

LP23-Diagramme potentiel-pH

Introduction :

- Précédemment, diagramme de prédominance, d'existence. Echelle de potentielle red-ox indique le pouvoir oxydant et permet de déterminer si une réaction redox est thermodynamiquement possible (attention : rigoureusement, il faut regarder E et pas E°). Cependant, E est une fonction du pH et varie considérablement en fonction du pH !! Donc peut-être que certaines réactions impossible à pH1 le seront à un pH différent. Les échelles E doivent être complétée par une les diagrammes E-pH pour qu'on ait l'information suivante : Une réaction redox est -elle possible au pH de la solution ? L'objectif de cette leçon est de se servir de ces diagrammes pour savoir si une réaction a lieu ou pas et on verra que ce sera fort utile dans l'application sur le dosage de Winckler.

I- Lecture des diagrammes E-pH

But présenter les diagrammes potentiels pH du diode et du Fer pour faire l'expérience décrite dans Sarrazin Verdager p126 Et reprise dans mon compte rendu du dossier. Il y a même des photos dans le powerpoint de Maria.

II- Méthode Winckler

Tout est dans mon super compte rendu et sur les diapo de maria. La superposition de tous les diagrammes est sur une figure

I- Révision Oxydoréduction

- Pile Volta (1800) : Rondelle de tissu de cuivre et d'argent (empilement cuivre, saumure, zinc, cuivre, saumure, zinc, cuivre, saumure, zinc...) Réactions oxydation: $Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2e^-$, réduction : $2H^+ + 2e^- = H_2(g)$. ATTENTION ! LE CUIVRE NE REAGIT PAS !!
- Pile Daniell (slide6 diapo 2-1 pile_réaction redox 19-20)
- **Electrodes** : p943 Fosset PCSI : Système constitué de 2 phases conductrices en contact pouvant être le siège d'un transfert de charge (d'une phase vers l'autre).
- **Electrode de première espèce** : Métal/solution Métallique, électrode hydrogène.
- **ESH (Electrode Standard Hydrogène[Fosset p953 slide2-II isabelle])** : Electrode de platine plongée dans une solution d'ions H^+ (activité =1) et sous une pression en dihydrogène de 1 bar. $E_{ESH} = E^0 + 0.06 \log(1) = E^0 = 0$ par convention.
- **CAPTEUR POTENTIOMETRIQUE**
- **Electrode au calomel saturé** : Il s'agit d'une électrode de 2^e espèce : platine/ $Hg(l)/Hg_2Cl_2(s)/KCl$ saturé : $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- = 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$.
- **Electrode au chlorure d'argent (idem mais avec Ag)** platine/ $Ag/AgCl(s)/KCl(aq)$.

- **Electrode de troisième espèce** : Métal inerte plongeant dans une solution contenant un couple redox.
- **Potentiel d'électrode Y** : Force électromotrice de la pile formée par l'électrode considérée et l'ESH.
- **Formule de Nernst** : **Attention ! Il faut toujours considérer la demi réaction équilibrée avec des ions H^+ car les potentiels standard dans les tables sont données dans cette convention !**
- L'approche des réactions red/ox se fait à partir de l'expérience (ie pile) On comprend que pour que la pile débite, il faut qu'il y ait une différence de potentiel. Ce qui implique un transfert d'électron et donc une réaction d'oxydoréduction. **On peut calculer la constante d'équilibre en raisonnant sur une pile. A l'équilibre, la pile ne débite plus et donc on égalise les potentiels. Avec la loi de Nernst et des manipulations calculatoires on exprime la constante d'équilibre.**
- La différence de potentiel nous renseigne sur l'ordre de grandeur de K.