

# LC 23 : DIAGRAMME E-PH (CONSTRUCTION EXCLUE) (CPGE)

27 mars 2020

Guillaume Briand & Johany Martinez

## Niveau : CPGE

## Commentaires du jury

Q-

R-

Commentaires :

## Bibliographie

✦ *Le nom du livre, l'auteur*<sup>1</sup>

→ Expliciter si besoin l'intérêt du livre dans la leçon et pour quelles parties il est utile.

## Prérequis

- Oxydo-réduction,
- Nombre d'oxydation (n.o)
- Formule de Nernst
- réactions acide/base
- Solubilité

## Expériences

- ☞ Experience 1
- ☞ Experience 2

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Dépendance en pH du potentiel d'un couple</b>	<b>2</b>
1.1	Lien entre potentiel et pH	2
1.1.1	Formule de Nernst	3
1.1.2	Application sur le couple $IO_3^-/I_2$	3
1.2	Diagramme E(pH) (Diagramme de Pourbaix)	3
1.2.1	Lecture d'un diagramme E(pH). Cas du cuivre et de l'iode.	4
1.2.2	Diagramme Eau	4
<b>2</b>	<b>Utilisation des diagrammes E(pH)</b>	<b>5</b>
2.1	Superposition	5
2.2	Dismutation / mediamutation	5
<b>3</b>	<b>Conclusion</b>	<b>6</b>
3.1	Importance utilisation en industrie	6
<b>4</b>	<b>Annexe</b>	<b>6</b>
4.1	Obtention de la formule de Nernst	7

---

1. Coucou

## VRAC

- *Melange Henderson* : mélange dans lequel le meilleur oxydant et le meilleur réducteur sont les entités red/ox d'un même couple. ie la solution est à l'équilibre.
- $[A] > [B]$  alors A prédomine,  $[A] > 10[B]$  alors A majoritaire
- règle du Gamma " Oxydant le + fort régit avec réducteur le + faible "
- ions ferriques  $Fe^{3+}$  / ions ferreux  $Fe^{2+}$
- Potentiel pH Bernard Busnot "Usuel de Chimie générale et minérale" Dunod

## Introduction

Une petite manip qualitative pour introduire le sujet.

Présenter les mélanges et dire que l'on va dissoudre et former du  $MnO_4^-$  et du  $I^-$ . Ils ont vu en oxydoréduction la règle du gamma pour les deux couples.

$$E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1.507V \text{ vs ESH} \quad (1)$$

$$E^0(I_2 / I^-) = 0.536V \text{ vs ESH} \quad (2)$$

Prédire la réaction qu'il va se produire,  $Mn^{2+}$  (rose pale on va pas le voir) et  $I_2$  donc on s'attend à une couleur brune. Faire la manip

### Influence pH précipitation Iode / Permanganate



Le but de la manip est de montrer l'impact du pH sur les réactions d'oxydoréduction

- On prend 2 Tubes à essai dans lesquels on met une pointe de spatule de Iodure de Potassium ( $KI$ ) et une pointe de spatule de Permanganate de Potassium ( $KMnO_4$ )
- On prépare un bêcher à pH acide (HCl)
- On prépare un bêcher à pH basique (NaOH)
- Préparer 2 pipettes graduées pour verser dans les tubes.
  - Remplir un des tubes à essais par la solution acide constater la couleur brune obtenue, en accord avec nos attentes. Et l'autre par la solution basique.
  - Observer la différence de couleur entre les 2 tubes à essais. Il semble donc qu'il y est un lien entre les réactions d'oxydoréduction et le pH.



Il apparaît donc clairement qu'il y est un lien entre les réactions d'oxydoreduction et le pH

## 1 Dépendance en pH du potentiel d'un couple

### 1.1 Lien entre potentiel et pH

D'où vient ce lien entre potentiel et pH. Partir d'un couple ox/red :



Expliquer que ce que les tables fournissent c'est le potentiel standard  $E^0$  vs Electrode Standard Hydrogène est défini à pH nul 298K et concentration molaire. Or il semble pertinent de s'intéresser à l'évolution de se potentiel avec le pH.

