

Leçon de chimie n°23 : Diagrammes potentiel-pH (construction exclue)

Niveau : CPGE (MPSI)

Pré-requis : oxydoréduction (couples, équations de réaction, équation de Nernst)

Acides/Bases

Solubilité

Bibliographie : Chimie PCSI Vuibert

Chimie MPSI Dunod

Cours MPSI de David Malka (web)

L'oxydoréduction : Concepts et expériences, Sarrazin & Verdaguer

Plan :

Introduction : manip cf diapo

- I) **Présentation des diagrammes E-pH**
 - a) Domaines et frontières
 - b) Conventions de frontière (faire une diapositive récapitulative)
 - c) Attribution des domaines
 - A travers l'exemple du fer

- II) **Utilisation des diagrammes E-pH**
 - a) Préviation des réactions par lecture d'un diagramme
 - b) Stabilité d'une espèce : dismutation / médimutation
 - Exemple : chlore dans l'eau de javel en milieu acide
 - c) Stabilité des espèces dans l'eau

LC 23: Diagrammes potentiel-pH (constand° enclue)

①

Niveau: CPGE (TPSI)

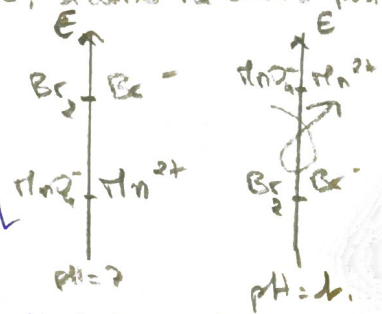
PR: Oxydoréduct°, formule de Nernst

Intro: Exp: \int base: H_2O eau H^+ $\text{pH} = 7$ \int base: HNO_3 Acide sulfurique H^+ $\text{pH} = 1$ \rightarrow devient rose après HNO_3 en 2 \rightarrow devient jaunâtre après H_2O pour soluts acide, d'autres ne changent pas.

I. Diagrammes E-pH Permet de prévoir les réact°
↳ Diagramme se calculent

a) Domaines et frontière

Def: Le Diagramme E-pH (Pourbaix) d'un élément chimique est un graphique ~~qui~~ représentant la forme prédominante de cet élément en solution aqueuse en fonction de E (ordonnées) et du pH (abscisses).



Domaines d'existence ou de prédominance séparés par des frontières horizontales, verticales ou obliques.

Exemple: diagramme de l'aluminium.

- * Élément considéré au même n.o. (échange pour précipitation ou A/B)
↳ frontière verticale
- * Élément à n.o. $\neq \rightarrow$ frontières obliques ou horizontales

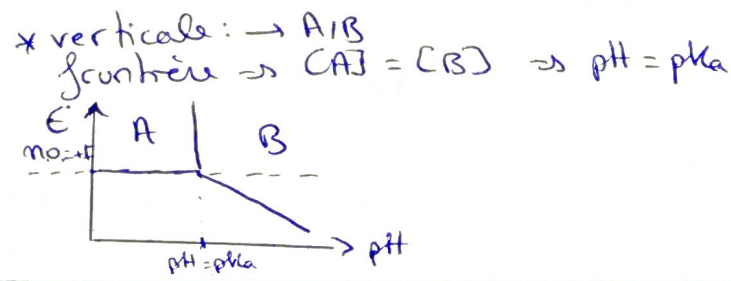
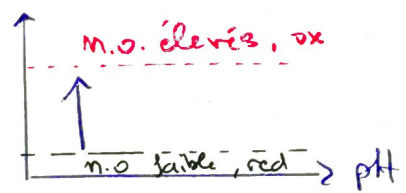
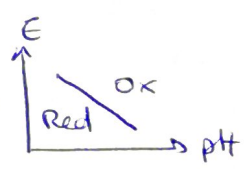
b) Conventions de frontières

- Conventions données; \rightarrow Règles générales:
- * $C_0 = \text{cte} =$ concentration totale en élément dissout
 - * à la frontière: égalité des concentrations
 - * eq de précipitation: le solide appartenant à la frontière, $[\text{espèce dissoute}] = C_0$
 - * Pression partielle des gaz fixé (1 bar)
 - * $a_i = [C_i]$
 - * $a_{\text{eau}} = 1$

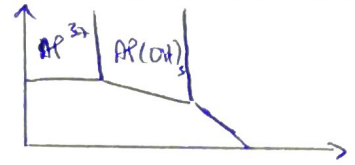
c) Attribution des domaines

Expérience:

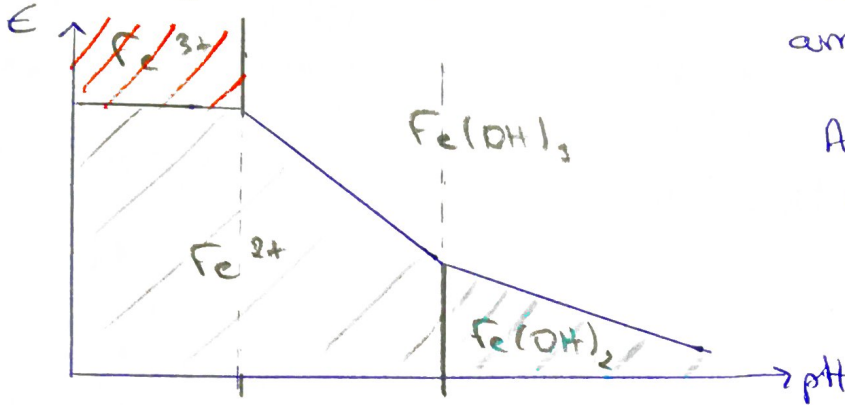
- * Oblique ou horizontale: sépare ox et red d'un même couple



→ ion métallique / hydroxydes ex: Al^{3+} , $Al(OH)_3$

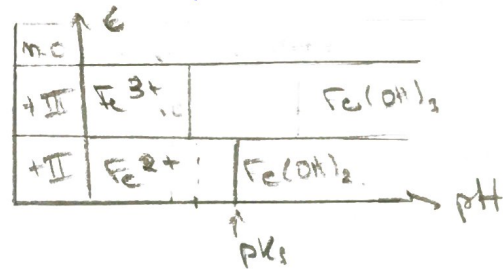


Expérience : diagramme E-pH du fer.



