

LC23 - DIAGRAMMES POTENTIEL-PH

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : MP

Bibliographie

✦ *Chimie Tout-en-un MPSI ou PCSI*, Fosset

→ Base principale (même si bon c'est rien de révolutionnaire)

Prérequis

➤ Dérivées

Expériences

☞ Mesures de pH diverses

☞ Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

Table des matières

1	Diagramme E-pH d'un élément	3
1.1	Lecture d'un diagramme	3
1.2	Détermination de constantes thermodynamiques	5
2	Prévisions thermodynamiques	5
2.1	Stabilité d'une espèce	5
2.2	Superposition de diagrammes	6
2.3	Application au contrôle qualité de l'eau	7
2.4	Corrosion des métaux	8

Notions et contenus	Capacités exigibles
Diagrammes potentiel-pH	
Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH.	Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données.
Lecture et utilisation des diagrammes potentiel-pH	Retrouver la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH.
Limite thermodynamique du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.	Justifier la position d'une frontière verticale.
	Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.
	Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau.
	Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation en fonction du pH du milieu.
	Prévoir une éventuelle dismutation ou médismutation.
	Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.
	Mettre en œuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.

FIGURE 1 – Extrait du programme MPSI

Remarques sur les leçons précédentes

Bon ya pas mille retours principalement parce que soit les leçons des années passées sont nulles soit ya pas de correction. C'est une leçon forcément niveau PTSI ou MPSI (même programme) parce que si on la place en PCSI faudrait partir de la construction. Du coup dans cette leçon on présente en fait un outil et la manière de l'utiliser. Les deux applications principales c'est les titrages et l'hydrométallurgie mais je pense pas qu'on ait le temps de faire les deux donc plutôt titrage parce qu'on est pas des industriels nous.

Introduction

On a vu les réactions redox et les réactions acides bases mais des fois une espèce peut être engagée dans ces deux types de réactions et alors sa stabilité varie de manière plus subtile



Mise en évidence du rôle du pH sur les équilibres redox

⚡ Sarrazin p126 ou Mesplède p150



Couples Fe(II)/Fe(III) et I₂/I⁻ en fonction du pH

Matériel : Tube à essai, KI à 0.1 M, FeCl₃ à 0.1 M, cyclohexane (remplace le toluène), soude 1 M.

Milieu acide : verser 1 mL de solution FeCl₃ et un léger excès de KI dans un tube à 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 Fe²⁺ 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 ont réagit avec le précipité vert suivant la réaction suivante : suspens huhu

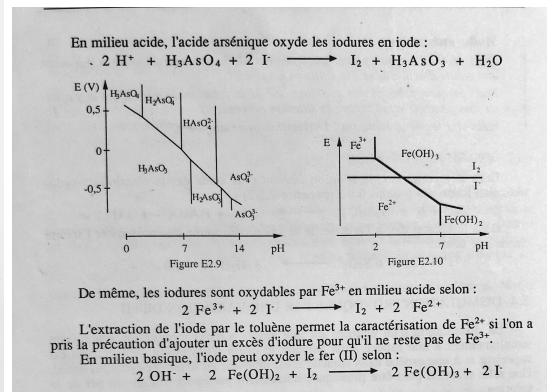
■ EXPERIENCE 2.2/3
Couples Fe(III) / Fe(II) et I₂ / I⁻

Produits et matériel
- solutions d'iode de potassium et de chlorure ferrique 0,1 mol.l⁻¹ ; soude concentrée 10 mol.l⁻¹.
- toluène.
- tubes à essai.

Mode opératoire
Dans un tube à essai, placer quelques cm³ de solution ferrique puis ajouter un léger excès d'iode de potassium : la coloration brune de l'iode apparaît. L'ion ferrique a oxydé l'iode.
Prélever une partie de la solution et la placer dans un autre tube à essai. Ajouter quelques cm³ de toluène. Agiter pour extraire l'iode qui se dissout dans le toluène : cette phase prend une coloration violette et la phase aqueuse se décolore. En évitant d'agiter les deux phases, ajouter, avec précaution, le long du tube, de la soude concentrée : il se forme un précipité vert d'hydroxyde ferreux dans la phase aqueuse.
Agiter l'ensemble : un précipité rouille apparaît et la phase organique se décolore. L'iode a oxydé l'hydroxyde ferreux.

