

LC25 : DIAGRAMME POTENTIEL-PH (CONSTRUCTION EXCLUE)

22 mai 2022

Oui

Nathan Berrit & Juliette Colombier

Niveau : MPSI

Commentaires du jury

Bibliographie

- ↗ *Chimie tout-en-un, De Boeck*¹ → Approche documentaire sur winkler très bien
- ↗ *Chimie exp générale, JFLM* → Manip Winkler
- ↗ *The Art of Computer Programming, Knuth* → Biblique

Prérequis

- Redox
- Acide base
- circuit électrique en RSF

Expériences



Diagrammes potentiel-pH Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH.	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 .
Diagramme potentiel-pH de l'eau	Prévoir la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir une dismutation ou médiamutation en fonction du pH du milieu. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques. Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.

FIGURE 1 – Programme de MPSI

Table des matières

1 Diagramme potentiel-pH	2
1.1 Diagramme E-pH de l'eau	2
1.2 Diagramme du Manganèse	3
1.3 Existence et prédominance	4
2 Prédications thermodynamique	4
2.1 Stabilité	4
2.2 Stabilité dans l'eau	5
3 Application : dosage du dioxygène dans l'eau	6
3.1 Principe	6
3.2 Analyse des résultats	6

1. Par soucis de place toujours, je pense pas qu'il soit nécessaire de mettre les références exactes surtout pour un livre classique.

Introduction

Vous connaissez les réactions d'oxydo-réduction, donc vous savez que souvent pour équilibrer il faut rajouter des protons. Vous savez aussi que les protons sont liés à la chimie acido-basique, et donc que le pH d'une solution va avoir une influence sur la réaction redox qui se déroule. Pour étudier tout ça on a mis en place des diagrammes potentiel pH (encore appelés diagramme de Pourbaix) c'est super cool et c'est ce qu'on va regarder aujourd'hui.

Pour faire tout ça on va se baser sur un objectif : on voudrait connaître la quantité de dioxygène dissous dans l'eau du robinet. En effet, dans les eaux polluées, le dioxygène est en permanence consommé par les systèmes chimiques ou biologiques présents dans l'eau : on a donc moins de dioxygène que dans une eau de bonne qualité.

Attention : j'ai pas mis la phase à chaque équation parce que flemme donc ne pas oublier de la rajouter. Sinon tous les diagrammes bleus et rouges ont été tracé avec chimgéné. J'ai pas indiqué les incertitudes mais bon c'est surtout sur Veq.

1 Diagramme potentiel-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. Pour tracer un diagramme, on étudie les courbes représentatives de l'équilibre entre les espèces prises deux à deux. On a ainsi des frontières entre espèces de nombre d'oxydation égaux et différents. Aujourd'hui on ne va pas étudier le tracé de ces diagrammes mais uniquement comment les lire.

1.1 Diagramme E-pH de l'eau

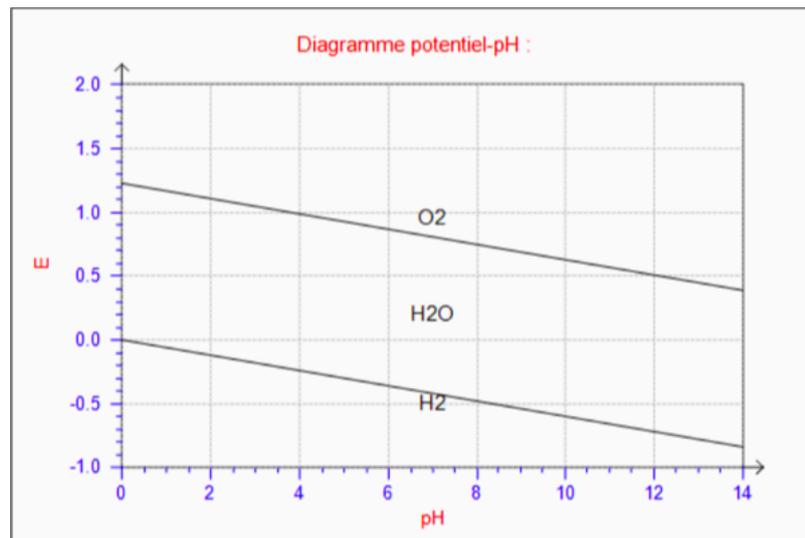
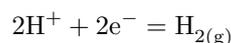
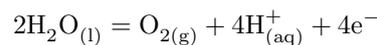