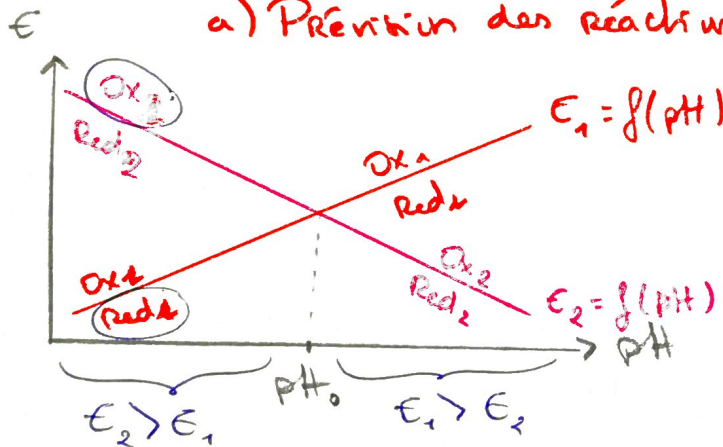
→ sel de Mohr et pyrophénique ammoniacal en quantité équimolaire $\Rightarrow Fe^{2+}$ et Fe^{3+}
 Ajout de soude petit à petit
 Dépôt de $Fe(OH)_3$ à la fin.
 Entre temps il y a eu $Fe(OH)_2$.

Diagramme de situation (simplifié):



II. Utilisation des diagrammes E-pH

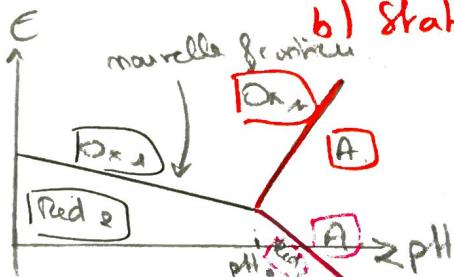
a) Prédiction des réactions



Ox_2 réagit avec Red_1
 (domaines disjoints)

Critère de réactivité: Lorsque 2 espèces ayant leurs domaines disjoints à pH donné sont mises en présence, leur réaction sera thermodynamiquement favorisée.
 A l'inverse, ils se défavorisent par des domaines joints.

b) Stabilité d'une espèce



Dismutation: réaction redox dans laquelle l'ox. et le reduct. réagissent et sont une seule et même espèce.

Exemple: I^- , I_2 et IO_3^- diagramme de dismutation

Exemple de médiamutation: Pourquoi ne faut-il pas mélanger les produits ménagers?

Diagramme E-pH de Cl^- , Cl_2 , HClO et ClO^-

Expérience: eau de Javel dans un ~~pl~~ ballon ~~et on ajoute~~
ajout acide chlorhydrique concentré (12 mol/L)
↳ dégagement gazeux \rightarrow dichlore
et solut^e jaune puis vert \rightarrow

c) Stabilité dans l'eau

Diagramme E-pH de l'eau.

Exemple de ~~tr~~ espèces de l'eau: Fer, Pb et Cuivre

\rightarrow fer rouille

\rightarrow solubiliser le pb si acide

\rightarrow cuivre pas de souci.

Conclusion:

Diagramme E-pH \rightarrow évolut^o de E et de la forme de l'él. chimie en fct du pH.

Diagramme de H_2O . \rightarrow prendre en compte la cinétique.

Rmq: - Expliquer la corrosion \rightarrow concentr^o faible aux frontières
↳ utilisat^o de initiale
- Lien entre \uparrow E habituel et Diagramme (E_0 à pH=0); Normal.

Q: Quel est l'effet sur le diag. si on change la concentr^o exemple C)?
↳ si C) \downarrow alors E \downarrow et inversement, superposer 2 diag. avec C) \neq

* Ajouter réact^o et superposat^o HNO_3 et Br^- \rightarrow revenir sur chap intro

- Que se passe-t-il sur les droites verticales?

* Rappeler état (sol. liq.), concentr^o de ~~tr~~ jouent aussi, pHs.

Domaine coexistence et prédominance appuyer:

- Si on ne place au milieu domaine HClO quel espèce en présence? HClO prédomine et de moins en - vers la frontière.

+ Toutes les espèces solide \rightarrow constante.
liq. \rightarrow prédominance } \rightarrow ne pas oublier prédominance aq. et.

- + Voir stabilité
 - + passerait à développer +
 - + parler brièvement de cinétique avant
 - + montrer un précipité qui se redissout.
- + Remarque très bon
 - + Pas trop à construire, gagner du temps
 - insister sur Cl_2 .
 - gagner du temps sur équilibre.

Neutralisation du Cl_2 avec eau aq. de thiosulfate, (formal soufre)
 $Cl_2 + H_2O \rightarrow$ bulle bon, car eau de borel peut être concentré.

Leçon de chimie n° 24 : Diagrammes potentiel – pH (Construction exclue)

Camille DUBUC 07-02-20

Plan et bibliographie

- I/ Diagrammes E-pH

- a) Domaines et frontières

- b) Conventions de frontières

- c) Attribution des domaines

- II/ Utilisation des diagrammes E-pH

- a) Prédiction des réactions

- b) Stabilité d'une espèce

- c) Stabilité dans l'eau

Niveau : CPGE (MPSI)

Prérequis : Oxydoréduction, formule de Nernst

Bibliographie :

PCSI, Vuibert

MPSI, Chimie tout-en-un, Dunod

Cours MPSI, David Malka (web)

Cours PTSI, Rémy Duperray (web)

L'oxydoréduction, Verdaguer et Sarrazin

Expériences de la famille rédox, Cachau-Herreillat

Introduction : une première expérience

pH = 4,3 (tampon acétique)

