

# Diagrammes potentiel-pH

3 juin 2021

Document en construction. Niveau PSI. Requier : thermodynamique de l'oxydo-réduction, réactions acide-base. Notion de potentiel standard apparent.

**Manips support.** Manip introductive :

Dans 3 tubes à essais, introduire :

— 2mL de  $\text{KMnO}_4$  à 0,02 M + 2mL de HCl à 0,1M + 2mL d'EtOH

— 2mL de  $\text{KMnO}_4$  à 0,02 M + 2mL de  $\text{NH}_3$  à 0,1M + 2mL d'EtOH

— 2mL de  $\text{KMnO}_4$  à 0,02 M + 2mL de NaOH à 12M + 2mL d'EtOH

Observer dans le premier la disparition de la coloration rose ( $\text{MnO}_4^- = \text{Mn}^{2+}$ ), dans le deuxième l'apparition d'un précipité marron ( $\text{MnO}_4^- = \text{MnO}_2$ ), dans le troisième l'apparition d'une coloration verte ( $\text{MnO}_4^- = \text{MnO}_4^{2-}$ ). Voir : Mesplède, J. et Randon, J. (2004). *100 manipulations de chimie générale et analytique*. Bréal.

Réaction support : Dosage du dioxygène contenu dans l'eau par la méthode de Winkler.

Limaille de fer + acide chlorhydrique dans un tube à essais, puis limaille de fer + soude dans un autre tube à essais.

Dosage de l'eau de Javel (voir Porteu-De Buchère cité en bibliographie).

# 1 Introduction

Au point où cette leçon intervient dans la formation des étudiants, ceux-ci sont déjà familiers avec les concepts d'oxydant et de réducteur, et ceux d'acide et de base. On peut se demander ce qu'il peut se passer si les espèces oxydantes ou réductrices ont également des propriétés acido-basiques.

Réaliser la manip introductive.

Dans ce cas-là, la seule utilisation d'échelles de potentiel standard ou d'échelles de pKa séparées, où les couples sont rangés sur deux axes verticaux, n'est plus suffisante et on a besoin d'outils pour étudier ces deux aspects simultanément : c'est le rôle des diagrammes potentiel-pH.

**Eléments théoriques** Pourquoi les propriétés oxydantes ou réductrices changent avec le pH de la solution ?

Cela peut se produire si l'une des espèces du couple au moins peut faire des réactions acido-basiques.

Pour un couple dont la demi-équation fait intervenir les ions  $H^+$  :



La loi de Nernst devient :

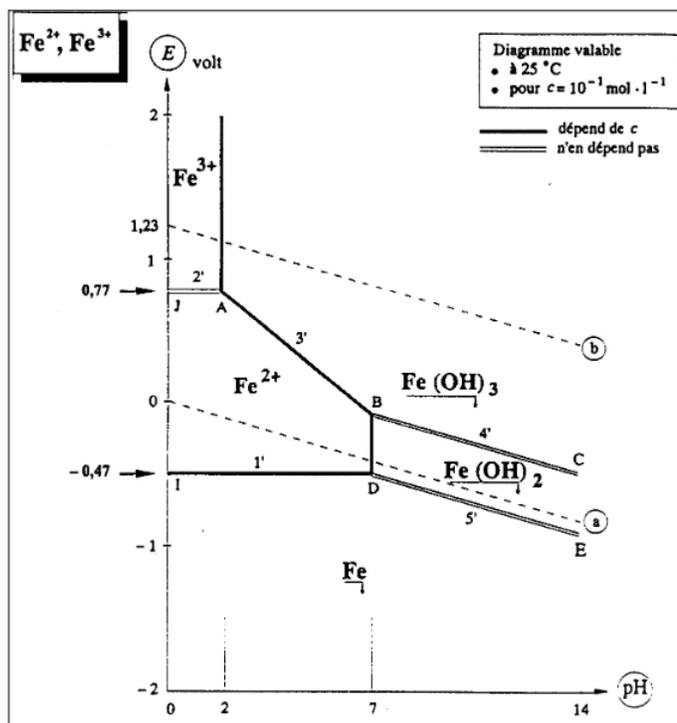
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left( \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \right)$$

Ce qui traduit une dépendance du potentiel du couple vis-à-vis du pH de la solution :  $E = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left( \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \right) - 8 \times \frac{0,06}{5} \text{pH}$ . En conséquence, le potentiel du couple permanganate / manganèse (II) baisse quand le pH augmente : l'oxydant de ce couple (ion permanganate) perd de sa force au profit des autres couples.

