

# LC 16 = Diagramme potentiel pH (construct° exclu)

Nrx : CPGE

Pre requis = oxydoreduct°

principe de construct°  
d'un diagramme pH

Bibli° : H. Peta l'année Olympique  
Le manuel chimie sup 1 Durand  
Chimie PSI Durand Fossier  
site remygen  
site eau  
site umiker  
site TP partie 1 Annu

## Intro

Nous avons vu que l'oxydant  $Ox$  d'un couple  $Ox/Red$  est d'autant plus fort que le potentiel du couple est élevé. Or, ce potentiel dépend des activités de  $Ox$  et  $Red$ , mais également dans le cas général, du pH. Ainsi, le potentiel redox standard du couple correspond à la valeur de  $E$  qd tte les activités st égales à 1, et en particulier quand  $pH = 0$  et ce permet donc de faire des prévisions qu'à  $pH = 0$ , a les react° électrochimiques en solut° dilués correspondent exactement à cette situat°, on doit donc étudier les variat° de  $E$  en fct° du pH.

En outre, nous avons vu précédemment comment utiliser les diagrammes de prédominance. On se propose ici d'étendre les diagrammes de prédominance au cas où il existe 2 variables de contrôle.

Ainsi on appelle diagramme  $E$ -pH d'un élément, un diagramme qui indique, selon le potentiel et le pH du milieu, quelle est la forme stable de l'élément. Ils sont également appelés diagrammes de Pourbaix, du nom du chimiste belge qui les a inventés.

⚠ Remps à faire avant!

# I) Présentation des diagrammes E-pH

## 1) Hypothèses et rappels

Un élément chimique existe en général en  $\neq$  formes. L'objectif est de définir les domaines de prédominance (espèce aq.) ou d'existence (espèce sol.) de ces  $\neq$  espèces en solution aqueuse. On construit pour cela un diagramme potentiel - pH : potentiel  $E(V)$  en ordonnée, et pH en abscisse. Les domaines d'existence/prédominance sont séparés par des frontières (horizontale, verticale ou oblique).

Le diagramme E-pH prend en compte, à une  $T^\circ$  donnée (298 K par convention), divers espèces ayant toutes en commun un même élément. Les espèces peuvent être dissoutes, gazeuses ou solides.

### ↳ Constante de frontière

- $C_T = \text{cte}$  : concentration totale (= concentration de titrant) en élément dissous (cette concentration est la somme des concentrations de toutes les espèces chimiques dissoutes dans l'eau, chaque concentration étant multipliée par le nbre d'élément contenu dans l'espèce chimique puisqu'il s'agit d'une concentration en elm<sup>n</sup> chimique)
- À la frontière, il y a égalité des concentrations des espèces
- Pour une espèce en solution et une espèce solide, la frontière correspond à la limite d'apparition de la phase solide [espèce dissoute] =  $C_T$
- Pour une espèce gazeuse, on fixe arbitrairement la press<sup>o</sup>  $P_i = P^o = 1 \text{ bar}$

Soit concentration très faible ( $10^{-6}$ ) car utilisée pour étudier le cas où on considère généralement qu'un métal M se corode si  $[M^+] > 10^{-6}$

→ frontière verticale = l'élément considéré à le même état d'oxydation, on peut alors envisager des bilans acide-base, de précipitation ou de complexation qui les relient. Pour un couple acide-base, à la frontière [acide] = [base] donc  $\text{pH} = \text{pKa}$ , donc l'acide domine avant pKa et la base au dessus du pKa.

→ frontière oblique / horizontale : l'élément considéré n'a pas le même état d'oxydation, c'est donc un couple redox, l'espèce au dessus de la frontière est l'oxydant, en dessous le réducteur.

La frontière est tracée à l'aide de l'éq. de Nernst.

⚠ Attention à l'écran principe  $E = f(\text{pH})$

Critère de réactivité : lorsque 2 espèces ayant leur domaines de stabilité disjoint à pH donné, et mises en présence, leur réaction est favorisée thermodynamiquement et espèces ne peuvent être compatibles entre elles que si leurs domaines de prédominance (ou d'existence) sont contigus.

L'oxydant sera l'espèce dont le domaine de prédominance est le plus haut sur le diagramme, le réducteur est celle dont le domaine est le plus bas ("règle du Y")

→ En superposant les diagrammes, on peut préciser les espèces compatibles et celles qui vont réagir ensemble.

