

# Diagrammes potentiel-pH

## Extrait du programme de TSI1

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>3. Diagrammes potentiel-pH de l'eau et du fer</b>	
Principe de construction, lecture et utilisation des diagrammes potentiel-pH de l'eau et du fer	<p>Retrouver la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH du fer.</p> <p>Justifier la position d'une frontière verticale.</p> <p>Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition des deux diagrammes : en déduire la stabilité des espèces dans l'eau.</p> <p>Confronter les prévisions à des données expérimentales (mise en évidence du facteur cinétique).</p> <p><b>Mettre en œuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur un diagramme potentiel-pH.</b></p>

## Extrait du programme de TSI2

La partie 2 présente les diagrammes potentiel-pH, autres que celui du fer déjà vu en première année. La discussion et l'utilisation des diagrammes potentiel-pH doit se faire en lien avec leurs applications industrielles.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>2. Diagrammes potentiel-pH</b>	
Lecture de diagrammes potentiel-pH	<p>Retrouver la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH.</p> <p>Justifier la position d'une frontière verticale.</p> <p>Repérer une dismutation et la justifier.</p> <p>Prévoir les réactions chimiques possibles par superposition de plusieurs diagrammes.</p> <p><b>Citer un exemple d'application industrielle des diagrammes potentiel-pH</b></p>

# Sommaire

<b>1</b>	<b>DIAGRAMMES POTENTIEL-PH .....</b>	<b>3</b>
1.1	INTERET .....	3
1.2	DIAGRAMME DE L'EAU .....	3
1.3	DIAGRAMME DU FER .....	4
<b>2</b>	<b>LECTURE DE DIAGRAMMES E-PH .....</b>	<b>6</b>
2.1	DIAGRAMME DU CUIVRE .....	6
2.2	APPLICATION INDUSTRIELLE A L'HYDROMETALLURGIE DU ZINC .....	8
<b>3</b>	<b>TP : DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU FER .....</b>	<b>11</b>
3.1	OBJECTIF .....	11
3.2	MATERIEL A DISPOSITION .....	11
3.3	SOLUTION DE DEPART .....	11
3.4	SUIVI DES REACTIONS EN FONCTION DU PH .....	11
3.5	DONNEES .....	12
<b>4</b>	<b>QUESTIONS DE COURS .....</b>	<b>13</b>
<b>5</b>	<b>QUESTIONS A CHOIX MULTIPLES .....</b>	<b>13</b>
<b>6</b>	<b>EXERCICES TYPE ECRIT (A RENDRE EN DM POUR LE 22/02/2021) .....</b>	<b>14</b>

Ce cours a pour but de revoir de manière approfondie les diagrammes potentiel-pH et d'aboutir à un exemple d'application industrielle.

## 1 Diagrammes potentiel-pH

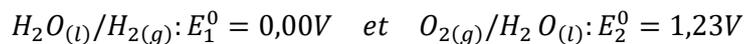
### 1.1 Intérêt

Un diagramme potentiel-pH représente les domaines de stabilité (domaines de prédominance ou d'existence) d'espèces chimiques correspondant aux différents nombres d'oxydations d'un même élément, en fonction du pH et du potentiel d'oxydo-réduction de la solution.

### 1.2 Diagramme de l'eau

Données :

On dispose des données thermodynamiques suivantes :



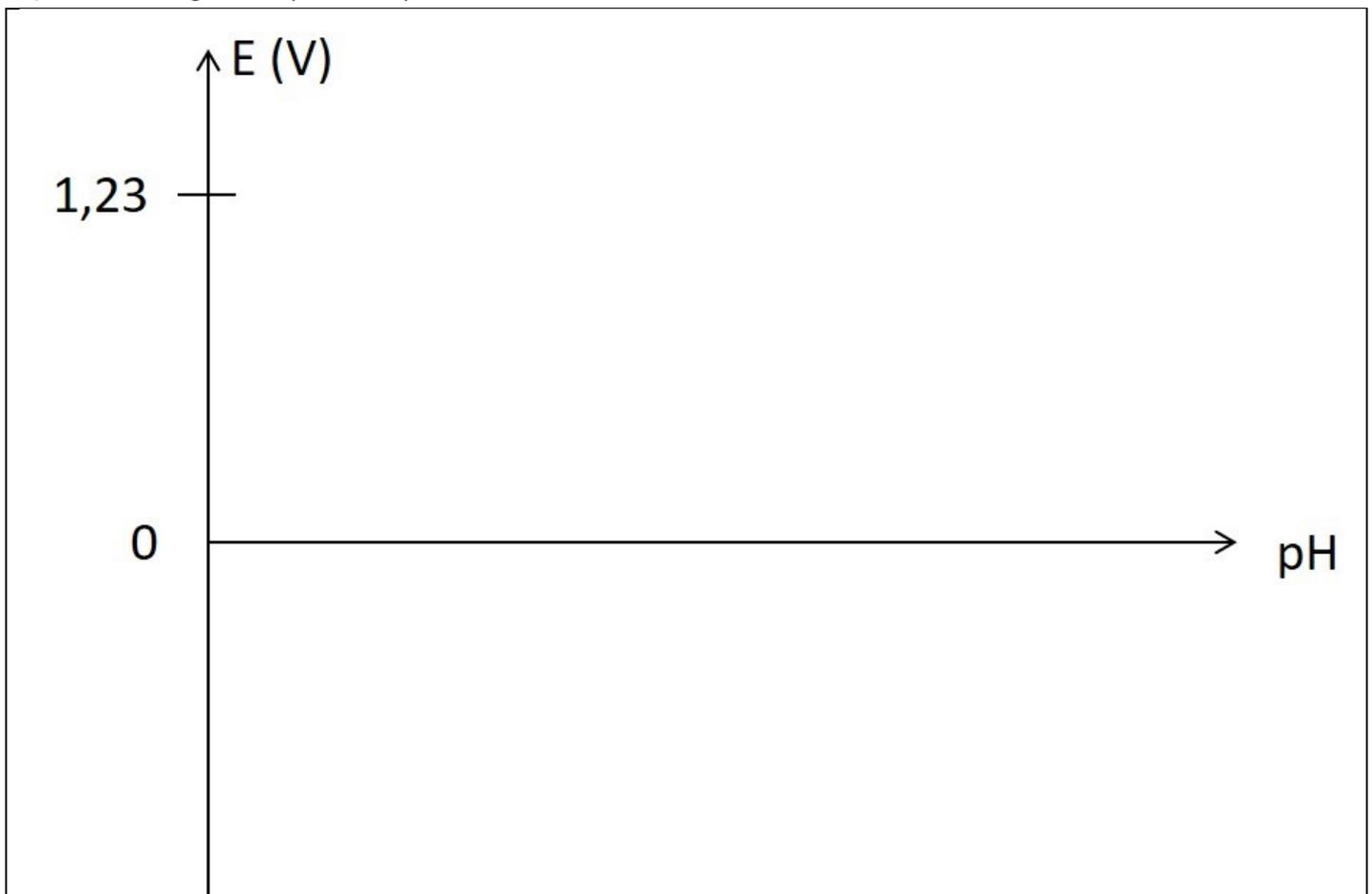
On suppose que les pressions partielles des gaz sont prises égales à 1 bar.

1) En milieu acide, quelle est l'espèce prédominante dans le couple  $H_3O^+/H_2O$  ?

