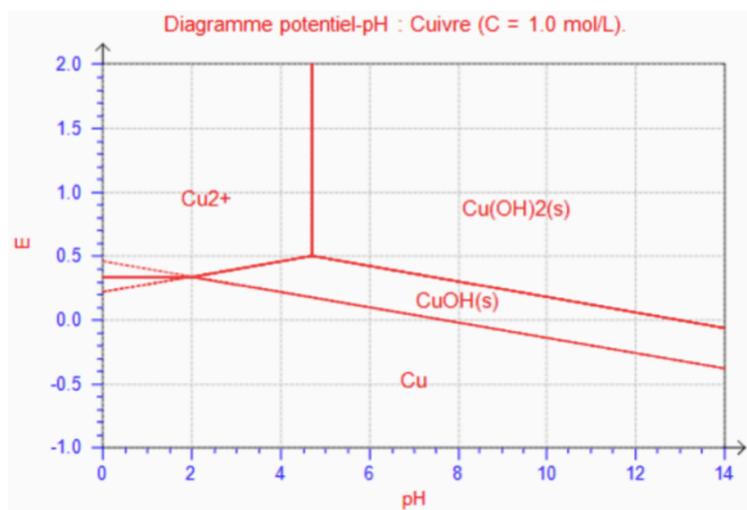
Sur le diagramme précédent, on observe que la frontière entre HClO/Cl<sub>2</sub> est au dessus de la frontière entre Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> en milieu acide (pH < 3). On peut interpréter cela en disant que le diagramme d'existence

de  $\text{Cl}_2$  est commun au deux couples. Il est donc stable. En revanche, cela implique que  $\text{HClO}$  et  $\text{Cl}^-$  ne sont pas stables ensemble, ils réagissent ensemble selon une réaction dite de médiamutation :



Cette exemple n'est pas anodin, en effet  $\text{HClO}$  est un constituant de l'eau de Javel. C'est pour cela qu'il ne faut pas mélanger de l'eau de javel et du vinaigre par exemple car il y aurait alors production de dichlore très toxique.

- **dismutation** : pour cela prenons le cas du cuivre.



La zone à gauche devrait correspondre au cuivre (I)  $\text{Cu}^+$ , mais son domaine d'existence est couvert par ceux de  $\text{Cu}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ . Il est instable, on dit qu'il se dismute selon la réaction :



### Expérience

#### Dismutation du cuivre - Yolo

Dissoudre de l'oxyde de cuivre I  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans de l'eau, on remarque immédiatement la coloration de la solution en bleu (formation de  $\text{Cu}^{2+}$ ) et l'apparition d'un solide ( $\text{Cu}$ )

## 2.2 Constante de réaction

A l'aide des diagrammes de  $E$ -pH, on peut calculer des constantes thermodynamiques. Par exemple, on peut calculer la constante de solubilité de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  :



On lit sur le diagramme que lors de l'apparition du solide, on est vers  $\text{pH} = 7.6$ .

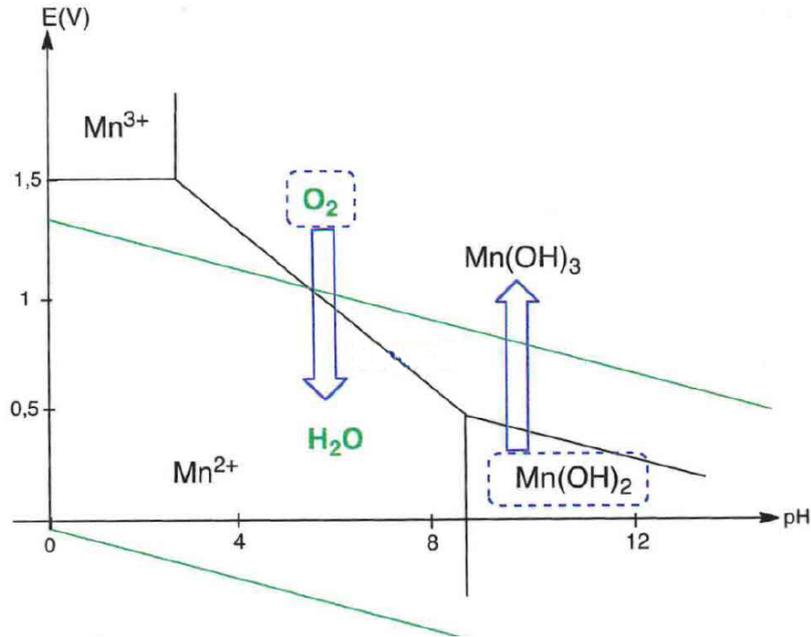
Ce qui donne  $[\text{HO}^-] = 10^{\text{pH}-14} = 10^{-6.4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Avec la convention de tracé  $C_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$ , on en déduit directement :  $K_s = 10^{-12.8} \text{ mol L}^{-1}$ .

