

LC 23 : Diagrammes potentiel pH

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

Contents

1	Introduction	2
2	Exploitation des diagrammes E-pH	2
2.1	Lecture d'un diagramme E-pH : différents types de frontière	2
2.2	Superposition de diagrammes E-pH et interprétation	3
2.3	Utilisation du diagramme d'un seul élément : dismutation et médiamutation	4
3	Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler	7
4	Conclusion	9
5	Remarques	9

1 Introduction

Manipulation introductive : Dismutation du diiode
[Cf Sarrazin p.128]

Matériel

- Solution de diiode à 0,1 mol/L
- Solution de soude à 10 mol/L
- 2 éprouvettes

On a introduit avec le diiode une solution de soude : l'effet est de diminuer le pH de la solution. On observe une décoloration de la solution. On pourrait penser qu'une réaction acido-basique a eu lieu puisqu'on a modifié le pH, mais le diiode n'appartient à aucun couple acido-basique. Par contre il appartient à des couples oxydo-réducteurs. Comment un changement de pH peut induire une réaction d'oxydoréduction ?

Analogie avec les diagrammes P-T : en modifiant l'un des paramètres on force l'autre à varier aussi

Quand on a étudié les réactions acido-basiques on utilisait des diagrammes de prédominance ou les différentes espèces étaient représentées en fonction d'une variable de contrainte telle que le pH et idem avec les réactions d'oxydoréduction, on a représenté des échelles de potentiel... Mais les différents types d'échanges ne sont pas indépendants et pour visualiser les interactions entre ces deux phénomènes que sont l'échange d'électrons, contrôlé par le potentiel E, et les échanges de proton, commandé par le pH, on utilise les diagrammes E-pH, dont on vient de voir la méthode de construction. Ils vont nous permettre d'effectuer de nombreuses prédictions, d'ajuster des protocoles, et entre autre d'expliquer ce qu'on vient de voir.

2 Exploitation des diagrammes E-pH

2.1 Lecture d'un diagramme E-pH : différents types de frontière

Quelques rappels sur la lecture d'un diagramme E-pH :

- Quand on traverse une verticale en parcourant le diagramme de la gauche vers la droite, c'est à dire dans le sens des pH croissants, le domaine de prédominance de l'acide est à gauche et celui de sa base conjuguée est à droite.
- Quand on parcourt le diagramme de bas en haut on rencontre l'élément étudié sous des états d'oxydation croissants.

De ce fait il existe différents types de frontières, que l'on peut interpréter comme suit, à partir de l'exemple du diagramme du diiode :

- Frontière verticale : Si on fait varier le pH et que l'on traverse une frontière verticale, il y a une réaction acido-basique.
Exemple :
- Frontière horizontale : Si on fait varier le potentiel et que l'on arrive sur une frontière horizontale alors il y a une réaction d'oxydoréduction ne faisant pas intervenir d'ions oxonium.
Exemple :
- Frontière oblique : Si on fait varier le potentiel ou le pH et que l'on arrive sur une frontière oblique alors il y a une réaction d'oxydoréduction faisant intervenir les ions oxonium.
Exemple :

2.2 Superposition de diagrammes E-pH et interprétation

En superposant plusieurs diagrammes ou parties de diagrammes correspondant à différents éléments il est possible de déterminer les espèces ne pouvant pas cohabiter dans la solution et donc prévoir les réactions qui peuvent s'y dérouler.

Considérons deux couples Ox1/Red1 et Ox2/Red2 tels que $E(\text{Ox1}/\text{Red1}) = E_1$ et $E(\text{Ox2}/\text{Red2}) = E_2$. Considérons la réaction d'oxydoréduction :



Alors, en notant $n = \text{ppcm}(n_1, n_2)$:

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K} = -nF(E_1 - E_2)$$

On cherche à savoir si Ox1 va réagir avec Red2 si on les mets en présence, c'est à dire si la réaction va se faire dans le sens direct.

On met en présence Ox1 et Red2. On a deux cas :

- Si $E_1 > E_2$ alors $Q < K$ et l'évolution se fait dans le sens direct, c'est à dire que Ox1 va réagir avec Red2. Sur les diagrammes E-pH on visualises ça comme ça : domaines de Ox1 et de Red2 sont disjoints. Donc ils réagissent.
- Sinon Ox1 et Red2 ne réagissent pas ensemble. Sur les diagrammes E-pH on le visualises comme ça : domaines d'existence ou de prédominance communs. Donc ils peuvent coexister sans réagir l'un avec l'autre.