2) En se plaçant en milieu acide, écrire la demi-équation électronique correspondant au couple  $H_2O/H_2$ , ainsi que la relation de Nernst correspondante. En déduire l'équation de la frontière entre ces deux espèces dans un diagramme potentiel-pH.

3) Ecrire la demi-équation électronique correspondant au couple  $O_2/H_2O$ , ainsi que la relation de Nernst correspondante. En déduire l'équation de la frontière entre ces deux espèces dans un diagramme potentiel-pH.

4) Tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau.



### 1.3 Diagramme du fer

Données :

On dispose des données thermodynamiques suivantes :

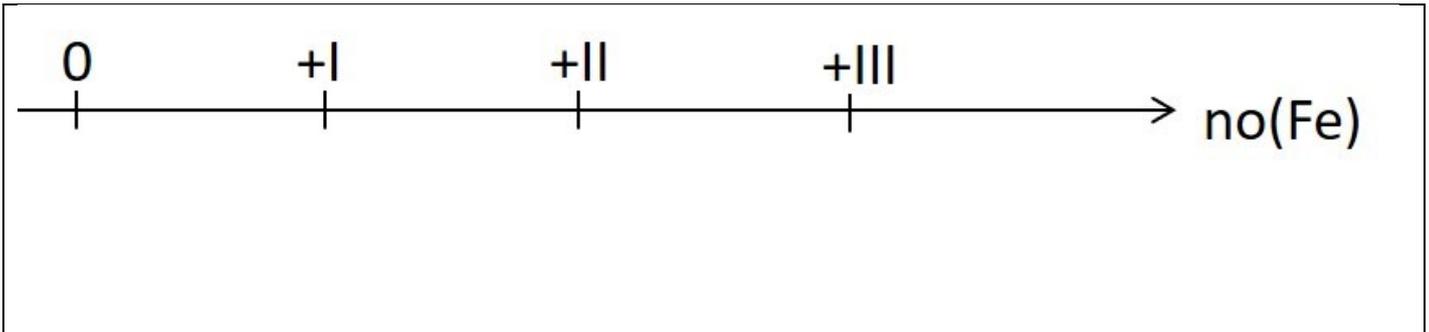


Réaction d'autoprotolyse de l'eau :  $2H_2O_{(l)} = H_3O_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$   $K_e = [H_3O_{(aq)}^+][HO_{(aq)}^-] = 10^{-14}$

On suppose que la concentration chaque forme en solution dans son domaine de prédominance est égale à une même concentration de tracé  $c_0$  (très important pour la forme du diagramme) :

$$c_0 = [Fe_{(aq)}^{3+}] = [Fe_{(aq)}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

1) Donner la valeur du nombre d'oxydation du fer dans chacune des espèces considérées.

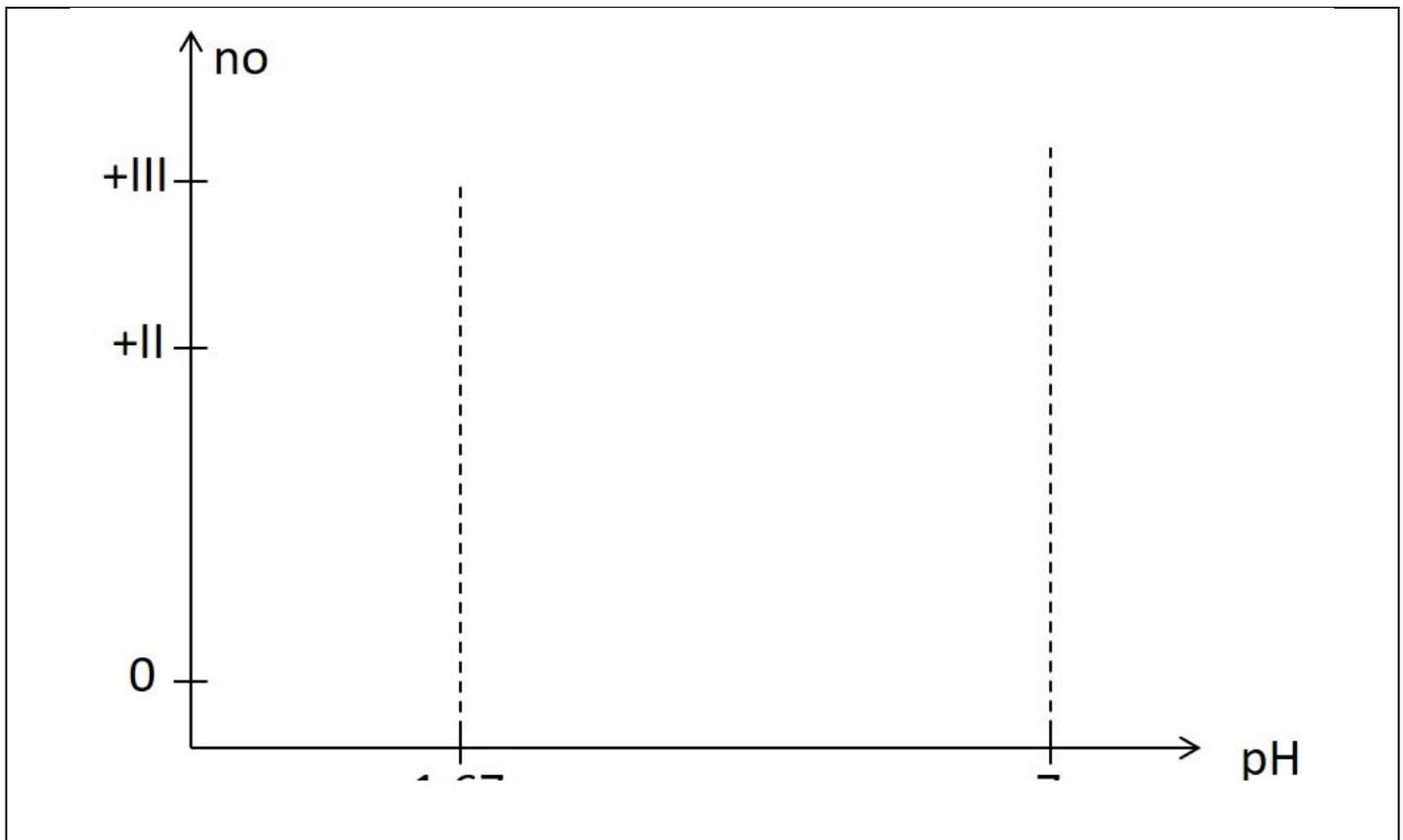


#### 1.3.1 Domaines de prédominance

2) Donner l'équation de dissolution de  $Fe(OH)_{2(s)}$ . Exprimer son produit de solubilité. Déterminer le pH d'apparition du précipité  $Fe(OH)_{2(s)}$ , noté  $pH_1$ .

3) Donner l'équation de dissolution de  $Fe(OH)_{3(s)}$ . Exprimer son produit de solubilité. Déterminer le pH d'apparition du précipité  $Fe(OH)_{3(s)}$ , noté  $pH_2$ .

4) En déduire le diagramme primitif :  $no = f(pH)$ .



### 1.3.2 Etude du couple II/0

5) Pour  $pH < pH_1$ , donner le couple oxydant réducteur correspondant aux nombres d'oxydation II/0. Ecrire la demi-équation électronique et la relation de Nernst correspondante. En déduire l'équation de la frontière entre ces deux espèces dans un diagramme potentiel-pH.