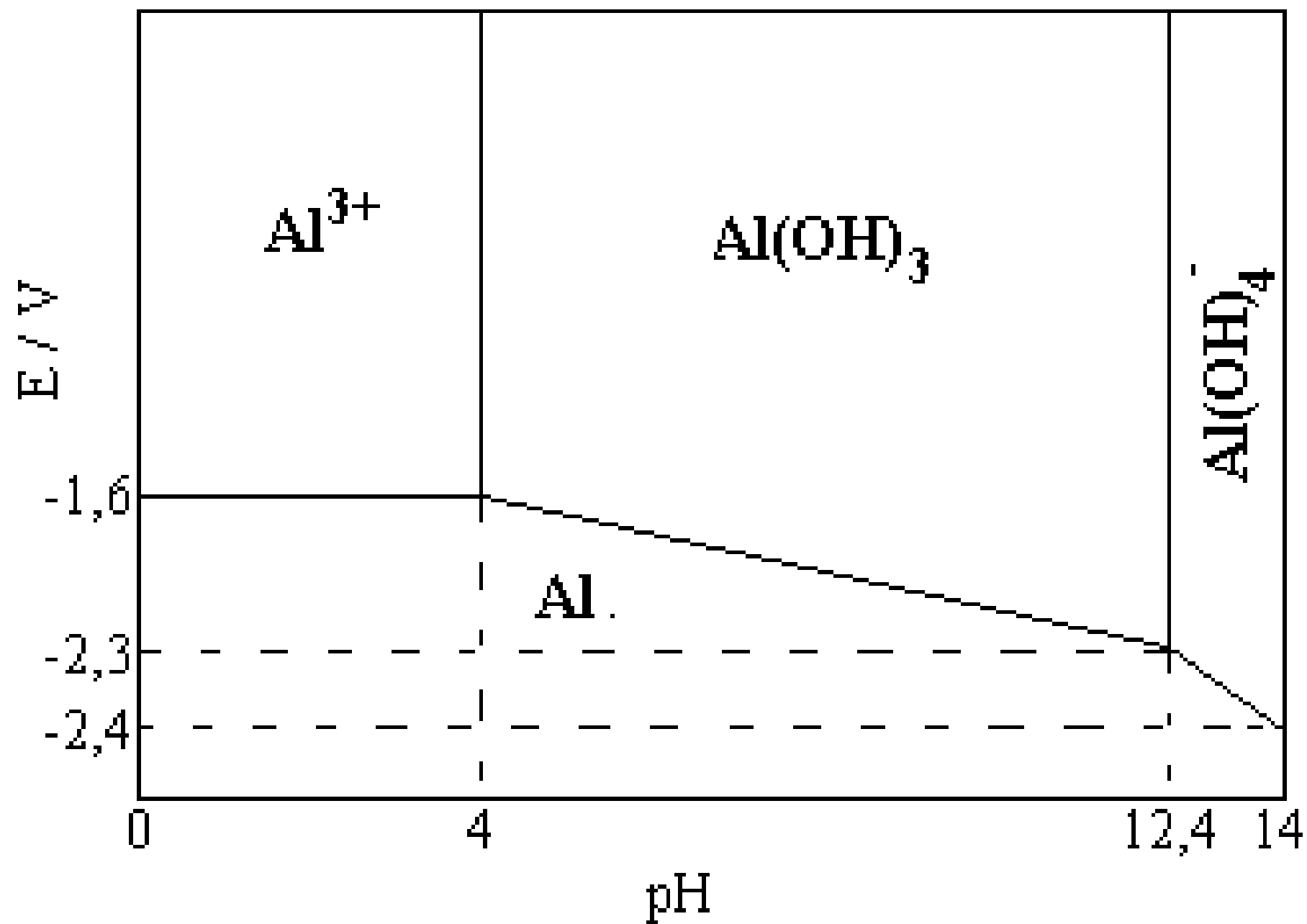
- Permanganate de potassium + Chlorure de potassium → coloré
- Permanganate de potassium + Bromure de potassium → décoloré

pH ~ 0 (acide sulfurique)

- Permanganate de potassium + Chlorure de potassium → décoloré
- Permanganate de potassium + Bromure de potassium → décoloré

