

LC n°25 : Diagramme E-pH

Fanny JOSPITRE

01/02/2016

Niveau

MPSI

Prérequis

- Oxydoréduction
- Acide Base
- Potentiométrie

Objectifs

- Interpréter les diagrammes E-Ph : prévoir les réactions thermodynamiquement favorisées et pouvoir ainsi adapter des protocoles expérimentaux.

Intro

Après avoir étudié séparément l'oxydoréduction et les réactions acidobasiques, je propose aux élèves l'expérience suivante : je fais réagir du permanganate de potassium et KI d'une part en milieu très acide et d'autre part en milieu très basique. On observe que en milieu acide le milieu s'est coloré en jaune alors qu'en milieu basique il s'est coloré en vert. Ainsi, selon le milieu, on obtient deux produits différents que l'on va déterminer plus tard dans la leçon.

En effet, les domaines d'existence ou de prédominance de certaines espèces redox dépendent du pH. On place sur un diagramme bidimensionnel ces domaines, c'est le diagramme E-pH. Il nous permet d'avoir sous forme graphique des informations thermodynamiques relatives à un élément selon son degré d'oxydation que l'on notera n.o.

A Présentation des diagrammes

A.1 Hypothèses et rappels

On étudie les réactions de la famille redox en solution aqueuse. On se place à $T = 298K$. Conventions choisies : A la frontière les espèces gazeuses sont à $P^\circ = 1bar$ et les espèces solubles sont à c_o qui est une concentration fixée arbitrairement.

Potentiel de Nernst et diagramme de prédominance pour coupe redox à rappeler sur un exemple

A.2 Diagramme de l'eau

Eau solvant redox à caractère amphotère.

Dans le couple où l'eau est oxydant, c'est le n.o(H) qui varie. Dans le couple où l'eau est réducteur, c'est le n.o(O) qui varie.

Donner le diagramme, on a deux pentes de même valeur : $-0,06pH$ indiquer la zone de stabilité thermodynamique de l'eau.

On va utiliser cette zone pour prévoir la stabilité d'une espèce dans l'eau.

A.3 Diagramme de l'iode

Dans le cas général on trace le diagramme pour un élément donné, et on parle de domaines de stabilité pour généraliser (domaine de prédominance/d'existence).

Donner le diagramme du l'iode avec dismutation. Diagramme tracé pour $n.o(I) = -1; 0; 5$ et $c_o = 1mol/L$

*Commentaires

Frontière verticale pour espèces de même n.o, elles sont alors classer selon leur caractère acido basique.

On retrouve les acides dans les zones de faible pH et les bases dans les zones de fort pH.

Ici à la frontière on lit le pKa il est très faible on a un acide fort.

Frontière horizontale/oblique sépare espèces de n.o différents

Pente nulle si pas d'échange de protons

et pente généralement négative si échange de protons

On retrouve les oxydants dans les zones de fort potentiel et les réducteurs dans les zones de faible potentiel.

Faire un tracé rapide pour montrer que n.o augmente lorsque E augmente.

Remarque : on a continuité du potentiel.

*Calcul de frontière pour un couple

*Remarque parler du diagramme primitif et de la dismutation

Transition : Maintenant que l'on a la structure de nos diagrammes on va les interpréter.

B Lecture de diagramme E-pH

B.1 Diagramme du fer

On trace $n.o(Fe) = 0, 1, 2$ et on se place à $c_o = 10^{-1}mol/L$

On peut obtenir le diagramme du fer expérimentalement, donner le schéma de principe.

Je donne aux élèves le diagramme vide (juste avec les frontières), je leur propose de placer les 5 espèces dont on va s'occuper pour vérifier qu'ils ont compris comment on arrivait à un diagramme.

*Lecture directe

On a deux valeurs particulières en abscisse, aux frontières verticales entre un ion soluble et un solide comment les retrouver ?

Ecrire l'équation de solidification

Expression du K_s , on peut donc remonter au pH. On a alors le pH à partir duquel notre solide précipite.

*Stabilité du n.o 2

Règle : Si domaines disjoints alors réaction quantitative

Fe^{3+} et Fe ont des domaines disjoints donc ne peuvent pas coexister, en milieu acide ils forment Fe^{2+}

Test : Solution colorée de fer 3 est décolorée par la limaille de fer. On vérifie la présence des ions fer 2 en ajoutant de la soude. D'après diagramme en milieu basique fer2 est sous forme $Fe(OH)_2$, on obtient un précipité verdâtre. Test validé

*Stabilité dans l'eau

Superposition des diagrammes

Règle : Si domaine commun avec l'eau alors stable dans l'eau

Ions Fer 3 et fer 2 stables dans l'eau.

*Réactions possibles thermodynamiquement

On regarde les domaines de stabilité qui sont disjoints

Exemple : si j'oublie un becher une solution d'ions fer 2 sur ma paillasse puis je la réutiliser ?
D'après le diagramme fer 2 est oxydé e fer 3 par le dioxygène
Test : Avec de la soude encore, on obtient un précipité couleur rouille $Fe(OH)_3$ test validé

B.2 Exemple introductif

Nous sommes armés pour comprendre l'exemple introductif

Superposition des diagrammes de l'iode et de Mn

On considère $n.o(Mn) = 0, 2, 3, 6, 7$ et on se place à $c_o = 10^{-2}$

en milieu acide par lecture du diagramme, on a formé du diiode d'où la couleur jaune-brune observée.

Tandis qu'en milieu basique on a formé MnO_4^{2-} d'où la couleur verte observée.

Transition : On utilise les diagrammes pour ajuster un protocole expérimental

C Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

La mesure en teneur du dioxygène dissous d'une eau est une indication de son niveau de pollution : moins il y en a et plus le niveau de pollution est important.

On superpose les trois diagrammes de Mn, I et celui de l'eau.

De cela on peut prévoir une réaction thermodynamiquement favorisée en milieu acide. Mais elle n'est pas observée car elle est trop lente d'où le fait qu'on fasse un dosage indirect.

*Protocole

Expliquer les différentes étapes et faire le dosage

A l'équivalence disparition de la couleur brune du diiode (utiliser un indicateur coloré comme le thiodène)

*Exploitation

Relation à l'équivalence puis faire le bilan des étapes quantitatives précédentes pour remonter à la concentration en dioxygène dissous.

*Remarque : Ordre des étapes en milieu basique puis acide important et se justifie grâce au diagramme.

Conclusion

Les diagrammes bidimensionnels E-pH nous permettent ainsi de prévoir les réactions thermodynamiquement favorisées. On a aussi abordé la notion de stabilité des espèces. Toutefois, les diagrammes ne nous renseignent pas sur l'aspect cinétique qui permettrait de compléter les données.

Enfi, les diagrammes E-pH nous emmène doucement vers les questions de corrosion, puisqu'ils nous informent des domaines de stabilité et de corrosion du métal.

Bibliographie

[1] Tec&Doc Chimie PCSI

[2] Belin CAPES Sciences Physiques de Chimie