FIGURE 2 – Caption

Les deux équations redox intervenant dans ce diagramme sont :



Regardons un peu plus le diagramme

- L'ordonnée : potentiel. On a déjà vu l'équation de Nerst, et pour l'eau $E^\circ(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0\text{V}$ et $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = 1,23\text{V}$. On remarque que à l'origine on a les potentiels standards. C'est normal car $\text{pH}=0$ et sur la droite les concentrations sont égales (c'est une convention, on reviendra dessus plus tard) donc d'après la relation de Nerst :

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log([\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_2}) = E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$$

- Abscisse : le pH. Comme on vient de le voir, il y a souvent des protons dans une équation redox donc c'est normal. Notons que s'il n'y a pas de protons dans l'équation, alors le potentiel de Nerst ne dépend pas du pH et 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.

↓
Maintenant qu'on a compris sur un exemple simple, essayons de replacer les espèces sur un exemple un peu plus complet.

1.2 Diagramme du Manganèse

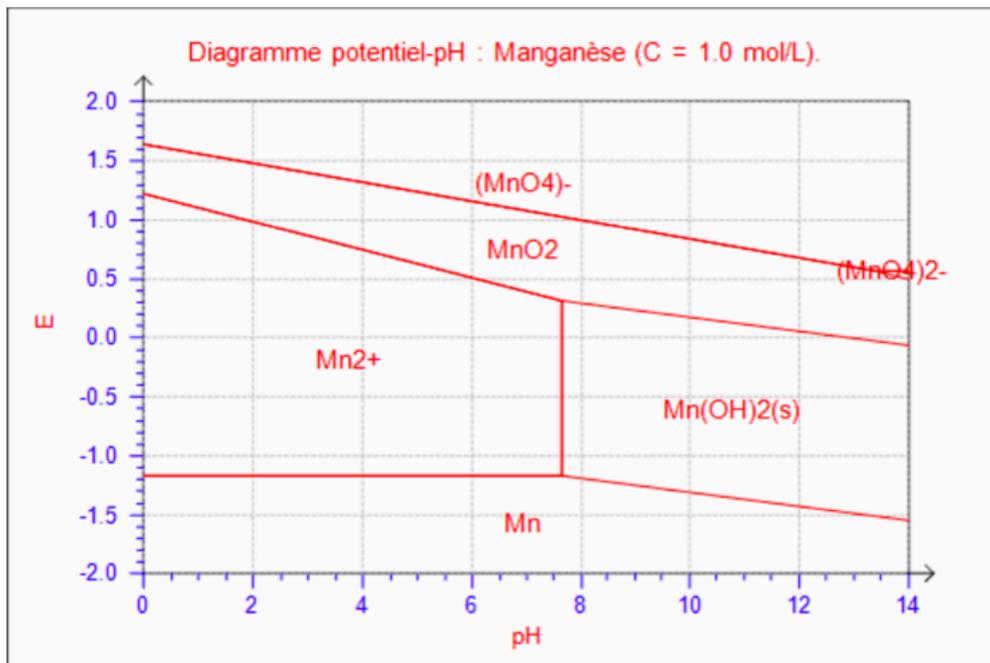


FIGURE 3 – Caption

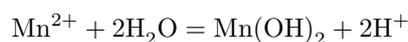
Là on trace au tableau la forme du diagramme, les frontières. On va replacer les espèces chimiques suivantes :