Conclusion :

Lorsqu'un système est à l'équilibre, le potentiel est unique en solution, donc tous les couples rédox présents ont le même potentiel, en conséquence :

- Deux espèces appartenant à des couples rédox différents ne peuvent coexister que s'il existe des valeurs de pH pour lesquelles leur potentiel rédox a la même valeur, c'est à dire si leurs domaines de prédominance ou d'existence ont une partie commune.
- Deux espèces n'ayant pas de domaine commun ne peuvent pas coexister et tendront à réagir l'une sur l'autre de manière à égaliser leur potentiel rédox. L'oxydant est la substance dont le domaine (de prédominance ou d'existence) est vers le haut du diagramme, le réducteur est celle dont le domaine est vers le bas.

Maintenant on revient sur l'iode

2.3 Utilisation du diagramme d'un seul élément : dismutation et médiamutation

Pour comprendre l'expérience introductive on se munit du diagramme complet de l'élément diiode. On part d'une solution de diiode et on basicifie le milieu. Si on prolonge les domaines en pointillés on voit que I_2 est dans deux domaines disjoints... Donc exactement comme on vient de le voir il va donc devoir réagir pour prendre une forme qui peut exister dans ce nouveau domaine de pH. Cette réaction est appelée une réaction de dismutation :

Dismutation : Réaction d'oxydoréduction dans laquelle l'oxydant et le réducteur qui réagissent sont constitués par une seule et même espèce.

Dismutation du diiode en milieu basique :



Maintenant imaginons l'effet inverse : on part d'une solution d'iodure de potassium et d'iodate de potassium que l'on acidifie. En dessous d'un pH de 8, les deux éléments n'ont PLUS de frontières communes donc ils ne peuvent plus être en équilibre l'un avec l'autre. Ils vont devoir réagir ensemble pour se trouver dans des conditions de potentiel dans lesquelles ils peuvent coexister. Ici on aura donc formation de diiode !

Médiamutation du diiode

[Cf Sarrazin p.155]

Matériel

- Solution de iodure de potassium à 0,1 mol/L
- Solution de iodate de potassium à 0,1 mol/L
- Solution d'acide sulfurique à 10 mol/L
- 2 éprouvettes

Le mettre sur slide maintenant :

Médiamutation : Réaction d'oxydoréduction dans laquelle l'oxydant et le réducteur formés sont constitués par une seule et même espèce. Il s'agit de la réaction inverse de la dismutation.

Dismutation des ions iodures et iodates :



Conclusions

Finalement lorsqu'on étudie le diagramme d'un seul élément on peut évaluer la stabilité intrinsèque des différentes espèces correspondant à cet élément :

- Si une espèce se retrouve dans un domaine ou elle n'a plus de domaine de prédominance ou d'existence elle a tendance à se dismuter.
- Deux espèces n'ayant pas de frontière commune ne pourront pas coexister et tendront à réagir l'une avec l'autre selon une réaction de médiamutation.

Maintenant qu'on a vu comment exploiter les diagrammes E-pH pour prédire les réactions qui vont avoir lieu dans un milieu réactionnel, on va voir leur application à l'élaboration d'un protocole de chimie expérimentale. Il s'agit de la méthode de Winkler.

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

Objectif : On veut doser la quantité de dioxygène dissous dans l'eau du robinet. Pour que la manip ne soit pas faussée par l'apport de dioxygène de l'air, on encode initialement le dioxygène dans une autre espèce, que l'on va ensuite titrer.

Matériel :

- Erlenmeyer de 250 mL avec un bouchon en plastique
- Cristalliseur
- Agitateur magnétique
- Burette et bécher pour titrage
- Eau du robinet
- 700 mg d'hydroxyde de sodium
- 2g de chlorure de manganèse
- Acide sulfurique à 9M
- Papier pH
- 3g de KI
- Thiosulfate de sodium à 0,01 M

Protocole

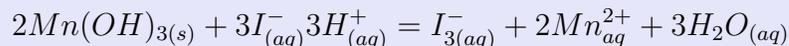
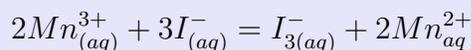
- Remplir l'erlen meyer de 250 mL avec de l'eau du robinet. Remplir à ras bord et introduire un barreau magnétique puissant.
- Ajouter environ 700 mg d'hydroxyde de sodium et 2g de chlorure de manganèse. Fermer très vite avec un bouchon en plastique pour éviter de piéger de l'air et on agite pendant 30 minutes. Un solide brun apparaît.