I/Présentation des diagrammes E-pH

a/ Domaines et frontières

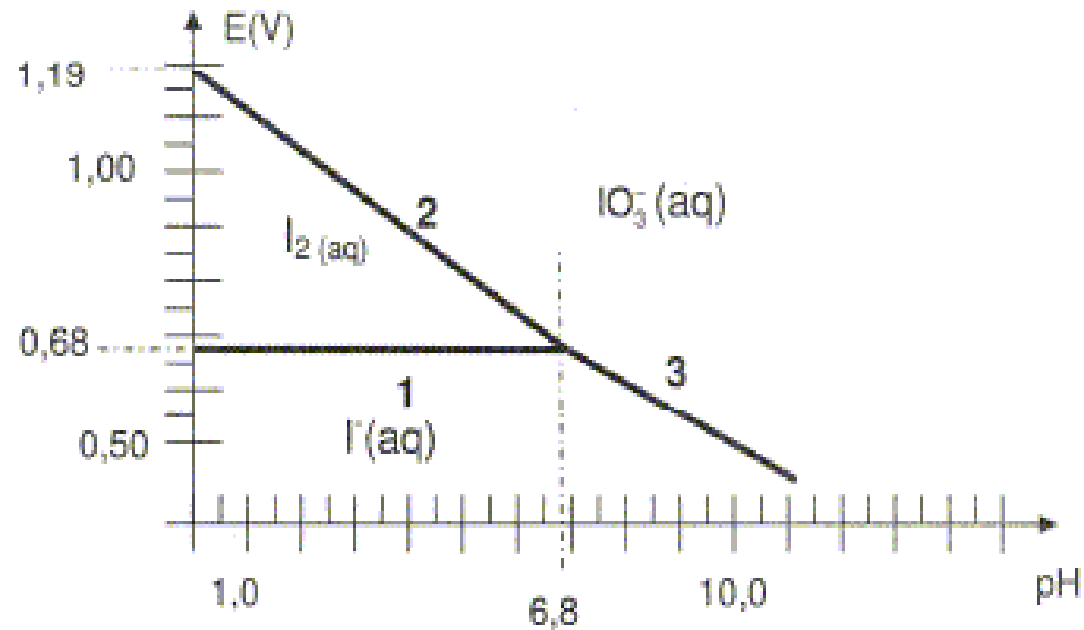


I/Présentation des diagrammes E-pH

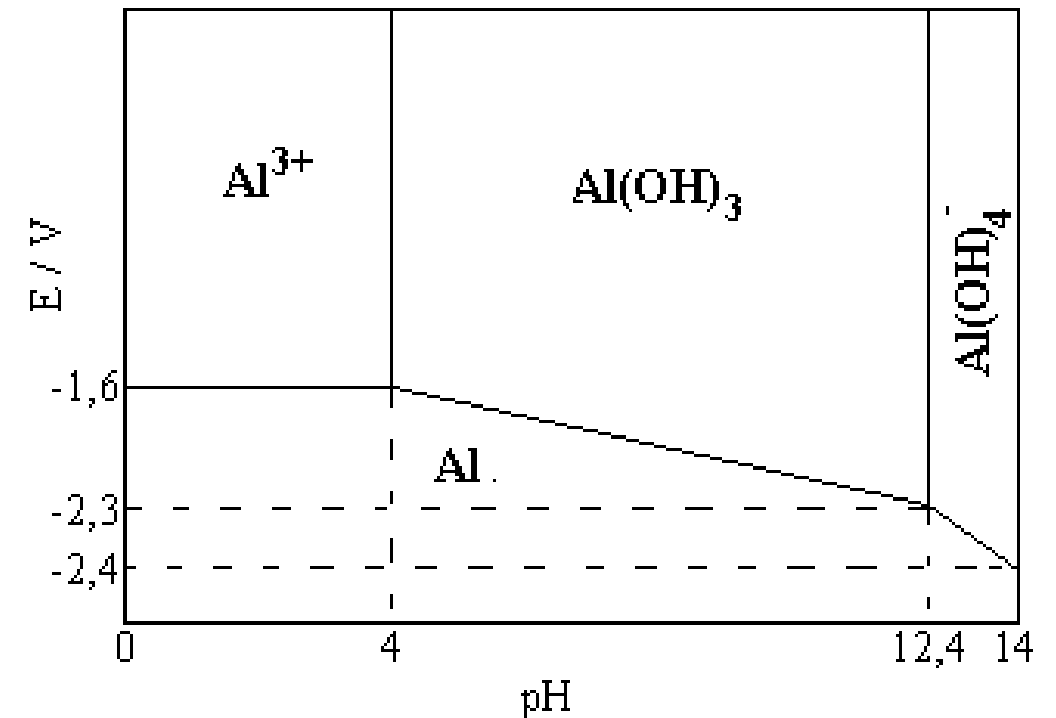
b/ Conventions de frontières

b/ Conventions de frontières

Equi-répartition de l'élément