6) Pour  $pH > pH_1$ , donner le couple oxydant réducteur correspondant aux nombres d'oxydation II/0. Ecrire la demi-équation électronique et la relation de Nernst correspondante. En déduire l'équation de la frontière entre ces deux espèces dans un diagramme potentiel-pH.

### 1.3.3 Etude du couple III/II

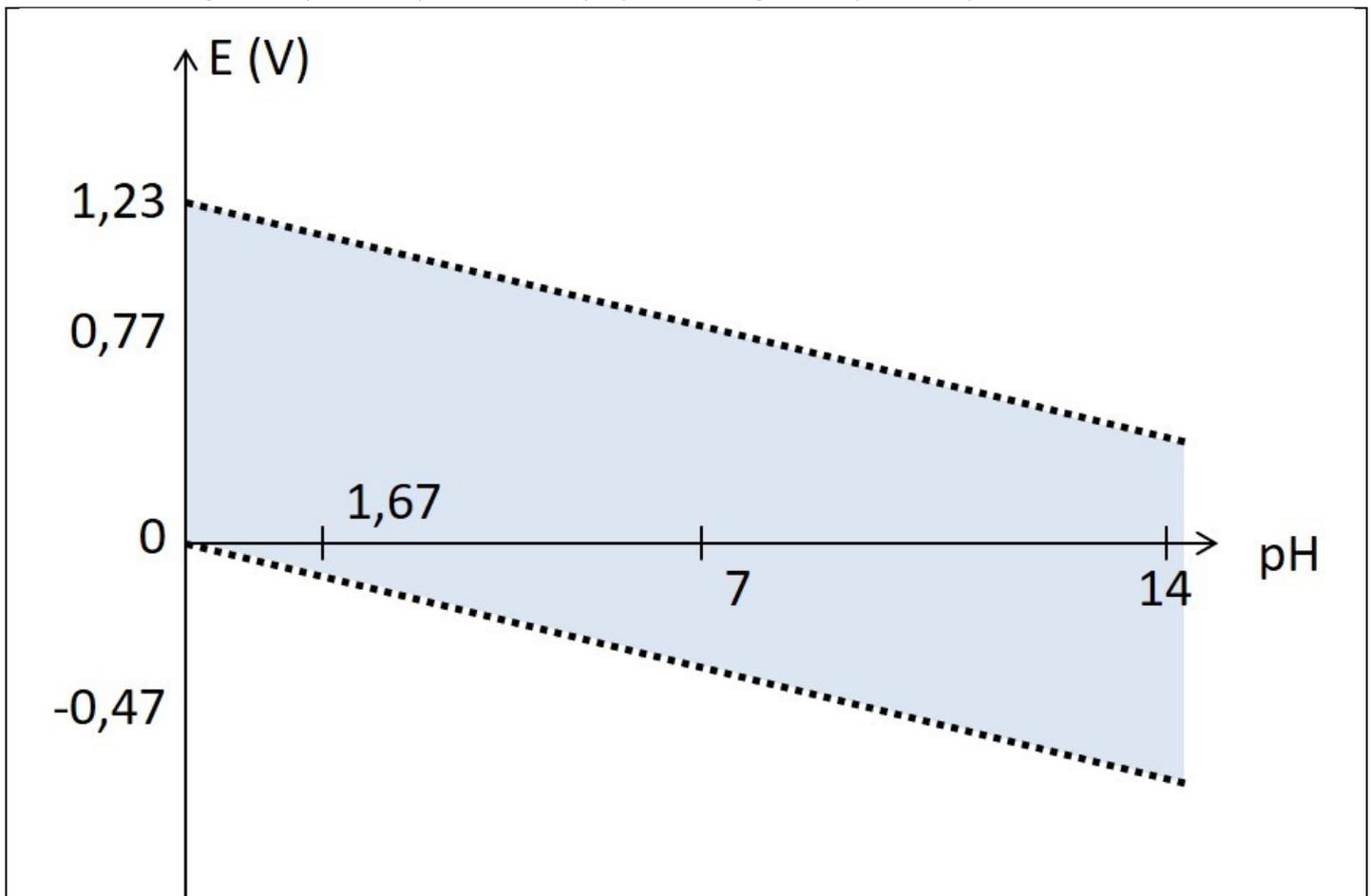
7) Pour  $pH < pH_2$ , donner le couple oxydant réducteur correspondant aux nombres d'oxydation III/II. Ecrire la demi-équation électronique et la relation de Nernst correspondante. En déduire l'équation de la frontière entre ces deux espèces dans un diagramme potentiel-pH.

8) Pour  $pH_1 > pH > pH_2$ , donner le couple oxydant réducteur correspondant aux nombres d'oxydation III/II. Ecrire la demi-équation électronique et la relation de Nernst correspondante. En déduire l'équation de la frontière entre ces deux espèces dans un diagramme potentiel-pH.

9) Pour  $pH > pH_1$ , donner le couple oxydant réducteur correspondant aux nombres d'oxydation III/II. Ecrire la demi-équation électronique et la relation de Nernst correspondante. En déduire l'équation de la frontière entre ces deux espèces dans un diagramme potentiel-pH.

### 1.3.4 Tracé et lecture du diagramme

10) Tracer le diagramme potentiel-pH du fer. Y superposer le diagramme potentiel-pH de l'eau.



11) Les espèces au nombre d'oxydation +II et +III sont-elles stables dans l'eau ?

12) Le fer solide  $Fe_{(s)}$  est-il stable dans l'eau ? Si non, quelles réactions peuvent avoir lieu ?