En conditions standard  $[Ox] = [Red] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  et  $E = E^\circ - \frac{0,06q}{n} \text{pH} = E^{\circ'}$  avec  $E^{\circ'}$  le *potentiel standard apparent* du couple rédox, dont on peut tracer la variation en fonction du pH. Ceci crée un diagramme potentiel-pH. A noter qu'on peut choisir d'autres *conditions de travail* que les conditions standard.

## 2 Lecture d'un diagramme E-pH

Sortie du diagramme potentiel-pH du fer.



Les diagrammes peuvent être tracés par un expérimentateur, qui emploiera une solution aqueuse à la concentration de travail indiquée sur le diagramme. Ceci est important car l'allure du diagramme peut légèrement varier selon la concentration.

**Allure générale d'un diagramme.** On note la présence de plusieurs domaines, délimités par des frontières : certaines sont verticales, d'autres horizontales, d'autres sont obliques. Dans chaque domaine on indique le nom d'une espèce chimique, chacune de ces espèces chimiques intervient dans un couple rédox de l'élément étudié (ici le fer). On a des cations fer, des oxydes de fer, et le fer solide.

**Conventions de travail.** Les potentiels des espèces présentes sur le diagramme peuvent dépendre de plusieurs paramètres, tels que leurs concentrations. C'est pourquoi un diagramme E-pH est tracé en suivant certaines *conventions de travail*, spécifiant les paramètres en question lors du tracé du diagramme. Elles sont en général spécifiées sur le diagramme (malheureusement ce n'est pas toujours le cas, il faut être vigilant).

Conventions courantes :

- L'activité du solvant est égale à 1.
- L'activité d'un soluté est égale à sa concentration. La concentration totale en solutés est égale à une constante donnée  $c_0$ .
- Les espèces gazeuses sont à la pression de 1bar.
- Exemple de convention de frontière (sûrement la plus courante) : sur une frontière, les espèces en solution de chaque côté ont la même concentration : ex.  $[Cl_2] = [Cl^-] = c_0$ .
- Autre convention de frontière possible : sur une frontière, la concentration totale en élément dont le nombre d'oxydation varie est la même de chaque côté (exemple : frontière entre  $c_0 = [Cl^-] + 2[Cl_2]$  et  $[Cl^-] = c_0/2; [Cl_2] = c_0/4$ .

L'espèce repérée dans un domaine correspond à l'espèce qui, aux potentiels et aux pH du domaine, prédomine. Pour les espèces solides cependant, les domaines correspondent aux domaines d'existence du solide, en effet, si on écrit la loi de Nernst pour le couple  $Fe^{2+}/Fe$  :  $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log([Fe^{2+}])$  et on ne peut pas vraiment définir la frontière comme celle où fer solide et ion fer (II) ont la même activité. On repère donc le potentiel à partir duquel le fer solide précipite (disparition de l'ion Fer (II) au profit du fer solide). Ainsi pour une espèce en solution aqueuse ou un gaz, les domaines du diagramme sont des domaines de prédominance, alors que pour des solides, il s'agit de domaines d'existence.

**Les frontières** Frontière verticale : réaction acide-base, sans variation du nombre d'oxydation de l'élément. Frontière horizontale : réaction rédox sans intervention du pH dans le potentiel (pas de  $H^+$  dans la demi-équation du couple). L'équation des frontières obliques se déduit de la loi de Nernst : elles correspondent aux frontières séparant des couples rédox dont le potentiel dépend du pH (intervention des ions  $H^+$  dans l'équation).

