

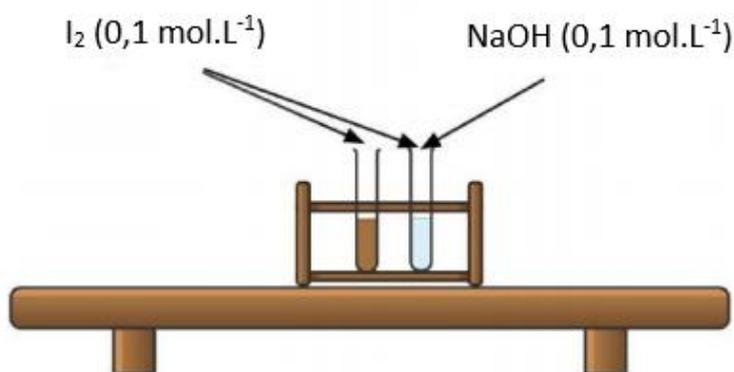
Diagrammes potentiel-pH

Niveau : CPGE

Prérequis : réactions acides-bases, titrage, thermodynamique de l'oxydoréduction, construction de diagrammes E-pH

Introduction

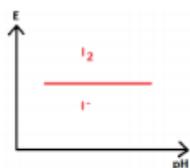
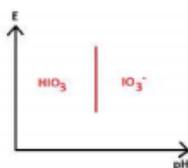
On va faire une manipulation introductive (la dismutation du diiode). On introduit de la soude dans une solution de diiode. On observe une décoloration qui correspond à la disparition du diiode quand le pH diminue. On pourrait penser qu'une réaction acido-basique a lieu mais le diiode n'appartient à aucun couple acido-basique. C'est en fait une réaction d'oxydoréduction. Nous avons vu au préalable la construction des diagrammes potentiel-pH, nous allons maintenant voir comment les utiliser et notamment pour expliquer ce que nous venons de voir.



I Exploitation des diagrammes

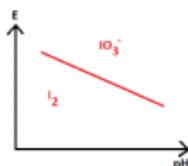
1) Rappels

Frontière verticale : Réaction acido-basique.



Frontière horizontale : Réaction d'oxydoréduction sans ions oxonium.

Frontière oblique : Réaction d'oxydoréduction avec ions oxonium.



Frontière verticale : $\text{IO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HIO}_3 (\text{aq})$

Frontière horizontale : $\text{I}_2 (\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^- (\text{aq})$

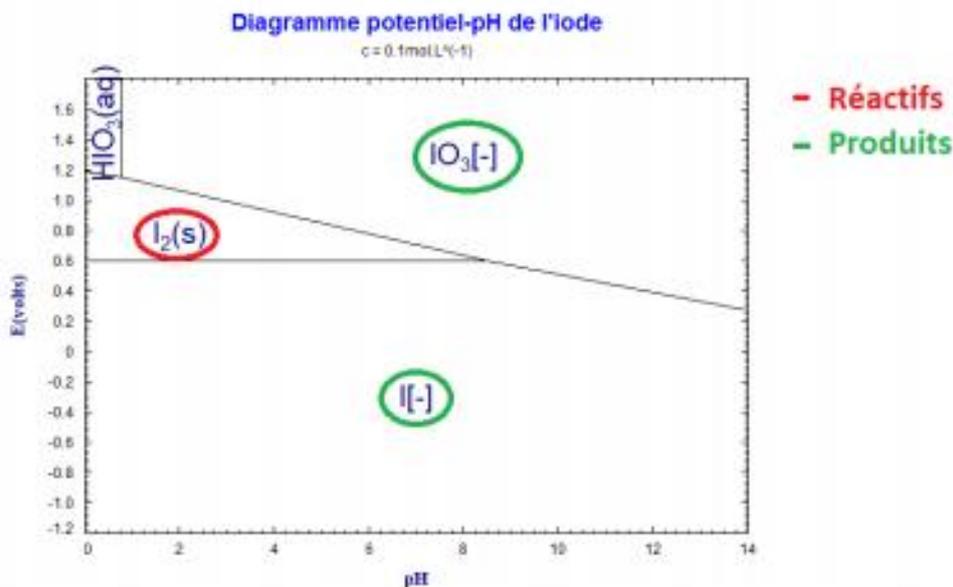
Frontière oblique : $2\text{IO}_3^- (\text{aq}) + 12\text{H}^+ (\text{aq}) + 10\text{e}^- = \text{I}_2 (\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{l})$