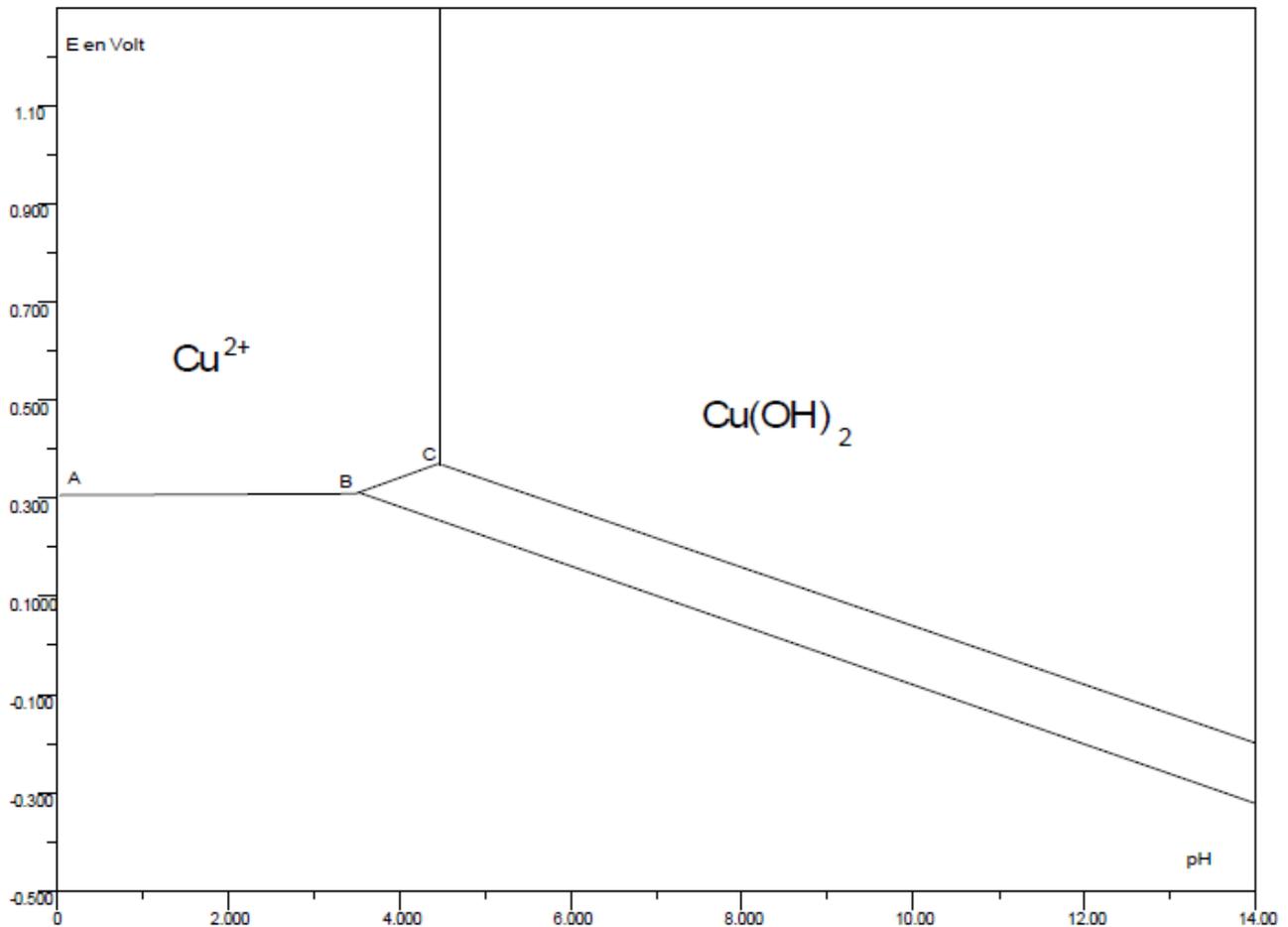
## 2 Lecture de diagrammes E-pH

### 2.1 Diagramme du cuivre

On donne ci-dessous le tracé du diagramme E-pH du cuivre tracé pour une concentration de travail  $C_T$  en espèces solubles, à déterminer.

Seules les espèces au degré II ont été placées.

Les espèces  $Cu$ ,  $Cu(OH)_2$  et  $Cu_2O$  sont solides.



Les coordonnées des points A, B et C sont données ci-dessous :

**A** : pH = 0,0 et E = 0,31 V  
**B** : pH = 3,5 et E = 0,31 V  
**C** : pH = 4,5 et E = 0,37 V

Données :

Produit de solubilité de  $Cu(OH)_{2(s)}$  :  $pK_{s_1} = 20$

Questions :

- 1) A l'examen du diagramme E-pH, montrer que la concentration de travail  $C_T$  en espèces solubles est égale à  $C_T = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 2) Placer les espèces  $Cu$  et  $Cu_2O$  sur le diagramme E-pH en justifiant votre réponse.
- 3) Retrouver avec l'aide du diagramme E-pH, le potentiel standard  $E_1^0$  du couple  $Cu^{2+}/Cu$ .

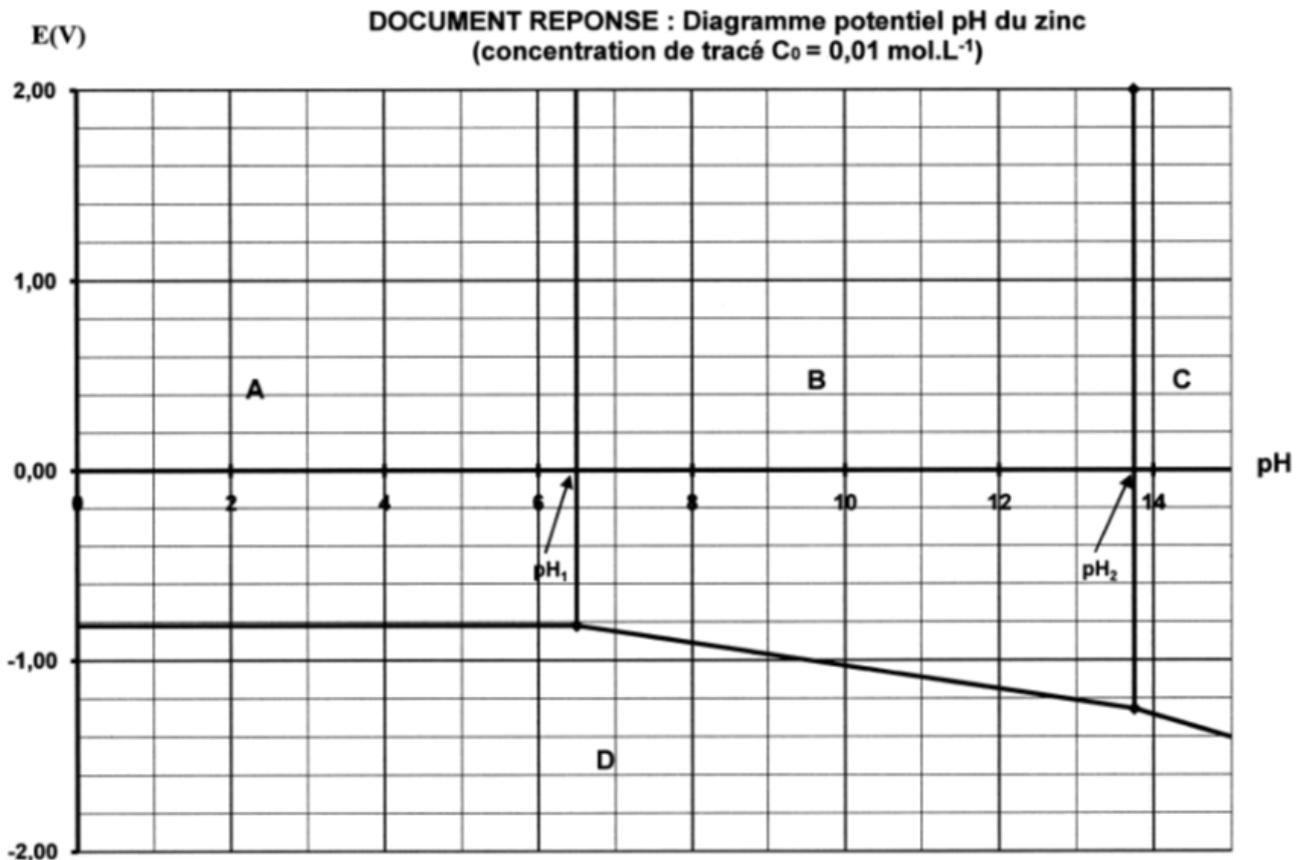
- 4) Les deux espèces  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}$  font partie aussi des couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  de potentiels standard  $E_2^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16\text{V}$  et  $E_3^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52\text{V}$ . Retrouver par le calcul le potentiel standard  $E_1^0$  du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .
- 5) Tracer sur le diagramme E-pH, les droites frontières pour le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  et pour le couple  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  pour une concentration en espèces solubles  $C_T = 0,10\text{mol.L}^{-1}$  et placer les espèces  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ , et  $\text{Cu}$ .
- 6) L'ion  $\text{Cu}^+$  est-il stable en solution aqueuse ? Justifier. Quel phénomène subit l'ion  $\text{Cu}^+$ ?  
Ecrire l'équation bilan de la réaction subie par l'ion  $\text{Cu}^+$  et sa constante  $K^0$ . On donne  $K^0 = 10^6$ .
- 7) Calculer la valeur maximale possible de la concentration en ions  $\text{Cu}^+$  dans une solution à  $0,10\text{mol.L}^{-1}$  en ions  $\text{Cu}^{2+}$ .
- 8) Calculer avec l'aide du diagramme, le produit de solubilité  $K'_{s2}$  de  $\text{Cu}_2\text{O}$  défini comme la constante d'équilibre de la réaction :  $\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^+ + \text{OH}^-$ .
- 9) Placer sur le diagramme les deux droites correspondant aux couples de l'eau, les pressions partielles des gaz étant égales à 1 bar. En déduire les espèces du cuivre stables dans l'eau.

