
DIAGRAMME E-PH (CONSTRUCTION EXCLUE)

Niveau

Commentaires du jury

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 médiatisation. 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 – Programme MPSI

Il est aussi mention de zone de prédominance et d'existence

Bibliographie

—

pré-requis

- Réaction acide base
- Réactions d'oxydo-réduction et formule de Nernst, nombre d'oxydation
- Solubilité

Expériences

—

Table des matières

1	Principe des diagrammes EpH	2
1.1	Présentation du diagramme de l'eau	2
1.2	Existence et prédominance	3
1.3	Frontières	5
1.3.1	Convention de frontière	5
1.3.2	Equations des frontières	5

2	Prédictions thermodynamiques	5
2.1	Stabilité des espèces	5
2.2	Constante de réaction	7
2.3	Superposition de diagrammes	7
3	Application : dosage du dioxygène de l'eau du robinet par la méthode de Winkler	7
3.1	Principe du dosage	7
3.2	Résultats expérimentaux	9
4	Corrosion (si le temps le permet mais il vaut mieux faire la partie précédente bien carré)	9

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 des H^+ . Il va donc y avoir un couplage entre pH et potentiel.

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 Principe des diagrammes EpH

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 Présentation du diagramme de l'eau

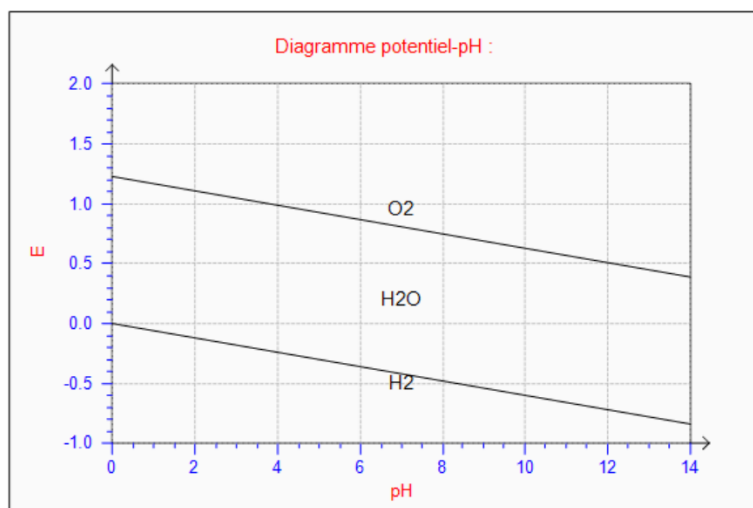
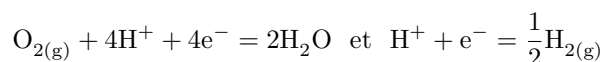


FIGURE 2 – Diagramme E -pH de l'eau, chimigéné.

Les demi-équations redox intervenant dans ce diagramme sont :



On met des H^+ parce que c'est plus simple mais en vrai c'est sous forme d'ions oxonium.

- Axe vertical : le potentiel : Justifier par la règle de gamma et Nernst. $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23V$ et $E^\circ(H_2O/O_2) = 0V$. Le potentiel standard est le potentiel en $pH = 0$. C'est lié au fait qu'à l'état standard, on prend les concentrations (et notamment celle de H^+ égales à 1 mol/L. Le potentiel du couple est alors le potentiel standard d'après la relation de Nernst.
- 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.

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

1.2 Existence et prédominance

On prend le diagramme du manganèse :

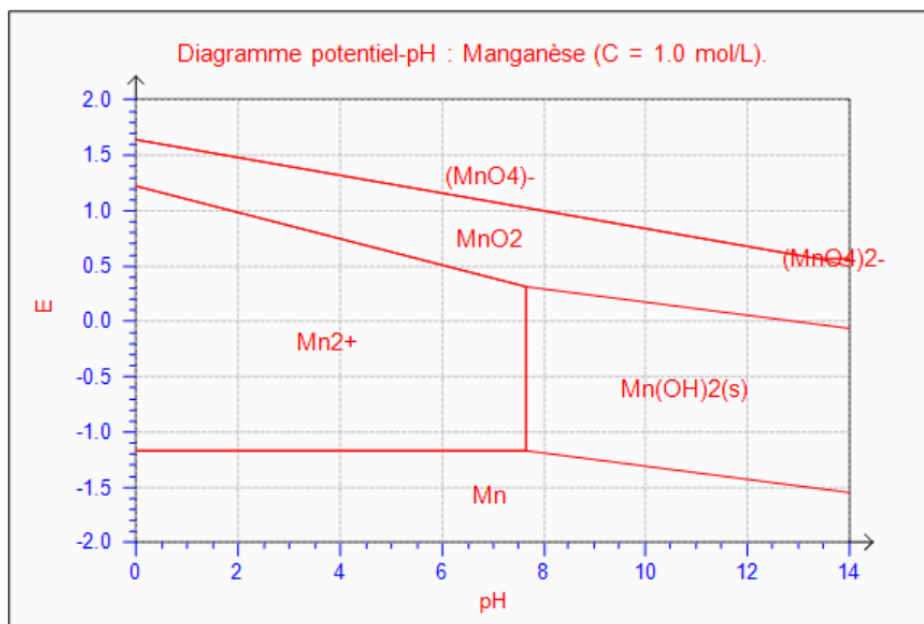
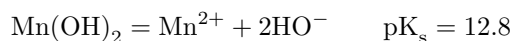


FIGURE 3 – Diagramme E -pH du Manganèse, Chimgénée.

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

Pour comprendre comment lire un diagramme, il faut comprendre que chaque ligne correspond à un diagramme de prédominance (verticalement : red ox et horizontalement acide base). Par exemple pour le manganèse, si on considère l'équilibre entre Mn^{2+} et $Mn(OH)_2(s)$ on a la réaction :



On peut alors tracer comme on l'a fait pour les réaction acide bases, le diagramme de présomiance. Ici on a une espèce solide alors on parlera de diagramme d'existence. C'est un diagramme 1D où à gauche on Mn^{2+} et pour $pH = 7.6$ ($pH = pK_e - pK_s/2 + p[Mn^{2+}]/2$) on a une frontière et à droite on $Mn(OH)_2(s)$. Le diagramme E -pH est la superposition de tous les diagrammes de prédominance 1D de chaque couple.

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.

Dans le cas du diagramme de l'eau, 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.

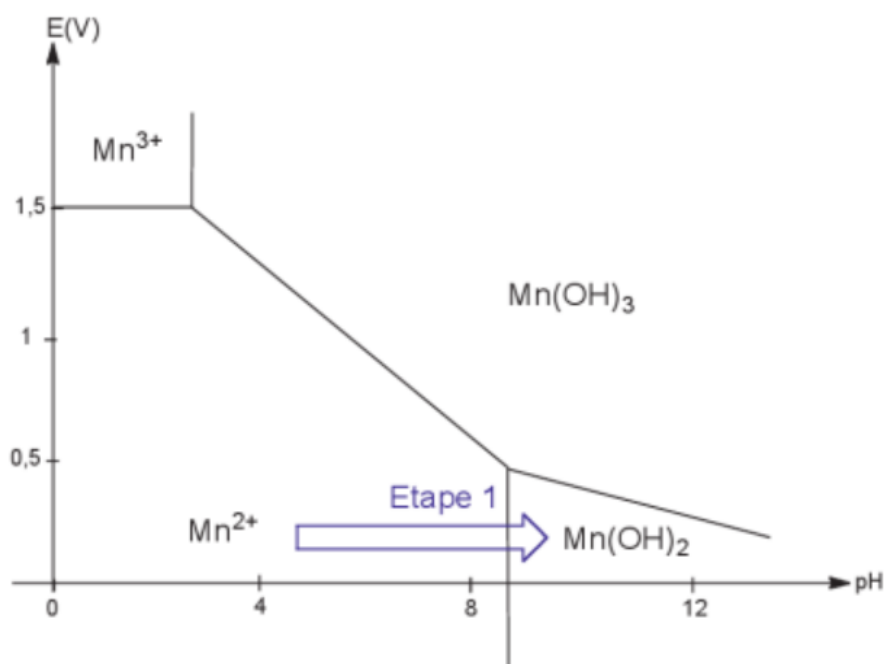


FIGURE 4 – Diagramme EpH du Manganèse simplifié. Normalement le Mn^{3+} n'est pas stable, cependant, lors du dosage de Winkler (réalisé à la fin) on observe qu'il n'y a pas de précipité en milieu acide, comme cela est prédit par le diagramme EpH complet. Aussi, on considère que dans le temps de notre étude c'est le diagramme simplifié qui est pertinent. **il y a un problème : la valeur du pH pour la frontière entre Mn^{2+} et Mn(OH)_2 ne convient pas... cela est peut être du à la concentration de tracé qui n'est pas mentionner sur le diagramme...** source image En comparant avec la forme du diagramme de :ce lien il semblerait que la concentration de tracé en espèce dissoute est de 10^{-2} ce qui donne une frontière à $\text{pH}=8.6$. C'est OK

1.3 Frontières

1.3.1 Convention de frontière

Les frontières font l'objet d'une autre convention. En effet, nous allons voir que nous avons plusieurs possibilités.

1. **Frontière entre un soluté et un solide** : la concentration en l'espèce dissoute est égale à la concentration de tracé (ie la concentration totale).
2. **Frontière faisant intervenir un gaz** : on considère que le gaz est à la pression partielle $P^\circ = 1$ bar.
3. **Frontière entre 2 espèces dissoutes** : c'est ici que s'ouvrent les possibilités.

Convention	Application au couple I_2/I^-
Espèces : à la frontière (on impose la concentration totale en espèces dissoute) : - Les concentrations sont égales - Leur somme est égale à C_{tot}	$[I_2] = [I^-]$ $[I_2] + [I^-] = C_{tot}$ $\Rightarrow [I_2] = [I^-] = \frac{C_{tot}}{2}$
Atomique , élégante mais peu employée. A la frontière, - Les concentrations en atomes sont égales entre elles - La concentration totale en atomes est égale à C_{tot}	$2[I_2] = [I^-]$ $2[I_2] + [I^-] = C_{tot}$ $[I^-] = \frac{C_{tot}}{2}$ $[I_2] = \frac{C_{tot}}{4}$
Simple : à la frontière, les concentrations en solutés sont égales à C_{tot}	$[I_2] = [I^-] = C_{tot}$

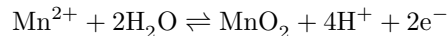
Les conventions de tracé seront précisées.

1.3.2 Equations des frontières

On peut retrouver les équations aux frontières en utilisant la formule de Nernst.

Exemple : frontière entre Mn^{2+} et MnO_2

Pour écrire Nernst, il faut commencer par écrire la demi-équation :



A l'équilibre à 298K,

$$E_{Mn^{2+}/MnO_2} = E_{Mn^{2+}/MnO_2}^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{[H^+]^4}{[MnO_2]C^{\circ 3}}$$

$$= E_{Mn^{2+}/MnO_2}^\circ - 0.03 \log [C_{tot}] - 0.12pH$$

C'est bien ce qu'on observe sur le diagramme : lorsque le pH passe de 2 à 6, le potentiel diminue d'environ 0.5V.

Différents types de frontières : On observe la présence de frontières verticales, horizontales et obliques.

Une frontière verticale (Mn^{2+}/MnO_2) correspond à une frontière entre espèces de même nombre d'oxydation : à potentiel fixé, il y a changement de l'espèce dominante. Il s'agit donc d'une réaction de tout autre type que redox (acide-base, précipitation, complexation). Ici, c'est une précipitation.

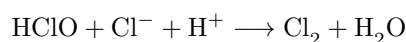
Les frontières obliques sont des frontières qui impliquent des réactions redox : à pH fixé, il peut y avoir changement de l'espèce dominante. Il y a variation du nombre d'oxydation à la frontière, comme avec $Mn^{2+}(II)$ et $MnO_2(IV)$. Les frontières horizontales sont des cas particuliers de frontières obliques. Elle font intervenir des couples dont le potentiel est indépendant du pH. Par exemple, le couple Mn^{2+}/Mn .

2 Prédictions thermodynamiques

2.1 Stabilité des espèces

Médiamutation : Considérons le cas du chlore :

Sur le diagramme précédent, on observe que la frontière entre $HClO/Cl_2$ est au dessus de la frontière entre Cl_2/Cl^- en milieu acide ($pH < 3$). On peut interpréter cela en disant que le diagramme d'existence de Cl_2 est commun aux deux couples. Il est donc stable. En revanche, cela implique que $HClO$ et Cl^- ne sont pas stable ensemble : Ils réagissent ensemble selon une réaction dite de médiamutation :



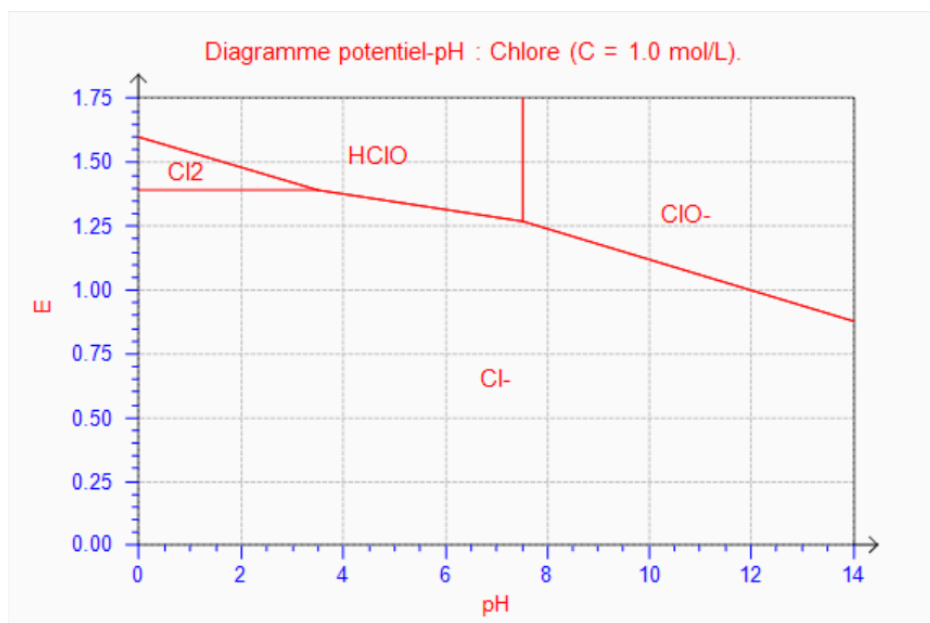


FIGURE 5 – Diagramme E pH du chlore fait sur Chimigné,

Cette exemple n'est pas anodin, en effet $HClO$ 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 qui est très toxique.

Dismutation : Si on prends le cas du cuivre :

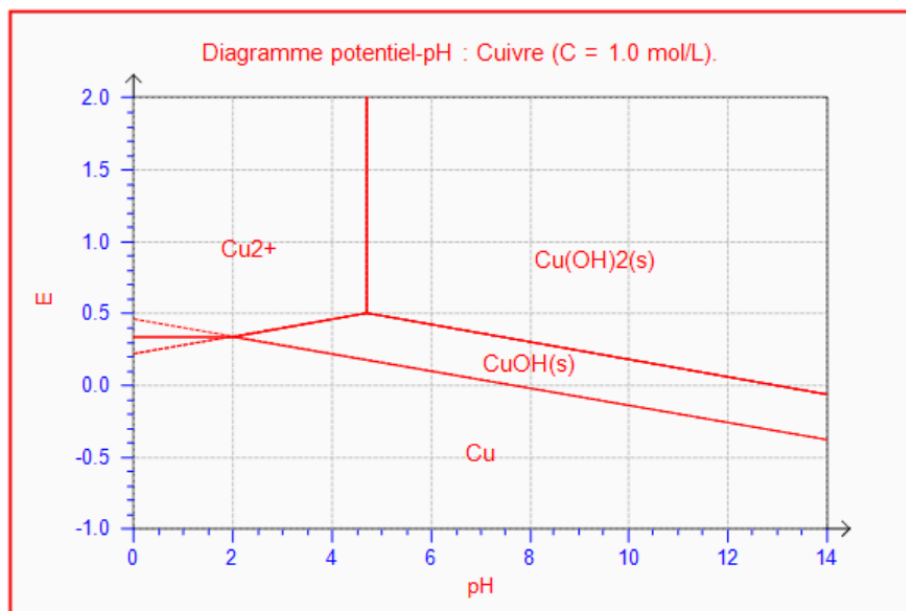
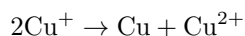


FIGURE 6 – Diagramme E pH du cuivre fait sur Chimigné, on a superposé les diagrammes avant et après dismutation.

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



2.2 Constante de réaction

A l'aide des diagrammes de Pourbaix, 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 $[\text{HO}^-] = 10^{\text{pH}-14} = 10^{-6.4} \text{ mol/L}$. Avec la convention de tracé $C_0 = 1 \text{ mol/L}$, on en déduit directement : $K_s = 10^{-12.8} \approx 4 \times 10^{-13}$. La valeur à 25°C donnée par wikipédia est : $\text{p}K_s = 12.8$, en parfait accord.

2.3 Superposition de diagrammes

On a superposé des diagrammes E-pH pour un seul élément, mais c'est tout à fait faisable pour des éléments différents ! Cela mène aux mêmes considérations sur la stabilité. Attention néanmoins il faut que la concentration de tracé soit la même. On peut par exemple superposer le diagramme du manganèse et de l'eau :

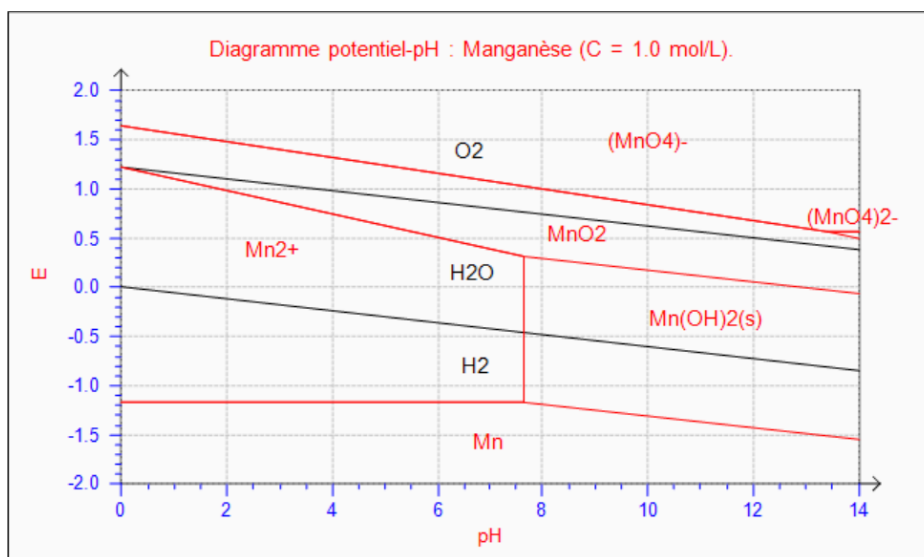


FIGURE 7 – Diagramme EpH du Manganèse superposé avec l'eau, Chimgénée.

La version simplifiée donne : Comment peut-on lire la superposition de diagramme ? Si les espèces partagent des domaines de prédominance ou d'existence alors elles peuvent coexister. C'est le cas pour Mn^{2+} et l'eau. Par contre, on remarque que $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ne partage pas de domaine de prédominance avec O_2 . Cela signifie que si on introduit du $\text{Mn}(\text{OH})_2$ dans l'eau contenant du dioxygène, ils vont réagir pour former du $\text{Mn}(\text{OH})_3$ 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 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et $\text{Mn}(\text{OH})_3$ car on aura un équilibre des deux espèces. I par contre on consomme tout le $\text{Mn}(\text{OH})_2$ alors il n'y aura plus que du $\text{Mn}(\text{OH})_3$ avec de l'eau contenant du dioxygène et on sera sur la frontière verte. Nous allons utiliser cet outil de prédiction pour mettre au point un titrage multiétapes.

3 Application : dosage du dioxygène de l'eau du robinet par la méthode de Winkler

Motivation : On dose le taux de dioxygène dans l'eau car il nous informe sur la qualité de l'eau.

3.1 Principe du dosage

beaux diagrammes On regarde le dosage dans le diagramme, on écrit les équations au fur et à mesure.

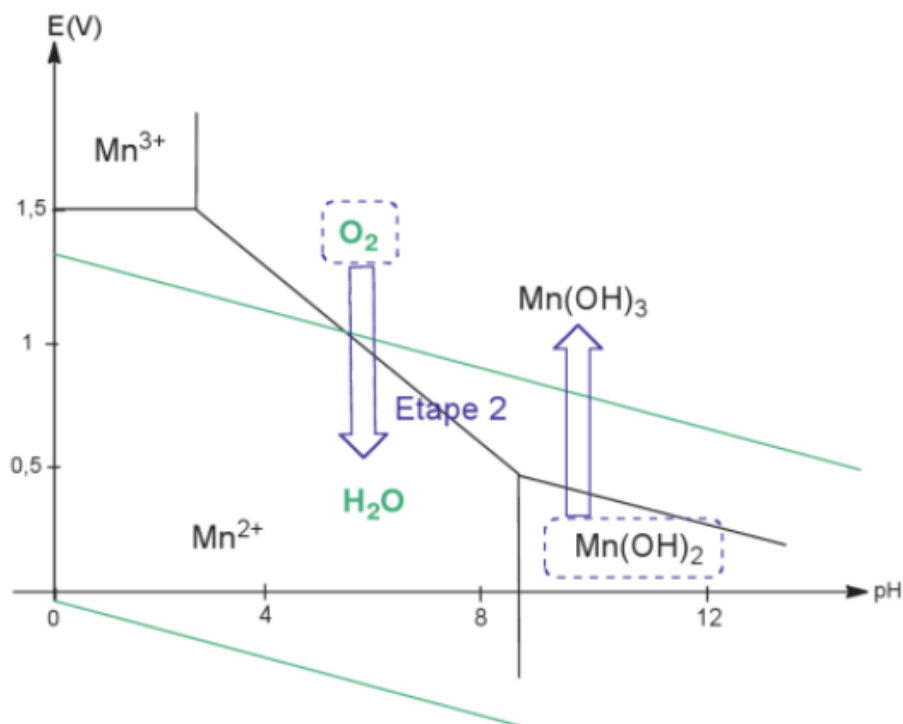
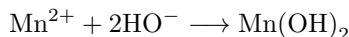
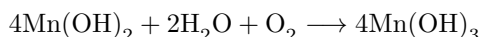


FIGURE 8 – Diagramme *EpH* du Manganèse superposé avec l'eau, simplifié.

- On ajoute de Mn(II) dans l'eau dont on cherche à déterminer la concentration en O_2 et on ajoute de la soude pour se placer en milieu basique.
- Le manganèse va être notre outil de titrage. c'est lui qui va s'oxyder avec l' O_2
- On se place en milieu basique pour être dans la zone de prédominance de $Mn(OH)_2$. Il y a précipitation. En effet ce constituant n'a pas de zone commune avec O_2 aussi le diagramme E-pH nous prédit une réaction
- On a la réaction :

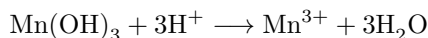


- On ferme rapidement le bouchon (sans laisser de bulle d'air) et on laisse sous agitation pendant 30 min.
- Il faut fermer car à mesure que le O_2 est consommé par la réaction :

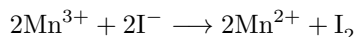


Si on laisse ouvert, le dioxygène de l'air pourra repasser en solution, ce qui fausserait le calcul.

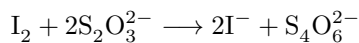
- Acidification
 - On se place en milieu acide pour que tous les $Mn(OH)_3$ formés (proportionnel aux O_2 présents initialement dans l'eau) deviennent des Mn^{3+} qui eux, sont ne régissent plus avec O_2
 - On a la réaction suivante :



- Ajout des KI
 - Le I^- réagit avec le Mn^{3+} uniquement selon la réaction :



- Titration de I_2 formé avec du thiosulfate de sodium :



On peut alors faire le bilan :

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

Finalement on a :

$$n_{O_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{4} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} V_{eq}}{4} \quad \text{Donc} \quad [O_2] = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} V_{eq}}{4V_0}$$

3.2 Résultats expérimentaux

On effectue le titrage et on détermine le volume à l'équivalence avec les incertitudes, sur gum surement parce que flemme. Dans le fascicule de TP, il est écrit qu'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.

4 Corrosion (si le temps le permet mais il vaut mieux faire la partie précédente bien carré)

Faire la partie aspect thermodynamique (1.2) de la leçons corrosion humide des métaux.

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. Egalement utilisés en métallurgie ou pour l'étude de la corrosion, les diagrammes de Pourbaix peuvent aussi être tracé 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.