

Leçon 24- Diagrammes potentiels pH (construction exclue)

Niveau : CPGE (MPSI/PCSI/PTSI) [partie commune]

Extraits des programmes :

Transformations chimiques en solution aqueuse

Les transformations chimiques en solution aqueuse jouent un rôle essentiel en chimie, en biochimie et dans les processus environnementaux.

Un nombre considérable de développements technologiques (générateurs électrochimiques, lutte contre la corrosion, traitement des eaux, méthodes d'analyse...) repose sur des phénomènes d'oxydo- réduction en solution aqueuse. L'influence du milieu (pH, présence ou non de complexants, possibilité de formation de composés insolubles...) est primordiale dans la compréhension et la prévision des phénomènes mis en jeu.

L'objectif de cette partie est donc de présenter les différents types de réactions susceptibles d'intervenir en solution aqueuse, d'en déduire des diagrammes de prédominance ou d'existence d'espèces chimiques, notamment des diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL, et de les utiliser comme outil de prévision et d'interprétation des transformations chimiques quel que soit le milieu donné. Les conventions de tracé seront toujours précisées.

S'appuyant sur les notions de couple redox et de pile rencontrées dans le secondaire, l'étude des phénomènes d'oxydo-réduction en solution aqueuse est complétée par l'utilisation de la relation de Nernst (admise en première année) et de la relation entre la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction et les potentiels standard. Afin de pouvoir étudier l'influence du milieu sur les espèces oxydantes ou réductrices effectivement présentes, les connaissances sur les réactions acido-basiques en solution aqueuse acquises dans le secondaire sont réinvesties et complétées, puis les complexes sont introduits au travers de leurs réactions de formation et de dissociation. Compte tenu des différentes conventions existantes, l'équation de la réaction correspondante est donnée dans chaque cas. Enfin, les phénomènes de précipitation et de dissolution, ainsi que la condition de saturation d'une solution aqueuse sont présentés.

Ces différentes transformations en solution aqueuse sont abordées en montrant bien qu'elles constituent des illustrations de l'évolution des systèmes chimiques introduites au premier semestre, les étudiants étant amenés à déterminer l'état final d'un système en transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique. On montrera qu'il est ainsi possible d'analyser et de simplifier une situation complexe pour parvenir à la décrire rigoureusement et quantitativement, en l'occurrence dans le cas des solutions aqueuses par une réaction prépondérante. Il est cependant important de noter qu'on évite tout calcul inutile de concentration, en privilégiant l'utilisation des diagrammes pour valider le choix de la réaction mise en jeu. Dans ce cadre, aucune formule de calcul de pH n'est exigible.

Enfin, les diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL sont présentés, puis superposés pour prévoir ou interpréter des transformations chimiques.

1-Réactions d'oxydo-réduction

2- Réactions acide-base, de complexation, de précipitation

3-Diagrammes potentiels pH et potentiels pL

Notions et contenus	Capacités exigibles
Diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL	
Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH.	Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données.
Lecture et utilisation des diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL.	Retrouver la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH ou potentiel-pL. Justifier la position d'une frontière verticale.
Limite thermodynamique du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.	Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes. Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation en fonction du pL ou du pH du milieu. Prévoir une éventuelle dismutation ou médimutation. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.
	Mettre en œuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.