□ DISCUSSION
Le potentiel du couple I₂ / I⁻ vaut 0,62V. Les potentiels des couples As(V) / As(III) et Fe(III) / Fe(II) décroissent lorsque le pH augmente comme cela est indiqué sur les figures E2.9 et E2.10.
Ainsi, en milieu basique, vers pH = 8, l'iode est réduit par l'arsénite selon :
 $3 \text{ OH}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{AsO}_3^- \longrightarrow 2 \text{ I}^- + \text{HAsO}_4^{2-} + 2 \text{ H}_2\text{O}$

■ Remarque : il convient de ne pas opérer en milieu de pH supérieur à 8, car l'iode est alors dissimulé en iodeure et iodate (cf. expérience 2.2/6). L'hydrogénocarbonate permet d'obtenir un pH convenable.



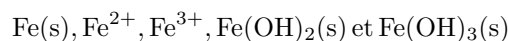
Le pH a donc une influence sur les équilibres redOx. Il faut développer un outil en 2D potentiel-pH pour pouvoir prévoir les réactions d'oxydoréduction et /ou acido-basiques. Le but de cette leçon est d'apprendre à l'utiliser.

1 Diagramme E-pH d'un élément

Autour de l'exemple du fer présent dans l'intro

1.1 Lecture d'un diagramme

En solution aqueuse l'élément Fer peut être présent sous les formes suivantes :



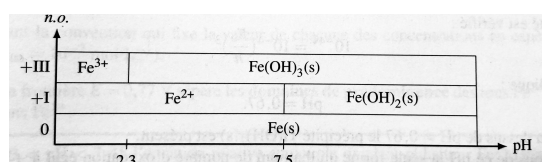
Nous recherchons en fonction du pH et du potentiel les zones correspondant à la stabilité de ces différentes substances, dans un diagramme où on placera le pH en abscisse et le potentiel en ordonnée.

Pour situer les différents domaines de stabilité de ces espèces les uns par rapport aux autres on se base sur deux règles :

- Pour une valeur de pH fixée, plus le potentiel E augmente, plus le fer doit posséder un nombre d'oxydation élevé.
- Plus le pH augmente, plus on rencontre des espèces stables en milieu basique.

On peut ainsi dresser un diagramme simplifié appelé **diagramme de situation** qui figure le positionnement relatif des domaines de stabilité des différentes espèces (domaine de prédominance pour une espèce dissoute et d'existence pour un solide).

Pour le diagramme du Fer on obtient donc



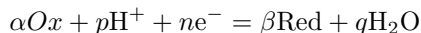
Les différents domaines de stabilité sont séparés par des frontières rectilignes dans le diagramme. On peut aussi déjà prévoir l'allure de certaines frontières :

- si deux espèces ont le même DO, par exemple si elles forment un couple acido-basique, alors leur équilibre est indépendant du potentiel. La frontière qui sépare leurs domaines de stabilité est **verticale**. Exemple : Fe²⁺ et Fe(OH)₂(s)

- si la demi-équation redox qui relie deux espèces de DO différents ne fait pas intervenir d'ions H^+ ou HO^- alors leur équilibre ne dépend pas du pH. Leurs domaines de stabilité sont séparés par une frontière **horizontale**. Exemple : Fe^{2+} et Fe^{3+} .
- Si on est dans aucun des deux cas précédents, il faut recourir à la formule de Nernst et utiliser la convention de tracé pour calculer le potentiel thermodynamique à la frontière, qui sera un segment oblique dans le diagramme.

