

5 – Diagrammes potentiel-pH

1 – Présentation

1.1. Expérience

Doc 1 – Descriptif d'une expérience

Deux solutions, l'une contenant des ions fer(III) Fe^{3+} , l'autre contenant des ions iodure 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, le milieu se trouble et on note la formation de diiode.

Au-dessus de pH = 3, le milieu se trouble mais on n'observe pas la formation de diiode.

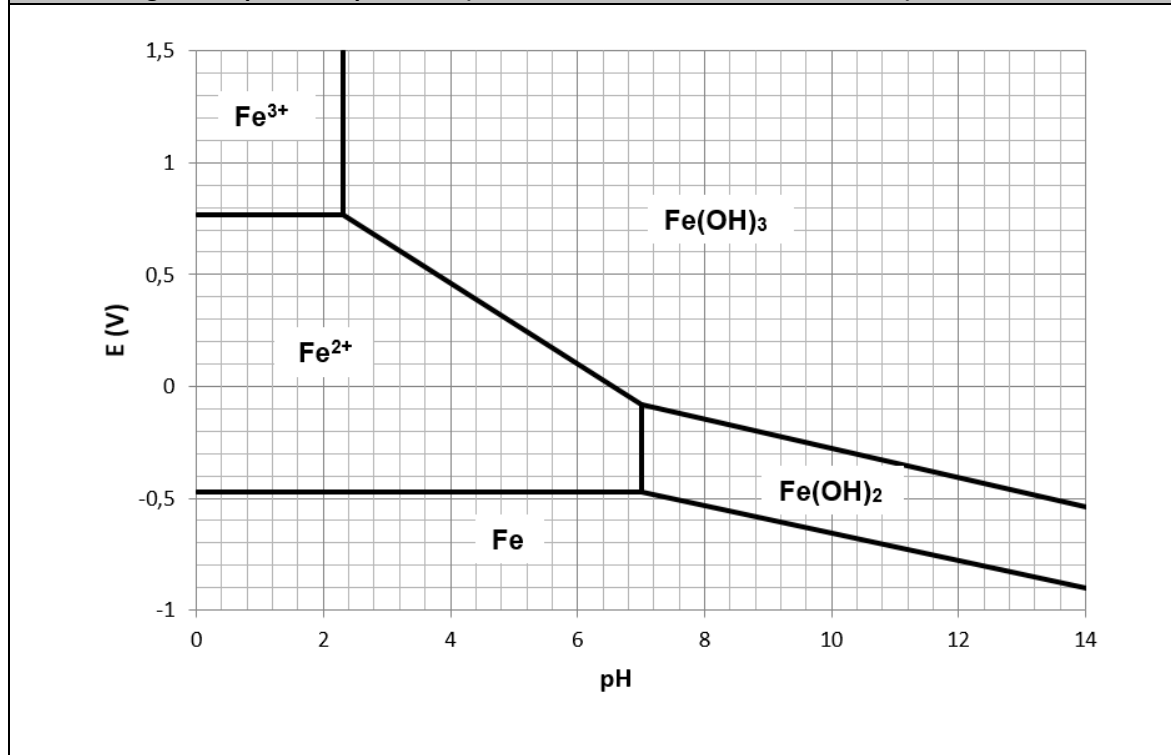
Données : $E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})) = 0,54 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 0,77 \text{ V}$

- Montrer que la seule utilisation d'une échelle de potentiels standard ne permet pas d'expliquer les différences de comportement.
- Que montre cette expérience ?

1.2. Exemple de diagramme potentiel-pH

- **But d'un diagramme potentiel-pH** : Dans quel but sont construits les diagrammes potentiel-pH ?

