

27/01/2020

# I – Thermodynamique

## I.6 : Solutions aqueuses

### Chapitre I.6.5 : Diagrammes potentiel-pH



# Problématique

## **Chapitre précédent : Outils et applications pour l'oxydoréduction**

- ➔ Relation de Nernst
- ➔ Constante d'équilibre
- ➔ Affinité chimique
- ➔ Piles
- ➔ Influence de la complexation et de la précipitation
- ➔ Influence du pH : potentiel standard apparent

## **Diagrammes potentiel-pH**

- ➔ Outil graphique pour éviter les calculs
- ➔ Visualiser/prévoir les possibilité de réaction

# Plan du cours

## 1 – Présentation

- Description des diagrammes
- Nature des espèces/domaines
- Types de frontières et conventions

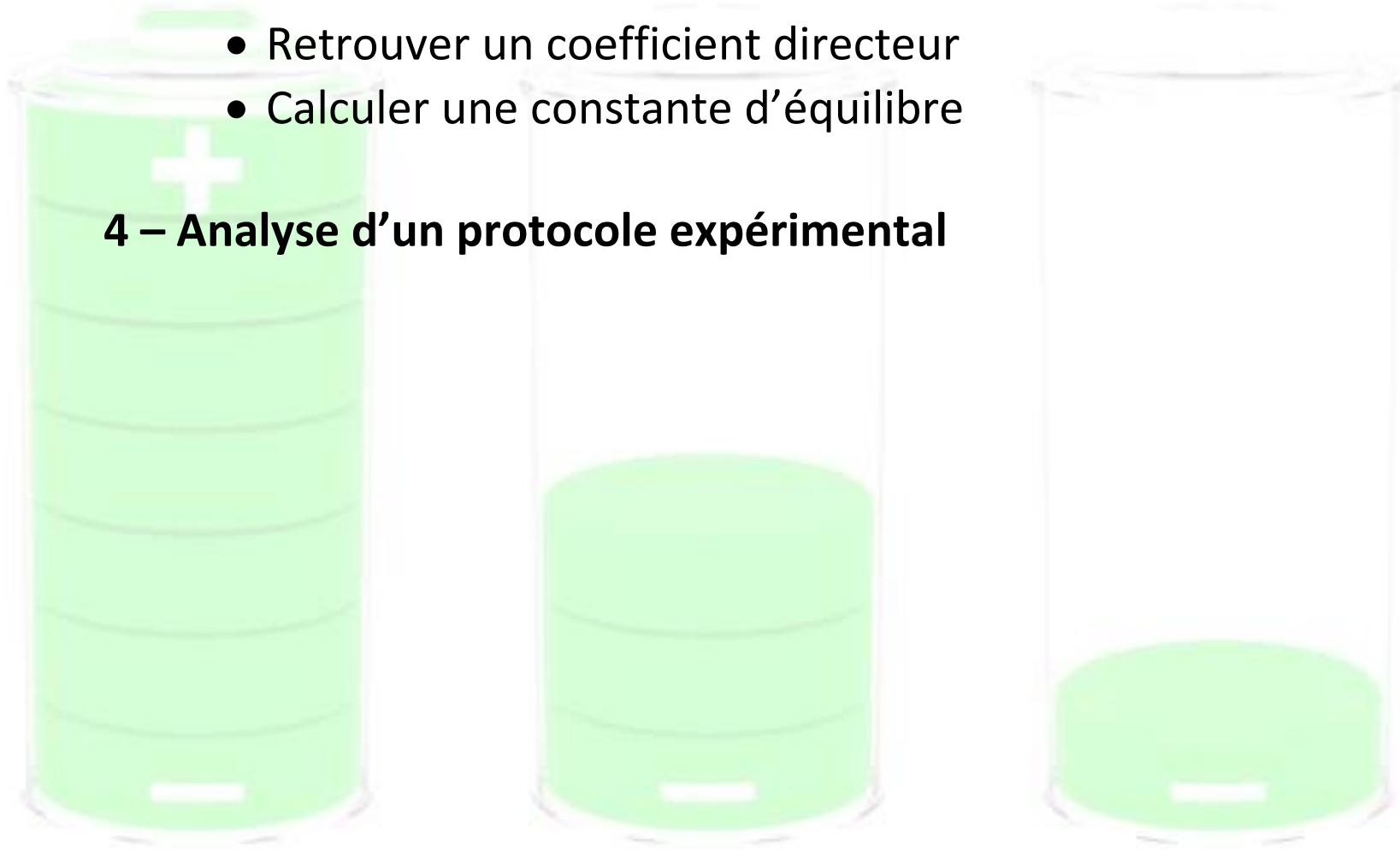
## 2 – Application à la prévision de réaction

- Stabilité d'une espèce dans l'eau
- Etude d'un exemple
- Prévoir une dismutation
- Limite des prévisions

### 3 – Applications académiques

- Lire un  $E^\circ$
- Retrouver un coefficient directeur
- Calculer une constante d'équilibre

### 4 – Analyse d'un protocole expérimental



# 1. Présentation

## 1.1. Expérience

### Doc 1 – Descriptif d'une expérience

Deux solutions, l'une contenant des ions fer(III)  $\text{Fe}^{3+}$ , l'autre contenant des ions iodure  $\text{I}^-$ , sont mélangées. Selon le pH imposé au système, on observe ou non la formation de diiode de couleur brune.

A pH = 0 ou 1, le milieu reste transparent et on note la formation de diiode.