Or il semblerait que le  $E$  à  $pH$  nul ne soit pas constant avec le  $pH$ . Pour identifier cette dépendance nous allons appliquer la formule de Nernst

### 1.1.1 Formule de Nernst

Le potentiel du couple ox/red plus haut est calculé avec la formule :

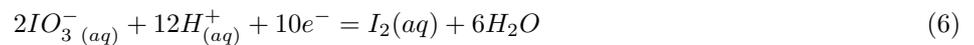
$$E = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \quad (4)$$

Avec  $R$  la constante des Gaz parfait =  $k_B * N_A$  (produit de la constante de Boltzman et du nombre d'Avogadro),  $T$  la Température en K et  $F$  la constante de Faraday (charge d'une mole de charge élémentaire) et  $\ln x = \ln 10 * \log x$ . Ainsi en supposant  $T = 298K$  on utilisera généralement la forme :

$$E = E_{ox/red}^0 + \frac{0.06}{n} \log\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \quad (5)$$

Appliquons cette formule sur le couple redox  $O_2/H_2O$

### 1.1.2 Application sur le couple $IO_3^-/I_2$



$$E_{IO_3^-/I_2} = E_{IO_3^-/I_2}^0 + \frac{0.06}{10} \log\left(\frac{a_{IO_3^-}^2 * a_{H^+}^{12}}{a_{H_2O}^6 * a_{I_2}}\right) = E_{IO_3^-/I_2}^0 + \frac{0.06}{10} \log\left(\frac{[IO_3^-]^2 * [H^+]^{12} * C_0}{1^6 * C_0^2 * C_0^{12} * [I_2]}\right) \quad (7)$$

$$E_{IO_3^-/I_2} = E_{IO_3^-/I_2}^0 + \frac{0.06 * 12}{10} * \log\left(\frac{[H^+]}{C_0}\right) + \frac{0.06}{10} \log\left(\frac{[IO_3^-]^2}{C_0 * [I_2]}\right) = E_{IO_3^-/I_2}^0 - 0.072 * pH + \frac{0.06}{10} \log\left(\frac{[IO_3^-]^2}{[I_2]}\right) \quad (8)$$

$$E_{IO_3^-/I_2} = E_{IO_3^-/I_2}^{0'} + \frac{0.06}{10} \log\left(\frac{[IO_3^-]^2}{[I_2]}\right) \quad (9)$$

Avec  $E_{IO_3^-/I_2}^{0'}$  le potentiel standard **apparent**. Et on peut voir que le potentiel standard apparent est fonction du  $pH$ .

Ainsi il existe des diagrammes qui représentent l'évolution des potentiel en fonction du  $pH$