## 2.2 Application industrielle à l'hydrométallurgie du zinc

### 2.2.1 Diagramme potentiel-pH du zinc

On fournit le diagramme potentiel-pH simplifié du zinc (concentration de tracé  $C_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

La pression partielle des gaz est prise égale à 1 bar.



#### Données :

- Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $RT \ln(10)/F = 0,06$  à  $25^\circ\text{C}$
- Potentiels standard apparents :  $E_1^0([Zn(OH)_4]^{2-}/Zn_{(s)}) = -1,21 \text{ V}$
- Produit de solubilité :  $K_s(Zn(OH)_{2(s)}) = K_s = 10^{-17}$
- Réaction de formation globale :  $Zn^{2+} + 4OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$  de constante d'équilibre  $K_{eq} = \beta_4 = 10^{15,5}$
- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

#### Questions :

- 1) Sur ce diagramme, le plan est séparé en quatre zones A, B, C et D. Attribuer chacune de ces zones à une des espèces suivantes :  $Zn_{(s)}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Zn(OH)_{2(s)}$ ,  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . Justifier.
- 2) Calculer la valeur de  $pH_1$ , pH d'apparition de l'hydroxyde de zinc,  $Zn(OH)_{2(s)}$ .
- 3) Ecrire la réaction de dissolution de  $Zn(OH)_{2(s)}$  en milieu basique se passant à  $pH_2$ .
- 4) Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de  $\beta_4$  et  $K_s$ . Calculer la valeur de cette constante d'équilibre.
- 5) Calculer la valeur de  $pH_2$ , pH de disparition de l'hydroxyde de zinc.
- 6) Tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau superposé à celui du zinc.
- 7) Conclure quant à la stabilité du zinc métallique dans l'eau.

## 2.2.2 Transformation du minerai de Zinc

L'hydrométallurgie du zinc permet d'obtenir directement du métal à 99,99% sans raffinage.

### 2.2.2.1 Grillage de $ZnS$

Le sulfure de zinc constitue le premier maillon de la chaîne de production du zinc métallique. La première étape de l'obtention du zinc consiste à griller  $ZnS$  dans le dioxygène.

**8)** Sachant qu'il se forme de l'oxyde de zinc (II) (appelée calcine) et du dioxyde de soufre gazeux, écrire l'équation de la réaction, pour une mole de  $ZnS$ .

### 2.2.2.2 Lixiviation de l'oxyde de zinc

La lixiviation consiste ici à attaquer le minerai par une solution aqueuse acide ou alcaline.

L'oxyde de zinc préparé précédemment est impur. Il contient de nombreuses impuretés métalliques, dont  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $MnO_2$ ,  $NiO$ ,  $PbO_2$ . Aussi soumet-on le mélange obtenu à deux lixiviations successives, la première étant acide ( $pH = 3$ ), la seconde, « presque neutre » ( $pH = 6$ ). On utilise des solutions aqueuses d'acide sulfurique plus ou moins concentrées.

**9)** A l'aide de diagramme  $E = f(pH)$  fourni en annexe, montrer que la première lixiviation permet d'éliminer le fer (III) présent, en l'engageant dans un précipité dont on précisera la nature.

**10)** Indiquer pourquoi l'ajout de calcine modifie le pH du milieu : écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

**11)** Pourquoi n'ajoute-t-on pas une base plus commune, comme la soude, directement dans le milieu ?

**12)** On introduit également, à ce niveau de la transformation, du dioxygène dans le milieu réactionnel.

Après avoir complété le diagramme  $E = f(pH)$  fourni par le tracé des frontières des couples de l'eau, montrer l'intérêt de ces deux opérations. Préciser la nature du précipité dans lequel est engagé le fer, à l'issue de cette modification des conditions réactionnelle. Que deviennent le cuivre et le manganèse ?

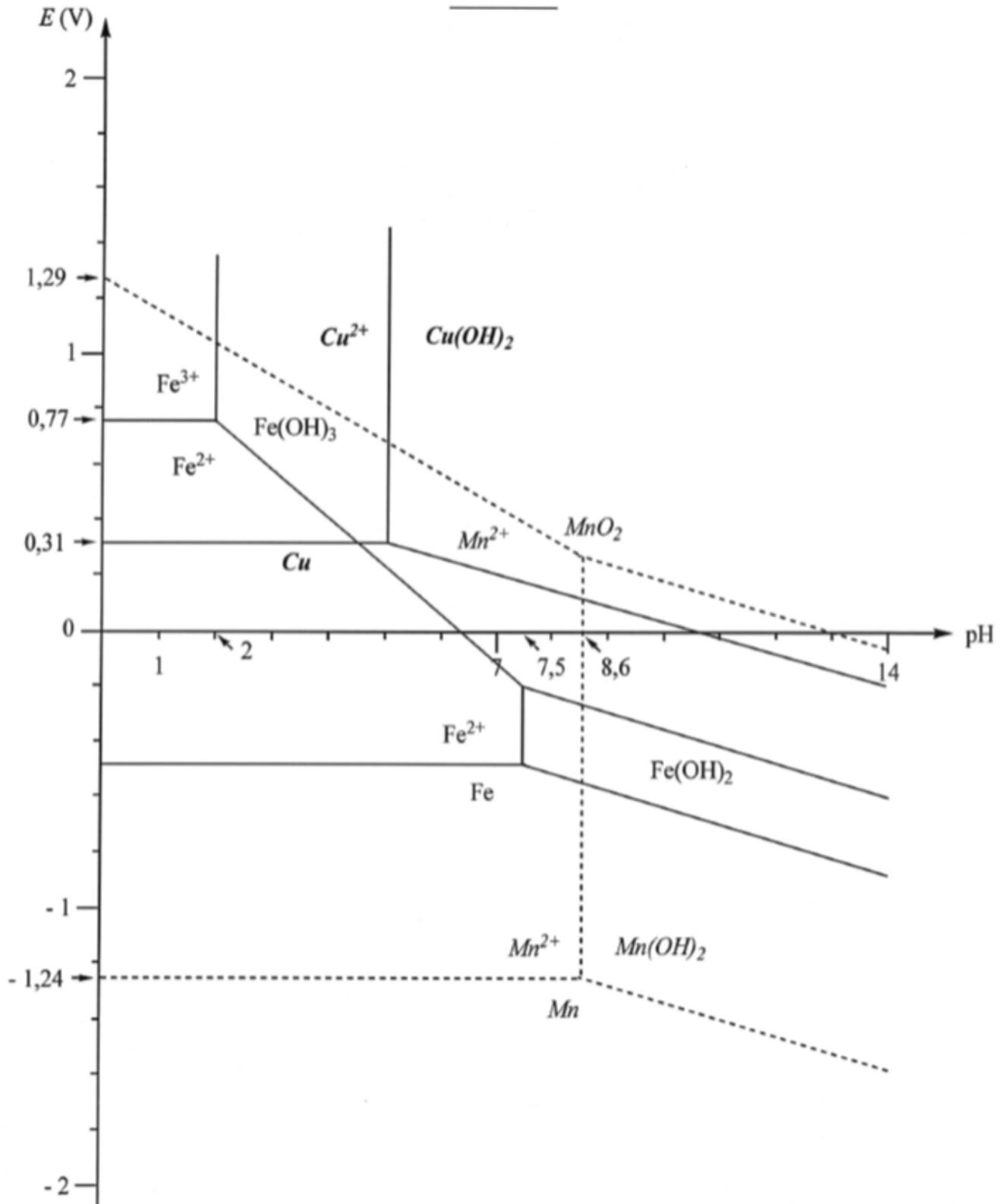
Finalement, on obtient une solution aqueuse acide de sulfate de zinc, impure, car elle contient différents cations métalliques qui n'ont pu être éliminés par les opérations précédentes.