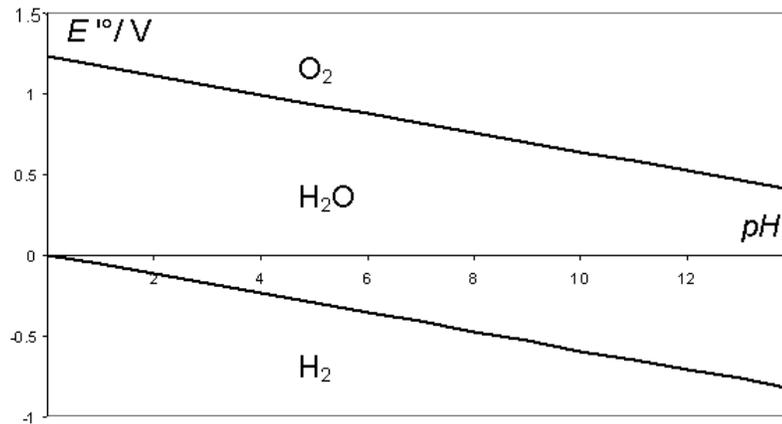
**Intérêt d'un diagramme E-pH.** On peut donner comme intérêts à ce diagramme le fait qu'il permet de visualiser au premier coup d'œil les degrés d'oxydation principaux possible pour un élément chimique, les couples acide-base dans lesquels il est impliqué, ainsi que les couples rédox. Il permet également de donner des informations sur la stabilité d'une espèce vis-à-vis du pH, ainsi que le pH de précipitation de certaines espèces.

Ceci dit un intérêt majeur que présentent ces diagrammes résulte de la

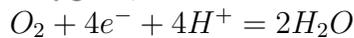
possibilité de les superposer.

### 3 Utilisation combinée des diagrammes

Un diagramme E-pH important lorsqu'on traite de solutions aqueuses est le diagramme E-pH de l'eau.



Le diagramme de l'eau est un diagramme un peu particulier puisqu'il ne se rapporte pas à un élément, mais à une molécule (l'eau). L'eau est impliquée dans deux couples rédox : elle peut subir une oxydation pour donner le dioxygène, ou une réduction et donner le dihydrogène.



Les deux potentiels apparents de ces couples dépendent du pH. On observe donc deux frontières obliques délimitant trois domaines : un domaine dans lequel l'eau est stable, un domaine dans lequel l'eau est oxydée et donne du dioxygène, un domaine dans lequel elle est réduite et donne du dihydrogène.

**Diagramme eau + fer.** On peut expliquer les phénomènes de corrosion humide au moyen des diagrammes potentiel-pH. Une réaction entre deux espèces est favorable si leurs domaines sont disjoints : en solution, le potentiel tendra à s'équilibrer, et les deux espèces ne peuvent pas coexister donc réagissent pour former d'autres espèces en vue de rejoindre les domaines.

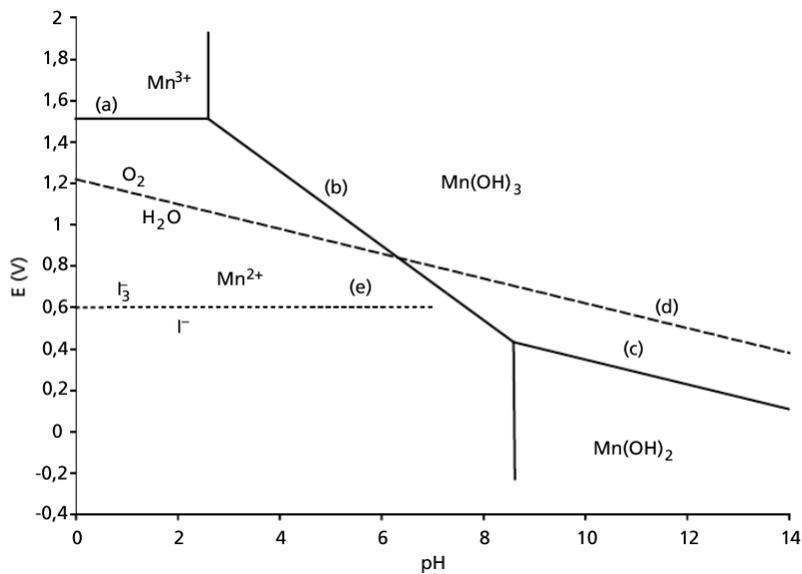
Domaine de stabilité commun : aucune réaction n'est possible. On peut prédire grâce au diagramme E-pH les réactions possibles.

