

LC 23 – Diagramme Potentiel-pH

11 juin 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : CPGE MPSI

Bibliographie

📖 *LC 23 2020*, Clément De La Salle

→ Merci

Prérequis

- oxydo-réduction
- acide-base
- solubilité

Expériences

- ☞ Méthode de Winkler
- ☞ Réaction des couples $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ et I^- / I_2

Table des matières

1	Diagramme d'un élément	2
1.1	Lecture d'un diagramme	2
1.2	Détermination de constantes	3
1.3	Stabilité propre d'une espèce	4
2	Utilisation des diagrammes	6
2.1	Superposition de deux diagrammes	6
2.2	Dosage du dioxygène par méthode de Winkler	7
2.3	Corrosion des métaux	8
3	Questions et commentaires	9
3.1	Questions	10
3.2	Commentaires	10

Introduction

Cette leçon fait suite aux cours d'oxydo-réduction. On a vu séparément les réactions d'acide-base (échange de protons) et les réactions ox-red (échange d'électrons), on va étudier des espèces qui peuvent intervenir dans ces deux familles de réactions.

Mise en évidence du rôle du pH

 Sarrazin Réaction des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et I^-/I_2

Pour pouvoir étudier de tels systèmes chimiques, on va généraliser les diagrammes d'existence et de prédominance à 1D en diagrammes à 2D : les diagrammes $E - \text{pH}$. Les coordonnées de ce diagramme sont le potentiel E , notion redox et le pH, notion d'acide-base

1 Diagramme d'un élément

À partir d'un diagramme $E - \text{pH}$ donné, il est possible de déterminer le domaine d'existence ou de prédominance des divers composés d'un même élément en solution aqueuse mais également de retrouver graphiquement toutes les grandeurs standards (E_0 , $\text{p}K_a$, etc.). C'est donc un document riche d'informations.

Au programme

Il n'y a que l'analyse de diagrammes déjà tracés, on peut donc en prendre un vierge et expliquer comment on attribue les domaines à chaque espèce, c'est exigible.

1.1 Lecture d'un diagramme

Prenons comme exemple le Manganèse, que l'on exploitera dans la suite de la leçon. En solution aqueuse, considère les quatre espèces suivantes : $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$. La première chose à faire dans l'étude d'un diagramme $E - \text{pH}$ est d'attribuer à chaque zone son espèce. Pour cela il y a deux règles à appliquer, valables pour tout diagramme $E - \text{pH}$:

- L'ordonnée est le potentiel d'oxydoréduction de la solution et on sait que les espèces majoritaires aux grands potentiels sont les oxydants. On fait donc un premier tri des espèces considérées en les rangeant par nombre d'oxydation croissant de bas en haut, l'ordre sera le même dans le diagramme final.
- L'abscisse est le pH et on sait que les espèces majoritaires aux grands pH sont les bases d'un couple acido-basique. On fait donc un second tri pour séparer horizontalement les espèces aux mêmes nombre d'oxydation.

Cela amène à la [Table 1](#).