### 2.2.2.3 Cimentation de la solution sulfurique

La cimentation consiste à ajouter une fine poudre de zinc à la solution précédente.

**13)** Montrer qu'à l'issue de cette opération on obtient une solution aqueuse débarrassée de la plupart des cations autres que  $Zn^{2+}$ .

## Annexe

Diagramme  $E = f(\text{pH})$  simplifié du fer, du cuivre et du manganèse

Fer et Manganèse :  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  
 Cuivre :  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3 TP : Diagramme potentiel-pH du fer

#### 3.1 Objectif

Le but de ce TP est de dresser le diagramme potentiel-pH du fer à partir d'expérimentations. On s'intéressera en particulier à la frontière Fe (II)/Fe (III) en fonction du pH.

#### 3.2 Matériel à disposition

- Bêchers + Bécher de 400 mL
  - Pipette jaugées de 1, 20 mL
  - Fiole Jaugée de 100 mL
  - Burette graduée de 25 mL
  - Agitateur magnétique et barreau aimanté
  - Electrode de platine
  - Electrode au calomel saturé
  - Electrode de verre
  - Voltmètre
  - pH-mètre
- Solution de Sel de Mohr ( $FeSO_4$ ) acidifiée de concentration  $c_1 = 10^{-2} mol. L^{-1}$
  - Solution de sulfate ferrique ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) de concentration  $c_2 = 5.10^{-3} mol. L^{-1}$
  - Solution de soude ( $Na^+, OH^-$ ) concentrée de concentration  $c_3 = 3 mol. L^{-1}$  et  $c'_3 = 0,1 mol. L^{-1}$
  - Acide sulfurique concentré de concentration  $c_4 = 10 mol. L^{-1}$

#### 3.3 Solution de départ

Introduire dans une fiole jaugée de 100 mL, 20 mL de solution de Sel de Mohr, 20 mL de solution de sulfate ferrique à l'aide d'une pipette jaugée, puis on complète avec de l'eau distillée. Les concentrations initiales en ions ferreux ( $Fe^{2+}$ ) et ferrique ( $Fe^{3+}$ ) sont alors égales à  $c_0 = 2.10^{-3} mol. L^{-1}$ . Ces concentrations seront donc assimilées à la concentration arbitraire de tracé. La verser dans un bécher de 400 mL.

Y mesurer le pH. Si ce dernier est supérieur à 2, ajouter sous hotte de l'acide sulfurique concentré jusqu'à obtenir un pH inférieur à 2.

#### 3.4 Suivi des réactions en fonction du pH

##### 3.4.1 Diagramme E-pH théorique – couple Fe(II)/Fe(III)

On s'intéresse aux espèces suivantes :  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)_2$  et  $Fe(OH)_3$ .

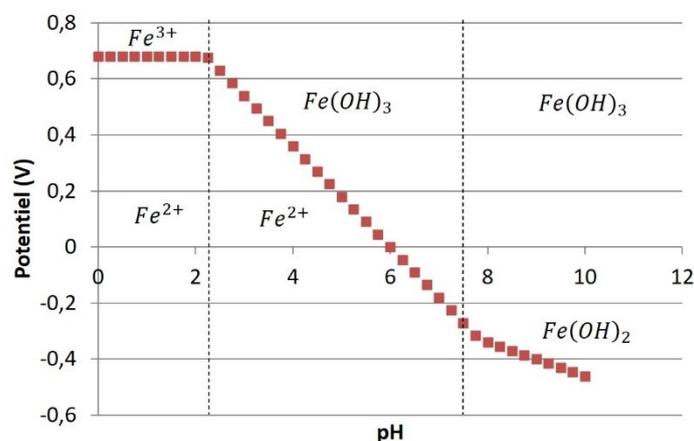
A partir des données des produits de solubilité, on peut montrer que  $Fe^{2+}$  précipite en  $Fe(OH)_2$  à pH = 7,85 et  $Fe^{3+}$  précipite en  $Fe(OH)_3$  à pH = 2,23.

En écrivant les demi-équations électroniques, on peut trouver les frontières des différents couples oxydant réducteur, soit :

$$\text{Si } pH \leq 2,23 : \text{ couple } Fe^{3+}/Fe^{2+} \Rightarrow E = 0,68V$$

$$\text{Si } 2,23 \leq pH \leq 7,85 : \text{ couple } Fe(OH)_3/Fe^{2+} \Rightarrow E = 1,08 - 0,18pH$$

$$\text{Si } pH \geq 7,85 : \text{ couple } Fe(OH)_3/Fe(OH)_2 \Rightarrow E = 0,14 - 0,06pH$$



### 3.4.2 Expérimentation

Remplir un bécher de soude de concentration  $c_3$  sous la hotte, puis remplir de cette solution la burette graduée.

Placer le bécher contenant la solution d'ions ferriques et ferreux sous la burette, y placer un barreau métallique pour l'agitation.

Pour tracer la frontière entre Fe (II) et Fe (III) en fonction du pH, il faut donc relever le potentiel, ainsi que le pH de la solution. Pour la mesure du pH, on utilise une électrode en verre et un pH-mètre. Pour la mesure du potentiel de la solution, on utilise un voltmètre qui mesure donc une différence de potentiel. Une électrode de platine nous donnera le potentiel de la solution  $E$ , tandis qu'une électrode au calomel saturé nous donnera un potentiel de référence  $E_{ECS}$ . Le voltmètre indiquera donc une tension :  $\Delta E = E - E_{ECS}$

Insérer les électrodes dans le bécher, tout en vérifiant que le barreau aimanté ne les touche pas au cours de sa rotation.