Pour expliquer la réaction qui se produit on regarde le diagramme E-pH du manganèse : Déjà Mn^{2+} ne réagit pas avec le dioxygène car ils ont un domaine commun, donc on passe en milieu basique pour qu'il devienne réactif, et on forme du $Mn(OH)_{2(s)}$. Puis on voit que les domaines du O_2 et du $Mn(OH)_2$ sont disjoints donc ils vont l'un se réduire l'autre s'oxyder pour se retrouver dans le même domaine. La réaction d'oxydoréduction qui a lieu est :

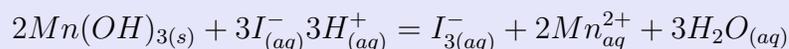
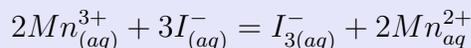
	$4Mn(OH)_2(s) + O_2(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons 4Mn(OH)_3$			
$t = 0$	$n_{Mn(II)_1}$	n_{O_2}	excès	0
$t = t_f$	$n_{Mn(II)_1} - 4n_{O_2}$	0	excès	$n_{Mn(III)} = 4n_{O_2}$

On a alors $n_{Mn(OH)_3} = 4n_{O_2}$ On ouvre et on ajoute très rapidement l'acide sulfurique à 9M jusqu'à avoir un $pH < 7$. Les solides disparaissent et la solution reste brune.

Cette acidification permet de se débarrasser du $Mn(OH)_2$ qui sinon continuerait à réagir avec le nouveau dioxygène qui se dissous. On a alors du Mn^{2+} . On a aussi formé du Mn^{3+} si on a suffisamment acidifié et donc désormais le $Mn(III)$ est présent sous les deux formes. On a : $n_{Mn^{3+}} + n_{Mn(OH)_3} = 4n_{O_2}$ Enfin on ajoute 3 g de KI et on agite vigoureusement. La couleur brune disparaît et la solution devient orange.

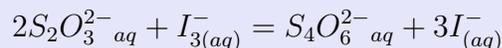


Donc finalement on a formé une quantité de I_3^- $n_{I_3^-} = \frac{n_{Mn(III)}}{2} = 2n_{O_2}$ On regarde les diagrammes $E-pH$: le I^- , que l'on a ajouté en excès, a un domaine disjoint avec les deux formes de $Mn(III)$ donc les réactions qui vont avoir lieu sont :



Donc finalement on a formé une quantité de I_3^- $n_{I_3^-} = \frac{n_{Mn(III)}}{2} = 2n_{O_2}$ Enfin on prélève 100 mL de cette solution et on les place dans un bécher, puis on la titre par une solution de thiosulfate de sodium à 0,01 M en repérant l'équivalence par ajout de thiodène. Le volume équivalent doit être de l'ordre de 10 mL.

L'équation support de titrage est la suivante :



A l'équivalence on a :

$$\frac{S_2O_3^{2-}}{2} = n_{I_3^-} = 2n_{O_2}$$

D'où :

$$n_{O_2} = \frac{[S_2O_3^{2-}]V_q}{4}$$

A l'équivalence on a :

$$\frac{S_2O_3^{2-}}{2} = n_{I_3^-} = 2n_{O_2}$$

D'où :

$$n_{O_2} = \frac{[S_2O_3^{2-}]V_q}{4}$$

Remarque : Pourquoi une eau avec une concentration en dioxygène élevée est saine pour la consommation ? Car cela signifie qu'il n'y a pas de bactérie dans l'eau qui consomment le dioxygène. Sinon y en aurait plus.

4 Conclusion

L'utilisation des diagrammes E-pH nous permet d'expliquer et prédire de nombreuses réactions mais on ne s'intéresse ici qu'à l'aspect thermodynamique... Aspect cinétique doit être utilisé pour valider les prévisions. Pour cela on utilisera un autre type de diagramme, diagrammes I-E, qui nous permettront par exemple d'expliquer et se prémunir du phénomène de corrosion.

5 Remarques

- Dire dès le départ que I_2 n'appartient pas à un couple acide-base mais pourtant le fait d'ajouter des ions hydroxydes fait une réaction
Plutôt que parler de diagrammes P,T parler de variance ? Variables intensives sur lesquelles on va pouvoir jouer. Moins risqué.
- Pré-requis : la construction a-t-elle déjà été faite ou va-t-elle être faite après ? Bizarre parce que toute la première partie aurait été déjà vue.
- Ou bien considérer qu'il y a eu un premier cours avec construction de diagramme, et donc ne pas refaire la partie avec les frontières, la faire juste sur diapo ! Faire

un bref rappel des frontières au tableau en montrant dès le départ le E-pH de l'iode, ne rien écrire !