A pH = 2 ou 3, le milieu se trouble et on note la formation de diiode.

A pH = 5, le milieu se trouble mais on n'observe pas la formation de diiode.

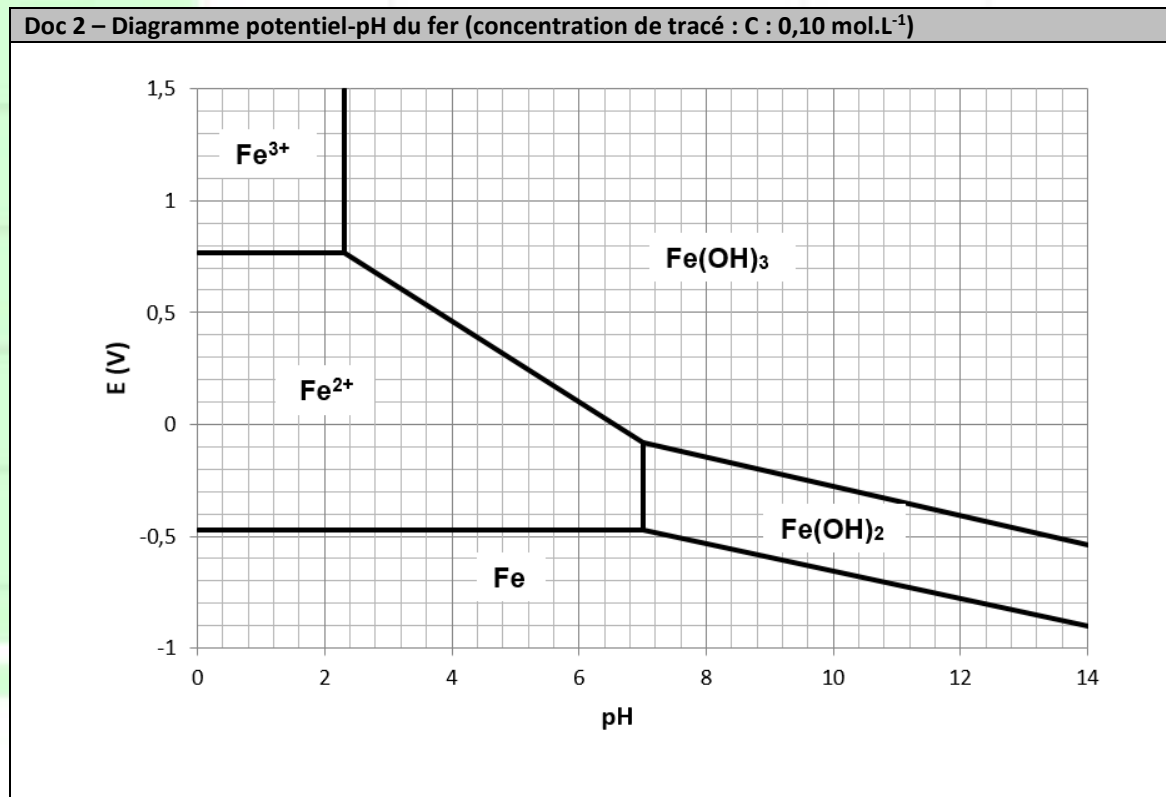
*Données* :  $E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})) = 0,54 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 0,77 \text{ V}$

- **Limite des prévisions avec échelle de  $E^\circ$**
- **Informations apportées :**
  - Nature du précipité ?
  - Nécessité de prendre en compte le pH

## 1.2. Description d'un diagramme

- **But :**

- Prévoir via un graphique les transformations
- Comparaison des conditions de stabilité



- **Description :**

- Abscisse ?
- Ordonnée ?
- Unité d'un coefficient directeur ?
- Nombre d'éléments chimiques concernés ?
- Quels types d'espèces y apparaissent ?

