

Leçon de chimie : Diagrammes potentiel-pH

Niveau : MPSI

Élément imposé : mettre en oeuvre des réactions d'oxydo-réduction en
s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH

Introduction pédagogique

Attendus du programme :

- Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données.
- Retrouver la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH.
- Justifier la position d'une frontière verticale.
- 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 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 oeuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.

Prérequis:

- Réactions d'oxydo-réductions et potentiel de Nernst
- Réactions acides-bases
- Nombre d'oxydation
- Titration et tableau d'avancement

Introduction pédagogique

Difficultés attendues

- Faire le lien entre tous les chapitres prérequis.
- Etablir l'équation de pente à l'aide de la formule de Nernst.
- Savoir utiliser des diagrammes E-pH pour comprendre un protocole.

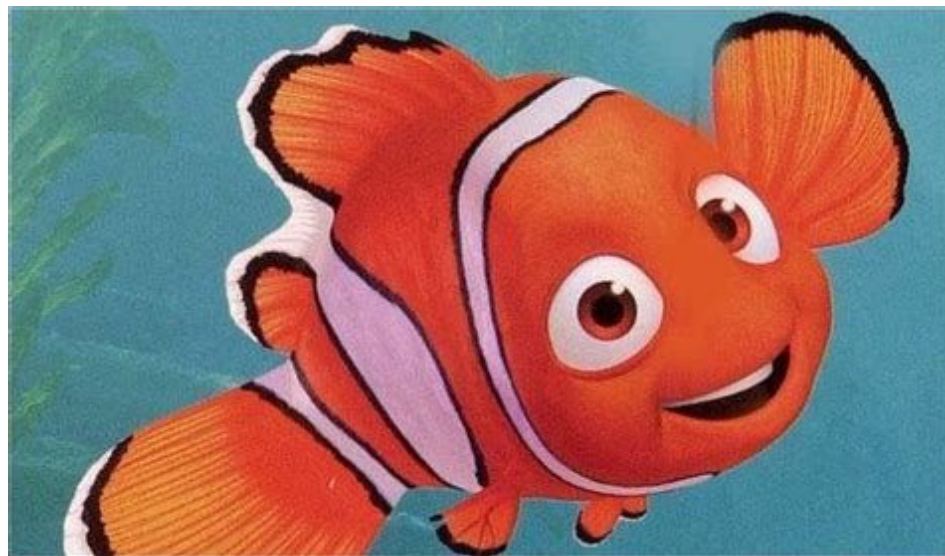
Solutions proposées

- Faire des rappels
- Exemple détaillé sur l'eau, exercices
- Application à un cas pratique, la méthode de Winkler.

Objectifs de la leçon

- Comprendre comment se construit un diagramme E-pH et savoir calculer les différentes grandeurs associées.
- Pouvoir relier un diagramme E-pH et un protocole expérimental.

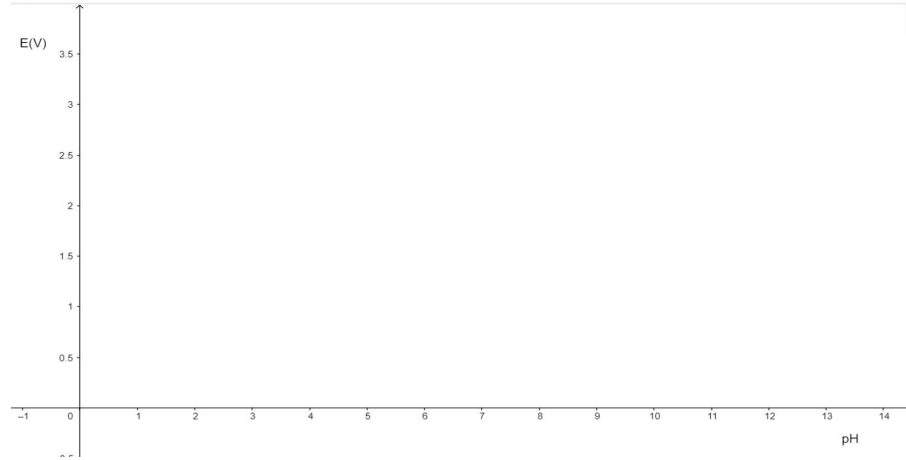
Introduction



I.1. Principe

Protocole pour placer les espèces :