- Justification de chacun de nos choix doivent être faits devant le jury donc c'est très bien ! Pourquoi les gants pourquoi ceci pourquoi cela
- XO_3^- avec X un halogène finit par -ate, et X^- finit par -ure
- Pourquoi le nombre d'oxydation de l'oxygène vaut -II ? Est-ce que c'est toujours le cas ? Non pas pour les peroxydes, où il passe à -I, ni pour O_2 ou il vaut 0.
- Electronégativité de l'oxygène ?
Echelle de Mulliken = moyenne entre EI et AE
Echelle de Pauling : basée sur une différence d'électronégativité qui dépend des énergies de liaisons, référence est l'hydrogène à 2,2
Chaque fois qu'on va de droite à gauche on enlève environ 0,5 ! Fluor à 4
- Différence entre l'ion H_3O^+ et ion H^+ ? Ion oxonium est l'ion H_3O^+ , et l'ion H^+ c'est simplement un proton ! Attention au vocabulaire, dire qu'on équilibre avec des protons et pas avec des ions oxoniums. Attention H^+ existe pas tout seul. H_3O^+ est ce que donne un proton dans l'eau !
- Loi réelle de Nernst ? Avec les activités. F c'est quoi ? $F = N_a e$ charge d'une mole d'électron
- Concentration de tracé à mentionner peut être ? Quand on est sur des solides penser au Ks
- Diagramme E-pH de l'eau
- Potentiels standards sont définis à pH nul
- Diagramme de Pourbaix = diagramme E-pH
- Sur la partie médiamutation/dismutation on pourrait parler des diagrammes de Frost : $\Delta_r G/F$ en fonction du nombre d'oxydation des espèces, qui permet quand on a par exemple une montagne, on peut faire l'analogie avec un maximum de potentiel donc instable d'où dismutation. Médiamutation pic vers le bas.
- Bonne idée de mettre les pointillés pour expliquer la dismutation
- Remarque si coup de panique problème de calcul : faire une petite pause prendre 10 seconde se calmer et réfléchir.
- Faire médiamutation sur slide après avoir fait proprement la dismutation
- Garder beaucoup de temps sur la méthode de Winkler qui est super (titrage !)

- Moi Didi j'ai trouvé que t'avais super bien expliqué la méthode de Winkler et les ballades sur le diagramme
- Comment on a bien du $Mn(OH)_2$? Précipité brun. Si on le déshydrate ? MnO c'est l'oxyde.
- Idée pendant Winkler : mesurer le pH régulièrement avec le papier pour le vérifier ou est-ce qu'on est !
- Pour les réactions qui ont lieu, donner les constantes d'équilibres pour montrer qu'elles sont grandes donc équilibre vraiment déplacé vers la droite
- Pourquoi changement de couleur ? On n'a plus de précipité quand on rajoute de l'acide, mais ça reste marron parce que les ions Mn^{3+} sont marrons. Puis quand on ajoute le KI on forme du diiode donc ça devient orange et le marron disparaît.
- thiosulfate et tétrathio?? A FAIRE A CHAQUE FOIS : CONNAITRE LES NOMS DE TOUTES LES ESPECES IONS ET COMPAGNIE DONT ON PARLE
- Quel type de complexe forme le thiodène avec le diiode ? Empois d'amidon dans de l'urée
Fonctionnement : on ajoute une pointe de spatule on forme un tout petit peu de complexe, on continue à titrer le peu de diiode libre qu'il reste, complexe réagit en dernier parce que c'est le plus stable ! (complexe tjrs stables)
- Solubilité de I_2 dans l'eau ? I_3^- c'est I_2 dans I^- donc prendre tout le monde en compte
- Axer beaucoup la leçon expérimentation c'est intéressant et complet : insister sur le fait qu'on joue sur le pH pour faire les réactions qui nous intéressent ! Bonne vingtaine de minutes sur Winkler
Qu'est-ce qu'on note au tableau ? Equations et tableaux d'avancements pour la dernière seulement (pas faire 3 fois la même chose) + titre des étapes
- Monte Carlo sur le résultat final ça va plus vite !