

TP - Diagramme E – pH du fer

Matériel : un pH-mètre avec les solutions d'étalonnage, un voltmètre, 3 électrodes : combinée de mesure de pH + Pt + ECS, un bécher de 150mL, un bécher de 50mL, 2 éprouvettes de 10mL, une burette, un agitateur magnétique, un ordinateur avec Excel et WinPython et une imprimante (sinon du papier millimétré).

Produits : solution de sulfate de fer(II) acidifiée avec H_2SO_4 (pH= 1) à $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 10mL par paillasse (prévoir un peu plus) ; solution de sulfate de fer(III) acidifiée avec H_2SO_4 (pH=1) à $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 10mL par paillasse, soude $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 30 mL par paillasse, pissette d'eau distillée, (et compte-goutte d'acide sulfurique pour le professeur seulement sur le bureau).

Capacités exigibles travaillées dans ce TP (programme de MPSI) :

Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.

Identifier les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces chimiques données.

Déterminer la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH.

Justifier la position d'une frontière verticale.

Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.

Prévoir la stabilité des espèces dans l'eau.

Prévoir une dismutation ou médiamutation en fonction du pH du milieu.

I -Principe

On se propose de déterminer, en fonction du potentiel E (en ordonnée) et du pH (en abscisse), les domaines de prédominance (DP) des espèces dissoutes du fer (III) et du fer (II), ainsi que les domaines d'existence (DE) d'éventuelles phases condensées correspondant aux deux états d'oxydation.

Pour cela, on utilise comme solution initiale un mélange des deux ions à la même concentration en milieu très acide (solution aqueuse d'**acide sulfurique** utilisée), puis on augmente progressivement le pH par addition de soude et on relève les couples de valeurs (E, pH).

II –Travail préparatoire : tracé théorique à faire avant le TP

- Frontière $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ (les deux concentrations sont égales). Ecrire la $\frac{1}{2}$ équation rédox associée au couple ainsi que la formule de Nernst correspondante. En déduire l'équation de la frontière entre les DP de ces deux espèces. On prendra $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.
- Frontière $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_3$: soit $\text{pKs}_1 = 38$, le produit de solubilité associé à $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Déterminer le pH d'apparition du précipité (pH_1) ; on supposera que seul Fe^{3+} est présent initialement à une concentration $C^\circ = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Frontière $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_2$: soit $\text{pKs}_2 = 15$, le produit de solubilité associé à $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Déterminer le pH d'apparition du précipité (pH_2) ; on supposera que seul Fe^{2+} est présent initialement à une concentration $C^\circ = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Frontière $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}$: établir l'équation de la frontière entre le DP et le DE des espèces Fe(III) et Fe(II) ; le pH est compris entre pH_1 et pH_2 (on donnera une valeur numérique de la pente à 20°C).
- Frontière $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2$: établir l'équation de la frontière entre les deux DE des espèces Fe(III) et Fe(II) ; le pH est supérieur à pH_2 (on donnera une valeur numérique de la pente à 20°C).

Tracer le diagramme théorique sur votre copie.

III -Tracé expérimental

- On utilise simultanément un voltmètre et un pH-mètre. Quelles sont les électrodes utilisées ?
- Etalonner le pH-mètre.
- Verser dans un bécher 10 mL de solution de fer(II) (acidifiée) à 0.1 mol.L^{-1} et 10 mL de solution de fer(III) à 0.1 mol.L^{-1} . Compléter à 100 mL avec de l'eau distillée.
- Mesurer le pH et le potentiel.
- Dans la burette, introduire de la soude 1 mol.L^{-1} et verser peu à peu la soude dans le bécher en notant fréquemment les valeurs du pH et du potentiel. Remarquer les changements d'aspects de la solution et noter les pH d'apparition des précipités.

IV -Exploitation

- Tracer (avec Excel ou Python ou sur papier millimétré) la courbe donnant le potentiel en fonction du pH (marquer **sur la courbe imprimée** les évènements remarquables). Indiquer les espèces figurant dans chaque domaine et préciser s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.
- Evaluer le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ par rapport à l'électrode standard à hydrogène (le potentiel de l'électrode au calomel est de 255 mV à 20°C par rapport à l'ESH). Comment justifier l'écart par rapport au potentiel standard théorique attendu ?
- Evaluer les pKs des deux précipités.
- Vérifier les valeurs des pentes.
- Superposer au diagramme précédent le diagramme E-pH de l'eau sous 1 bar. En déduire si des solutions aqueuses désoxygénées de fer (II) ou fer (III) sont stables. Qu'en est-il en présence d' O_2 sous 1 bar ?