

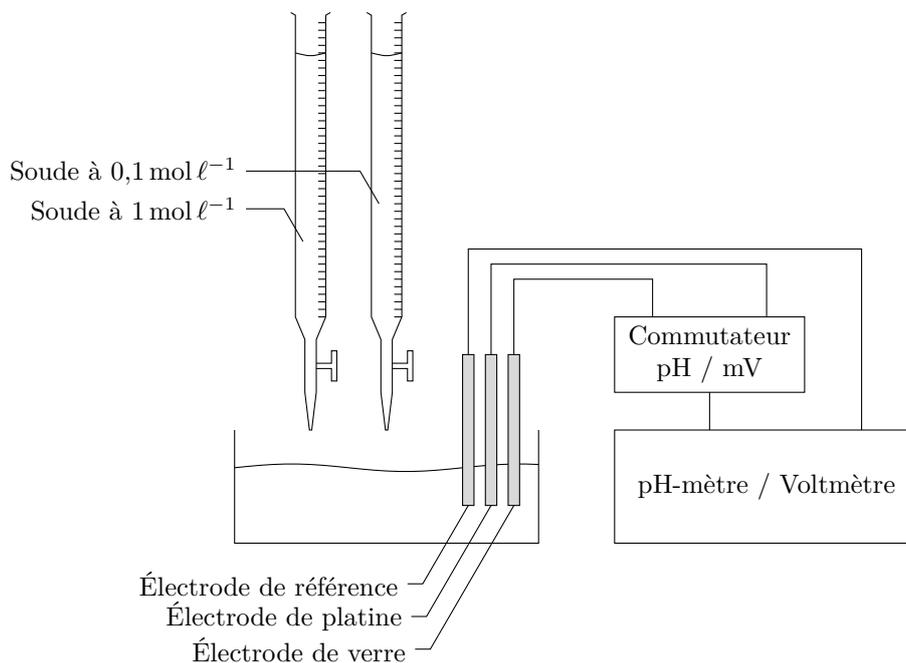
## TP29 : Diagramme potentiel-pH

### 1 Objectif du TP

L'objectif de ce TP est de tracer le diagramme potentiel-pH correspondant au couples  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  et de l'utiliser pour prévoir les réactions d'oxydoréduction mettant en jeu les éléments fer et iode.

### 2 Montage expérimental et mesures

Le montage expérimental utilisé dans ce TP pour faire l'acquisition de diagrammes potentiel-pH est présenté sur la figure ci-dessous. L'électrode de référence est directement reliée au pH-mètre/Voltmètre. L'électrode de platine (on voit le fil de platine) sert à mesurer le potentiel de la solution, tandis que la troisième électrode, électrode de verre, sert à la mesure du pH. Ces trois électrodes doivent plonger dans la solution à étudier.



Les deux électrodes de mesure (platine et verre) sont reliées au pH-mètre/Voltmètre par l'intermédiaire d'un commutateur qui permet de sélectionner l'une ou l'autre. Il faut que le mode de mesure du pH-mètre (pH ou mV) soit cohérent avec l'électrode sélectionnée par le commutateur.

Deux burettes graduées permettent d'ajouter de la soude à  $1 \text{ mol } \ell^{-1}$  ou de la soude à  $0,1 \text{ mol } \ell^{-1}$ .

- Étalonner le pH-mètre avec les solutions tampon.
- Verser  $100 \text{ ml}$  de la solution contenant les ions  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  dans un bécher de  $250 \text{ ml}$ .
- Plonger les trois électrodes dans la solution.
- Faire une dilution par 10 de la soude à  $1 \text{ mol } \ell^{-1}$  pour obtenir une solution de soude à  $0,1 \text{ mol } \ell^{-1}$ . Remplir les deux burettes graduées avec les deux solutions de soude.
- Faire varier le pH (par pas d'environ 0,5) et noter la valeur du potentiel de la solution pour chaque valeur de pH. Pour faire varier le pH, ajouter de la soude à  $1 \text{ mol } \ell^{-1}$  jusqu'à  $\text{pH}=3$ , puis de la soude à  $0,1 \text{ mol } \ell^{-1}$  jusqu'à  $\text{pH}=8$ , puis de la soude à  $1 \text{ mol } \ell^{-1}$  jusqu'au pH le plus élevé possible (burette vide). Relever les pH d'apparition des précipités.

### 3 Exploitation des mesures

- Déterminer la pente des droites modélisant les résultats expérimentaux dans les trois domaines de pH que l'on mettra en évidence.
- Déterminer les valeurs théoriques du pH de début de précipitation de l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et de l'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
- En déduire l'expression théorique du potentiel  $E$  de cette solution en fonction du pH.
- Comparer les pentes des droites aux pentes théoriques.
- Pourquoi la solution initiale est-elle acidifiée?

Mélanger 20 ml d'une solution de chlorure ferrique avec 20 ml d'une solution d'iodure de potassium.

- Qu'observe-t-on ? Interpréter en utilisant le diagramme potentiel-pH tracé précédemment.

Ajouter progressivement de la soude à  $1 \text{ mol } \ell^{-1}$  à la solution précédente.

- Qu'observe-t-on ? interpréter.

On donne à  $25^\circ\text{C}$  :

- $E^\circ(\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$  ;
- $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ;
- $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$  ;
- $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$ .
- Potentiels des différentes électrodes de référence :
  - électrode au calomel  $E_{\text{ref}} = 0,241 \text{ V}$  ;
  - électrode d'argent (la plus probable)  $E_{\text{ref}} = 0,225 \text{ V}$  ;
  - électrode au sulfate mercurieux (la moins probable)  $E_{\text{ref}} = 0,651 \text{ V}$ .