Cependant pour connaître la position précise des frontières, il manque des informations : si on ne souhaite étudier que l'influence du pH sur le potentiel. Or si on écrit le potentiel d'équilibre avec la formule de Nernst vis à vis d'un couple oxydant-réducteur quelconque :

Considérons un couple oxydant-réducteur quelconque Ox/Red échangeant à la fois protons et électrons, selon la demi-équation :



La formule de Nernst permet d'écrire le potentiel d'équilibre E sous la forme :

$$E = E_{Ox/Red}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha [H^+]^p}{a_{Red}^\beta} \right) / V$$

en omettant l'écriture de c° . Ainsi :

$$E = E_{Ox/Red}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right) - p \frac{0,06}{n} pH / V$$

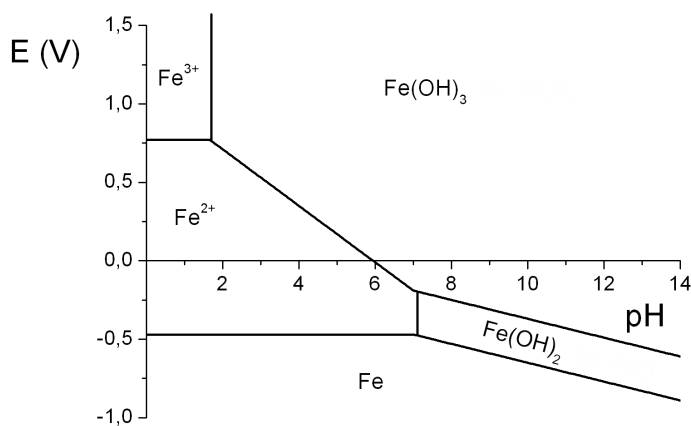
Si on souhaite tracer l'évolution du potentiel E avec le pH, il faut fixer la valeur du terme :

$$\frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$$

Il existe plusieurs conventions :

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

Finalement on obtient ça : redire quels domaines sont de prédominance ou d'existence.



Les coordonnées des frontières dans le diagramme sont caractérisées par l'équilibre des espèces des domaines de part et d'autre de cette frontière. Essayon de les utiliser pour retrouver les constantes de ces équilibres.

1.2 Détermination de constantes thermodynamiques

Sur un tableau d'avancement, redéfinir l'équilibre de solubilité de l'hydroxyde de Fer II et retrouver

$$K_s = [\text{Fe}^{2+}]_{eq} [\text{OH}]_{eq}^2$$

Sur le diagramme on peut lire le pH d'apparition du précipité (apparition, terme cohérent avec le domaine d'existence du solide), ici $\text{pH} = 7.45$. Voyons comment on peut remonter au K_s avec cette information. Nous mènerons les calculs sur ce solide en particulier mais la logique de ces calculs est à connaître et à savoir appliquer dans tous les équilibres de précipitation que vous pourrez rencontrer dans l'étude des diagrammes de Pourbaix.

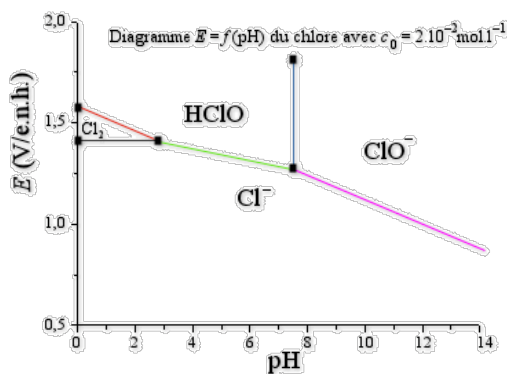
$$\begin{aligned} K_s &= [\text{Fe}^{2+}]_{eq} [\text{OH}]_{eq}^2 \\ K_s &= [\text{Fe}^{2+}]_{eq} \left(\frac{K_e}{[\text{H}^+]_{eq}} \right)^2 \\ \text{p}K_s &= -\log [\text{Fe}^{2+}]_{eq} + 2\text{p}K_e - 2\text{pH} \end{aligned}$$

avec la convention de tracé choisie, on a $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2}\text{M}$, ce qui permet de terminer le calcul et de montrer l'importance de la convention de tracé. On trouve finalement $\text{p}K_s = 15.1$, ce qui est la valeur tabulée.

On vient donc de voir un des intérêts du diagramme E-pH, 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. Exemple du diagramme du Chlore et la détermination du $\text{p}K_a$ du couple acide hypochloreux HClO / ion hypochlorite ClO^-



détermination de potentiels standards : à $\text{pH} = 0$ on lit les potentiels standards des couples ox-red en jeu (exemple sur $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$). Mais attention à la convention de tracé (exemple Fe^{2+}/Fe) !

2 Prévisions thermodynamiques

2.1 Stabilité d'une espèce

Les diagrammes E-pH peuvent être utilisés pour déterminer la stabilité d'une espèce en solution. Globalement, si deux espèces ont une frontière commune dans le domaine de pH considéré alors elles peuvent coexister en solution, on dit qu'elles sont stables. Par contre si deux espèces présentent des domaines disjoints (i.e. pas de frontière commune) pour le domaine de pH considéré, les espèces vont réagir entre elles. Prenons l'exemple du fer. Pour des pH faibles,

les ions Fe^{3+} et les ions Fe^{2+} possèdent une frontière commune, ils sont tous deux stables en leur présence réciproque. Par contre, les ions Fe^{3+} et le fer solide présentent eux des domaines disjoints : si on les met en présence en solution dans ce domaine de pH ils vont réagir entre eux pour former l'ion fer II. Dans le cas de Fe^{3+} c'est une réduction et dans le cas du fer solide c'est une oxydation, on parle alors de réaction de **médiamutation** :



Dans le cas du cuivre, on remarque que le degré d'oxydation I ne présente pas de domaine de stabilité sur le diagramme en solution acide.

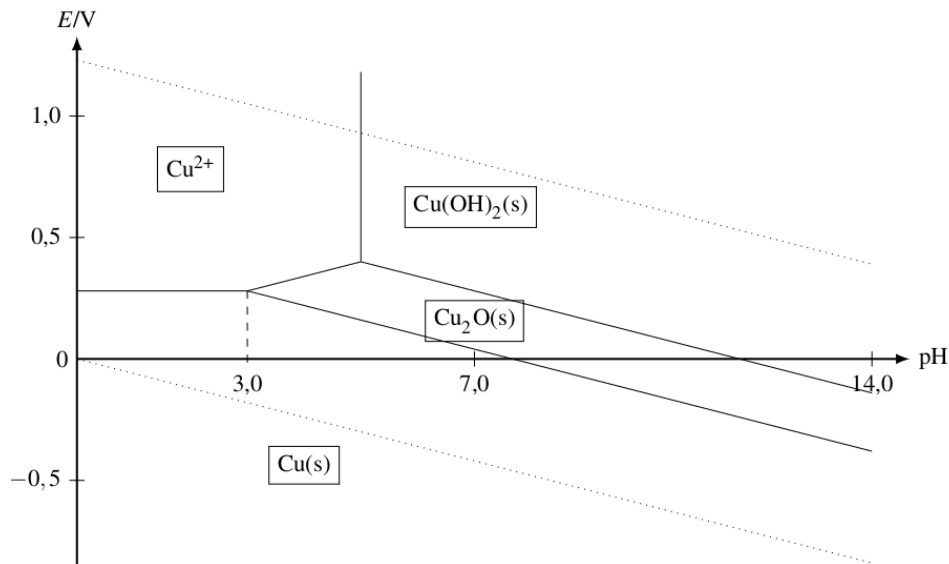


FIGURE 10.10 – Diagramme E – pH du cuivre

En solution acide, l'ion Cu^{2+} n'est donc pas stable. Il réagit donc avec lui-même pour former les deux espèces stables dans ce domaine de pH : une de nombre d'oxydation supérieur et une de nombre d'oxydation inférieur. On parle de réaction de **dismutation** :



Ces phénomènes de stabilité entre espèces d'un même élément permet d'expliquer certains phénomènes. Regardons le cas de l'eau de Javel. L'eau de Javel c'est une solution contenant des ions chlorure au nombre d'oxydation -I et des ions hypochlorite (ou acide hypochlorique suivant le pH) au nombre d'oxydation +I. Dans des domaines basiques, les deux degrés d'oxydation présentent une frontière commune, la solution est donc stable. Toutefois, si le pH de la solution vient à fortement diminuer, on perd la frontière commune entre les deux espèces et on a alors, comme dans le cas du fer, une réaction de médiamutation :