Doc 2 – Diagramme potentiel-pH du fer (concentration de tracé : C : 0,10 mol.L⁻¹)



- **Description d'un diagramme potentiel-pH :**
 - Abscisse ? Ordonnée ?
 - Quels types d'espèces y apparaissent ?
 - Comment sont disposées ces espèces :
 - Sur une verticale (à pH constant) ?
 - Sur une horizontale (à potentiel constant) ?
 - Quelle est l'unité d'un coefficient directeur dans ce diagramme ?
- **Nature des domaines :**
 - Rappeler la distinction entre domaine de prédominance et domaine d'existence.
 - Un soluté existe-t-il en dehors de son domaine de stabilité ? Et un solide ou un liquide pur ?

1.3. Type de frontière et nature des couples en jeu

- **Couple redox :**
 - Comment reconnaître un couple redox sur le diagramme ?
 - Où est placé l'oxydant au niveau de la frontière ?
 - Quelle relation permet-elle d'obtenir l'équation de la frontière séparant les domaines ?
- **Couple non redox :**
 - Comment reconnaître un couple non redox sur le diagramme ?
 - Comment sont placés les espèces de part et d'autre de la frontière ?
 - Quelle relation permet-elle d'obtenir l'équation de la frontière séparant les domaines ?
- **Conventions de frontière :**
 - Ecrire la relation de Nernst au niveau de la frontière entre les espèces $I_2(aq)$ et $I^-(aq)$ selon la convention retenue.

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} :

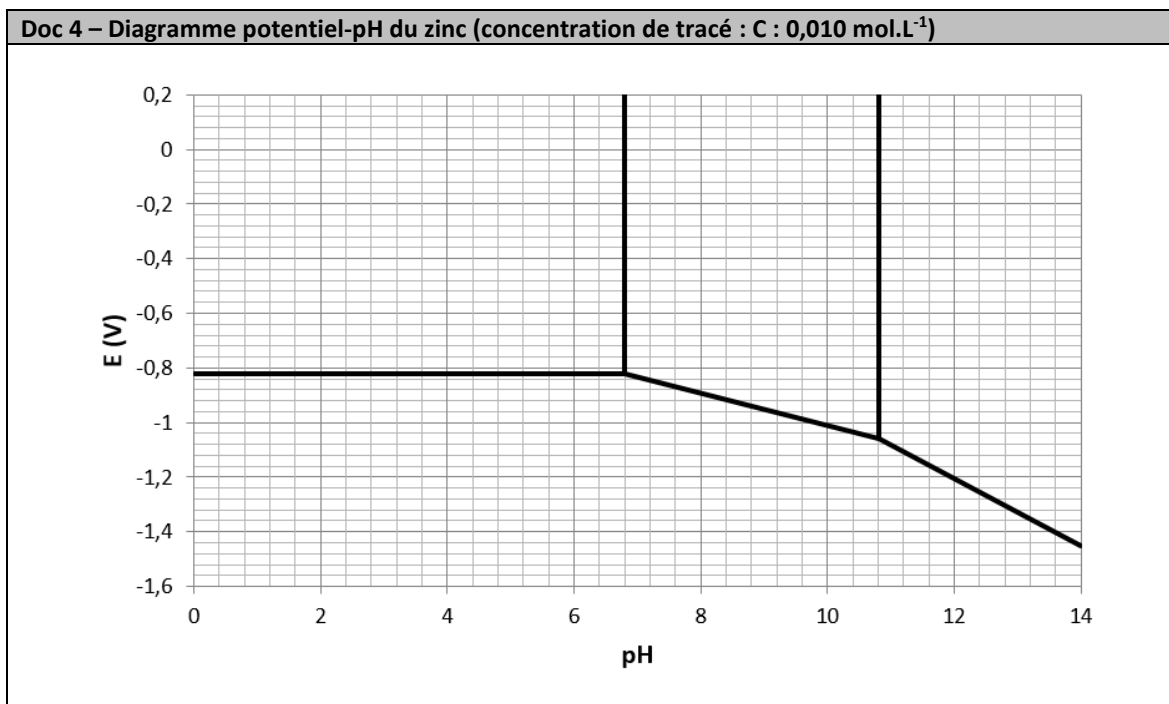
- Convention scolaire : « A la frontière, la concentration de chaque soluté est égale à C_{tra} ».
- Convention molaire : « La concentration totale en espèces dissoutes est égale à C_{tra} . A la frontière, deux solutés ont des concentrations molaires égales. ».
- Convention atomique : « La concentration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