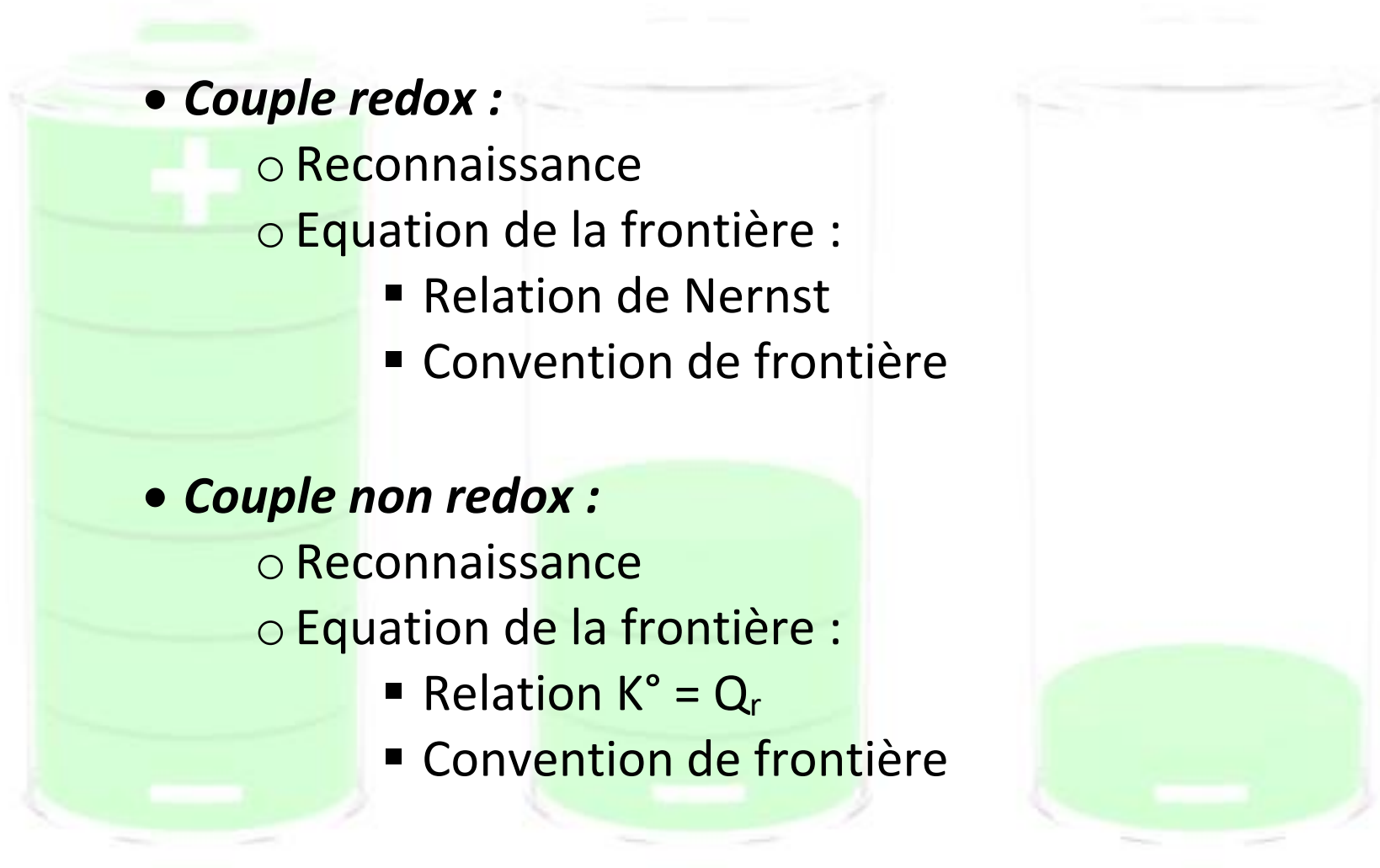
- **Disposition des espèces :**

- Sur une verticale (à pH constant) ?
- Sur une horizontale (à potentiel constant) ?

- **Nature des domaines :**

- Distinction entre prédominance/existence.
- Existence en dehors de son domaine de stabilité ?

## 1.3. Types de frontières





## • Conventions de frontière

Exemple : frontière entre les espèces  $I_2(aq)$  et  $I^-(aq)$

### Doc 3 – Conventions utilisées pour le tracé des diagrammes potentiel-pH

L'équation d'une frontière entre deux espèces s'obtient en appliquant :

- La relation de Nernst pour les couples redox (frontières horizontales et obliques)
- La relation de Guldberg-Waage ( $K^\circ = Q_r$ ) pour les couples non redox (frontières verticales).

Ces deux relations font apparaître les activités d'un ou plusieurs constituants. L'obtention d'une équation numérique nécessite d'indiquer les valeurs de ces activités à la frontière.

Pour les gaz, une pression de tracé  $P_{tra}$  est introduite :

*« A la frontière, la pression partielle d'un constituant gazeux est égale à  $P_{tra}$  ».*

Pour les solutés, plusieurs conventions existent. Elles introduisent une concentration de tracé,  $C_{tra}$  :

- Convention scolaire : *« A la frontière, la concentration de chaque soluté est égale à  $C_{tra}$  ».*
- Convention molaire : *« La concentration totale en espèces dissoutes est égale à  $C_{tra}$ . A la frontière, deux solutés ont des concentrations molaires égales. ».*
- Convention atomique : *« La concentration totale en atomes dans les solutés est égale à  $C_{tra}$ . A la frontière, les concentrations atomiques sont égales. ».*

## 2. Application à la prévision de réactions

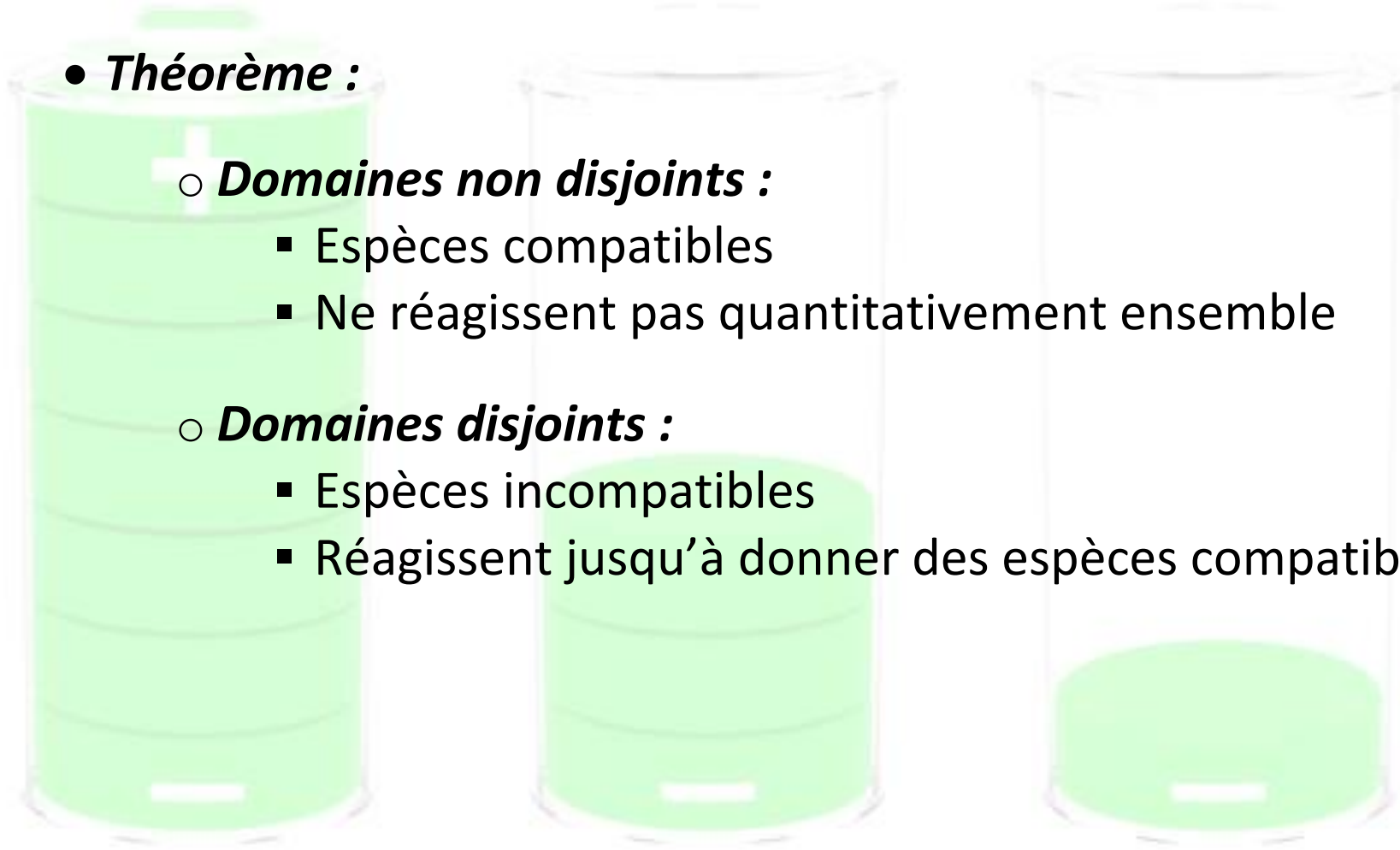
- **Théorème :**

- **Domaines non disjoints :**

- Espèces compatibles
- Ne réagissent pas quantitativement ensemble

- **Domaines disjoints :**

- Espèces incompatibles
- Réagissent jusqu'à donner des espèces compatibles



## 2.1. Stabilité dans l'eau

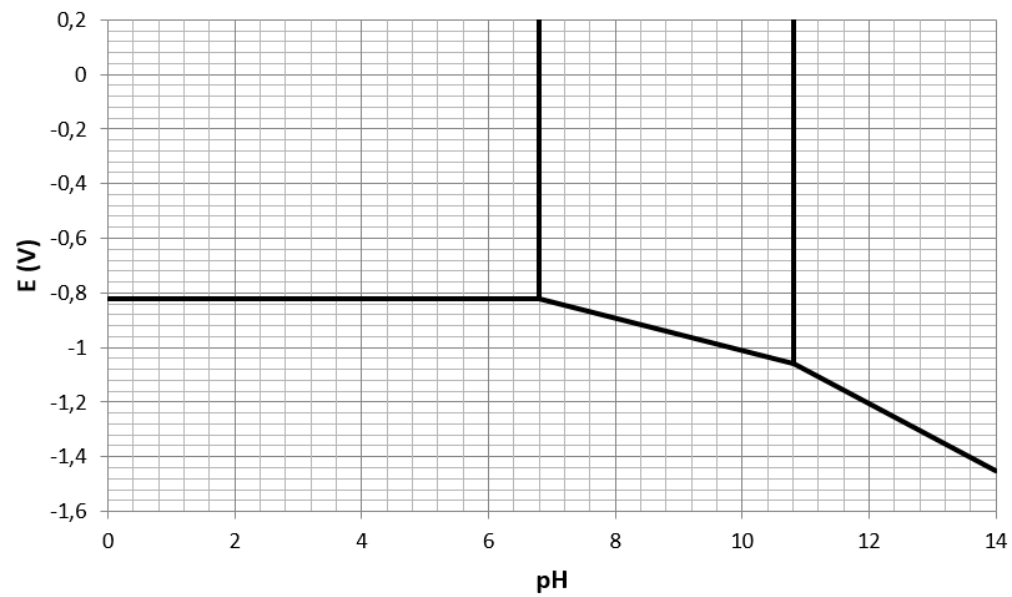
- ***Eau = ampholyte redox***

- Deux couples
- Pourquoi  $H^+/H_2$
- Frontières :
  - Relations de Nernst
  - Convention de frontière :  $P_{\text{gaz frontière}} = P^\circ$
- Tracé et interprétation

- ***Superposition de diagrammes***

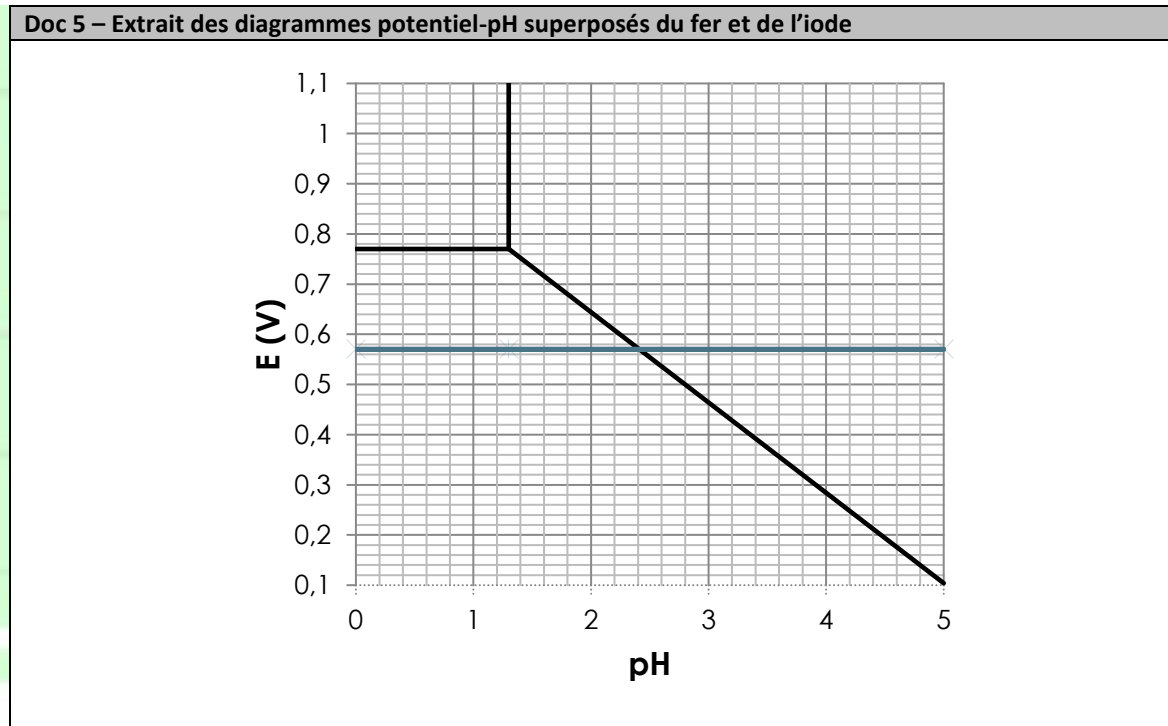
- Pourquoi superposer ?
- Diagramme du zinc :  $Zn(s)$ ,  $Zn^{2+}(aq)$ ,  $Zn(OH)_2(s)$  et  $ZnO_2^{2-}(aq)$
- Espèces stables ?
- Espèces instables et équation de réaction

Doc 4 – Diagramme potentiel-pH du zinc (concentration de tracé :  $C : 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ )



## 2.2. Retour sur l'expérience d'introduction

- Diagrammes potentiel-pH partiels superposés des éléments :
  - Fer (limité aux espèces  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  et  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ )
  - Iode (limité aux espèces  $\text{I}_2(\text{aq})$  et  $\text{I}^-(\text{aq})$ ).



## 2.3. Prévoir un cas de dismutation

- **Définitions :**

- Dismutation
- Médiamutation

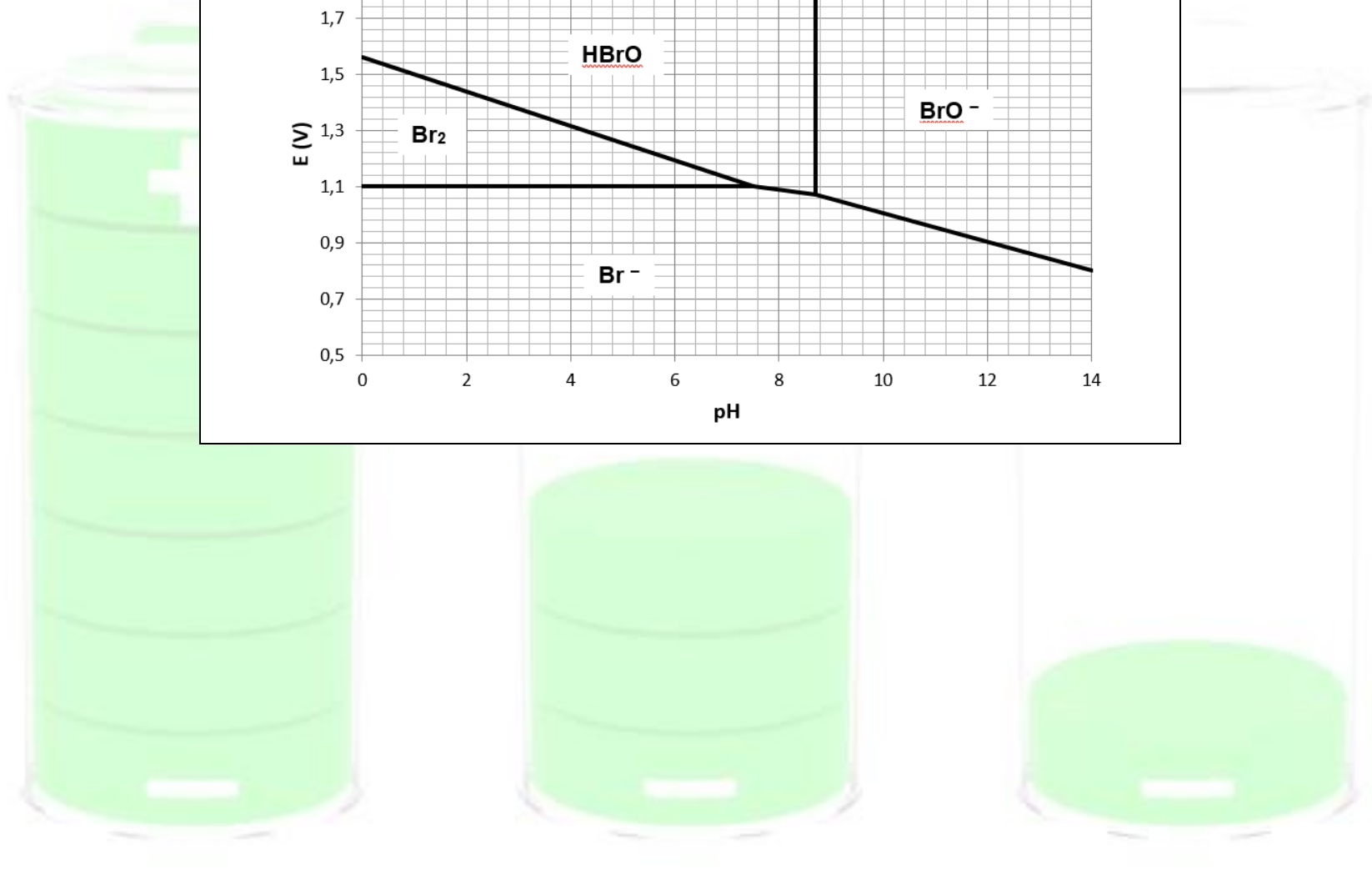
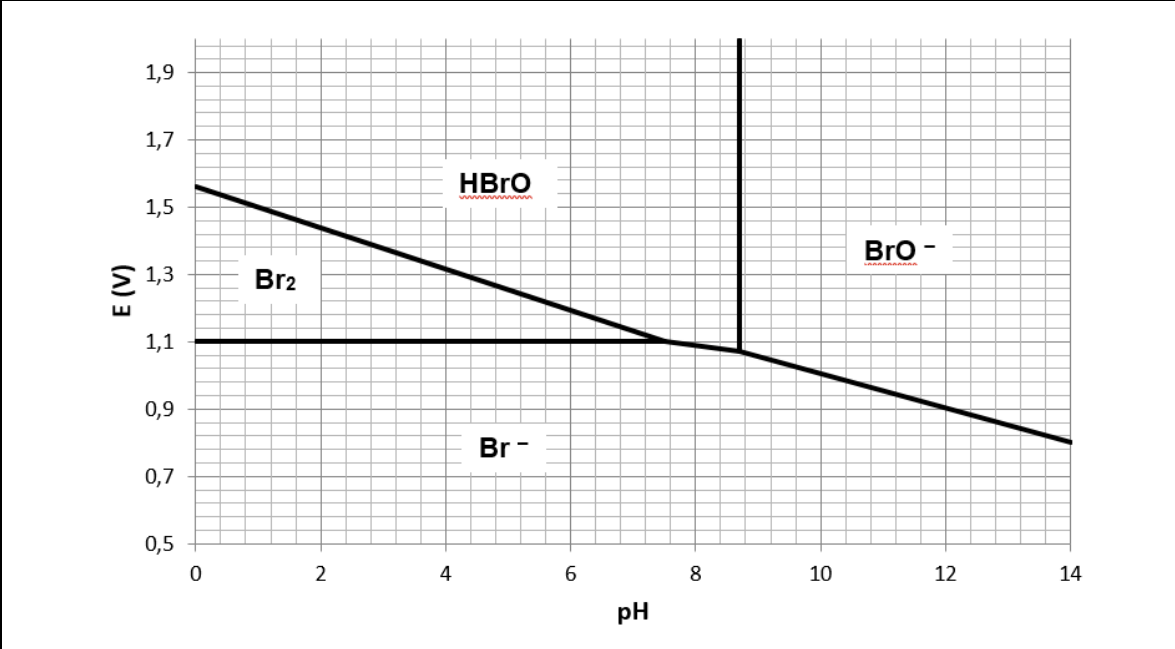
- **Reconnaissance :**

- Domaine en « coin »
- Pourquoi ?

- **Etude du diagramme potentiel-pH du brome :**

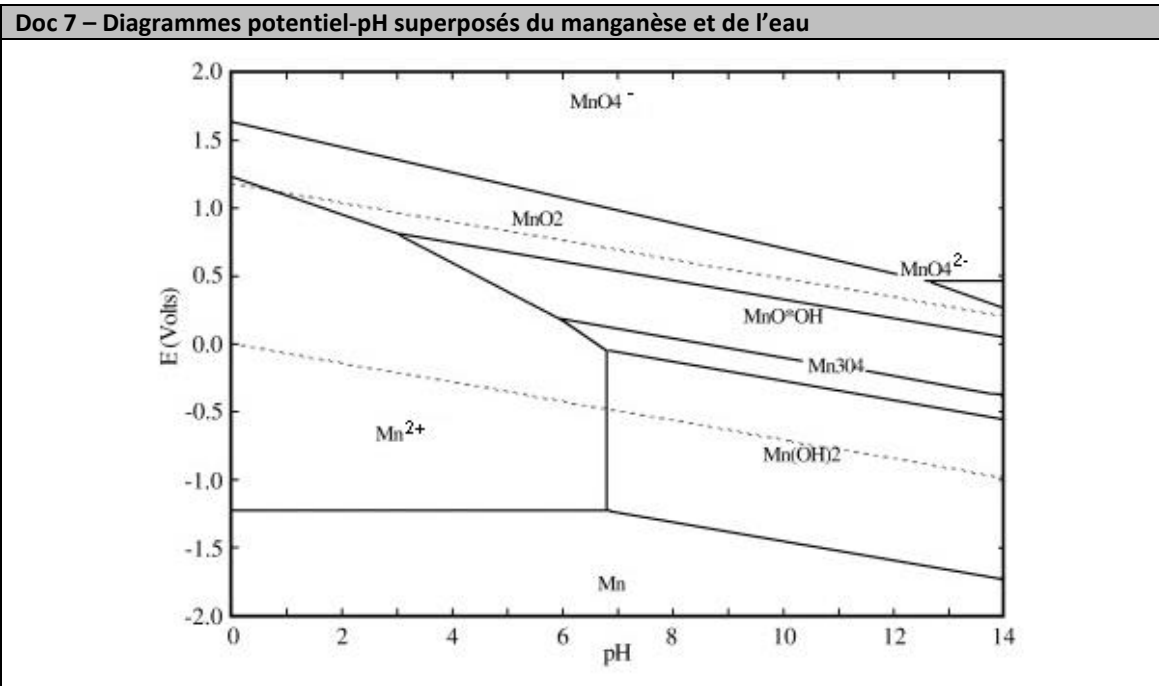
- Espèce susceptible de se dismuter.
- Comment provoquer sa dismutation ?
- Equation de dismutation en milieu tamponné de pH = 8.

Doc 6 – Diagramme potentiel-pH du brome



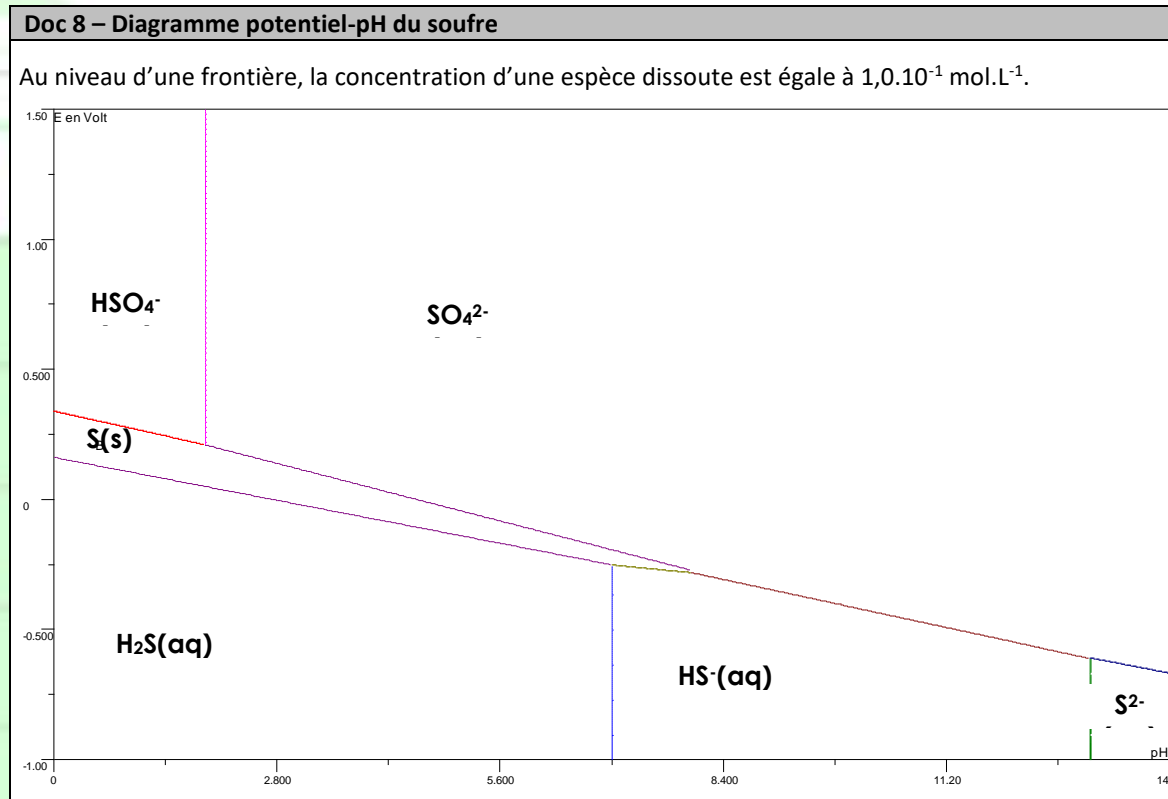
## 2.4. Limites des prévisions

- **Nature de la prévision** : Thermodynamique vs. cinétique
- **Exemple** : Solutions de permanganate de potassium





### 3. Applications scolaires



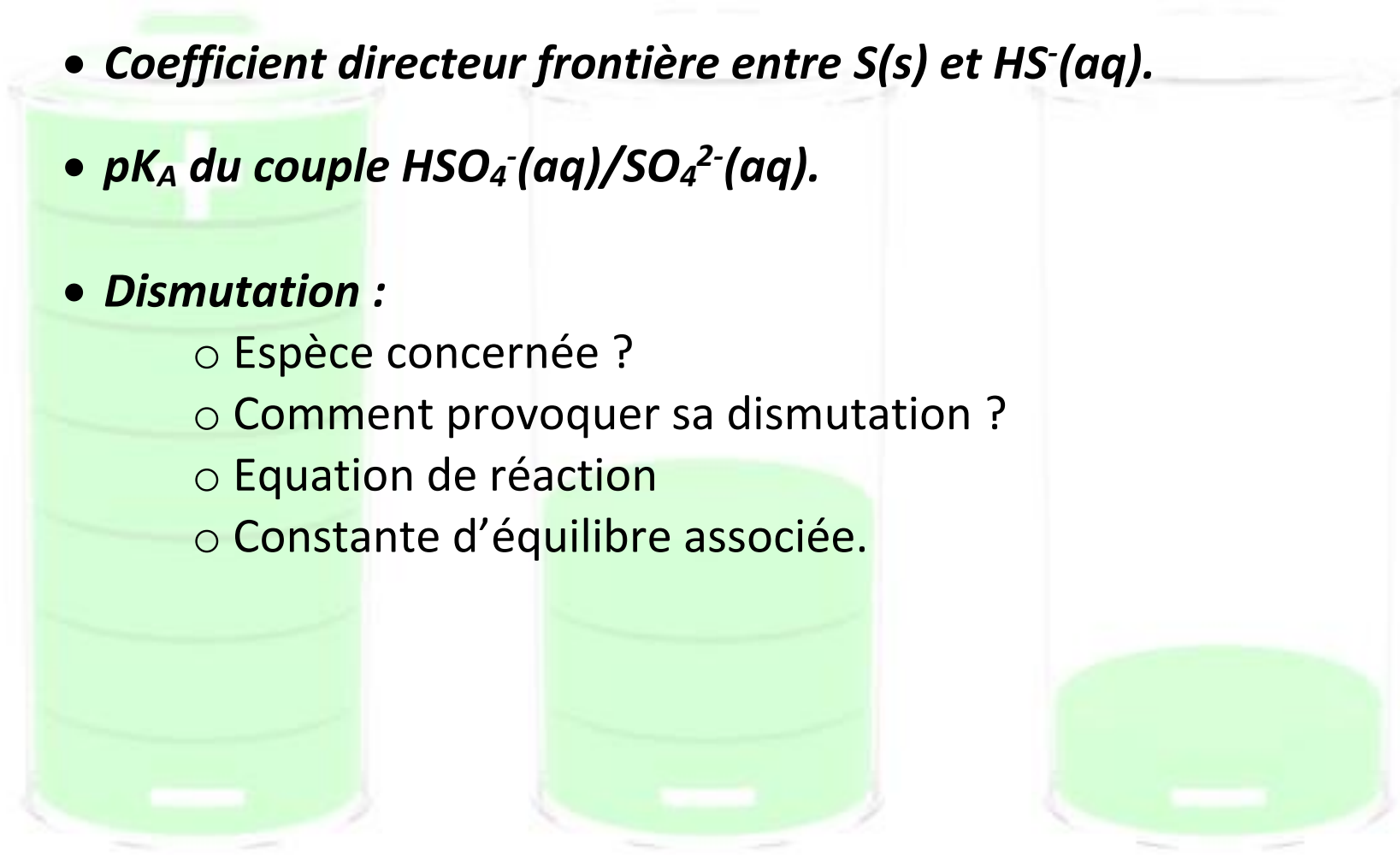
- $E^\circ (SO_4^{2-}(aq)/S(s))$

- *Coefficient directeur frontière entre  $S(s)$  et  $HS^-(aq)$ .*

- $pK_A$  du couple  $HSO_4^-(aq)/SO_4^{2-}(aq)$ .

- **Dismutation :**

- Espèce concernée ?
- Comment provoquer sa dismutation ?
- Equation de réaction
- Constante d'équilibre associée.



## 4. Analyse d'un protocole de titrage

- **Analyse des étapes**
- **Intérêt de l'introduction des ions iodure puis acidification ?**
- **Pureté du composé commercial ?**

### Doc 8 – Protocole de titrage du borohydrure de sodium $BH_4^-$

- ① Une masse  $m = 0,189$  g de borohydrure de sodium est introduite dans  $80,0$  mL de soude  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  contenant  $10,0$  mmol d'iodate de potassium  $KIO_3$ .
- ② Après 10 minutes de réaction, on transvase la solution dans une fiole jaugée de  $100$  mL. On complète au trait de jauge avec de la soude  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- ③ **On prélève 10,0 mL de cette solution**, on étend avec  $50,0$  mL d'eau distillée. On ajoute  $1,0$  g d'iodure de potassium ( $KI$ , excès), puis on acidifie à  $pH = 1$  avec  $HCl$   $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- ④ Le diiode apparu est dosé par les ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  de concentration  $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  jusqu'à décoloration de la solution. On trouve un volume équivalent de  $21,0$  mL.

Diagrammes potentiel-pH superposés de l'iode (espèces  $I_2(aq)$ ,  $IO_3^-(aq)$  et  $I^-(aq)$  : traits pleins) et du bore ( $BH_4^-(aq)$ ,  $H_3BO_3(s)$  et  $B(OH)_4^-(aq)$  : traits pointillés).

Données:  $M(NaBH_4) = 37,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

couple	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	$I_2(aq)/I^-$	$IO_3^-/I_2(aq)$
$E^\circ$ (V)	0,09	0,62	1,19