Pour cela rappelons la définition du nombre d'oxydation : Le nombre d'oxydation (n.o.), ou degré d'oxydation (d.o.), est le nombre de charges électriques élémentaires réelles ou fictives que porte un atome au sein d'une espèce chimique. Ainsi, trouvons les nombres d'oxydation des espèces :

- Mn : 0
- Mn^{2+} : +II
- $\text{Mn}(\text{OH})_2$: +II
- MnO_2 : +IV
- MnO_4^- : +VII

Ok super maintenant regardons sur les espèces à nombre d'oxydation égal, s'il y a des réactions acido-basique susceptibles de se produire :



Super on a réussi ! Plaçons les espèces.

1.3 Existence et prédominance

On va continuer à se servir du diagramme du Manganèse pour poser quelques définitions. Déjà ce qu'il faut voir c'est que chaque ligne horizontale correspond à un diagramme de prédominance en pH comme on l'a vu dans le chapitre acide base (faire l'exemple).

- **ZONE DE PRÉDOMINANCE** : 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.
- **ZONE D'EXISTENCE** : 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.
- **Un cas particulier : DOMAINE DE STABILITÉ THERMODYNAMIQUE DE L'EAU** : zone de prédominance de l'eau dans le diagramme E-pH. On parle de zone de stabilité, car l'eau, solvant, prédomine forcément.

Dans la suite on va considérer un diagramme simplifié pour le manganèse :

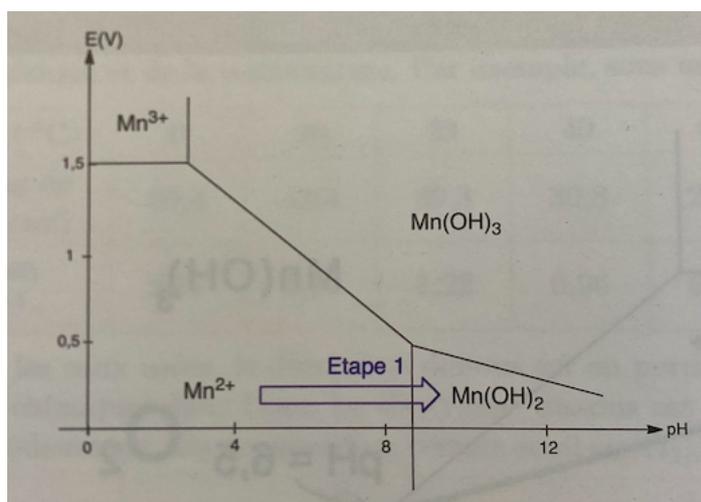


FIGURE 4 – Source : tout-en-un. Concentration de tracé $10^{-2}M$

2 Prédiction thermodynamique

2.1 Stabilité

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

Médiamutation : le cas du chlore

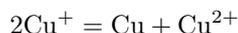
Sur le diagramme on observe que la frontière entre $HClO$ et Cl_2 est au dessus de la frontière entre Cl_2 et Cl^- en milieu très acide. Leurs zones de prédominance sont disjointes. Ça implique que Cl^- et Cl_2 ne sont pas stables ensemble et vont réagir selon la réaction



C'est une réaction de **médiamutation**.

Dismutation : le cas du cuivre

On observe que la zone de prédominance qui devrait être celle Cu^+ est couverte par les zones de Cu^{2+} et de Cu . On dit que Cu^+ se dismute : il est instable



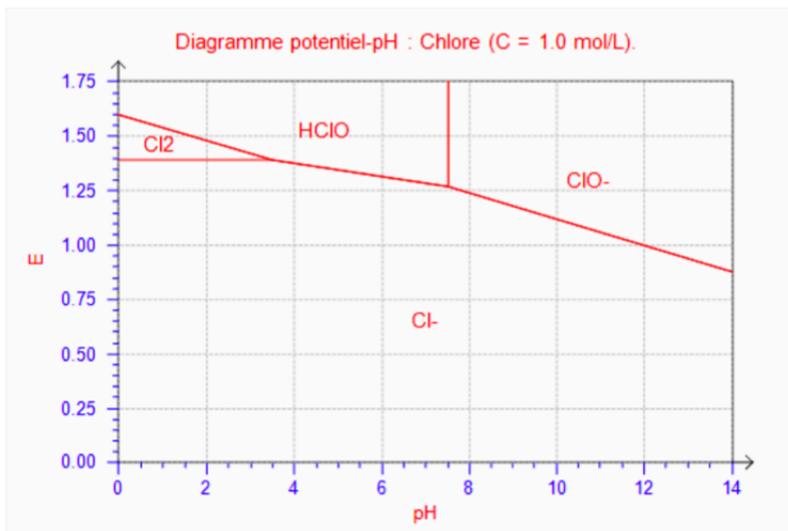


FIGURE 5 – Caption

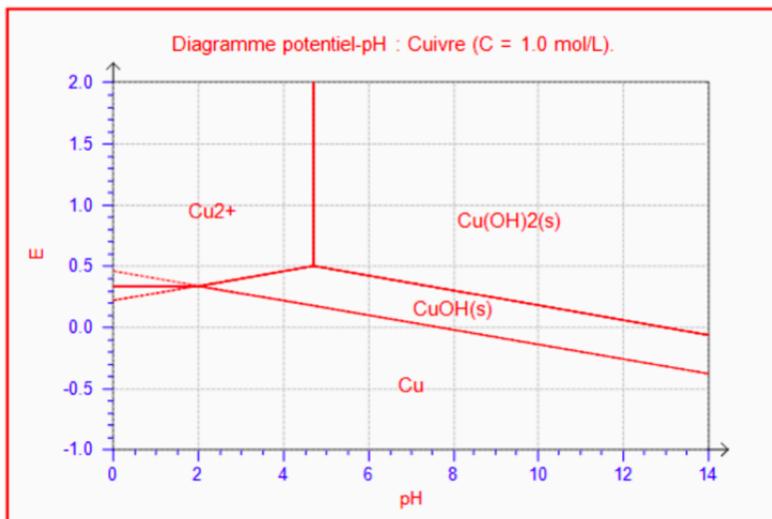


FIGURE 6 – Superposition diag final et diag avec Cu+

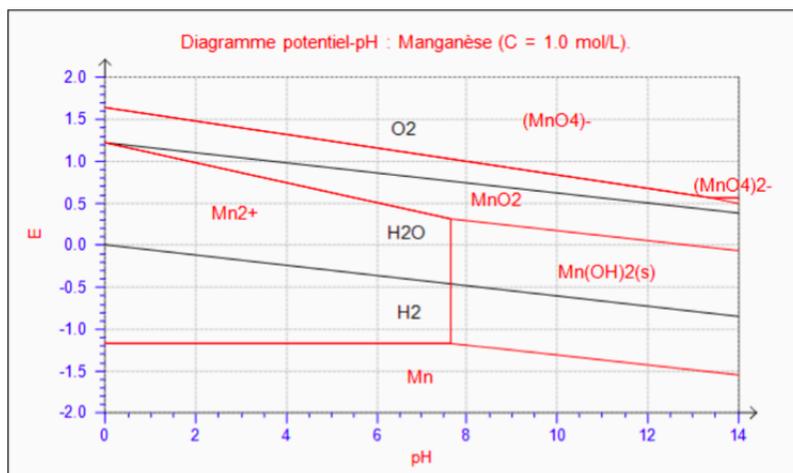


FIGURE 7 – Caption

2.2 Stabilité dans l'eau

On dit que deux espèces sont stables en solution si leur domaines de prédéominance/existence ne sont pas disjoints. Pour cela, on superpose leurs diagrammes. Exemple avec le manganèse : Mn solide n'est pas stable dans l'eau, de

même pour MnO_4^- . Si on met Mn(OH)_2 avec du dioxygène, ils vont réagir pour former Mn(OH)_3 et de l'eau.

On peut même connaître l'état final du système (à condition que notre concentration de tracé 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. I par contre on consomme tout le Mn(OH)_2 alors il n'y aura plus que du Mn(OH)_3 avec de l'eau contenant du dioxygène et on sera sur la frontière verte. Nous allons utiliser cette outil de prédiction pour mettre au point un titrage multiétapes.

3 Application : dosage du dioxygène dans l'eau



Méthode de Winkler

↗ JFLM

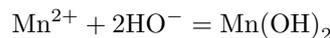


C'est un dosage par iodométrie. À l'équilibre, la solubilité du dioxygène dans l'eau dépend de la pression partielle en dioxygène au dessus de la solution et de la température.

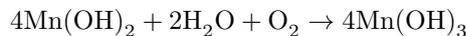
3.1 Principe

Là il faut prendre les 5 figures nommées "Winkler" pour expliquer.

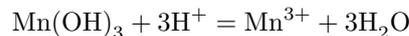
- On ajoute du Mn(II) et de la soude dans l'eau du robinet qu'on veut titrer (milieu basique pour être dans la zone de prédominance de Mn(OH)_2). Ça précipite, on a la réaction suivante :



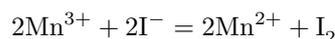
- On ferme rapidement sans laisser de bulle d'air (donc à hauteur) et on met sous agitation pendant 30 minutes. Le manganèse va alors réagir avec le dioxygène de l'eau



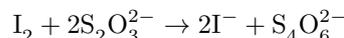
- Une fois les 30 minutes écoulées, on passe en milieu acide pour former Mn^{3+} .



- On ajoute de l'iodure de potassium car les ions iodures vont réagir uniquement avec Mn^{3+} avec la réaction :



- Et finalement on titre le diiode formé (en vrai c'est I_3^-) avec du thiosulfate de sodium (rajouter de l'iodec un peu avant l'équivalence). Réaction de titrage :



Ainsi on a :

$$[\text{O}_2] = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]V_{\text{eq}}}{4V_0}$$

3.2 Analyse des résultats

Là il faut absolument faire les incertitudes. Si là concentration est supérieure à 7mg/l c'est une eau d'excellente qualité.

Conclusion

Blabla la cinétique.

Questions (Léa)

- **Pourquoi les ions Mn^{3+} ne réagissent pas avec l'eau?** Il y a un blocage cinétique.
- **Pourquoi on ne peut pas doser directement le dioxygène?** On n'a pas de réaction rapide, totale, unique avec une équivalence détectable.
- **Comment est-ce qu'on détecte l'équivalence avec l'empois d'amidon? Quel est le critère à donner aux élèves?** détermination à la goûte près.
- **Pour le calcul d'incertitudes, commenter les chiffres significatifs. Quel est le critère à donner aux élèves?** D'après le nouveau programme, on donne maintenant l'incertitude à deux chiffres significatifs. Cela permet de calculer le Z score.
- **Commenter le résultat. Comment qualifier cette eau? "Eau industrielle". A quelle valeur peut-on considérer l'eau comme potable?**
- **Commenter l'incertitude sur le volume équivalent.** Une demi-graduation c'est $0.05 \cdot 10^{-3} mL$.
- **On attendait un volume équivalent à $5 mL$. Qu'est-ce qu'on en pense? On pourrait le multiplier par 3 pour réduire les incertitudes par 3. Comment réduire les incertitudes, alors? On aurait pu diluer la solution titrante par 2.**
- **Est-ce qu'on dose vraiment du diiode?** Non, on dose les ions I_3^- issus de la réaction entre le diiode et l'iodure en excès.
- **Pourquoi on ne met pas directement l'empois d'amidon?** La décomplexation entre les deux est lente, ce qui affecte la détection de l'équilibre.
- **Pourquoi se mettre sous la hotte pour utiliser l'acide sulfurique à $9M$? Quels composés courants nécessitent d'être mis sous hotte?** Plutôt pour des solvants organiques. Pour l'acide sulfurique, c'est peu pertinent.
- **Comment est-ce qu'on place les espèces verticalement et horizontalement pour leur attribuer un domaine d'un diagramme E-pH?** On place verticalement les espèces par degrés d'oxydation décroissants quand on descend. Horizontalement, Quand pH augmente, les espèces perdent H^+ ou gagnent OH^- . On écrit un bilan équilibré avec H_2O et H^+ quand l'échange de H^+ ou OH^- n'est pas visible. L'espèce acide étant celle qui libère H^+ d'après le bilan écrit.
- **Comment voir ce gain / cette perte?** On doit écrire les équations de réaction.
- **Définition d'un acide et d'une base.**

FIGURE 8 – Caption

- **Qu'est-ce que la concentration de tracé? Quel est son impact sur l'allure d'un diagramme? Quels domaines ont tendance à grossir / diminuer avec la concentration de titrage? Quelle est la différence entre un oxyde et un hydroxyde? Lesquels sont favorisés à haute/basse concentration de tracé? 3 conventions de tracé (exemple avec l'iode ($I_2/I^-/IO_3^-$ dans le diagramme) :**

- A/ C_t = somme des concentrations en élément dissous (égalité des concentrations en élément aux frontières) cela donne $C_t = 2[I_2]+[I^-]+[IO_3^-]$ et $2[I_2] = [I^-]$ à la frontière I_2/I^- par exemple
- B/ C_t = somme des concentrations des espèces dissoutes (égalité des concentrations aux frontières) cela donne $C_t = [I_2]+[I^-]+[IO_3^-]$ et $[I_2] = [I^-]$ à la frontière I_2/I^- par exemple
- C/ C_t = concentration de chaque espèce dissoute. cela donne $C_t = [I_2] = [I^-] = [IO_3^-]$

La "vraie" est la A/. En PTSI, la convention C/ est la plus fréquente. Quand C_t diminue, les domaines d'existence diminuent en surface. Oxyde MnO_m plutôt à basse C_t . Hydroxyde $M(OH)_n$ plutôt à haute C_t

- **Un oxyde de fer III ? Fe_2O_3**
- **Certains élèves sont perturbés quand on dit diagramme potentiel-pH de l'eau, alors qu'on parle normalement de diagramme potentiel pH d'un élément ? En effet le diagramme de l'eau est en réalité de diagramme partiel de l'oxygène et de l'hydrogène**
- **Calcul du K_S . On a écrit la concentration de $Fe(OH)_2$. Problème? C'est un précipité.**
- **Conventions de tracés ? Égalisation de la concentration entre deux espèces, celle ou on prend la somme des espèces dissoutes, et celle (la vrai) ou on prend la somme de toutes les espèces (correspond à quantité totale d'élément)**
- **Qui a établi les diagrammes E-pH en premier? Diagramme de Pourbaix.**
- **Où est-ce que l'expression du K_S donnée est valable? Elle est valable dans la zone d'existence du solide, frontière comprise.**
- **Que font les industriel du dioxyde soufre? $SO_2 \rightarrow SO_3$ (oxydation avec O_2) $\rightarrow H_2SO_4$ (dissolution dans $H - 2O$). La filière du zinc est aussi la filière de l'acide sulfurique.**
- **Comment s'appelle l'étape où on enlève les impuretés par précipitation du cuivre? La cémentation.**
- **Dans l'expérience, quand on acidifie le milieu, avec quoi réagissent les ions hydronium? $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_3$, HO^- . On ajoute un large excès de H_2SO_4 car avant de dissoudre les deux hydroxydes, il faut neutraliser les ions hydroxyde ajoutés en excès lors de la 1ère étape.**
- **Que pensez-vous de l'humour en classe, sur une copie et sur les bulletins?**

FIGURE 9 – Caption