Ajouter alors de la soude **doucement**, tout en relevant pH et tension, dont on déduira le potentiel. On fera des ajouts de sodes correspondant à une augmentation du pH d'environ 0,2 jusqu'à  $pH = 3$

NB : le volume de soude versé ne nous intéresse pas pour tracer le diagramme E-pH

Quand le pH atteint environ 3, **arrêter aussitôt** l'ajout de soude. Remplacer la soude se trouvant dans la burette par de la soude de concentration  $c'_3$ . Reprendre les opérations précédentes jusqu'à  $pH = 9$ .

### 3.4.3 Mesures et comparaison à la théorie

Superposer ces points expérimentaux au diagramme E-pH théorique fourni.

En déduire le potentiel standard expérimental du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . Comparer à la valeur théorique. Expliquer les différences.

En déduire les produits de solubilité expérimentaux. Comparer aux valeurs théoriques.

## 3.5 Données

Potentiels standard :  $-Fe^{3+}/Fe^{2+} : E^0 = 0,68 V$        $-E_{ECS} = 0,245 V$

Produit de solubilité :  $-pKs(Fe(OH)_2) = 15$        $-pKs(Fe(OH)_3) = 38$

## 4 Questions de cours

1) Construire le diagramme potentiel-pH de l'eau sachant qu'on dispose des données thermodynamiques suivantes :

$$H_2O/H_2: E_1^0 = 0,00V \quad \text{et} \quad O_2/H_2O: E_2^0 = 1,23V$$

On suppose que les pressions partielles des gaz sont prises égales à 1 bar.

2) Construire le diagramme potentiel-pH du fer sachant qu'on dispose des données thermodynamiques suivantes :

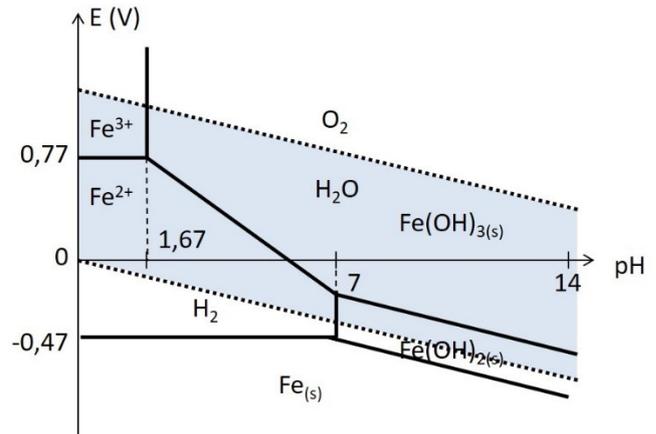
$$Fe^{3+}/Fe^{2+}: E_1^0 = 0,77V \quad \text{et} \quad Fe^{2+}/Fe_{(s)}: E_2^0 = -0,44V$$

$$Fe(OH)_{2(s)}: pK_s = 15 \quad \text{et} \quad Fe(OH)_{3(s)}: pK'_s = 38$$

On suppose que la concentration chaque forme en solution dans son domaine de prédominance est égale à une même concentration de tracé  $c_0$  (très important pour la forme du diagramme) :

$$c_0 = [Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

3) On donne le diagramme potentiel-pH du fer suivant. Quelles espèces sont stables dans l'eau ? Pour celles qui ne le sont pas, quelle serait la réaction thermodynamiquement favorisée si on les mettait en présence d'eau ? En pratique, certains de ces réactions ne se passent pas. Pourquoi ?



4) On donne le diagramme E-pH du fer superposé à celui de l'eau.

a) Retrouver les valeurs des pentes du diagramme E-pH de l'eau.

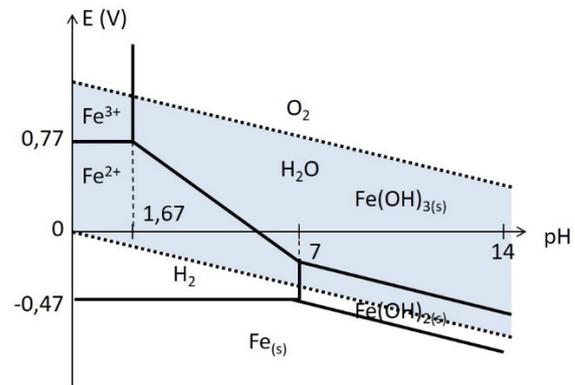
b) Que peut-on dire de la stabilité du fer dans l'eau ?

c) Retrouver la valeur du produit de solubilité de  $Fe(OH)_{2(s)}$ .

d) Retrouver la valeur du potentiel standard du couple  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ .

On suppose que les pressions partielles des gaz sont prises égales à 1 bar et que la concentration chaque forme en solution dans son domaine de prédominance est égale à une même concentration de tracé  $c_0$  :

$$c_0 = [Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$



## 5 Questions à choix multiples

En ligne sur Moodle

## 6 Exercices type écrit (à rendre en DM pour le 22/02/2021)

### IV Utilisation d'un anti-oxydant

Pour protéger les aliments d'une attaque bactérienne (lutte contre le pourrissement), l'industrie agroalimentaire utilise un conservateur. Pour éviter l'oxydation (changement de couleur des aliments, altération, rancissement), elle emploie un anti-oxydant.

Les antioxydants sont des espèces chimiques qui évitent l'oxydation des aliments. Dans la classification agroalimentaire, les antioxydants sont numérotés de E300 à E337.

**Q 33.** Lorsqu'on laisse une tranche de pomme à l'air libre, au bout de quelques minutes elle brunit. Si préalablement, cette tranche a été arrosée de jus de citron ou d'orange, le brunissement n'a plus lieu. En outre, une tranche d'orange garde sa couleur. Conclure sur la composition des agrumes.

La vitamine C (ou acide ascorbique), qui a pour code E300, est utilisée comme agent antioxydant pour la conservation de certains aliments. Elle est présente dans le jus d'orange. On se propose de titrer la vitamine C de formule brute  $C_6H_8O_6$ , notée  $AscH_2$  dans du jus d'orange à l'aide d'une méthode indirecte par iodométrie.

- *Étape 1* — Presser une orange et filtrer le jus. Prélever  $V_0 = 10,0$  mL de ce jus et les introduire dans un erlenmeyer de 100 mL.
- *Étape 2* — Verser environ  $V_1 \approx 10$  mL d'acide phosphorique  $H_3PO_4$  à 10 % dans l'erlenmeyer.
- *Étape 3* — Introduire dans l'erlenmeyer  $V_2 = 20,0$  mL de solution de diiode  $I_2$  à  $C_{I_2} = 5,00 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>. Le diiode  $I_2$  est placé en large en excès. Agiter. Attendre environ 20 minutes.
- *Étape 4* — Titrer la solution avec une solution de thiosulfate de sodium à  $C_s = 1,00 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>. Lors de la décoloration de la solution, le volume versé de solution titrante est  $V_e = 12,4$  mL.