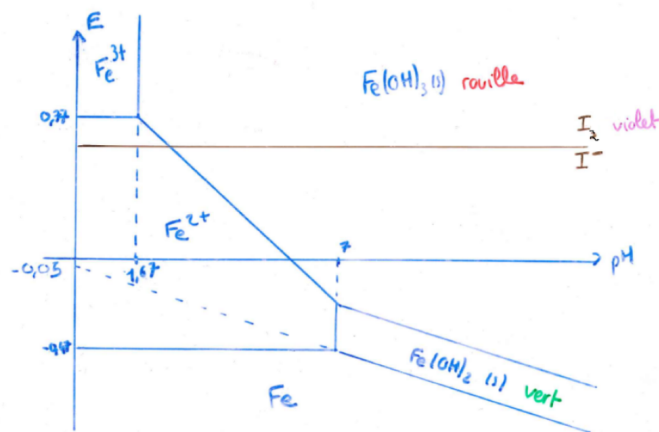


on a alors formation de dichlore, un gaz hautement toxique ! Cette réaction a été la cause de nombreux accidents domestiques.

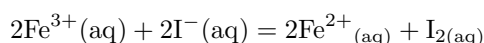
2.2 Superposition de diagrammes

✎ Fosset p 616

L'étude de stabilité peut s'étendre entre espèces de différents éléments, il suffit alors de superposer les différents diagrammes. Comme précédemment, si deux espèces possèdent des domaines de stabilité disjoints alors elles vont réagir l'une avec l'autre. C'est en fait simplement une généralisation de la règle du gamma, qui veut que le réducteur le plus fort réagisse avec l'oxydant le plus fort, sauf que cette fois on considère un paramètre supplémentaire : le pH. Avec ça, on peut expliquer notre expérience de toute à l'heure avec le fer et l'iode :



Fe^{3+} réagit bien spontanément avec I^- selon :



On a ensuite séparé les deux espèces en introduisant une phase organique : le fer reste dans la phase aqueuse et l'iode va dans la phase organique. Aucune réaction ne se fait (on peut même mélanger un peu !). En passant en milieu basique, la phase aqueuse présente un précipité vert $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et la phase organique est toujours violette à cause du diiode. Cette fois-ci, les domaines de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{I}_{2 \text{ org}}$ sont à nouveau disjoints et en remettant les phases en contact (mélange), une réaction spontanée se fait, on a alors disparition du précipité !

↓ Ces variations de stabilité conjointes peuvent être mises à profit pour réaliser/interpréter de nombreux titrages !

2.3 Application au contrôle qualité de l'eau

L'exemple que j'ai choisi de vous présenter est celui du dosage du dioxygène par la méthode de Winkler. 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. Le dosage direct du dioxygène dissous est en fait compliqué (électrode de Clarke ?) car à l'air ambiant bah le dioxygène va se dissoudre. Pour ça on utilise alors une méthode indirecte : on transforme le dioxygène dissous en une espèce que l'on va pouvoir doser plus facilement.

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

Les étapes sont alors les suivantes (explications avec le diagramme sur diapo) :