2 – Application des diagrammes à la prévision des réactions d'oxydoréduction

2.1. Prévision thermodynamique de la stabilité d'une espèce en présence d'eau

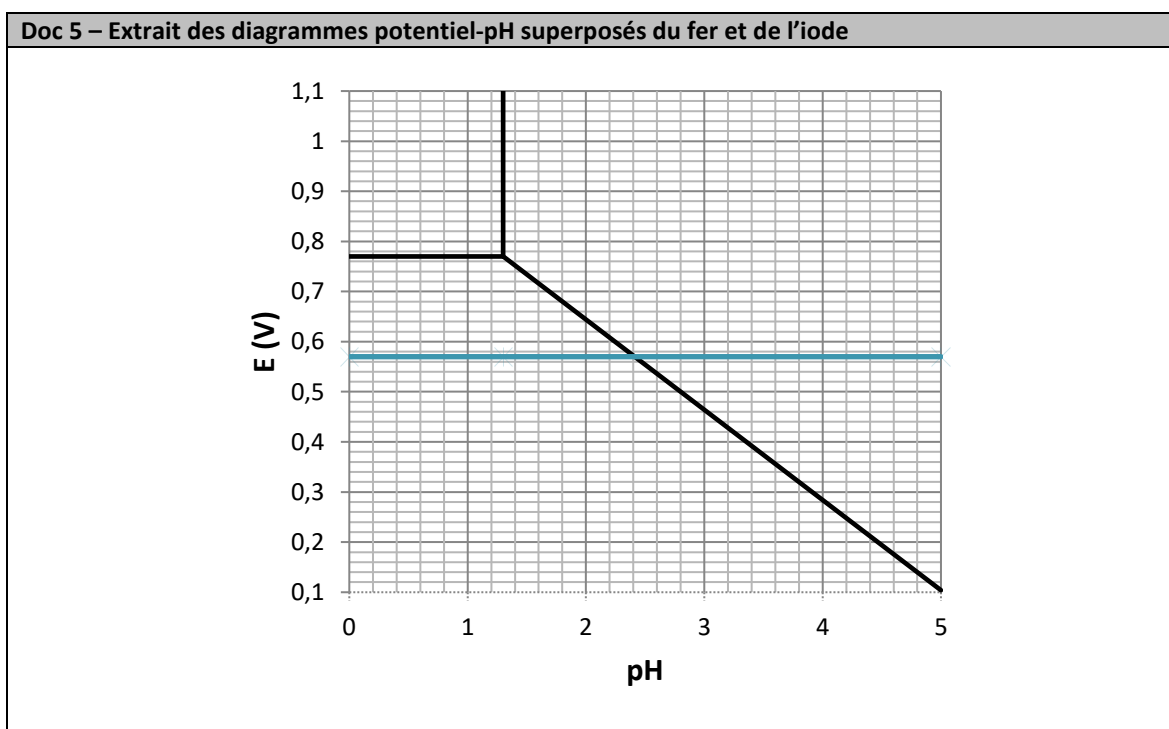
- **Eau = ampholyte redox :**
 - Quels sont les couples redox auxquels appartient l'eau ?
 - Pourquoi le couple $H^+(aq)/H_2(g)$ est-il considéré comme couple de l'eau ?
 - Obtenir l'équation de la frontière pour chaque couple en appliquant la convention de frontière suivante : « A la frontière, la pression partielle d'un constituant gazeux est prise égale à la pression standard. »
 - Tracer et interpréter le diagramme potentiel-pH de l'eau.

- **Superposition de diagrammes :**
 - Pourquoi la prévision des transformations s'opère-t-elle par superposition de diagrammes potentiel-pH ?
 - Attribuer aux espèces du zinc suivantes (Zn(s) , $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ et $\text{ZnO}_2^{2-}(\text{aq})$) un des domaines du doc 2.
 - Indiquer les formes stables du zinc en milieu aqueux.
 - Pour les formes instables dans l'eau, écrire en fonction du pH, l'équation de réaction modélisant la transformation mise en jeu.