- Lister les différentes espèces
- Calculer leur nombre d'oxydation
- Les placer dans un graphe primitif
- Trouver les frontières horizontales et verticales



Données : Frontière : $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}(\text{OH})_3=2.3$

Frontière : $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}(\text{OH})_2=8.6$

$E^\circ(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+})=1.51\text{V}$

I.2. Diagramme potentiel-pH de l'eau

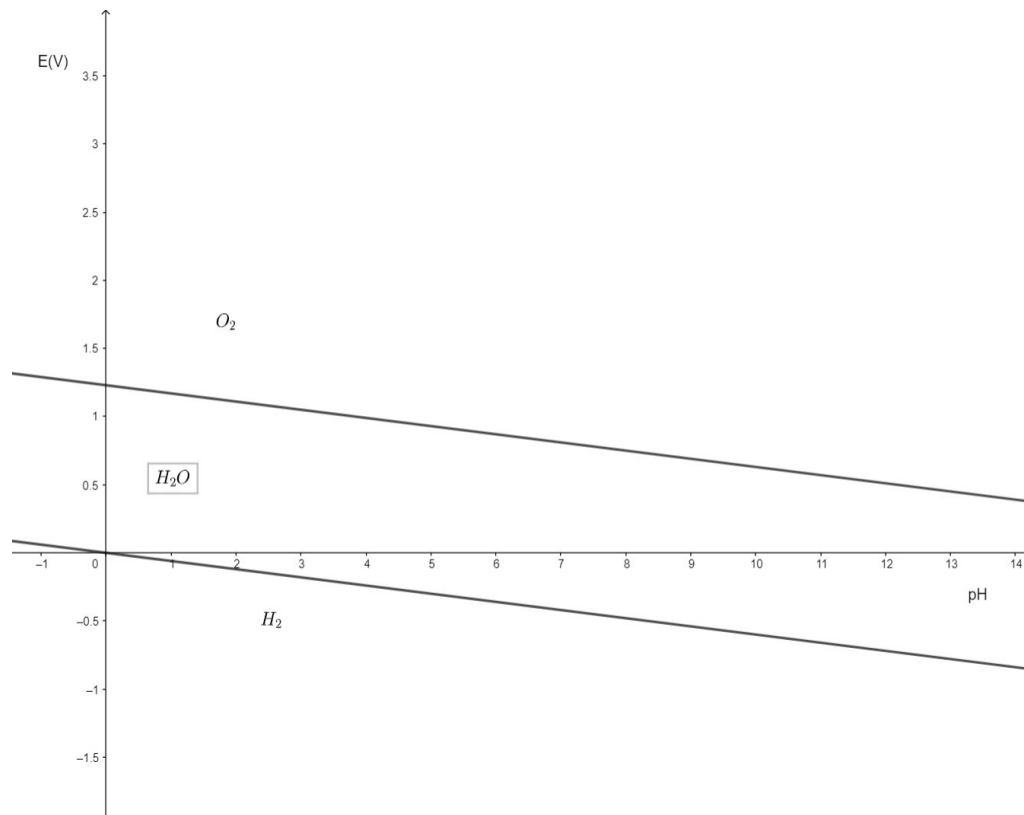
Protocole pour obtenir l'équation d'une pente :

- Lister les espèces en jeu.
- Ecrire les demi-équations rédox
- Exprimer le potentiel en fonction du pH avec la formule de Nernst.