⚠ Attention à l'écran un exemple

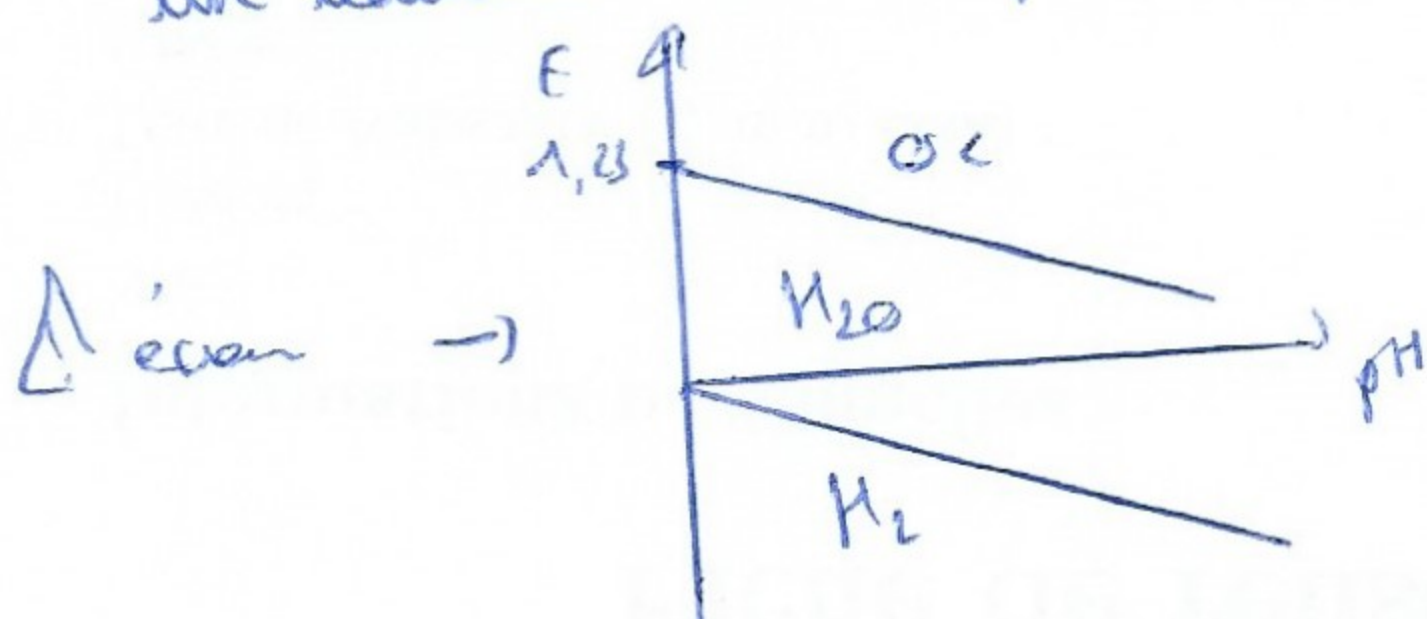
La zone de réaction sera d'autant plus grande que les droites sont éloignées.

(Rq : à les droites et poches, le règle doit être appliquée avec prudence : en thermodynamique c'est l'affinité qui permet de trancher quant au sens de déplacement d'une réaction)

### e) Diagramme de l'eau

plqs de Dumas et L'année H prep

L'eau étant le solvant, il est nécessaire de connaître son domaine de stabilité thermodynamique. La molécule  $\text{H}_2\text{O}$  est amphotère, elle peut se comporter soit comme un réducteur (n.o(O) qui varie) soit comme un oxydant (n.o(H) qui varie)