Frontière solide-espèce dissoute

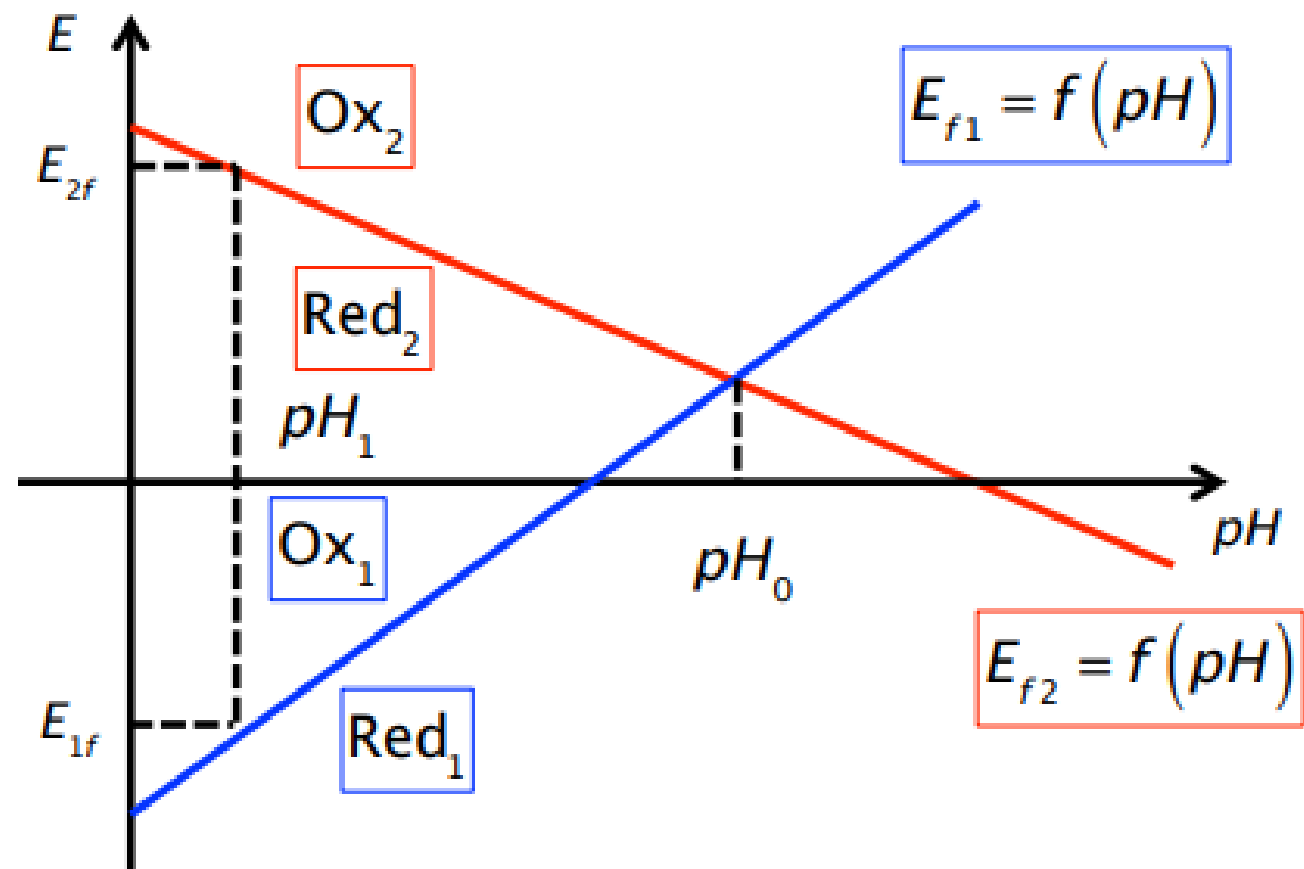


I/Présentation des diagrammes E-pH

c/ Attribution des domaines

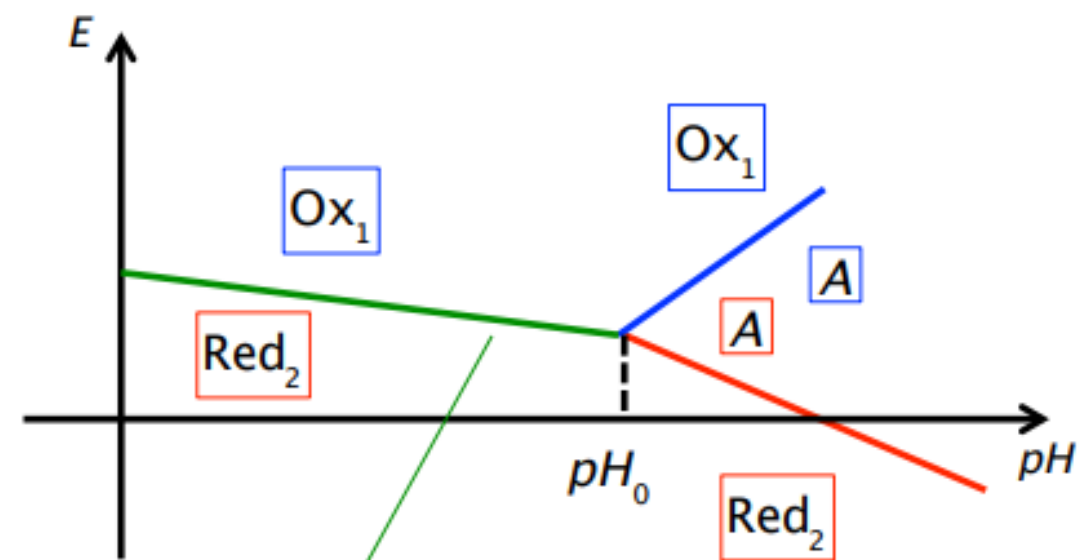
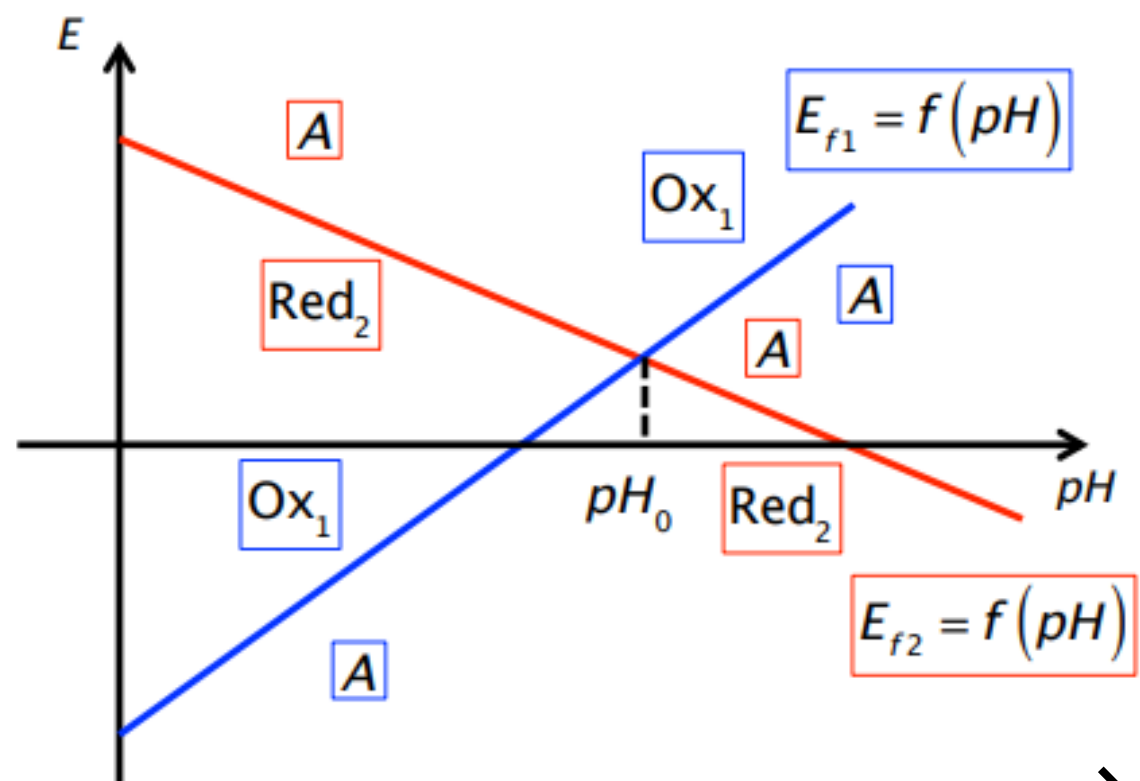
II/Utilisation des diagrammes E-pH