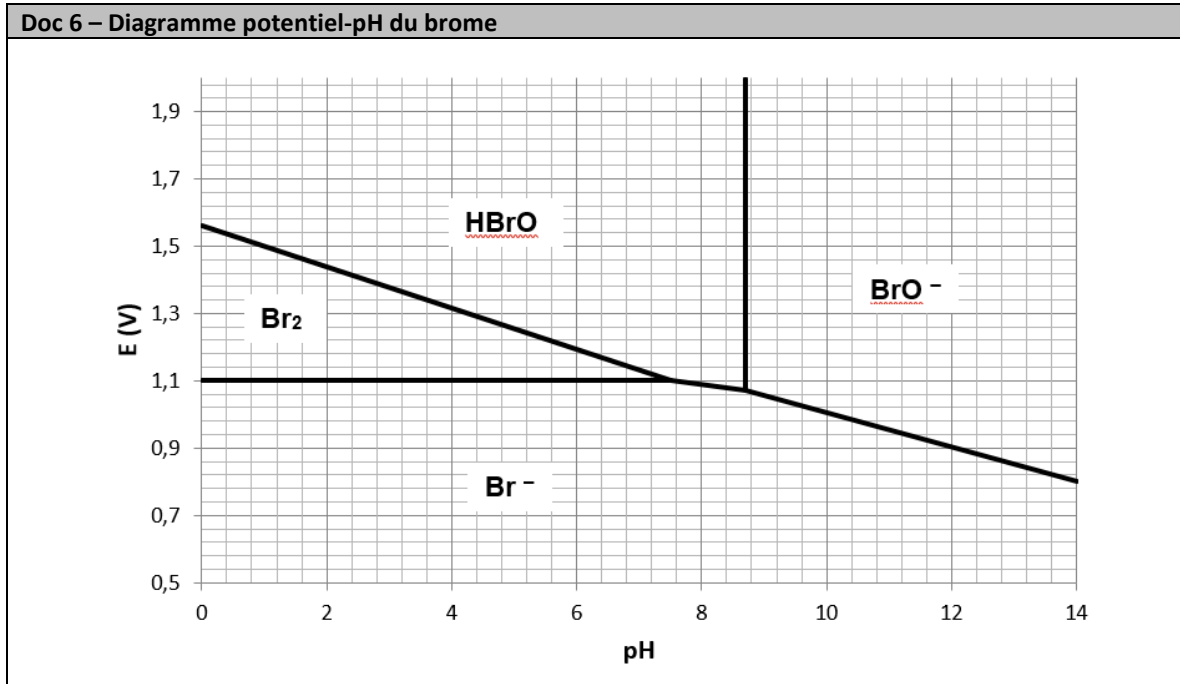
2.2. Retour sur l'expérience d'introduction

- Analyser l'expérience d'introduction (doc. 1) au moyen des diagrammes potentiel-pH partiels superposés des éléments fer (limité aux espèces $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ et $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$) et iode (limité aux espèces $\text{I}_2(\text{aq})$ et $\text{I}^{-}(\text{aq})$).