## 1.2 Diagramme E(pH) (Diagramme de Pourbaix)

De Marcel Pourbaix, chimiste Belge du 20e

### 1.2.1 Lecture d'un diagramme E(pH). Cas du cuivre et de l'iode.

- Pouvoir oxydation/réduction et **nombre d'oxydation** croissant ( $Cu(0)$ ,  $Cu^+(I)/Cu_2O_{(s)}$  [oxyde cuivreux en équilibre avec  $Cu^+(I)$ ], et  $Cu^{2+}/Cu(OH)_2(II)$  (Hydroxyde de cuivre (II))
- **Domaine de prédominance** de i ( $[C_i] > [C_j]$ ) (aq et (g?)) / Domaine d'existence pour solides. En effet le solide n'existe pas en dehors de son domaine d'existence, à l'inverse, les espèces aqueuses sont présentes même en dehors de leur domaine de prédominance, mais elles y sont minoritaires.
- Ces domaines de prédominance/existence sont séparés par 3 types de **frontières** (horizontales / verticales / obliques) :
  - **Horizontales** c'est les frontières entre 2 no différent n'évoluant pas avec le pH. C'est à dire des réactions sans échange d'ions  $H^+$ .
  - **Verticales** c'est les frontières de domaines entre les formes d'une même nombre d'oxydation (no). C'est une réaction n'impliquant pas d'échange d' $e^-$ . soit différence de domaine de prédominance des formes acide ou base, soit les domaines d'existence de solide. (lecture à la concentration de tracé près des pKa et pKs)
  - **Obliques** c'est les frontières de domaines entre 2 no différent évoluant avec le pH. Il y a donc échange de  $H^+$  **ET** de  $e^-$
- **Convention** aux frontière il y en a 3 (*ne pas entrer dans ces détails.*) :
  - **Concentration en espèces** :  $[I_2] = [I^-] = C_{tr}$
  - **Concentration totale en espèces** :  $[I_2] + [I^-] = \frac{C_{tr}}{2}$  de sorte que  $[I_2] + [I^-] = C_{tr}$
  - **Concentration en élément** :  $[I_2] + [I^-] = \frac{c_{tr}}{3}$  de sorte que  $2 * [I_2] + [I^-] = c_{tr}$
- **Convention de tracé** (*ne pas entrer dans ces détails.*) : Temperature 298 K . Les activités sont  $a_i = \frac{c_i}{c_0}$  pour les substance aqueuse,  $a_i = \frac{p_i}{p_0}$  pour les gaz et les activités de solide sont = 1 en supposant qu'ils sont seul dans leur phase.
- Pression de tracé

↓ On travaillera régulièrement en solution aqueuse, d'où l'intérêt du diagramme de l'électrolyse de l'eau

### 1.2.2 Diagramme Eau

Électrolyse de l'eau

Expliquer que l'on travaillera souvent en solution aqueuse, d'où l'importance de ce diagramme.

Lecture du E0 tabulé (à pH=0). *NB : Le diagramme de l'eau tracé vaut pour pression partielle de O2 et H2 de 1 bar.*

*En pratique ce n'est pas le cas, pour des pressions plus faible le domaine est encore plus restreint.*

↓ Maintenant que l'on sait lire les informations des diagrammes E(pH). Regardons comment utiliser ces diagrammes.



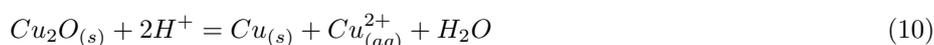
## 2 Utilisation des diagrammes E(pH)

### 2.1 Superposition

Lorsque 2 Domaines disjoints, la double réaction redox est le sens thermodynamique privilégié. exemple : Retour sur la manip quali  $MnO_4^-$  et  $I^-$ . En pH acide formation de  $I_2$  ( $IO_3^-$  si il y a un excès de  $I^-$ ) qui donne la couleur +  $Mn^{2+}$  (rose pâle). En pH basique il y a formation de  $MnO_4^{2-}$  de couleur verte, en fait il y aurait formation de  $MnO_2(s)$  (noir) qui mediamute avec l'excès de  $MnO_4^-$  pour former le  $MnO_4^{2-}$  (petit triangle en haut à droite) qui est de couleur verte.

### 2.2 Dismutation / mediamutation

**Dismutation / mediamutation.** Lorsque une même espèce est à la fois est simultanément l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple d'oxydoréduction, les domaines de l'espèce étant **disjoint**. Identifier qu'en pH acide le potentiel de  $Cu_2O/Cu(s)$  et  $>$  potentiel  $Cu^{2+}/Cu_2O$  en utilisant les droites en pointillées. Mettre ça sur un diagramme potentiel 1D (fleche vers le haut E). Appliquer la règle du gamma, montrer que  $Cu_2O$  va se dismuter. De fait il y a formation d'une espèce de nombre d'oxydation plus faible et une de nombre d'oxydation plus forte.  $Cu_2O$  oxyde cuivreux



Noter directement sur les flèches le sens de la dismutation et le sens de la mediamutation



#### Dismutation du cuivre

🚩 'L'épreuve orale du CAPES de chimie' Porteur de ☹  
Buchère p262

Le but de la manip est de quantifier la proportion de dismutation du  $Cu_2O$  en pH acide