2) Dismutation et médiامتutation

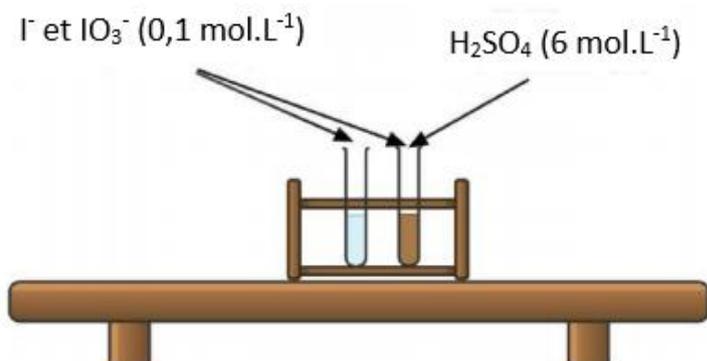
On va revenir sur l'expérience introductive en s'appuyant sur le diagramme potentiel-pH de l'iode. On a donc rendu basique une solution de diiode et observé une décoloration due à sa disparition lorsqu'on se place à des valeurs de pH où il n'a pas de domaine de prédominance. On observe une dismutation.

Dismutation : réaction d'oxydoréduction dans laquelle une espèce réagit avec elle-même

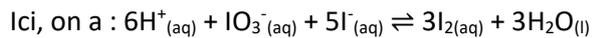
Ici, on a : $3\text{I}_2 (\text{aq}) + 6\text{HO}^- (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{IO}_3^- (\text{aq}) + 5\text{I}^- (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{l})$



On part maintenant d'une solution d'iodure de potassium et d'iodate de potassium que l'on va acidifier. On observe une coloration de la solution due à l'apparition du diiode puisque l'on est désormais à des valeurs de pH où le diiode a un domaine de prédominance (diagramme potentiel-pH de l'iode). On observe une médiامتutation.



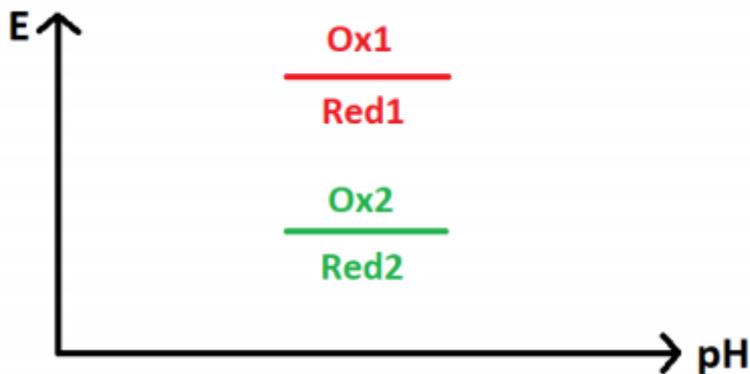
Médiamutation : réaction d'oxydoréduction dans laquelle une seule espèce est formée



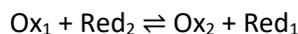
Remarque : la médiamutation est la réaction inverse de la dismutation, la réaction se fait si IO_3^- et I^- ont des domaines disjoints

3) Superposition de diagrammes E-pH

On considère deux couples rédox tels que $\text{Ox}_1 + n_1\text{e}^- = \text{Red}_1$ et $\text{Ox}_2 + n_2\text{e}^- = \text{Red}_2$, et $E(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) = E_1 > E_2 = E(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$.



Si on suppose que la réaction a lieu entre deux espèces ayant des domaines disjoints alors on aurait :



Ainsi, $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q}{K^o} \right) = -nF(E_1 - E_2) < 0$, n est le nombre d'électrons échangés (plus petit multiple commun entre n_1 et n_2).