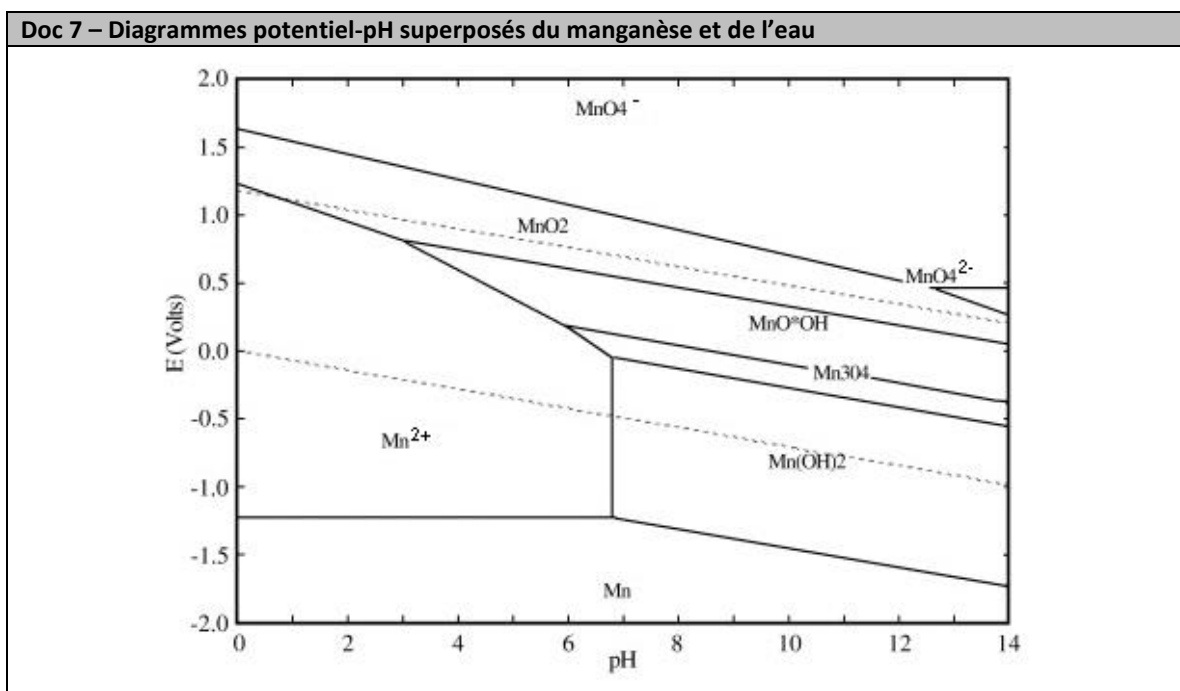
2.3. Prévoir un cas de dismutation

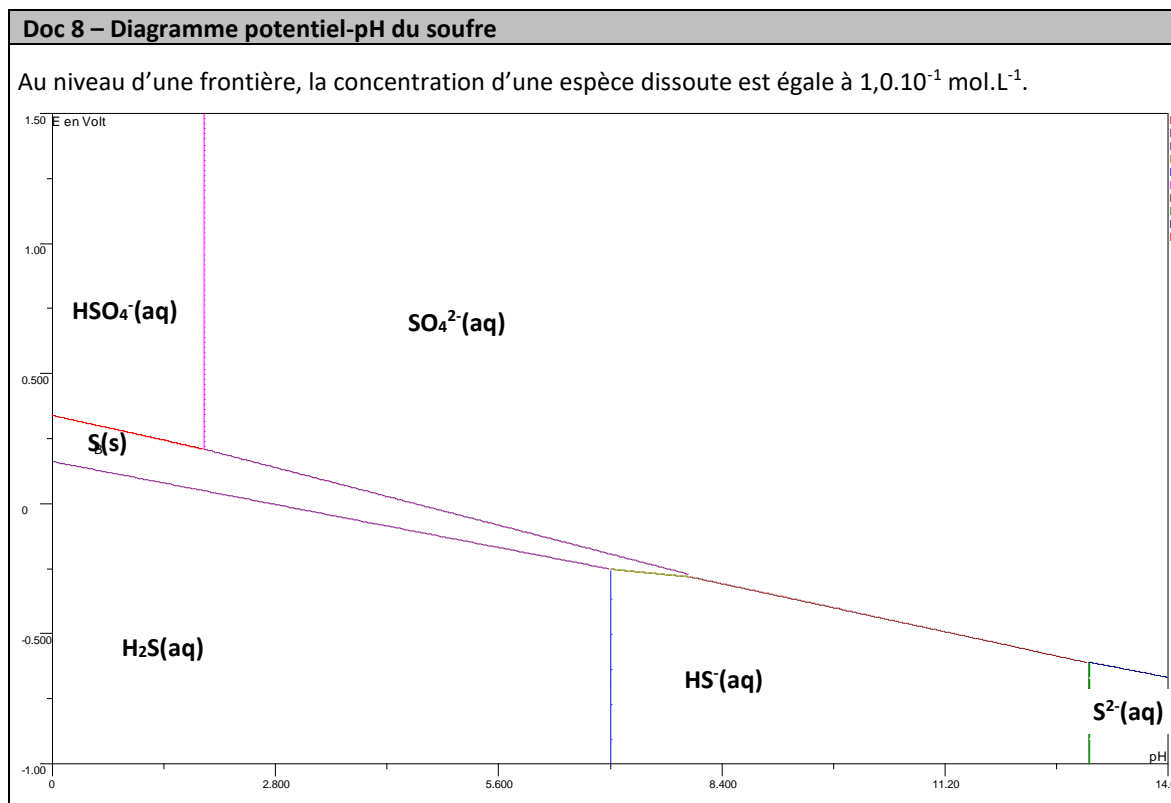
- Rappeler la définition des termes « dismutation » et « médiamutation ».
- Pourquoi les cas de dismutation sont-ils associés à des domaines se terminant par un « coin » ?
- **Etude du diagramme potentiel-pH du brome :**
 - Indiquer l'espèce susceptible de se dismuter.
 - Comment provoquer sa dismutation ?
 - Ecrire l'équation de sa dismutation en milieu tamponné de pH = 8.