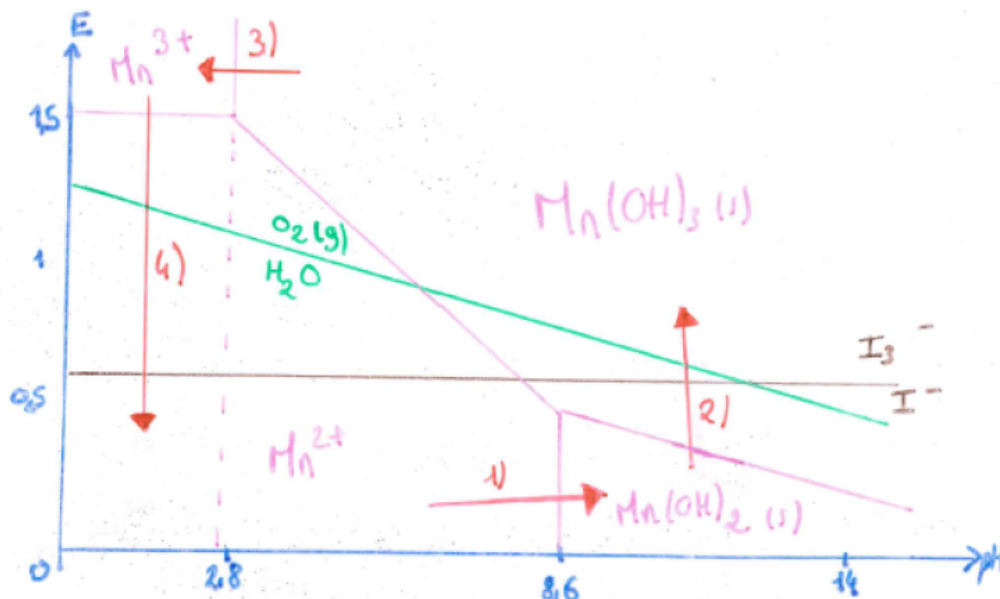
degré d'oxydation		
+III	Mn^{3+}	$\text{Mn}(\text{OH})_3$
+II	Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{OH})_2$

Tab. 1 : Espèces prises en compte pour le Manganèse.

On peut donc remplir les zones vierges du diagramme maintenant complet. La lecture du diagramme nous informe sur l'état du Fer dans une solution à potentiel et pH fixés et c'est là tout l'intérêt de la chose.

Convention de tracé Pour tracer les diagrammes $E - \text{pH}$, il faut se donner une convention pour les concentrations en solution

- Concentration simple en espèce : À la frontière, les concentrations de deux espèces en solution sont égales et égales à la concentration de tracé $c_{\text{tracé}}$. Par exemple, pour I^-/I_2 , à la frontière, $[\text{I}^-] = [\text{I}_2] = c_{\text{tracé}}$.
- Concentration totale en espèce. À la frontière, les concentrations de deux espèces en solution sont égales et leur somme est égale à la concentration de tracé $c_{\text{tracé}}$. $[\text{I}^-] = [\text{I}_2]$ et $[\text{I}^-] + [\text{I}_2] = c_{\text{tracé}}$
- Concentration en élément : À la frontière, les concentrations en élément en solution sont égales et leur somme est égale à la concentration de tracé $c_{\text{tracé}}$. $[\text{I}^-] = 2[\text{I}_2]$ et $[\text{I}^-] + 2[\text{I}_2] = c_{\text{tracé}}$.

Fig. 1 : Diagramme $E - pH$ du Manganèse complété

On a tracé le diagramme du Manganèse avec la convention de tracé totale en espèce $c_{\text{tracé}} = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Maintenant qu'on a placé les espèces dans leurs domaines respectifs, un peu de vocabulaire :

- On parle de *domaine de prédominance* pour des espèces en solution : espèces acido-basiques ou oxydant/réducteur, comme l'ion Mn^{3+}
- On parle de *domaine d'existence* pour des espèces solides : précipité ou métal solide, comme $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$.

Détaillons les frontières entre ces différents domaines

Frontières horizontales Elles séparent deux éléments d'un couple oxydo-réducteur qui ne fait pas intervenir d'ions H^+ , le potentiel d'équilibre sera indépendant du pH.

Le potentiel du couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ est indépendant du pH à l'équilibre d'après la loi de Nernst.

Frontières verticales Elles séparent des espèces de même nombre d'oxydation, principalement un équilibre acido-basique ou une précipitation avec des ions HO^-

La précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ est un tel exemple.

Frontières inclinées Elles séparent deux éléments d'un couple oxydo-réducteur qui fait intervenir des ions H^+ ou HO^- .

Le couple $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}(\text{OH})_3$ a un potentiel dépendant du pH comme l'indique la loi de Nernst. Il suffit d'écrire la demi-équation avec des ions H^+ .

On connaît la constante d'équilibre associée à la précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$, peut-on la retrouver sur le diagramme ?