Pour le fer : les domaines que l'on observe peuvent être classés en plusieurs types : domaine d'immunité, domaine de corrosion, domaine de passivation. Domaines dans lesquels le fer est stable sous forme d'oxydes : domaine de passivation. Au contact de l'eau, une couche d'oxyde se forme, uniquement en surface, puisque l'eau ne peut plus passer à travers la couche d'oxyde donc la réaction est bloquée. En milieu acide, les cations fer prédominent : c'est un domaine de corrosion puisque le fer solide va se détruire pour passer en solution.

On explique également que le fer ne se trouve à l'état natif que sous forme d'oxydes. Il doit être réduit avec le monoxyde de carbone (mais pour le voir il faut étudier les diagrammes d'Ellingham plutôt).

### 3.1 Dosage du dioxygène dans l'eau par la méthode de Winkler

Présentation de la manipulation : adaptation du protocole selon un diagramme potentiel pH.



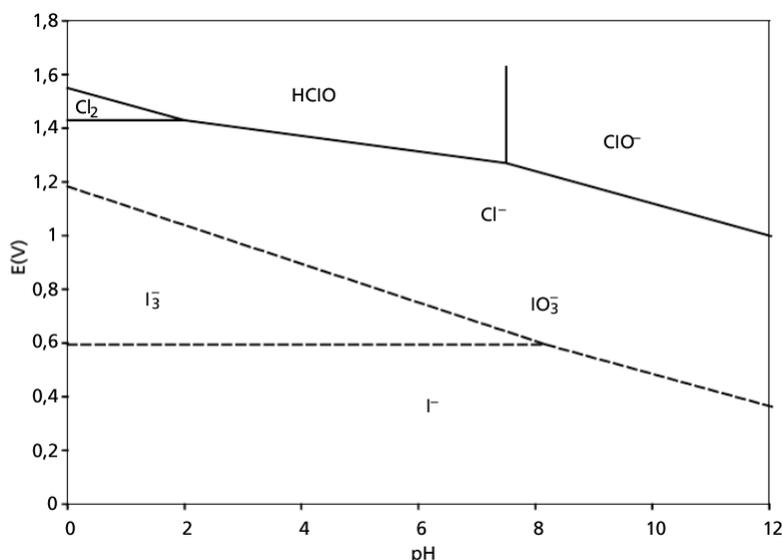
en pH élevé : réaction entre les oxydes de manganèse et le dioxygène de l'eau. Formation de  $Mn(OH)_3$ . On revient ensuite à pH bas, pour réaction sur les ions iodure qui deviennent des ions triiodure. Les ions triiodure peuvent ensuite être titrés avec une solution de thiosulfate de sodium.

L'intérêt de passer par une oxydation de manganèse (on pourrait en

théorie faire réagir dioxygène et ions iodure par exemple) réside dans la cinétique de la réaction et la possibilité d'empêcher le dioxygène dissous dans l'eau de se renouveler ce qui fausserait le dosage.

Une concentration en dioxygène au moins égale à 5mg/L est un signe qu'il s'agit d'une eau potable.

## 4 Détermination du titre chlorométrique d'une eau de Javel



Eau de Javel : mélange équimolaire d'ions hypochlorite et chlorure à pH élevé (10 environ). Obtenu par *dismutation* du dichlore dans une solution de soude (on peut le comprendre grâce aux diagrammes E-pH) :  $Cl_2 + 2HO^- = ClO^- + Cl^- + H_2O$ .

En effet, le dichlore qu'on fait barboter n'est pas stable à pH = 10 ce qui explique sa dismutation.

On souhaite déterminer la concentration en ions hypochlorite : les ions hypochlorite oxydent les ions iodure en ions iodate. En revenant en pH acide on observe la médiamutation des ions iodure et iodate en ions triiodure (et non pas diiode car on est en excès d'ions iodure).

Attention toutefois à ne pas revenir à pH trop bas puisque dans ce cas, on observe l'inverse de ce qu'on fait en produisant l'eau de Javel : il y a

médiamutation entre les ions hypochlorite et les ions chlorure ce qui forme du dichlore, et personne n'a envie de respirer ça. On travaillera sous la hotte au cas-où.

On considère donc la réaction :  $ClO^- + 3I^- + 2H^+ = Cl^- + I_3^- + H_2O$ .  
On peut ensuite titrer le  $I_3^-$  formé avec les ions thiosulfate :  $I_3^- + 2S_2O_3^{2-} = 3I^- + S_4O_6^{2-}$ .

Permet de retrouver le degré chlorométrique. Le pourcentage en chlore actif est le pourcentage massique de dichlore utilisé dans la fabrication de l'eau de Javel, on pourra essayer de le retrouver également.

## 5 Conclusion

On a présenté le diagramme potentiel-pH et quelques-unes de ses applications. Il permet notamment d'évaluer quelles réactions sont les plus favorables sur le plan thermodynamique : une utilisation astucieuse de ces diagrammes, reposant sur leur superposition, nous a permis de concevoir des protocoles expérimentaux efficaces à des fins de mesure quantitative. Il est d'une importance particulière en métallurgie.

Il faut cependant prendre en compte l'aspect cinétique des réactions d'oxydoréduction, qui étendent par exemple le domaine d'électroactivité des solvants (certains diagrammes E-pH de l'eau font apparaître les surtensions). Certaines réactions prévues par la thermodynamique sont en effet très lentes, voire pas observables pour ces raisons. Exemple :  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  le diagramme prévoit que l'ion permanganate n'existe pas dans l'eau acide. Il est cependant en mesure de rester suffisamment longtemps pour pouvoir effectuer des manipulations. Des blocages cinétiques changent les potentiels où on observe une oxydation/une réduction (surtensions).

## Bibliographie

- <http://remy.duperray.free.fr/downloads-3/files/Potentiel-pH.pdf>
- <http://elmokhtari.e-monsite.com/medias/files/hydrometallurgie-corrosion.pdf>
- <https://cahier-de-prepa.fr/mp-bart/download?id=235>
- <http://jean-michel.laffaille.pagesperso-orange.fr/JM.edu/Solutions/E-pH/E-pH.pdf>
- [http://nathalie.rion.free.fr/capes\\_internet/externe\\_montages\\_chimie/Nath4.pdf](http://nathalie.rion.free.fr/capes_internet/externe_montages_chimie/Nath4.pdf)

Porteu-De Buchère, F. (2019). *Epreuves orales de Chimie*. Dunod.  
[http://mmelzani.fr/documents/2017-2018/part3\\_chimie/TP\\_chimie\\_10\\_titrage\\_eau\\_Javel.pdf](http://mmelzani.fr/documents/2017-2018/part3_chimie/TP_chimie_10_titrage_eau_Javel.pdf)

## Remarques

C'est un parcours du combattant que de chercher des diagrammes E-pH avec des conventions de travail données. On pourrait essayer de les créer soi-même, peut-être via le logiciel Chingéné, si seulement celui-ci était mis à jour pour fonctionner sur un ordi récent !

Dans le Porteu-De Buchère les diagrammes sont tracés avec une concentration en espèces dissoutes égale à 0,1mol/L.

## Autres pistes

Hydrométallurgie du zinc ?