La valeur théorique à  $25^\circ\text{C}$  vaut  $\text{p}K_s = 12.8$  en parfait accord.

### 2.3 Superposition de diagrammes

On dit que deux espèces sont stables en solution si leur domaines de prédominance/existence ne sont pas disjoints. Pour cela, on superpose leurs diagrammes. On peut par exemple superposer le diagramme du manganèse et de l'eau :



On peut même connaître l'état final du système (à condition que notre concentration de trace corresponde à notre expérience). En effet si on consomme tout le  $O_2$  de l'eau alors on finira sur la frontière entre  $Mn(OH)_2$  et  $Mn(OH)_3$  car on aura un équilibre des deux espèces.

↓ Transition

Nous allons utiliser cette outil de prédiction pour mettre au point un titrage multiétapes.

## 3 Application : dosage du $O_2$ dissous dans l'eau par méthode de Winkler

### 3.1 Principe du dosage

Le dioxygène dissous dans l'eau est un indice de qualité de celle-ci. En grande quantité, l'eau a meilleur goût et présente moins de micro-organismes.

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 $mg \cdot L^{-1}$	> 7	5 à 7	3 à 5	< 3

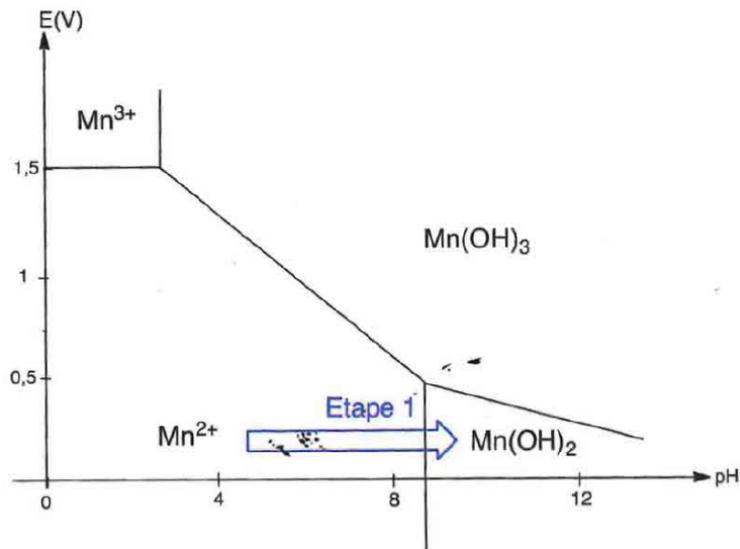
Le titrage direct du dioxygène dissous est en fait compliqué car à l'air ambiant le dioxygène va se dissoudre pour garder l'équilibre chimique. Pour ça on utilise alors une méthode indirecte : on transforme le dioxygène dissous en une espèce que l'on va pouvoir doser plus facilement.

**Expérience**

**Méthode de Winkler - [2]-p.77**

On suit le bouquin pour les quantités et le matériel. On va expliquer dans cette partie ce qui se passe.

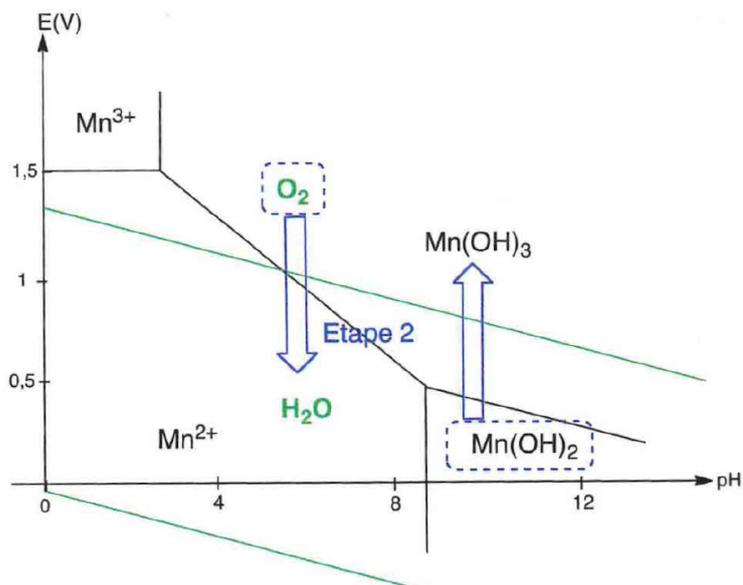
- Étape 1** : On ajoute de Mn(II) dans l'eau dont on cherche à déterminer la concentration en O<sup>2</sup> et on ajoute de la soude pour se placer en milieu basique. On se place alors en milieu basique pour être dans la zone de prédominance de Mn(OH)<sub>2</sub>. Il y a précipitation selon la réaction :



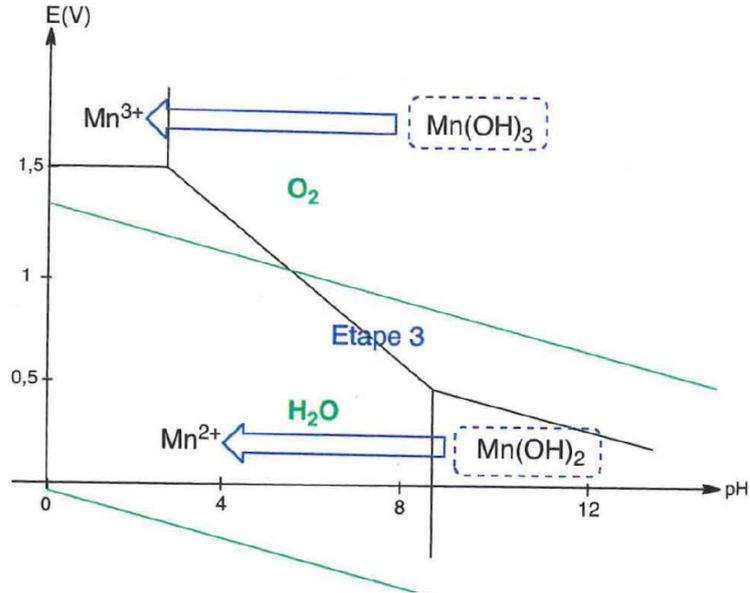
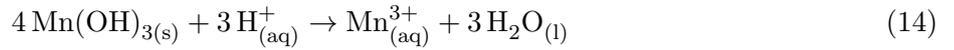
- Étape 2** : Le manganèse va être notre outil de titrage, c'est lui qui va s'oxyder avec le dioxygène dissous. Mn(OH)<sub>2</sub> alors formé n'a pas de zone commune avec O<sub>2</sub>. On ferme rapidement le bouchon (sans laisser de bulle d'air) et on laisse sous agitation pendant 30 min. Il faut fermer car le dioxygène dissous est consommé par la réaction :



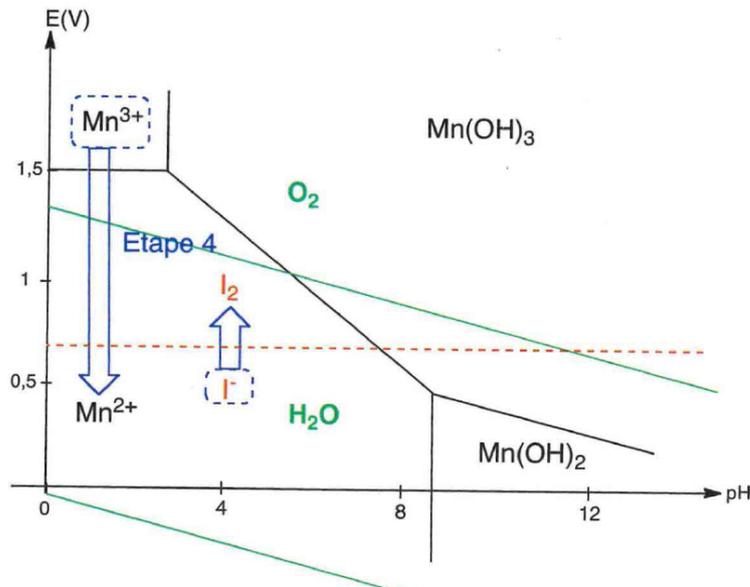
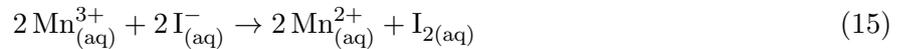
Si on laisse ouvert, le dioxygène de l'aire pourra repasser en solution, ce qui fausserait le calcul.



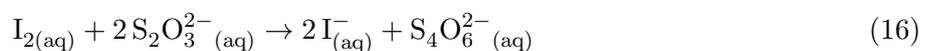
- Étape 3** : On se place en milieux acide pour que tous les  $Mn(OH)_3$  formés (proportionnel aux  $O_2$  présents initialement dans l'eau) deviennent des  $Mn^{3+}$  qui eux, ne réagissent plus avec  $O_2$  car leurs zones de prédominance se chevauchent. On a la réaction suivante :

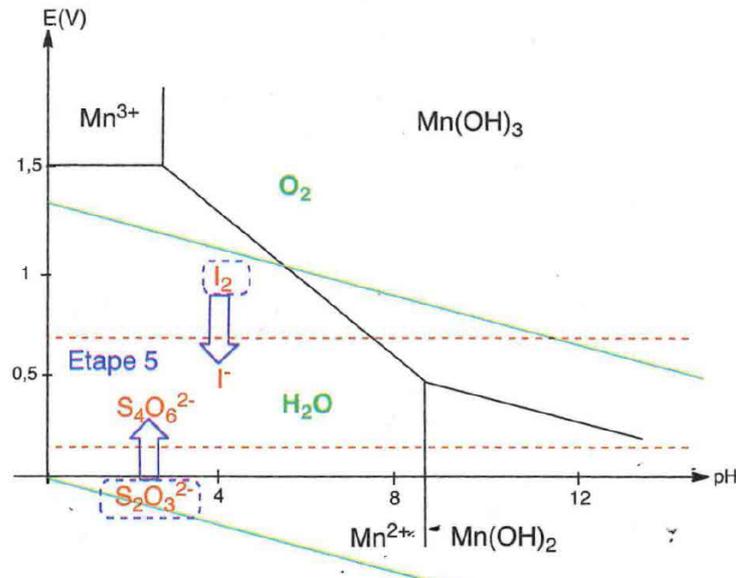


- Étape 4** : On ne sait pas titrer les  $Mn^{3+}$  alors formé on les fait alors réagir avec une espèce que l'on sait bien titrer : les ions iodures. On ajoute alors du KI dans la solution. On superpose en plus le digramme  $E$ -pH de l'iode. Il vont bien réagir selon la réaction suivante car leurs zones de prédominance sont disjointes.



- Étape 5** : On titre alors de manière classique le diiode formé avec du thiosulfate :





### 3.2 Analyse des résultats

On peut faire le bilan de toutes ces équations de réactions et on a alors

$$n(O_2) = \frac{n(Mn(OH)_3)}{4} \quad \text{et} \quad n(Mn(OH)_3) = n(Mn^{3+}) = 2n(I_2) \quad \text{et} \quad n(I_2) = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{2} \quad (17)$$

On en déduit alors :

$$n(O_2) = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{4} = \frac{[S_2O_3^{2-}] V_{eq}}{4} \quad \text{donc} \quad [O_2] = \frac{[S_2O_3^{2-}] V_{eq}}{4 V_0} \quad (18)$$

On effectue le titrage et on détermine le volume à l'équivalence avec les incertitudes, sur GumMC. Une eau d'excellente qualité (entre autres) doit avoir plus de 7 mg/L de dioxygène dissous. On est entre 5 et 7 pour une eau potable.

## Conclusion

Aujourd'hui, à travers la méthode de Winkler pour le dosage du dioxygène dissous dans l'eau, on a appris à lire et utiliser des diagrammes potentiel-pH. Également utilisés en métallurgie ou pour l'étude de la corrosion, les diagrammes de Pourbaix peuvent aussi être tracés en pL pour une étude complexométrique et non pHmétrique.

Il faut garder en tête le fait qu'ils ne contiennent que des données thermodynamiques : aucune donnée cinétique n'y apparaît explicitement. C'est par exemple la raison pour laquelle ce dosage ne s'effectue pas directement avec le diiode : c'est thermodynamiquement réalisable, mais un blocage cinétique rend le dosage impossible.