1.2 Détermination de constantes

Sur un tableau d'avancement on redéfinit l'équilibre de solubilité de l'hydroxyde de Manganèse(II) et on retrouve :

$$K_s = [\text{Mn}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2 \quad (1.1)$$

Sur le diagramme on peut lire le pH d'apparition du précipité (apparition, terme cohérent avec le terme existence du domaine d'existence du solide), ici $\text{pH} = 8.6$. Voyons comment on peut remonter au K_s avec cette information. La logique est toujours la même.

$$\begin{aligned}
 K_s &= [\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2 \\
 &= [\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}} \left(\frac{K_e}{[\text{H}^+]_{\text{eq}}} \right)^2 \\
 \text{p}K_s &= -\log [\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}} + 2\text{p}K_e - 2\text{pH}.
 \end{aligned}$$

Avec la convention de tracé choisie, on termine le calcul, en illustrant l'importance de la convention de tracé. On trouve finalement $\text{p}K_s = 12.8$, c'est en accord avec la valeur tabulée.

Les diagrammes $E - \text{pH}$ permettent donc la détermination de constantes d'équilibre par simple lecture. Et cela ne s'arrête pas aux simples équilibres de précipitation :

- Détermination d'un $\text{p}K_a$: lors d'un équilibre acido-basique, le pH d'équilibre est directement égal au $\text{p}K_a$, indépendamment de la convention de tracé. On peut prendre l'exemple du diagramme du chlore et la détermination du $\text{p}K_a$ du couple acide hypochloreux HClO et ion hypochlorite ClO^- , comme illustré en **Figure 2**
- Détermination de potentiels standards. À $\text{pH} = 0$, on lit les potentiels standards des couples redox en jeu. Il faut faire attention à la convention de tracé.

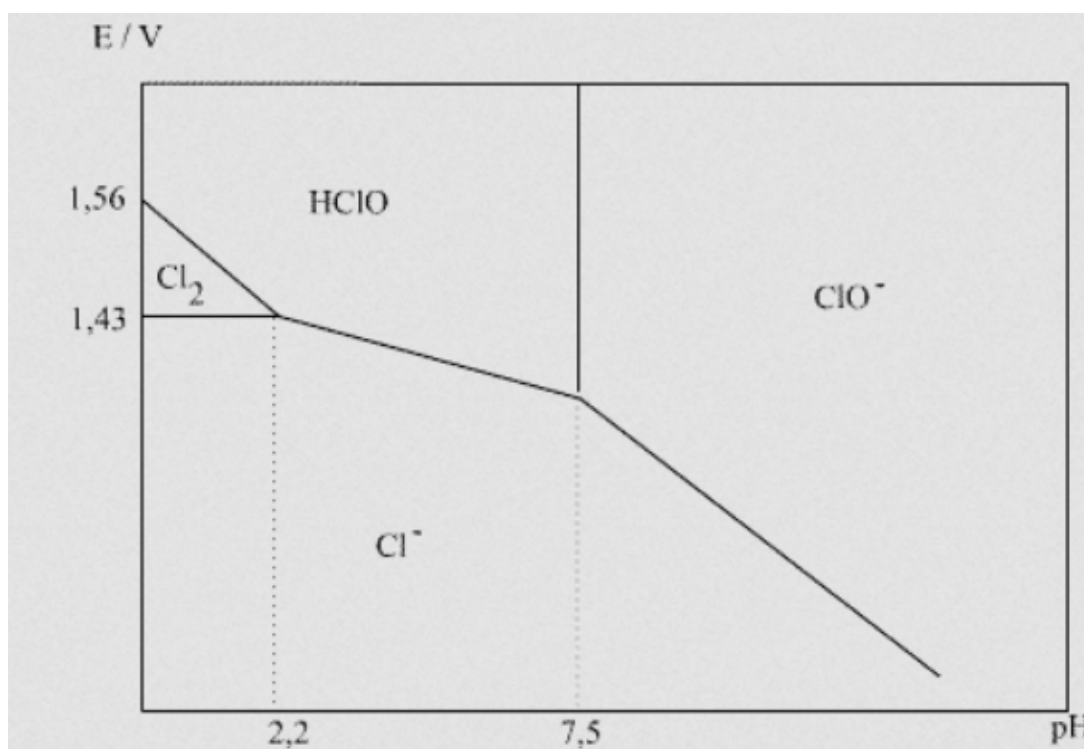


Fig. 2 : Diagramme $E - \text{pH}$ du chlore.