a/ Prévision des réactions par lecture d'un diagramme E-pH



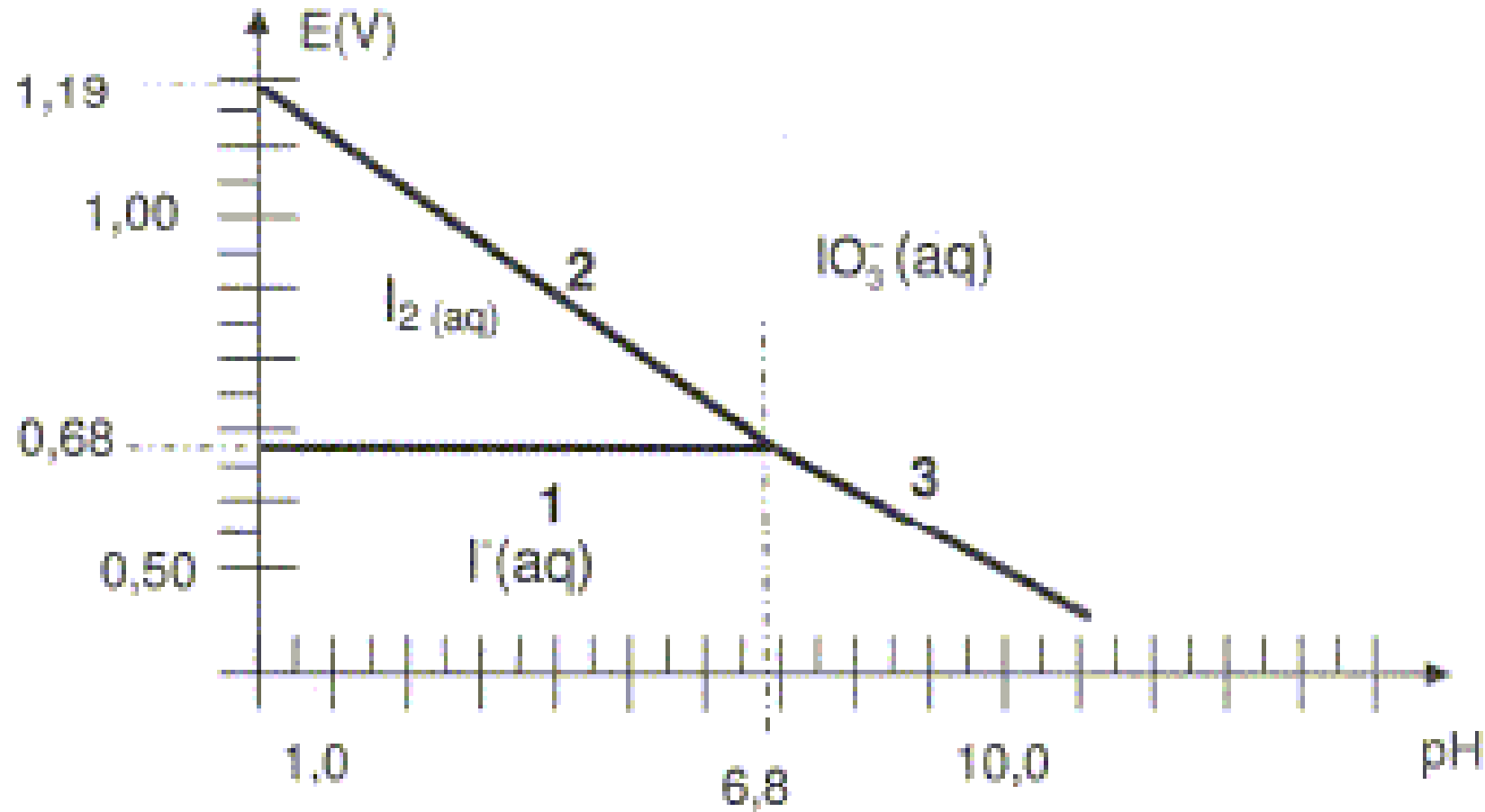
II/Utilisation des diagrammes E-pH

b/ Stabilité d'une espèce : dismutation /
médimutation

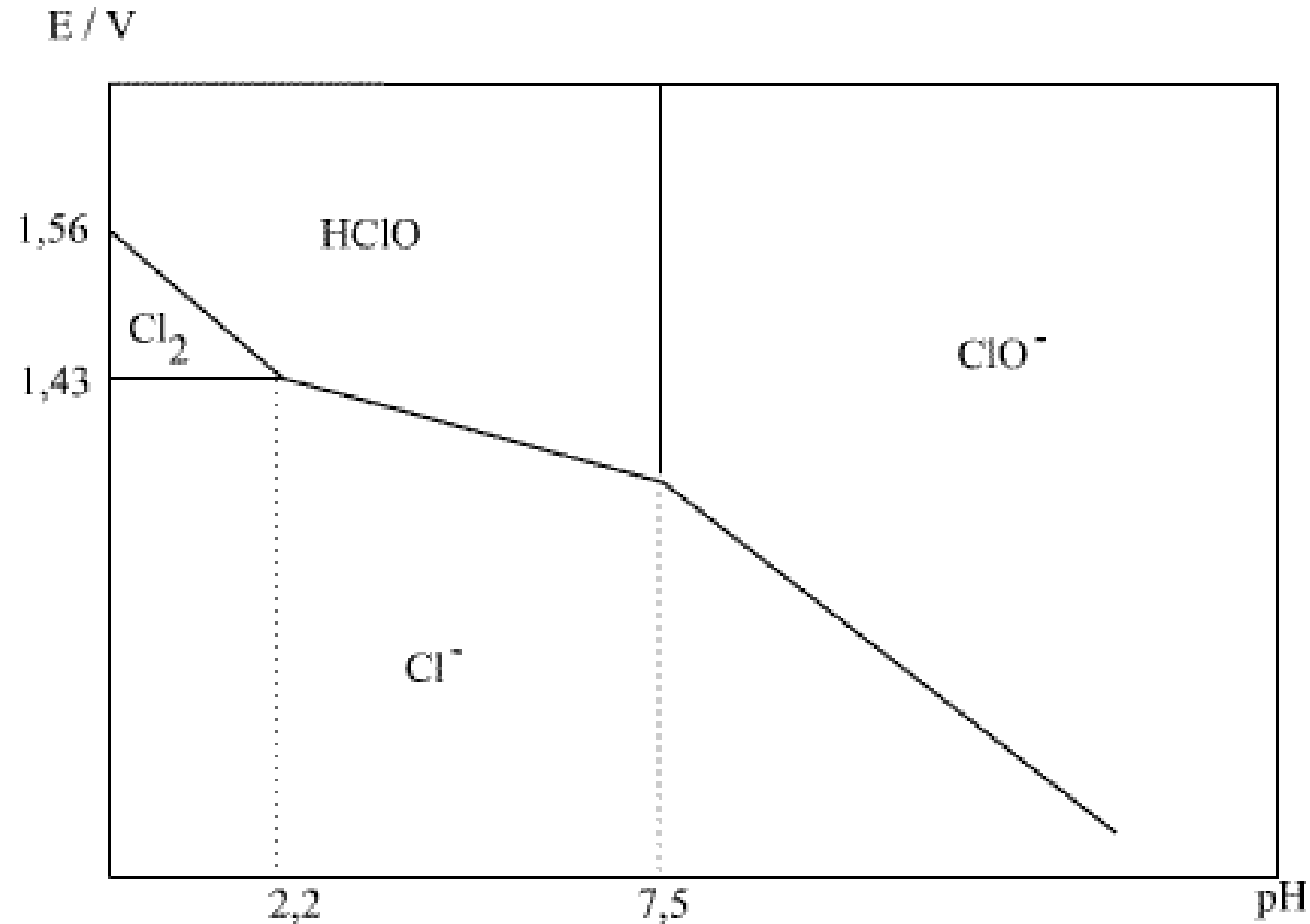


Nouvelle frontière à déterminer

Exemple de dismutation : diagramme E-pH de I_2