- On dissout  $\sim 2g$  (précis) de  $Cu_2O$  dans 10 mL d'acide sulfurique à  $1mol.L^{-1}$  chauffé et agité pendant 5 min. **ATTENTION!** On place le tout sous un hotte, en effet les vapeurs d'acide sulfurique sont nocives!!
- On filtre la préparation sur filtre Buchner. Le résidu ressemble au  $Cu_2O$  initial mais en fait c'est du  $Cu_{(s)}$  qui résulte de la dismutation. A conserver pour tester à la fin. Le filtrat est bleu, c'est le  $Cu^{2+}$  en solution c'est lui qui nous intéresse, il va nous permettre de remonter au proportion de  $Cu_2O$  dismuté. On rince bien le filtre pour récupérer tout le  $Cu^{2+}$  ( $\sim 50mL$  d'eau).
- Ensuite on ajoute  $\sim 2.8g$  d'éthanoate de sodium pour remonter le pH autour de 4-5, bien vérifier le pH ajuster la masse si nécessaire (En effet cf les E(pH) pour que le dosage I2 par le thiosulfate se fasse il faut être dans cette fourchette de pH. Trop haut le I2 se dismute, trop bas le thiosulfate se dismute) .
- Ajouter  $\sim 2g$  de KI, on a alors précipitation selon la formule :  $2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI_s + I_2$  Il semblerait donc que 2  $Cu^{2+}$  sont réduit par  $2I^-$  pour former  $2CuI$  et  $2I_0$ . Les 2  $CuI$  réagissent avec les  $2I^-$  restant pour former le  $CuI$  et les 2  $I_0$  restant deviennent 1  $I_2$ .
- Ajouter également 1g de Thiocyanate d'ammonium (il permet de libérer le  $I_2$  absorbé par le précipité.
- Filtrer le tout sur filtre coton.
- Préparer le dosage par du thiosulfate de sodium à  $0.1mol/L$  . La réaction entre le  $I_2$  et le  $S_2O_3^{2-}$  se lit sur le diagramme E(pH). Attention toutefois, la réaction est sensée être :  $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$  . Etrange car a pH 4-5 il n'est plus sensé y avoir de  $S_4O_6^{2-}$  . Peut importe ce qui lui arrive derrière les proportions de dosage sont celle la
- Préparer une nouvelle fois la dismutation du cuivre, ainsi que le filtrage Buchner qui sera fait en leçon + l'éthanoate + le KI et le thiocyanate. On fera le dosage avec la sauce préparer avant.
- préparer 2 tube a essai avec dans un quelque grain de  $Cu_2O$  et dans l'autre un morceau du papier filtre obtenue avec le buchner en préparation.

□ préparer un becher d'HCl

- Présenter la solution obtenu après dismutation. (sous hotte). Présenter le E(pH) du Cu pour la dismutation. Ecrire la réaction de dismutation :  $2Cu^+ = Cu^{2+} + Cu_{(s)}$  (1)
- filtrer sur buchner.(sous hotte)
- récupérer le filtrat et y mettre les masses. Expliquer les constituant. Ecrire la réaction de précipitation.  $2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI_s + I_2$  (2)
- Expliquer qu'il est préférable de filtrer sur coton avant dosage puis passer au dosage préparé.
- Présenter le diagramme E(pH) du dosage (?) ou du moins la réaction  $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$  (3). Puis faire le dosage, utiliser l'empois d'amidon. Obtenir le volume à l'équivalence.
- remonter au nbre de mole de Cu<sub>2</sub>O dissmuter en utilisant (3) + (2) + (1) :  $(n_{Cu_2O} = n_{Cu^{2+}} = 2n_{I_2} = n_{S_2O_3^{2-}} = C_{S_2O_3^{2-}} * V_{eq} = ...$   
Et donc la masse dismutée  $m_D = n * (M = 143)$  et la proportion de dismutation  $\frac{m_D}{m_{pesee}}$ . On risque d'obtenir une proportion supérieure à 100, c'est ok. Le Cu<sub>2</sub>O est vieux il y a sans doute eu du Cu<sub>2</sub>O qui s'est oxydé avec le temps pour faire du CuO qui a donc en se dissolvant libérer un excès de Cu<sup>2+</sup>.
- enfin mettre de HCl dans les 2 tubes à essais. Dans le tube avec le papier filtre rien ne se passe, le Cu(s) ne réagit pas avec les ions chlorure. Dans le tube contenant un peu de Cu<sub>2</sub>O identifier la formation de complexe chloré ( $CuCl_2^-$  et  $CuCl_3^{2-}$  en particulier) couleur jaune/blanc dans le tube a essais contenant le Cu<sub>2</sub>O. Dans ce cas le Cu<sup>+</sup> n'est plus dissmuter il est complexé, cette complexation ne rend plus la dissmutation favorable. Rebondir sur la derniere manip avec les tubes a essais pour introduire le fait qu'il n'y a pas que le pH qui influ sur les potentiels, mais il y a aussi les complexe (bien expliquer que cette on s'est mis en pH acide et pourtant il n'y a pas eu de dismutation des ions cu<sup>+</sup> [pas de solution bleu temoins de Cu<sup>2+</sup> ni precipitation de Cu(s)], la complexation a permis d'influer sur les potentiel et ainsi ne plus rendre la dismutation thermodynamiquement favorisée.

## 3 Conclusion

### 3.1 Importance utilisation en industrie

Domaine d'immunité / corrosion / passivation. Lorsque le domaine d'immunité de l'élément (sa forme simple solide) a une partie en commun avec celui de l'eau alors le solide ne s'oxyde pas dans l'eau. *ATTENTION : Le cuivre peut être dans son domaine d'immunité dans l'eau, toutefois si il y a de l'O<sub>2</sub> dissout dans l'eau le cuivre sera oxydé. Le cuivre est donc stable dans de l'eau désoxygéné. Le fer quant à lui s'oxyde dans l'eau car les domaines sont disjoint..* Toutefois cet aspect ne prends pas en compte les aspects cinétique. Exemple le permanganate qui est méta-stable dans l'eau (domaine disjoint mais cinétique très lente donc ok!) . Il est possible d'élargir le domaine de l'eau de 0.2-0.3 V et si malgré l'élargissement les domaines sont toujours disjoints c'est un indicateur que la cinétique risque d'être rapide. Passivation le précipité qui se forme va recouvrir la surface d'interaction isolant ainsi le solide et le protégeant. Ça ne marche pas pour le Fer par exemple, en effet la rouille est très poreuse elle fait donc un mauvais isolant. Marche très bien pour l'Alu.

Ca c'était la **corrosion humide** . Pour la Corrosion sèche, il y a des méthode pour protéger les métaux : Les peindre, la couche de peinture isole de l'air. Les recouvrir d'une surface de métal qui va protéger et en cas de rayure, si on a bien choisi, le metal pourra faire office d'électrode sacrificielle.

Hydrométallurgie du Zn (ZnS -> Grillage (ZnO) -> Lixiviation (Zn<sup>2+</sup> + impureté) -> Cementation (Zn<sup>2+</sup> pur) -> electrolyse (Zn(s)). )

#### Ordres de grandeur

Le package Slunits sert à taper "rapidement" et "facilement" les unités courantes en physique. On peut facilement écrire des 10<sup>6</sup>eV ou des kg · m<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup> en une commande! il est disponible sur le site CTAN, mais si il y a des difficultés pour installer le package, on peut s'en passer...

## 4 Annexe

## 4.1 Obtention de la formule de Nernst

On part de

$$dG = d(U + PV - TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (11)$$

D'après le 1er principe :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV + \delta W' \quad (12)$$

D'après le 2eme principe :

$$dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{cr}} \quad \text{avec} \quad \delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T} \quad (13)$$

Finalement

$$dG = \delta Q + \delta W' - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT = TdS - T\delta S_{\text{cr}} + \delta W' + VdP - TdS - SdT \quad (14)$$

On obtient finalement :