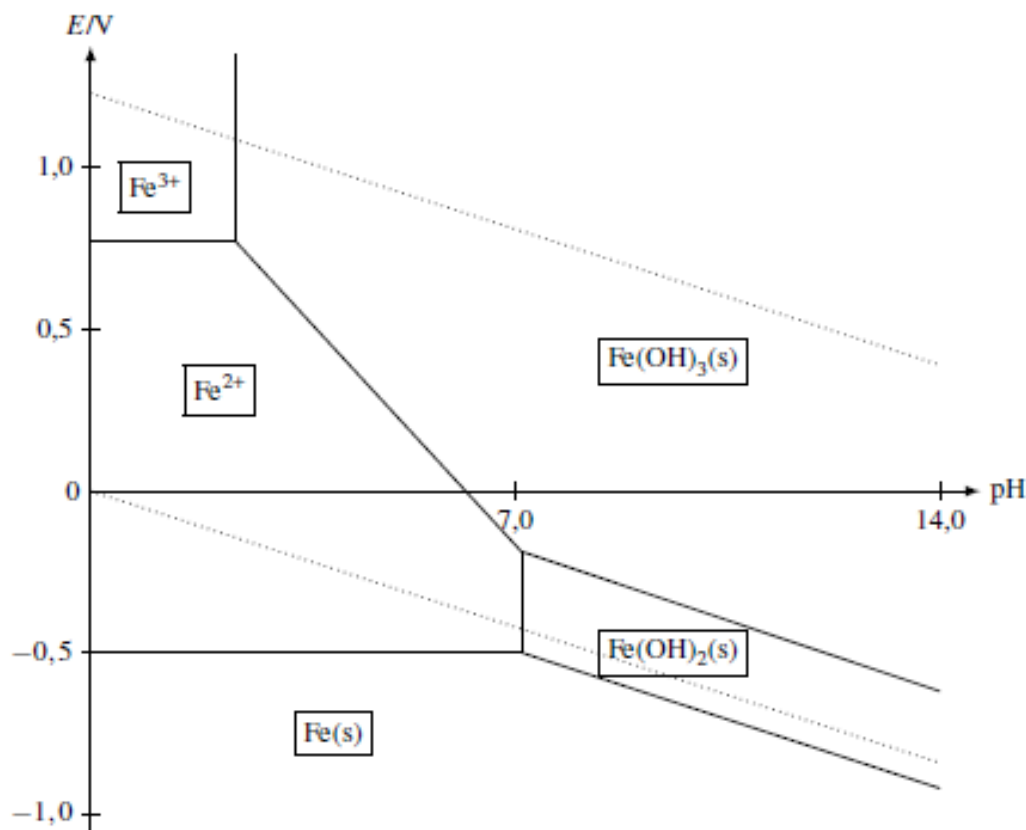


Un diagramme peut même nous apprendre des choses sur la stabilité des espèces.

1.3 Stabilité propre d'une espèce

Lors de la lecture d'un diagramme $E - \text{pH}$, il est possible d'observer la stabilité d'un nombre d'oxydation de l'élément. Pour cela on s'intéresse à la position relative des différentes espèces entre elles. Si deux espèces d'un même élément ont une frontière commune elles seront toutes les deux stables en solution ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$), alors que deux espèces ayant des domaines de stabilité disjoints vont réagir l'une sur l'autre.

Prenons le cas du nombre d'oxydation II du fer, dont le diagramme est en **Figure 3**, on observe que pour tout pH, la frontière $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ est au-dessus de la frontière $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$. Si on interprète ça en terme d'oxydo-réduction, ça veut

Fig. 3 : Diagramme $E - \text{pH}$ du fer

dire que le diagramme de prédominance de Fe^{2+} pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ a une partie commune avec le diagramme de prédominance du couple Fe^{2+}/Fe . Fe^{2+} est donc stable.

Cela peut aussi se voir par comparaison des potentiels standards, le E° du couple où Fe^{2+} est oxydant est inférieur à celui du couple où Fe^{2+} est réducteur.

Cette stabilité du Fe^{2+} implique que Fe et Fe^{3+} ne sont pas stables en solution. Ils réagissent ensemble selon une réaction de médiamutation :



C'est une réaction d'oxydoréduction entre deux espèces de nombre d'oxydations différents pour donner une nouvelle espèce de nombre d'oxydation intermédiaire.

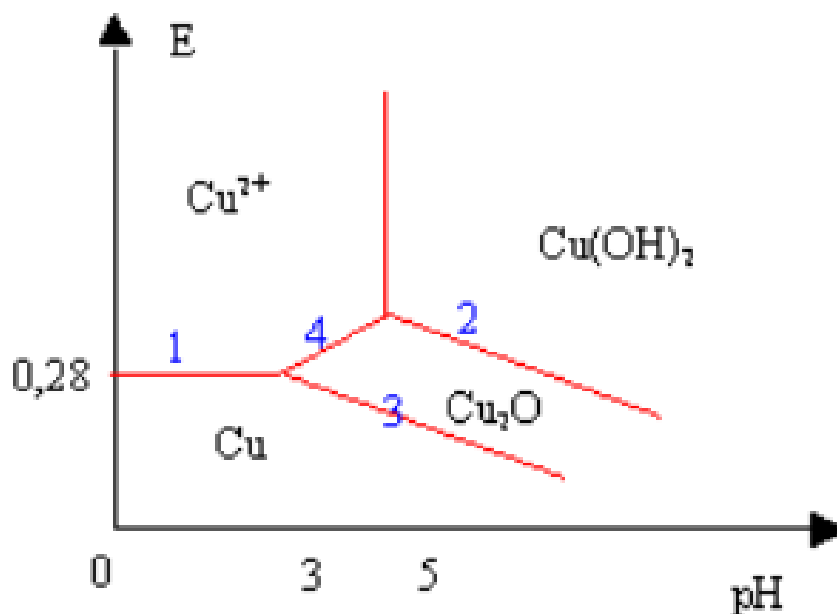
On peut rencontrer un autre cas de figure sur un diagramme $E - \text{pH}$, regardons par exemple celui du cuivre, représenté en Figure 4.

On constate l'absence de l'ion Cu^+ , il n'est pas stable en solution acide, il se produit une réaction de dismutation, une réaction d'oxydo-réduction entre une espèce et elle-même pour donner deux espèces de nombre d'oxydation inférieur et supérieur.

Cette réaction s'explique facilement en regardant les valeurs des potentiels standards des couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et $\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}$: les deux diagrammes de prédominance de Cu^+ n'ont rien en commun ce qui explique la réaction de Cu^+ sur lui-même.

On peut maintenant s'intéresser à un exemple de la vie quotidienne, en étudiant la stabilité des espèces contenues dans l'eau de Javel. C'est une solution basique de chlore aux nombres d'oxydation $+I$ et $-I$. En milieu basique ces deux nombres d'oxydation ont une frontière commune, il ne réagissent pas ensemble. Par contre, en milieu acide, les domaines sont disjoints, ils réagissent par médiamutation pour former du dichlore, un gaz hautement toxique. Ce phénomène provoque des accidents ménagers lorsque l'eau de Javel est utilisée en milieu acide.

Nous avons vu que dans le cas d'un seul élément, un diagramme $E - \text{pH}$ nous permet de déterminer des constantes thermodynamiques utiles et d'étudier la stabilité d'une espèce. Nous allons maintenant étudier comment ces diagrammes nous informent sur la réactivité de deux éléments en solution.

Fig. 4 : Diagramme $E - \text{pH}$ du cuivre.

2 Utilisation des diagrammes

2.1 Superposition de deux diagrammes

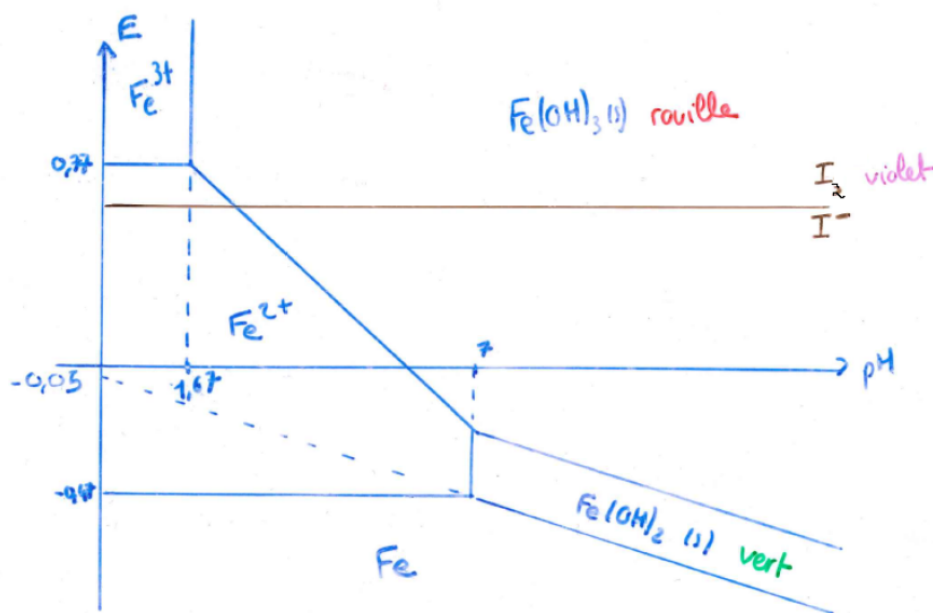
Puisque les diagrammes établis précédemment donnent les domaines de prédominance ou d'existence des espèces une fois l'équilibre atteint, la superposition de deux diagrammes peut nous donner des informations sur le sens spontané (favorisé *thermodynamiquement*) d'une réaction :

Deux espèces dont les domaines de stabilité sont disjoint vont avoir tendance à réagir ensemble.

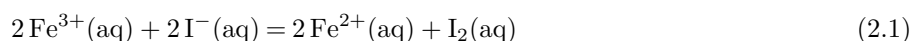
Généralisation de la règle du γ

On apprend souvent la règle du gamma qui dit juste que l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort. Ici c'est pareil mais on prends également le pH en considération. Les rôles d'oxydants/réducteurs le plus forts peuvent maintenant dépendre du pH !

Revenons donc maintenant sur la manip introductive en superposant le diagramme du fer et celui de l'iode :

Fig. 5 : Diagramme $E - \text{pH}$ du fer et de l'iode

- Le Fe^{3+} réagit bien spontanément avec le $\text{I}^- (\text{aq})$:



- Puis on extrait l'iode du milieu à l'aide d'une phase orga : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{I}_2(\text{org})$. Aucune réaction ne se fait.
- En passant en milieu basique la phase aqueuse présente un précipité vert $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ et la phase orga est toujours violette à cause du diiode.
- Or les domaines de $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ et I_2 sont disjoints ! Ainsi lorsque l'on met les phases en contact il y a réaction et disparition du précipité !

La superposition des diagrammes nous permet donc de comprendre des observations expérimentales. Comme on le voit dans la suite ils vont nous permettre d'autres choses :

- Faire des dosages indirects
- Comprendre en partie la corrosion des métaux

2.2 Dosage du dioxygène par méthode de Winkler

On va dans cette partie chercher à titrer la concentration de dioxygène dissous dans l'eau à l'aide de la méthode de Winkler. On prépare deux erlenmeyers car comme ça on a une idée du volume équivalent attendu. Attention l'oxydation du manganèse prends au moins 30 minutes.

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

📖 Cachau p.413 et Porteu p.245

⌚ du temps

Faire le titrage en live c'est cool si on peut, surtout si on a une idée du volume équivalent attendu. L'idée est donc de remplacer l'espèce à doser (qui ne peut être dosée directement pour différentes raisons) par une nouvelle espèce dont on connaît une méthode de titrage efficace.

On explique le titrage à l'aide de Figure 1. Quelques remarques :

- Les étapes 1 et 2 se font en même temps. L'ajout de soude produit du $\text{Mn}(\text{OH})_2$ qui est directement oxydé par le dioxygène en $\text{Mn}(\text{OH})_3$. Cette réaction d'oxydation doit être totale.
- De même les étapes 3 et 4 sont simultanées lors du passage en milieu acide. Elles doivent également être toutes les deux totales.

- Lors de la dernière étape le Mn^{3+} est réduit seulement par les ions I^- , pas l'eau ! C'est un meilleur réducteur donc cette réaction est prépondérante devant la réduction par l'eau.
- Si on prépare un erlen en préparation, bien faire les quatre étapes avant de le faire reposer. Comme on vient de le voir si on en reste entre l'étape 3 et 4 il pourrait se passer de sombres baïls.
- On se retrouve ainsi avec du I_3^- en même quantité que le dioxygène dissout... On peut facilement le titrer avec du thiosulfate !

Incertitudes :

On doit prendre en compte plusieurs sources d'incertitude :

- Concentration en thiosulfate Δc , voir avec le labo.
- Pour le volume équivalent : burette et goutte, on estime à $\Delta V_{\text{eq}} \simeq 0.05 \text{ mL}$
- Incertitude sur le volume dosé : ΔV_d .

Finalement :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_d}{V_d}\right)^2} \quad (2.2)$$

On compare la valeur trouvée au tableau suivant :

Numérotation	1A	1B	2	3
Qualité	Excellente	Potable	Industrielle	Médiocre
Usages	Tous	Alimentaire, baignade...	Irrigation	Navigation, refroidissement
Concentration en O_2	$> 7 \text{ g/L}$	$5\text{--}7 \text{ g/L}$	$3\text{--}5 \text{ g/L}$	$< 3 \text{ g/L}$

Tab. 2 : Qualité de l'eau en fonction de la concentration de dioxygène.

2.3 Corrosion des métaux

Certains métaux s'oxydent en présence d'eau ou de dioxygène. Ce processus est appelé corrosion (humide en présence d'eau) et est l'un des problèmes majeurs dans le traitement du métal. En 2013 3.4 % du PIB mondial a été utilisé pour la lutte contre la corrosion. Il s'agit de superposer les diagrammes du métal considéré et de l'eau. On distingue alors trois cas :

- Le métal (solide) et l'eau ont un domaine commun. Le métal n'est donc pas attaqué, les deux espèces peuvent exister simultanément. C'est le domaine *d'immunité*.
- Le métal présente un oxyde solide ayant un domaine commun avec l'eau. Ainsi la couche superficielle du métal sera oxydée mais l'oxyde formé protégera le métal en dessous de l'oxydation. On parle de domaine *de passivation*.
- Le métal est oxydé sous forme soluble : il est donc détériorer et il est nécessaire de le protéger. On parle de *domaine de corrosion*.

Remarque :

Harry Potter et Voldemort ont ainsi des domaines disjoints (l'un ne peut pas vivre tant que l'autre survit).

On peut donner quelques exemples :

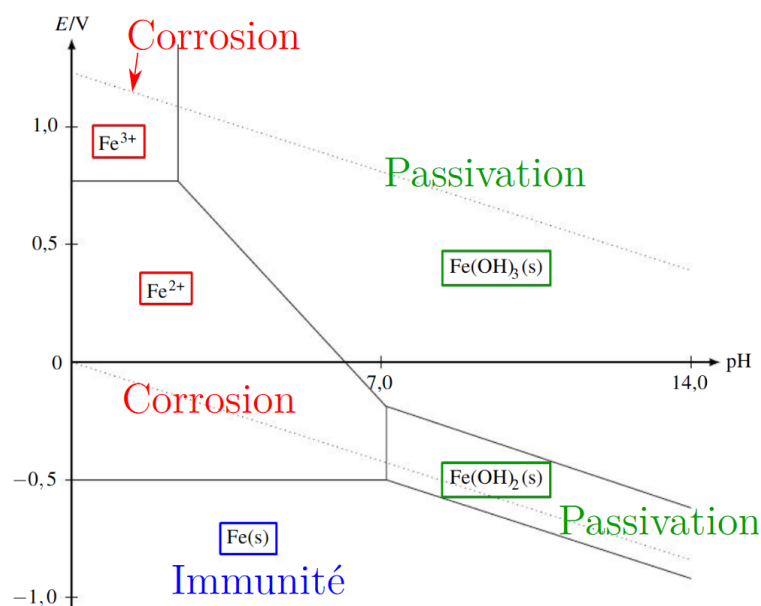


Fig. 6 : Diagramme du fer et corrosion

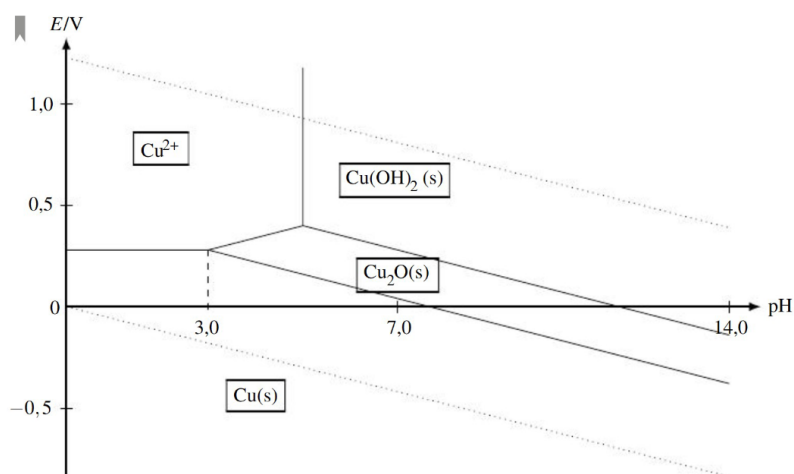


Fig. 7 : Diagramme du cuivre et corrosion

Le cuivre solide est ainsi stable dans l'eau car son domaine d'immunité est commun avec le domaine dans l'eau. Ce n'est pas le cas du fer qui présente cependant un domaine de passivation. Cependant, l'hydroxyde de fer III (la rouille) protège très mal de la corrosion. En effet elle est poreuse et non étanche. La lutte contre la corrosion du fer est donc une problématique d'actualité.

Conclusion

On a vu dans cette leçon le rôle important des diagramme $E - pH$. Ils permettent de remonter à des grandeurs thermodynamiques et de prédire la stabilité d'une espèce. De plus la superposition de diagramme permet d'interpréter des réactions et d'utiliser des méthodes indirectes de titrage. Finalement ils permettent une première compréhension du phénomène de corrosion humide des métaux qui est une problématique importante. Cependant dans ce domaine là, les diagrammes $E - pH$ ne permettent pas de tout expliquer. Notamment si on met du plomb dans un b cher d'acide, rien ne se passe alors que les domaines sont disjoints. Pour comprendre cela il faudra s'intéresser   la cinétique électrochimique.

3 Questions et commentaires

3.1 Questions

-

3.2 Commentaires

-