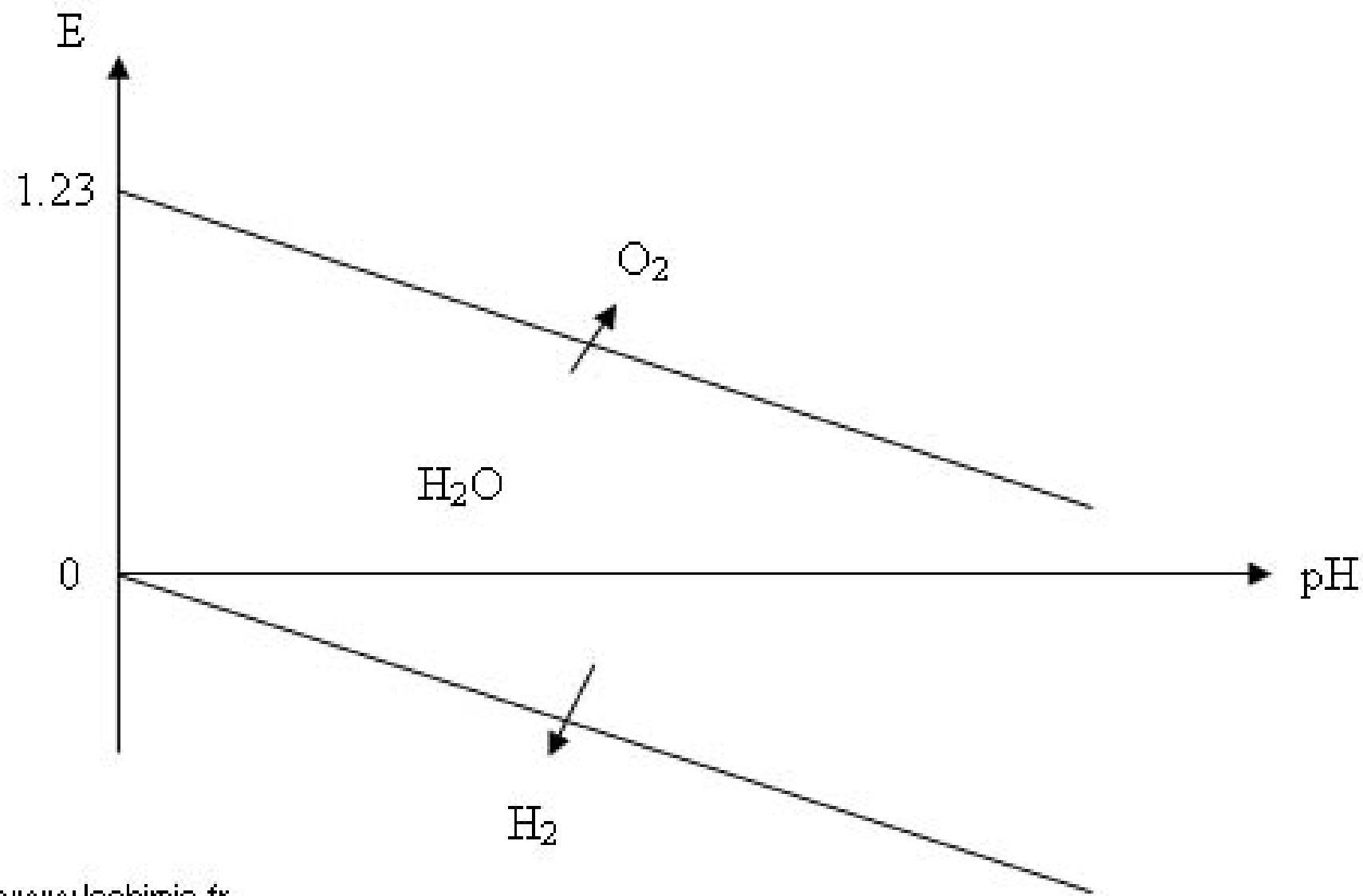


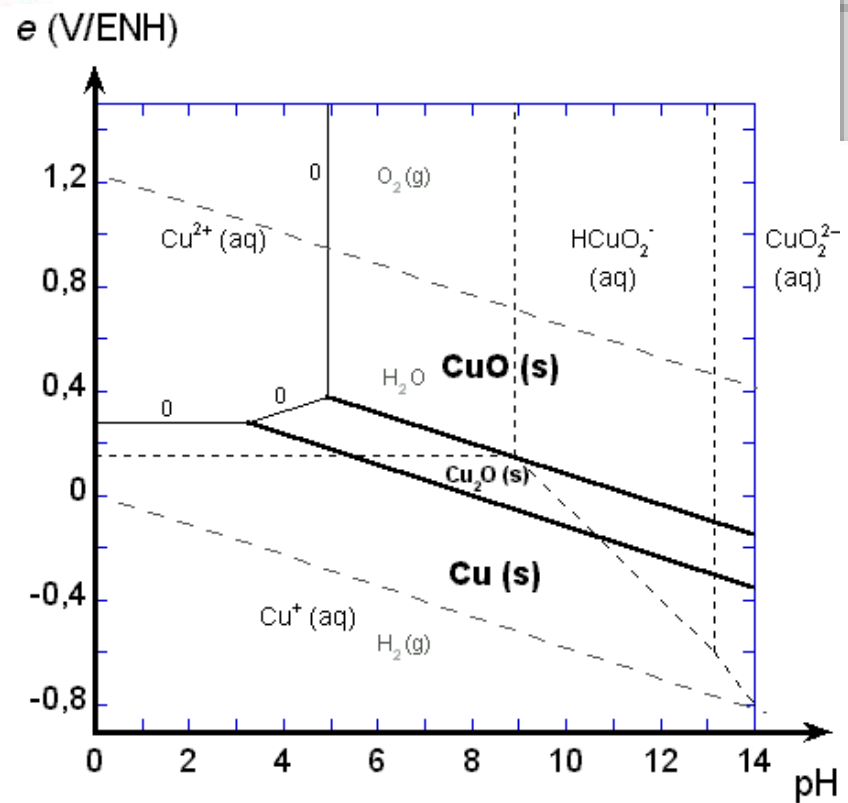
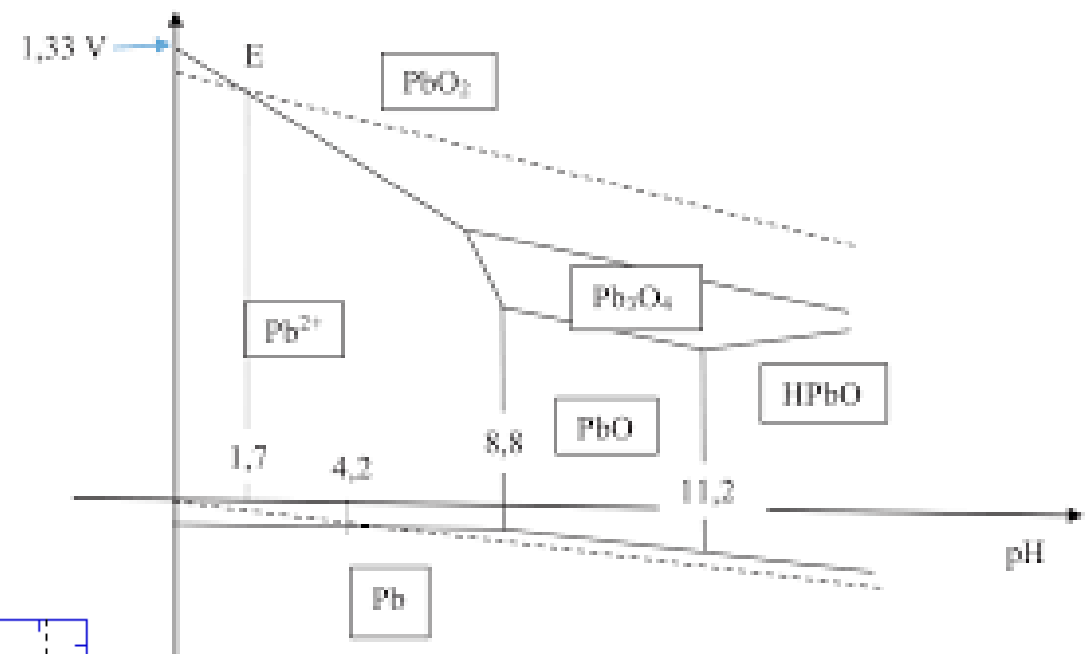
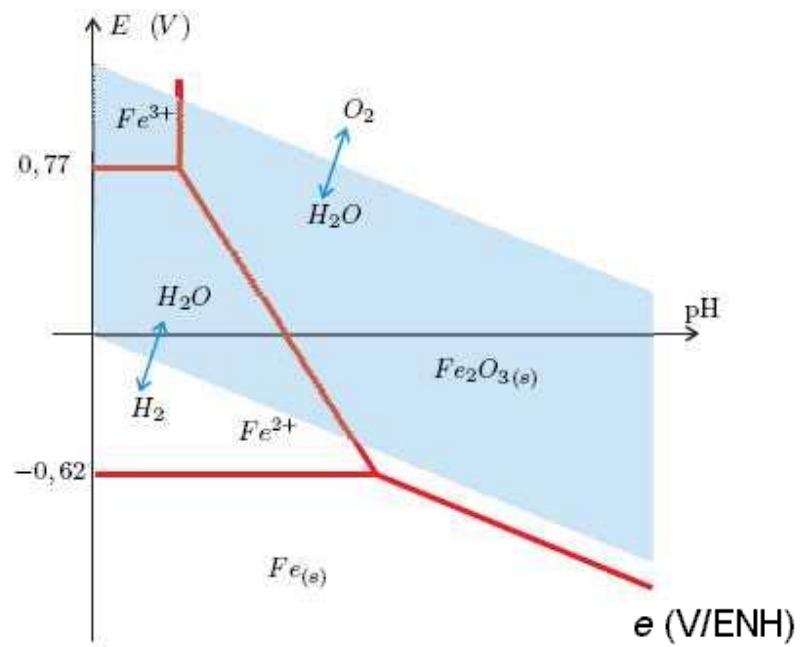
Exemple de médiamutation : Pourquoi ne faut-il pas mélanger les produits ménagers ?



II/Utilisation des diagrammes E-pH

c/ Stabilité d'une espèce dans l'eau





Conclusion

- Diagrammes E-pH → évolution du potentiel et de la forme de l'élément chimique en fonction du pH
- Prédiction des réactions par observation des domaines compatibles (jointes)
- Considérations thermodynamiques mais ne pas oublier la cinétique

Mn-H₂O-system at 25°C