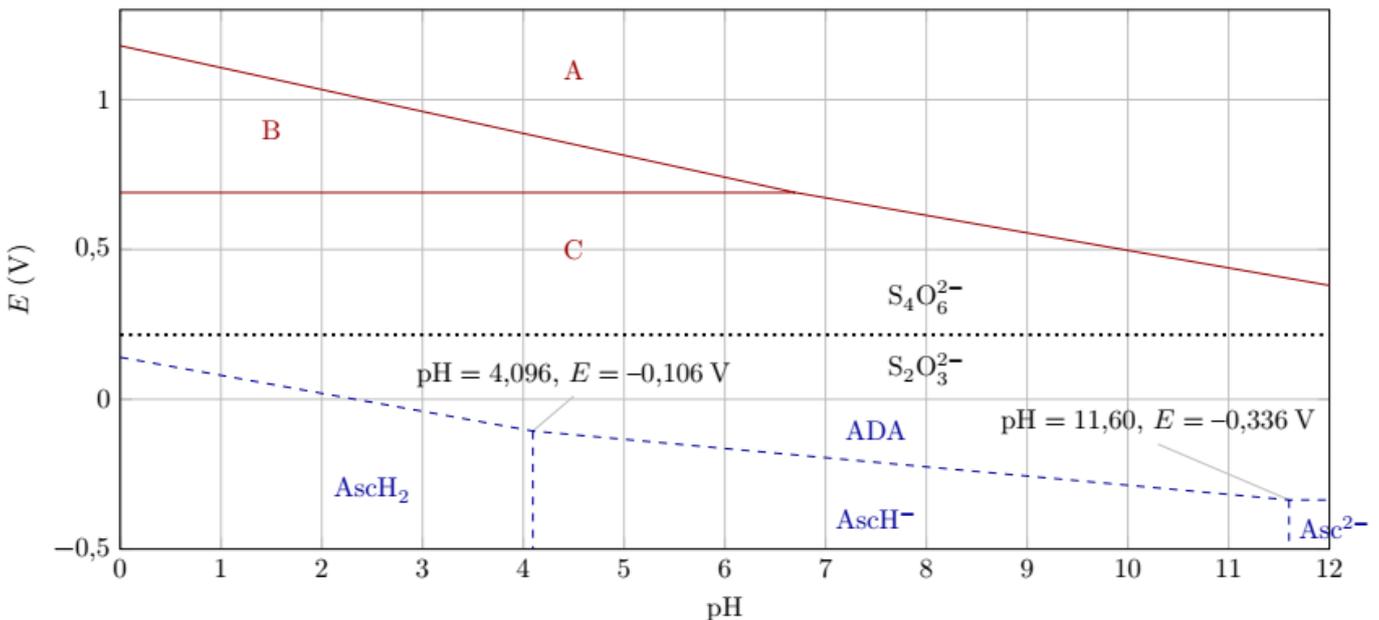
#### IV.A – Diagramme E-pH de l'iode et de la vitamine C

Le diagramme E-pH simplifié de l'élément iode I (trait continu) est donné figure 6. Il est tracé pour une concentration atomique en élément iode de  $5 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>. Les espèces à considérer pour l'élément iode sont  $IO_3^-$ ,  $I_2$  et  $I^-$ .

Sur la frontière entre deux espèces solubles, on admettra l'égalité des **concentrations atomiques** de l'élément considéré.

Le diagramme de la vitamine C (trait discontinu) est superposé à celui de l'iode. La vitamine C est un diacide. Les espèces considérées pour ce diagramme sont  $AscH_2$  ( $C_6H_8O_6$ ),  $AscH^-$  ( $C_6H_7O_6^-$ ),  $Asc^{2-}$  ( $C_6H_6O_6^{2-}$ ) et l'acide déshydroascorbique de formule brute  $C_6H_6O_6$  noté ADA.

La frontière entre le couple  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$  figure également (trait pointillé) sur ce même diagramme.



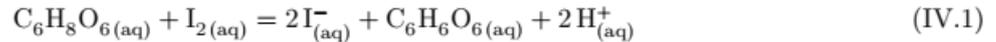
**Figure 6** Diagrammes E-pH simplifiés de l'iode ( $5 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>), de la vitamine C ( $1 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>) et du couple  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$  ( $1 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>)

- Q 34.** Justifier que le domaine B correspond au diiode  $I_2$  et identifier les espèces chimiques décrivant les domaines A et C.
- Q 35.** Déterminer, par le calcul, la pente de la frontière entre les domaines  $IO_3^-$  et  $I_2$ .
- Q 36.** À l'aide du diagramme E-pH, déterminer la valeur du  $pK_a$  du couple  $AscH_2/AscH^-$ .

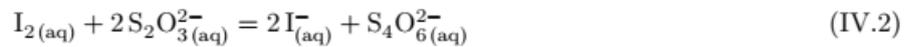
#### IV.B – Analyse des différentes étapes

- Q 37.** À l'aide du diagramme E-pH de l'iode, expliquer pourquoi dans l'étape 2, on ajoute de l'acide phosphorique avant d'ajouter le diiode. Donner le type de réaction faisant intervenir le diiode  $I_2$  placé en milieu basique. Écrire l'équation de cette réaction.
- Q 38.** Nommer les instruments de verrerie nécessaires pour prélever  $V_0 = 10,0\text{mL}$  de jus d'orange,  $V_1 \approx 10\text{mL}$  d'acide phosphorique et  $V_2 = 10,0\text{mL}$  de solution de diiode.

Au cours de l'étape 3, l'équation qui modélise la transformation chimique s'écrit :



- Q 39.** À l'aide des diagrammes E-pH, justifier que l'acide ascorbique  $C_6H_8O_6$  réagisse de façon quantitative avec le diiode  $I_2$ .
- Q 40.** Justifier que, dans l'étape 3, on demande dans le protocole : « Attendre environ 20 minutes ». L'équation de la réaction support du titrage se produisant au cours de l'étape 4 est



On supposera que cette réaction est rapide.

- Q 41.** Calculer la constante d'équilibre de la réaction de titrage (IV.2). Conclure.

#### IV.C – Détermination du titre massique d'acide ascorbique dans un jus d'orange

- Q 42.** Exprimer la quantité de matière  $n_{I_2,0}$  de diiode  $I_2$  introduit dans l'erlenmeyer.
- Q 43.** Exprimer la quantité de matière  $n_{I_2,e}$  de diiode  $I_2$  qui a réagi lors du titrage.
- Q 44.** En déduire la quantité de matière d'acide ascorbique  $AscH_2$  présent dans la prise d'essai et la concentration molaire  $C(AscH_2)$  en acide ascorbique du jus d'orange.
- Q 45.** En déduire la concentration massique  $C_m(AscH_2)$  en acide ascorbique du jus d'orange.

## Données

Les valeurs dépendantes de la température sont fournies à 298 K.

— Formules brutes. Vitamine C :  $C_6H_8O_6$ . Radical phényl (Ph-) :  $C_6H_5-$ .

— Potentiels standard

Couple	$I_2(aq)/I_{(aq)}^-$	$S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)$	$C_6H_6O_6(aq)/C_6H_8O_6(aq)$ ADA/AscH <sub>2</sub>
$E_0$ (V)	0,62	0,08	0,13

— Masses molaires

Acide ascorbique	Acide benzoïque
$M_{C_6H_8O_6} = 176\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_{C_7H_6O_2} = 122\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

— Constantes d'acidité

Couple	Ph-COOH <sub>(aq)}/Ph-COO<sub>(aq)</sub><sup>-</sup></sub>	H <sub>2</sub> O/HO <sub>(aq)</sub> <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sub>(aq)</sub> <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O
$pK_a$	4,2	14,0	0

—  $T$  (K) =  $\theta$  (°C) + 273.

—  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06$ .

— Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .