

LC23 : Diagrammes potentiel pH

Louis Heitz et Vincent Brémaud

Sommaire

Extrait du bulletin officiel	3
Bibliographie	3
Introduction	4
I Utilisation / Exploitation des diagrammes	4
I.1 Rappels sur les différentes frontières	4
I.2 Déplacement par changement du pH	4
I.3 Superposition des diagrammes	5
II Application : méthode de Winkler	5
II.1 Déplacements acido-basique	5
II.2 Dosage en retour par iodométrie	6
Conclusion	6
A Commentaires et questions	6
B Liste matériel	6

Le code couleur utilisé dans ce document est le suivant :

- → Pour des éléments de correction / des questions posées par le correcteur
- Pour les renvois vers la bibliographie
- *Pour des remarques diverses des auteurs*
- ⚠ Pour des points particulièrement délicats, des erreurs à ne pas commettre
- Pour des liens cliquables
- ✂ Pour les manipulations

Extrait du bulletin officiel

Bibliographie

Introduction

Niveau : CPGE

PR : Construction de diagrammes potentiel-pH, thermodynamique de l'oxydoréduction, réactions acido-basiques, notion de domaines de prédominance et d'existence, dosages.

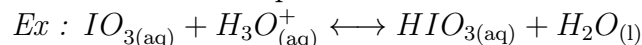
On va faire une manipulation introductive, la dismutation du diiode. On introduit de la soude dans une solution de diiode. On observe une décoloration qui correspond à la disparition du diiode quand le pH diminue. On pourrait penser qu'une réaction acido-basique a lieu mais le diiode n'appartient à aucun couple acido-basique. C'est en fait une réaction d'oxydoréduction. Nous avons vu au préalable la construction des diagrammes potentiel-pH, nous allons maintenant voir comment les utiliser et en particulier pour expliquer ce que nous venons de voir.

I Utilisation / Exploitation des diagrammes

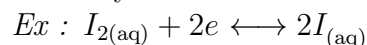
I.1 Rappels sur les différentes frontières

Quelques rappels sur diapo, frontière verticale / horizontale / oblique.

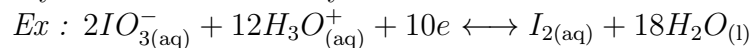
Frontière verticale : si on fait varier le pH et que l'on traverse une frontière verticale, alors il y a une réaction acido-basique :



Frontière horizontale : si on fait varier le potentiel et que l'on arrive sur une frontière horizontale, alors il y a une réaction d'oxydoréduction :



Frontière oblique : si on fait varier le potentiel ou le pH et que l'on arrive sur une frontière oblique, alors il y a une réaction d'oxydoréduction :



I.2 Déplacement par changement du pH

Lorsqu'on se déplace sur le diagramme en changeant le pH, c'est à dire en ajoutant des ions HO^- ou H_3O^+ , deux situations sont possibles :

-S'il est possible de conserver le nombre d'oxydation de l'espèce initial (ici on parle de l'iode), dans ce cas on franchit les frontières verticales puisque le nombre d'oxydation ne change pas.

-S'il est impossible de conserver le nombre d'oxydation, alors comme globalement ce nombre ne doit pas varier, il se produit une oxydation et une réduction avec le même avancement. On se situe alors sur une frontière. On parle de dismutation. La réaction inverse se nomme la médiamutation.

Retour sur l'exemple introductif sur diapo

I.3 Superposition des diagrammes

Les diagrammes nous permettent de connaître les espèces stables selon le pH et le potentiel, ainsi lorsqu'on superpose deux diagrammes d'espèces différentes et que leurs domaines sont disjoints une réaction se produit. En effet cela signifie qu'il n'existe pas de couple (potentiel, pH) pour lequel les deux espèces sont stables, dès lors elles sont nécessairement instable et réagisse pour former des espèces qui elles seront stables.

Exemple sur diapo.

Cette loi générale permet de retrouver des choses que l'on sait déjà sur les réactions d'oxydo-réduction si on considère des frontières horizontales ou sur les réactions acides-bases si on considère des frontières verticales.

Exemples démonstratifs sur diapo.

Transition : Comment peut on se servir des diagrammes pour prévoir et comprendre une série de réactions chimiques ? On va s'appuyer sur une application illustrative, il faudra surtout retenir la méthode utilisée.

II Application : méthode de Winkler

Nous allons doser le dioxygène dissous dans l'eau du robinet afin d'évaluer sa qualité. Pour cela, nous utiliserons la méthode de Winkler.

À chaque étape on s'appuie sur un diagramme potentiel-pH pour expliquer ce qui se passe. Au tableau ne pas hésiter à entourer la quantité de O₂ dans tous les tableaux périodiques pour mieux suivre son évolution.

II.1 Déplacements acido-basique

On remplit un erlenmeyer de 250mL d'eau du robinet à ras bord et on le place dans un cristalliseur.

1^{ère} étape :

De quoi on part ? D'eau et de dioxygène dissous.

Et sur le diagramme ? Cf diapo, on part du diagramme de l'eau.

On fait quoi ? On ajoute 700 mg de soude et 2g de chlorure de manganèse. On bouche rapidement l'erlenmeyer en veillant à ne pas emprisonner d'air. On agite pendant 30 min. Un solide brun apparaît.

Qu'est ce qui se passe ? Écriture du tableau d'avancement (*diapo*) de la réaction acide base (pq on part de Mn(OH)₂ ?). Superposition du diagramme du manganèse, on retrouve bien la même chose dans les deux analyses.

2^e étape :

De quoi on part ? Mn(OH)₃, Mn(OH)₂ et de l'eau.

Et sur le diagramme ? Étape précédente.

On fait quoi ? On ouvre rapidement et on ajoute de l'acide sulfurique afin de stopper la réaction entre le manganèse et le dioxygène.

Qu'est ce qui se passe ? Analyse sur le diagramme EpH. On stoppe la réaction entre le manganèse restant et le dioxygène et on convertit $\text{Mn}(\text{OH})_3$ reste en Mn^{3+} ?

II.2 Dosage en retour par iodométrie

3^e étape :

De quoi on part ? Mn^{3+} / Mn^{2+} et de l'eau.

Et sur le diagramme ? Étape précédente.

On fait quoi ? On ajoute 3g d'iodure de potassium. Le solide disparaît.

Qu'est ce qui se passe ? Analyse sur le diagramme EpH. Réaction d'oxydo réduction, on convertit le Mn^{3+} en Mn^{2+} .

4^e étape :

De quoi on part ? I_2 , Mn^{2+} , eau

Et sur le diagramme ? Étape précédente.

On fait quoi ? On dose par une solution de thiosulfate de sodium pour retrouver la quantité de diiode créer (dosage en retour par iodométrie.)

Qu'est ce qui se passe ? Réaction d'oxydo réduction. $\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

A l'équivalence : $n\text{I}_2 = n\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/2 \rightarrow n\text{I}_2 = V_{\text{eqthio}}/2 \rightarrow n\text{O}_2 = V_{\text{eqthio}}/4 \rightarrow c\text{O}_2 = V_{\text{eqthio}}/(4V_0)$

Incertitudes à rajouter ? Sur diapo.

Conclusion

L'utilisation des diagrammes potentiel-pH nous permet d'expliquer de nombreuses réactions d'oxydoréduction de façon thermodynamique mais ne nous dit rien de leur cinétique. Pour cela, il faudra utiliser des diagrammes intensité-potentiel. L'utilisation de ces deux types de diagrammes nous permettra par exemple d'expliquer la corrosion.

A Commentaires et questions

B Liste matériel

✂ Manips :