2.4. Limites des prévisions faites avec les diagrammes potentiel-pH

- Expliquer la possibilité de fabriquer des solutions aqueuses de permanganate de potassium. Commenter leur stabilité à long terme.





3.1. Retrouver la valeur d'un potentiel standard

- Retrouver la valeur du potentiel standard du couple $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})/\text{S}(\text{s})$.

3.2. Retrouver la valeur d'un coefficient directeur

- Retrouver la valeur du coefficient directeur de la frontière séparant les domaines de stabilité de $\text{S}(\text{s})$ et $\text{HS}^-(\text{aq})$.

3.3. Retrouver la valeur d'une constante d'équilibre

- Retrouver le pK_A du couple $\text{HSO}_4^-(\text{aq})/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$.
- Quelle espèce est ici susceptible de se dismuter ? Comment provoquer sa dismutation ?
- Ecrire l'équation de réaction de sa dismutation et calculer la constante d'équilibre associée.

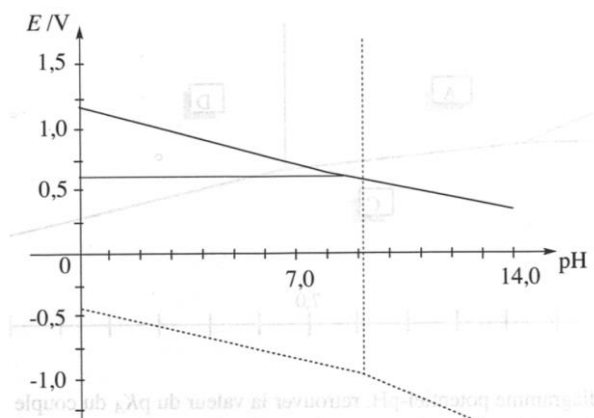
4 – Analyse d'un protocole expérimental de titrage

- Écrire les équations des trois réactions intervenant dans le protocole de titrage.
- Expliquer l'intérêt de l'introduction des ions iodure, puis du passage en milieu acide pour obtenir le diiode.
- Calculer la quantité de matière en borohydrure dans la prise d'essai.
- Quelle est la pureté du borohydrure 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.

La figure ci-après donne la superposition des diagrammes potentiel-pH pour les espèces $I_{2(aq)}$, IO_3^- et I^- d'une part (traits pleins) et les espèces BH_4^- , $H_3BO_3(s)$ et $B(OH)_4^-$ (traits pointillés). Attribuer les différents domaines aux espèces.



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° (V)	0,09	0,62	1,19