Si on met en présence un oxydant et un réducteur ayant des domaines disjoints alors ils vont réagir. C'est équivalent à la règle selon laquelle le meilleur oxydant réagit avec le meilleur réducteur.

Remarque : On peut interpréter le diagramme potentiel-pH comme la succession d'une infinité d'échelles de potentiel à pH fixé.

On a vu théoriquement comment on utilisait les diagrammes potentiel-pH pour étudier des réactions. On va maintenant essayer d'appliquer tout cela à un exemple un peu plus complexe.

II Application : méthode de Winkler

Nous allons doser le dioxygène dissous dans l'eau du robinet afin d'évaluer sa qualité. Pour cela, nous utiliserons la méthode de Winkler.

1ère étape :

- On remplit un erlenmeyer de 250mL d'eau du robinet à ras bord et on le place dans un cristalliseur.
- On ajoute 700mg de soude et 2g de chlorure de manganèse.
- On bouche rapidement l'erlenmeyer en veillant à ne pas emprisonner d'air.



- On agite pendant 30min.
- Un solide brun apparaît.

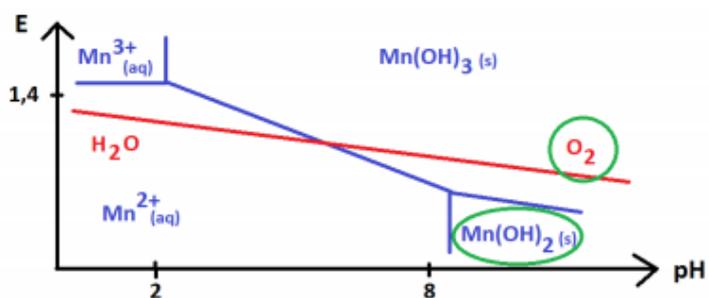


Figure: Diagramme E-pH (Mn et H_2O) ; $C_{travail}(Mn) = 10^{-2} mol.L^{-1}$

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

2ème étape :

- On ouvre rapidement et on ajoute de l'acide sulfurique afin de stopper la réaction entre le manganèse et le dioxygène.

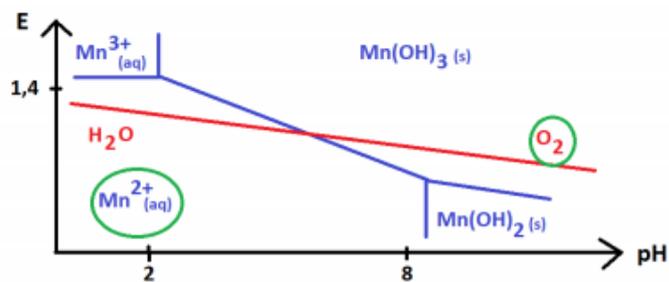


Figure: Diagramme E-pH (Mn et H_2O) ; $C_{travail}(Mn) = 10^{-2} mol.L^{-1}$

3ème étape :

- On ajoute 3g d'iodure de potassium.
- Le solide disparaît.

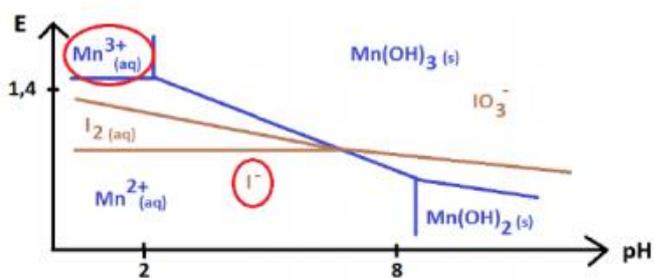


Figure: Diagramme E-pH (Mn et I_2) ; $C_{travail}(Mn) = 10^{-2} mol.L^{-1}$ et $C_{travail}(I) = 10^{-1} mol.L^{-1}$