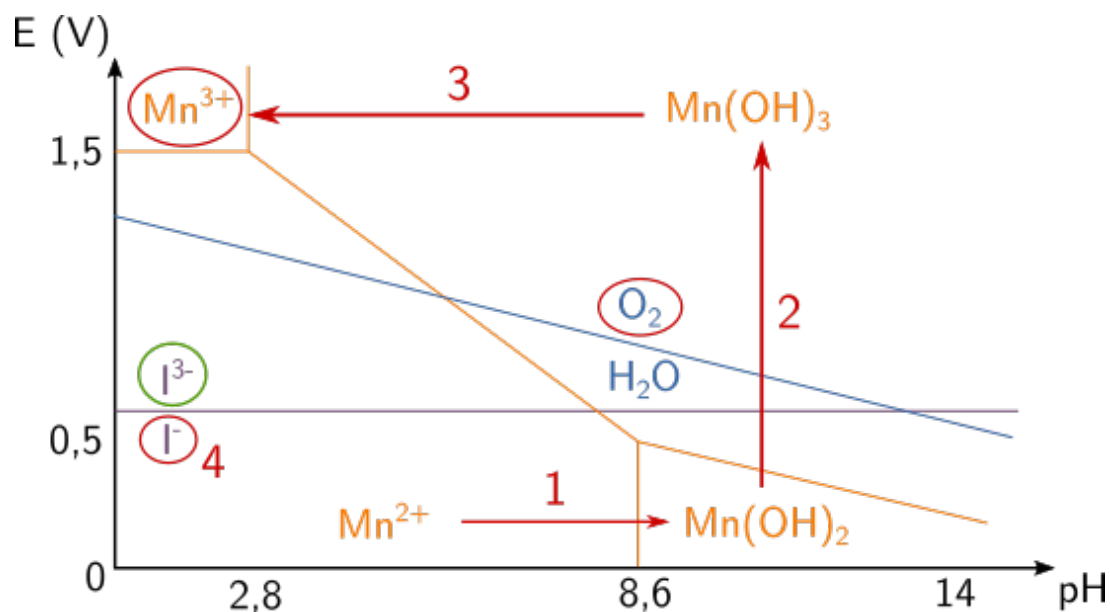
- On basifie la solution pour transformer les ions Mn^{2+} en $\text{Mn}(\text{OH})_2$. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et O_2 ayant des domaines de stabilité disjoints ils réagissent entre eux pour former de l'eau et $\text{Mn}(\text{OH})_3$.
- On acidifie alors la solution pour transformer $\text{Mn}(\text{OH})_3$ en Mn^{3+} .
- On ajoute des ions iodures qui réagissent avec Mn^{3+} pour former des ions triiodure.
- On dose ensuite les ions triiodure par du thiosulfate de sodium.

Finalement on a :

$$C_{\text{O}_2} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{eq}}}{4V_{\text{eau}}} \quad (4)$$

Dosage du dioxygène dissout dans l'eau

➤ Porteu p.245

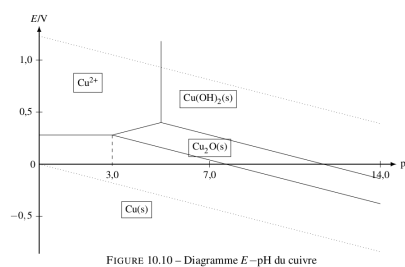
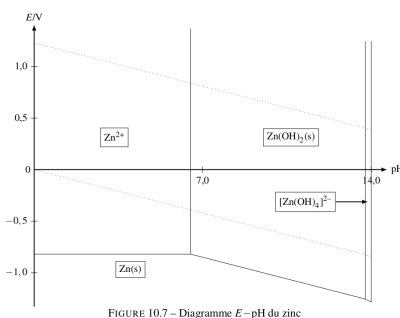
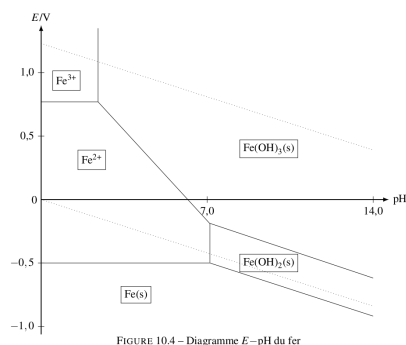


D'autres phénomènes importants et présents au quotidien peuvent s'expliquer par la superposition de deux diagrammes E-pH

2.4 Corrosion des métaux

➤ Grécias PC-PC* page 270

C'est le cas notamment de la corrosion des métaux. En solution aqueuse, les métaux sont potentiellement oxydables par l'eau ou le dioxygène dissous, c'est ce qu'on appelle la corrosion humide. Cependant tous les métaux ne se comportent pas de la même manière face à l'eau. On peut comprendre cela en superposant les diagrammes du métal et celui de l'eau :



Dans le cas du fer et du zinc, les domaines de stabilité du métal et de l'eau sont disjoints pour tous les pH : ils sont alors oxydés par l'eau. Par contre dans le cas du cuivre, il existe des zones de stabilité communes à l'eau et au métal. On dit alors que le cuivre est un métal noble.

La corrosion est un phénomène d'intérêt principal puisque la lutte contre celle-ci engage 3 à 4% du PIB des pays industrialisés !

Conclusion

Ouvrir sur la corrosion et son aspect cinétique aussi, on verra ça l'année prochaine !