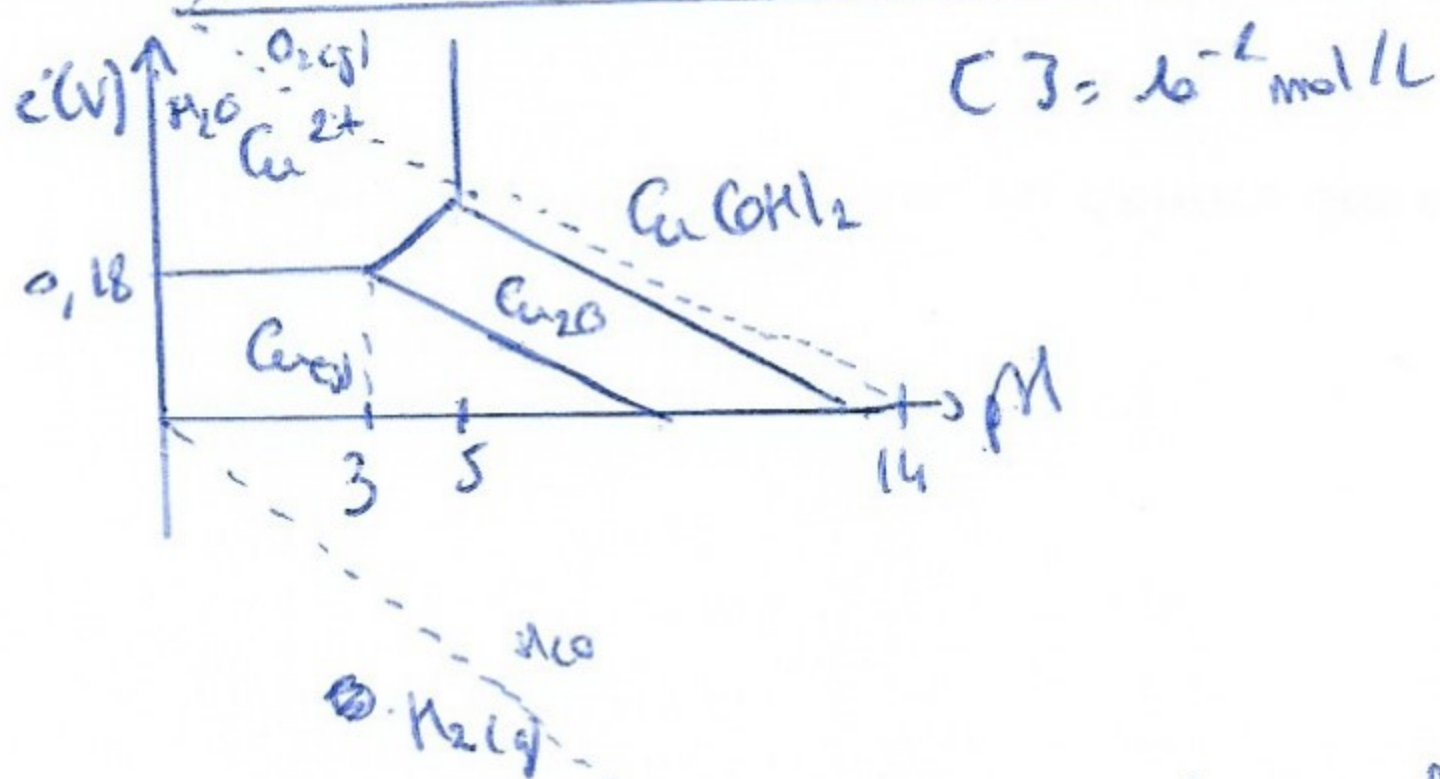


On en déduit thermodynamiquement

- l'eau est stable entre les 2 diétes tracés
- l'eau est réduite en  $H_2$  (diéte -0,06 pH)
- l'eau est oxydée en  $O_2$  (diéte 1,23 -0,06 pH)

(b) L'expérience montre que la largeur de stabilité de l'eau observée en pratique est supérieure, elle est de l'ordre de 2V; la raison est d'ordre cinétique: la réaction d'oxydation de l'eau est très lente à  $T^\circ$  ordinaire et il faut un potentiel nettement supérieur au potentiel spontané pour la rendre rapide; de même la réaction de réduction de l'eau peut être lente et il faut souvent un potentiel nettement inférieur au potentiel spontané (jusqu'à -0,25V) pour la rendre rapide. Cette largeur est indépendante du pH car les 2 diétes // mais dépend de la pression de travail choisie.

- Étude du cas d'un métal (Cuivre) en présence d'eau



Zone de stabilité : zone où il existe dans l'eau

Zone de ~~corrosion~~ <sup>passivité</sup> : " " " pas mais où prédomine un précipité (ce dernier forme une couche de protection autour du métal, ce qui le protège vis-à-vis de l'oxydation par l'eau)

Zone de corrosion : zone où il existe pas mais où un ion ou un complexe dissous dans l'eau prédomine.

→ Analyse rapide :

- Quel que soit le pH,  $Cu^{(s)}$  et  $Cu^{(II)}$  possèdent un domaine de prédominance / coexistence avec  $H_2O$  - par contre l'état  $Cu^{(I)}$  n'est représenté que par l'oxyde cuivreux  $Cu_2O$ .
- On voit que quel que soit le pH, le cuivre n'est pas oxydé par l'eau désoxygénée, le cuivre est un métal noble : domaine joint.

- Dans l'eau (aérée), on peut précipiter du métal comme par l'oxygène forme des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en milieu acide, le sel se décolorie ou le précipite  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

(Si le tps = dismutat° ou médiamentat°

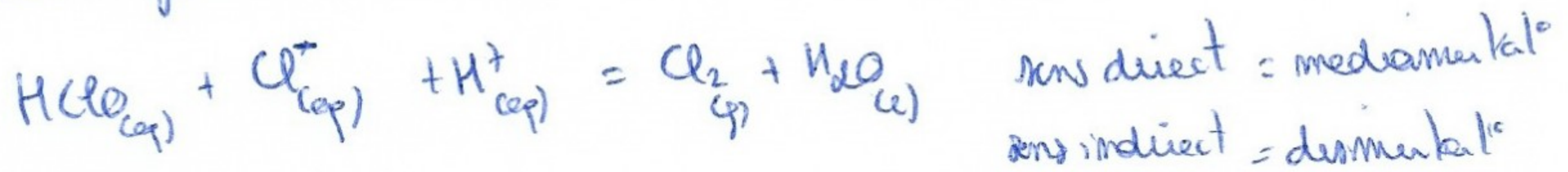
Dismutat° = react° redox dans laquelle l'ox et le red se font et st une seule et m<sup>e</sup> espèce.

Médiamentat° → react° inverse

Cela se caractérise dans un diagramme par un coin cela signifie que l'espèce se décompose au delà du coin.

Ex = pourquoi se fait-il jamais mélanges les produits mélangés?

Eau de javel ( $\text{Cl}^-$ ;  $\text{ClO}^-$ ) + détachant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )



→ formation de  $\text{Cl}_2$  très toxique!

Il faut mentionner le diagramme  $E = f(\text{pH})$  de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cl}_2$

## II) Diagramme E-pH du fer

### 1) Stabilité des espèces du fer

Matériel Diagramme E-pH du fer

Matos: pH-mètre, électrode de verre (sonde a-pH), électrode au platine, électrode de ref (calomel saturé), millivoltmètre, agitateur

Solut° connus, chlorure de fer (III) 0,1 M, sel de Mohr 0,1 M, acide sulfureux 1 M, sonde a<sup>+</sup> 1 M et 0,1 M

Matos = Etalonner le pH-mètre avec les solut° connus

Dans un bocal verser 20 mL de chlorure de fer (III), 20 mL de la solut° de sel de Mohr et 5 mL acide sulfureux

Placer les électrodes

Ajuster progressif de  $\text{OH}^-$  à 1 mol/L

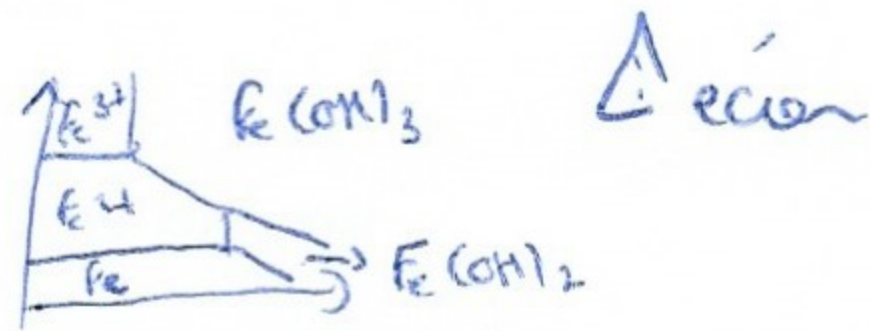
Le solut<sup>o</sup> initialement jaune clair  $(Fe(OH)_2)^{3+}$  devient orange par format<sup>o</sup> de  $[Fe(OH)_2OH]^{2+}$  puis un précipité rouille d'hydroxyde de fer  $Fe(OH)_3$  apparaît.

Puis ajout progressif de  $OH^-$  à 0,1 M pour augmenter le pH plus doucement.

Le solut<sup>o</sup> forme un précipité vert (noir)  $Fe(OH)_2$

→ réaliser du diagramme de min<sup>o</sup> en situat<sup>o</sup> rapide (pour comprendre rapidement la construct<sup>o</sup>) : on obtient les domaines d'existence et de prédominance en fct<sup>o</sup> des nombres d'oxydat<sup>o</sup>.

Puis on monte le diagramme réel



L'ion  $Fe^{3+}$  ne peut exister qu'en milieu très acide, pour cette raison que les solut<sup>o</sup> jaunes et très très acide.

Les solut<sup>o</sup> jaunes ( $Fe^{2+}$ ) et également à pH acide

Le fer au degrés III et 0 n'ont pas de domaine commun, on lui met en présence d'ions  $Fe^{3+}$  et  $Fe(s)$  →  $Fe + 2Fe^{3+} = Fe^{2+}$

• Stabilité du fer dans l'eau

→ Examen E-pH du fer et de l'eau superpurs

- À H pH le fer II et III est stable dans l'eau

- Le fer métallique est oxydé en milieu acide  $Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2$

contrairement au cuivre, le fer n'est pas stable dans l'eau → domaine disjoint

- En présence de dioxygène, seul le fer III est stable. Pour cette raison que les

solut<sup>o</sup> de fer II utilisés au labo doivent être fraîches, car elles s'oxydent progressivement en fer III au contact de l'air.

- De m<sup>o</sup>, un précipité de  $Fe(OH)_2$  devient de couleur rouille par oxydat<sup>o</sup> en contact avec  $O_2$  en  $Fe(OH)_3$

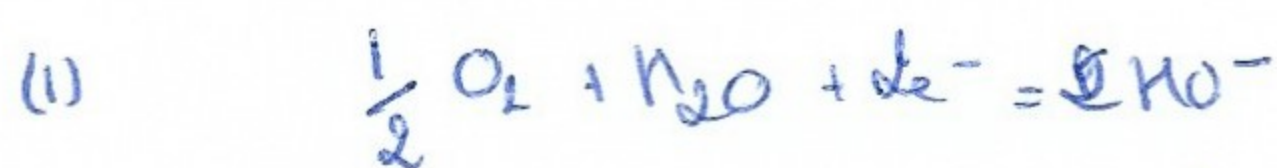
Plus généralement, la réduction de  $Fe^{2+}$  en  $Fe$  est possible pour H couple donc la frontière est en dessous de celle de  $Fe^{2+}/Fe$ . L'oxydation de  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$  est possible en milieu acide par un oxydant tel que son potentiel est au dessus de celui entre  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , et à l'inverse il y a réduction pour H potentiel en dessous.

### III) Applicat° en labo : le dosage de Winkler

#### 1) Principe et justification

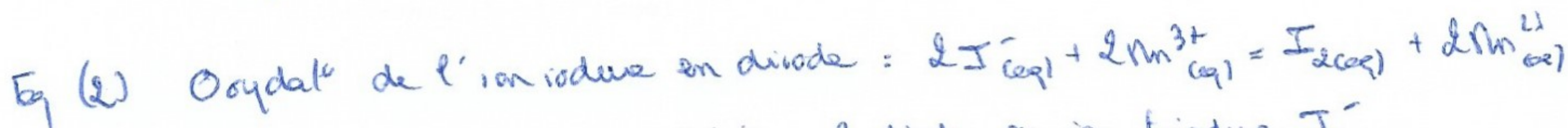
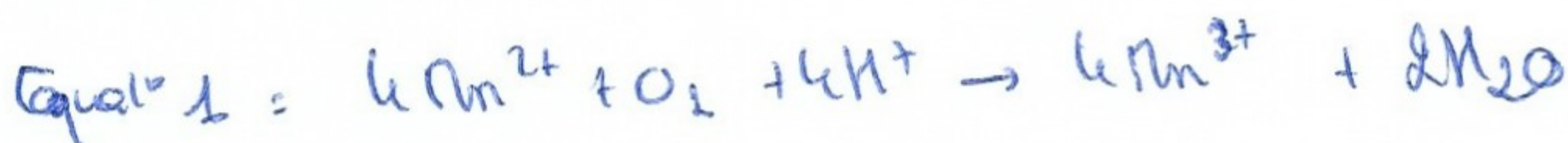
- Le dosage dissous dans l'eau est une mesure de la qualité de celle-ci. En grande quantité, l'eau a meilleur goût et contient moins de microorganismes. (vite eau)
- Difficulté du dosage : on ne peut pas faire le dosage à l'air libre car on aura dissolut° de  $O_2$  aqueux et cela faussera les résultats. Il faut donc "tempérer" le dosage en solut° en une autre espèce que l'on pourra doser
- Donner les équat° tout en mentionnant le trajet sur le diagramme E-pH

Δ Eau suppon° des diagrammes eau, manganèse et iode

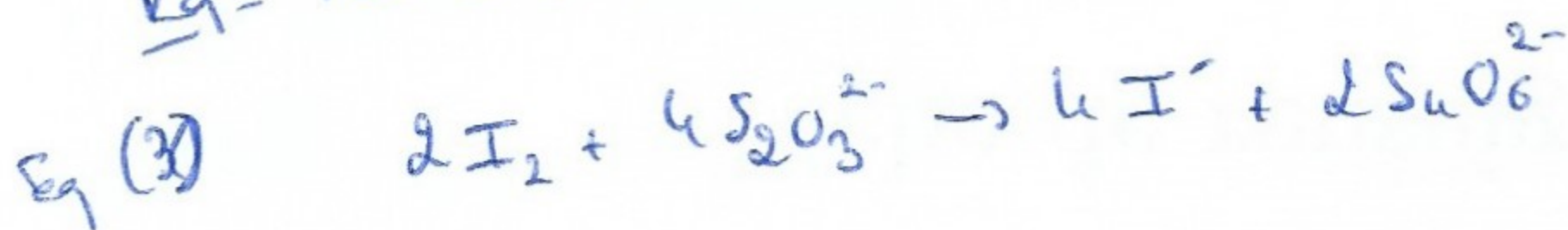


Δ Prévoir eq et faire le suri sur l'écran

$Mn^{2+}$  et  $O_2$  → domaines déjoints en milieu tamponné → oxydat° de  $Mn^{2+}$  par  $O_2$   
 réact° lente car concentrat° faible



Eq - KI est mis en excès → solubiliser le diiode en ion triiodure  $I_3^-$



## 2) Titre en ceune

△ Namip lemauechal p77 Dumed

Dosage du dioxygène dans l'eau du robinet

- Principe = oxydat° du manganèse en milieu basique  $\rightarrow \text{Mn(OH)}_3$

passage en milieu acide  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$

redut° des ions  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  par  $\text{I}^-$  en excès

dosage du  $\text{I}_2$  avec fene<sup>-</sup> par  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

↳ on a  $n_{\text{O}_2} = 4 n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$  et  $n_{[\text{O}_2(\text{aq})]} = 2 [\text{I}_2(\text{aq})]$

Puis devant le jury l'acidifiat° et le dosage

↳ On peut montrer le brunissement dans un becher à côté

On peut facilement obtenir une valeur de  $\text{O}_2$  de 100% un peu élevée. L'eau du robinet est probablement de très bonne qualité mais cette valeur est notamment due au dioxygène de l'air s'étant dissous dans le solut°

On ne peut pas avoir oxydat° de  $\text{I}_2$  par  $\text{O}_2$  en  $\text{IO}_3^-$  pour 2 raisons : on est en milieu acide, et il y a beaucoup de cinétique

Il n'est pas clair que l'on forme réellement  $\text{Mn(OH)}_3$  en milieu basique = il peut s'agir de  $\text{MnO(OH)}_2$  (voir wiki anglais)

(8:6 tps)

↳ IV) Applicat° industriel = hydrometallurgie de zinc

↳ but !

étapes  $\rightarrow$  4 levrat°  $\rightarrow$  précipitat°  $\rightarrow$  cementat°  $\rightarrow$  électrolyse  $\Delta$  (cette étape)

↳ point clé de l'année



## Conclusion

Les diagrammes E-pH permettent de mesurer les réactions thermodynamiquement possibles. Ils nous emmènent doucement vers les questions de corrosion, puisqu'ils nous indiquent des domaines de stabilité et de corrosion du métal. Ces diagrammes et leurs utilisations pour étudier des réactions redox complexes.

Il faut cependant garder à l'esprit que seules les conditions thermodynamiques sont prises en compte et que la cinétique a aussi son mot à dire pour déclencher possible une réaction.

avec question site température

↳ métallurgie

influence de  $[C]$  sur  $E = f(pH)$

cinétique

construction diagramme