	$4Mn^{3+}(aq) + 4I^{-}(aq) \rightleftharpoons 4Mn^{2+}(aq) + 2I_2(aq)$			
$t = 0$	$n_{Mn(III)}$	excès	$n_{Mn(II)_2}$	0
$t = t_f$	0	excès	$n_{Mn(II)_2} - n_{Mn(III)}$	$n_{I_2} = \frac{n_{Mn(III)}}{2}$

On a donc $n_{Mn(III)} = 2n_{I_2} \Rightarrow n_{O_2} = \frac{n_{I_2}}{2}$

4ème étape :

- On prélève $V_0 = 50\text{mL}$ de solution que l'on dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_{thio} = 0.01\text{mol.L}^{-1}$ (dosage par iodométrie).
- Pour mieux repérer l'équivalence, on ajoute du thiodène proche de cette dernière.

La réaction du dosage est : $I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2I^{-}(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$

À l'équivalence, $n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} \Rightarrow n_{I_2} = \frac{V_{eq}c_{thio}}{2} \Rightarrow n_{O_2} = \frac{V_{eq}c_{thio}}{4} \Rightarrow c_{O_2} = \frac{V_{eq}c_{thio}}{4V_0}$

$$\Delta V_{eq} = \sqrt{\underbrace{(0.03)^2}_{\substack{\text{burette} \\ \text{graduée}}} + 2 \times \underbrace{\left(\frac{0.05}{2}\right)^2}_{\substack{\text{demie} \\ \text{graduation}}} + \underbrace{(0.05)^2}_{\substack{\text{volume} \\ \text{1 goutte}}} \approx 0.06\text{mL}$$

$$\Delta V_0 = \sqrt{\underbrace{(0.2)^2}_{\substack{\text{pipette} \\ \text{graduée}}} + \underbrace{\left(\frac{0.2}{2}\right)^2}_{\substack{\text{demie} \\ \text{graduation}}} \approx 0.2\text{mL}$$

$$\Delta c_{thio} = \frac{0.005}{\underbrace{\sqrt{3}}_{\substack{\text{demi dernier} \\ \text{chiffre significatif}}}}$$

$$\Delta c_{O_2} = c_{O_2} \sqrt{\left(\frac{\Delta c_{thio}}{c_{thio}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2}$$

$$\Delta[O_2] = \Delta c_{O_2} \times M$$

	<i>Eau d'excellente qualité</i>	<i>Eau potable</i>	<i>Eau industrielle</i>	<i>Eau médiocre</i>
<i>Usages</i>	Tous usages	Eau potable, industrie alimentaire, abreuvement, des animaux, baignade, pisciculture	Irrigation	Naviguation, refroidissement
<i>O₂ dissous mg.L⁻¹</i>	> 7	5 à 7	3 à 5	< 3

Conclusion

L'utilisation des diagrammes potentiel-pH nous permet d'expliquer de nombreuses réactions d'oxydoréduction de façon thermodynamique mais ne nous dit rien de leur cinétique. Pour cela, il faudra utiliser des diagrammes intensité-potentiel. L'utilisation de ces deux types de diagrammes nous permettra par exemple d'expliquer la corrosion.

Bibliographie

- H-Prépa Chimie : 2^e année PSI/PSI*, Hachette 2005 (p155)
- La chimie expérimentale I : Chimie générale, Le Maréchal (Winkler)
- L'oxydoréduction, concepts et expériences, Ellipses (p128)

Questions

- Comment trouver l'équation de droite pour une frontière oblique ?
- ➔ On écrit la demi-équation en milieu acide (car potentiel standard défini à pH = 0) et on utilise la relation de Nernst en utilisant les conventions de tracé.
- Comment justifie-t-on le placement vertical des espèces dans le diagramme potentiel-pH ?
- ➔ Elles sont placées par ordre de nombre d'oxydation croissant pour E croissant.
- Quelle différence de vocabulaire pour les domaines entre espèces solide et liquide ?
- ➔ Pour liquide, domaine de prédominance et pour solide domaine d'existence.
- Que se passe-t-il quand on augmente le pH à partir du domaine de I₂ ?
- ➔ On a médiamutation peu importe d'où on part dans le domaine de I₂ et on forme autant de IO₃⁻ que de I⁻.