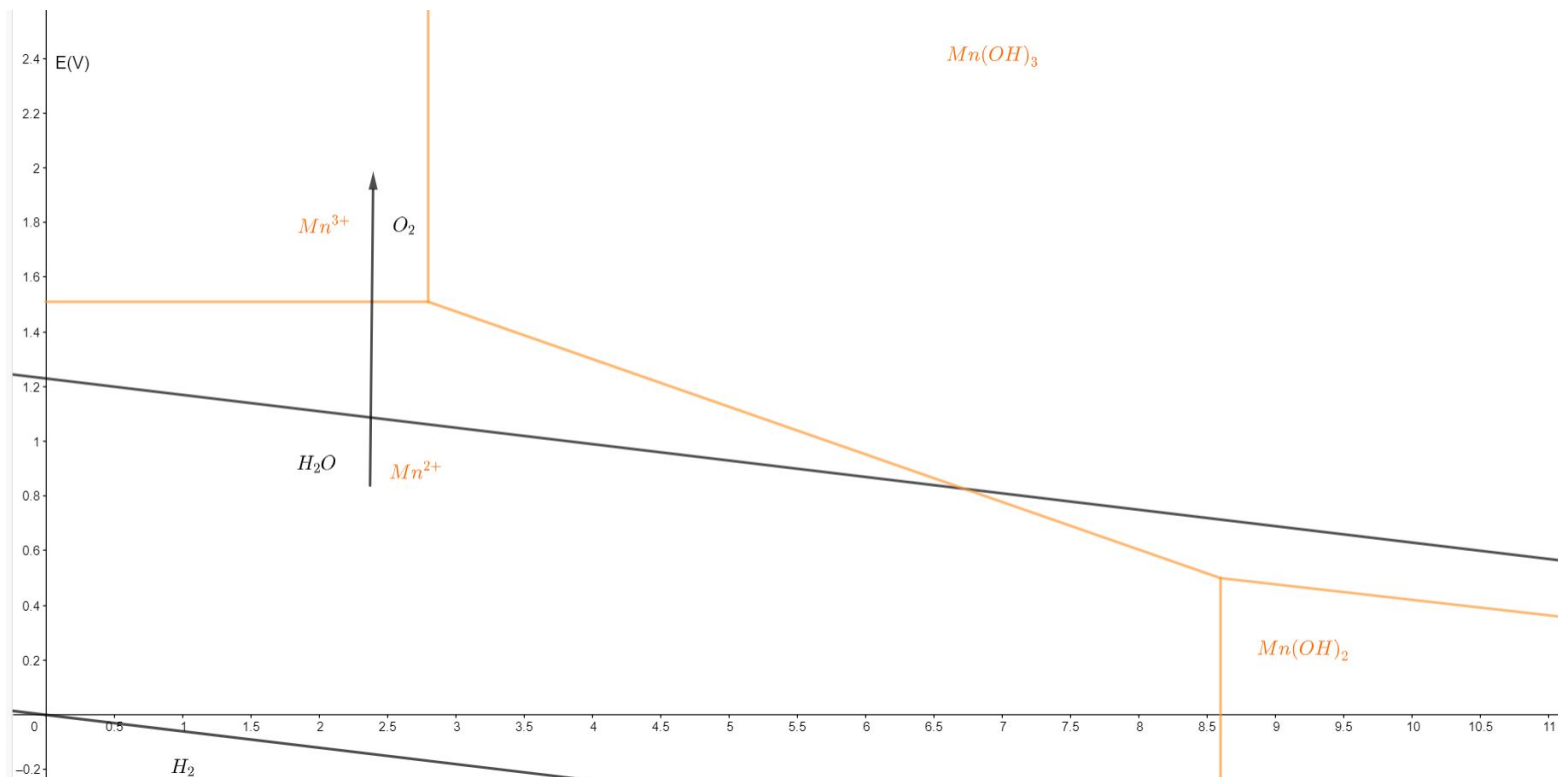
Données : $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.23\text{V}$

$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)=0.00\text{V}$

I.2. Diagramme potentiel-pH de l'eau



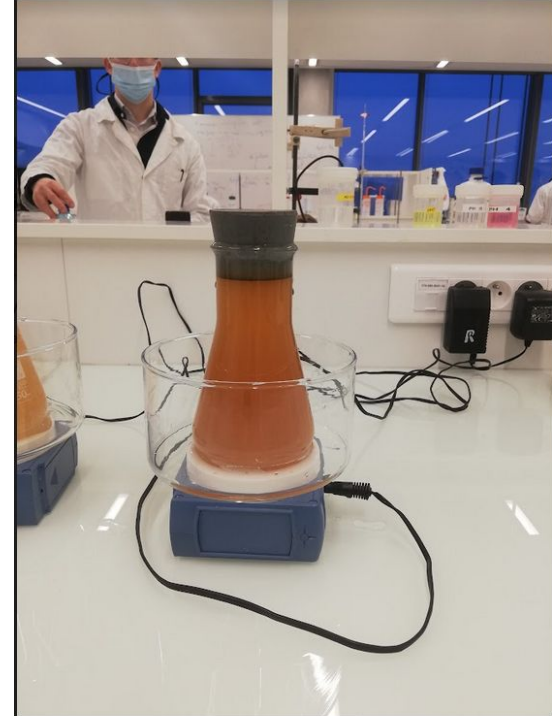
I.3. Domaines de stabilité



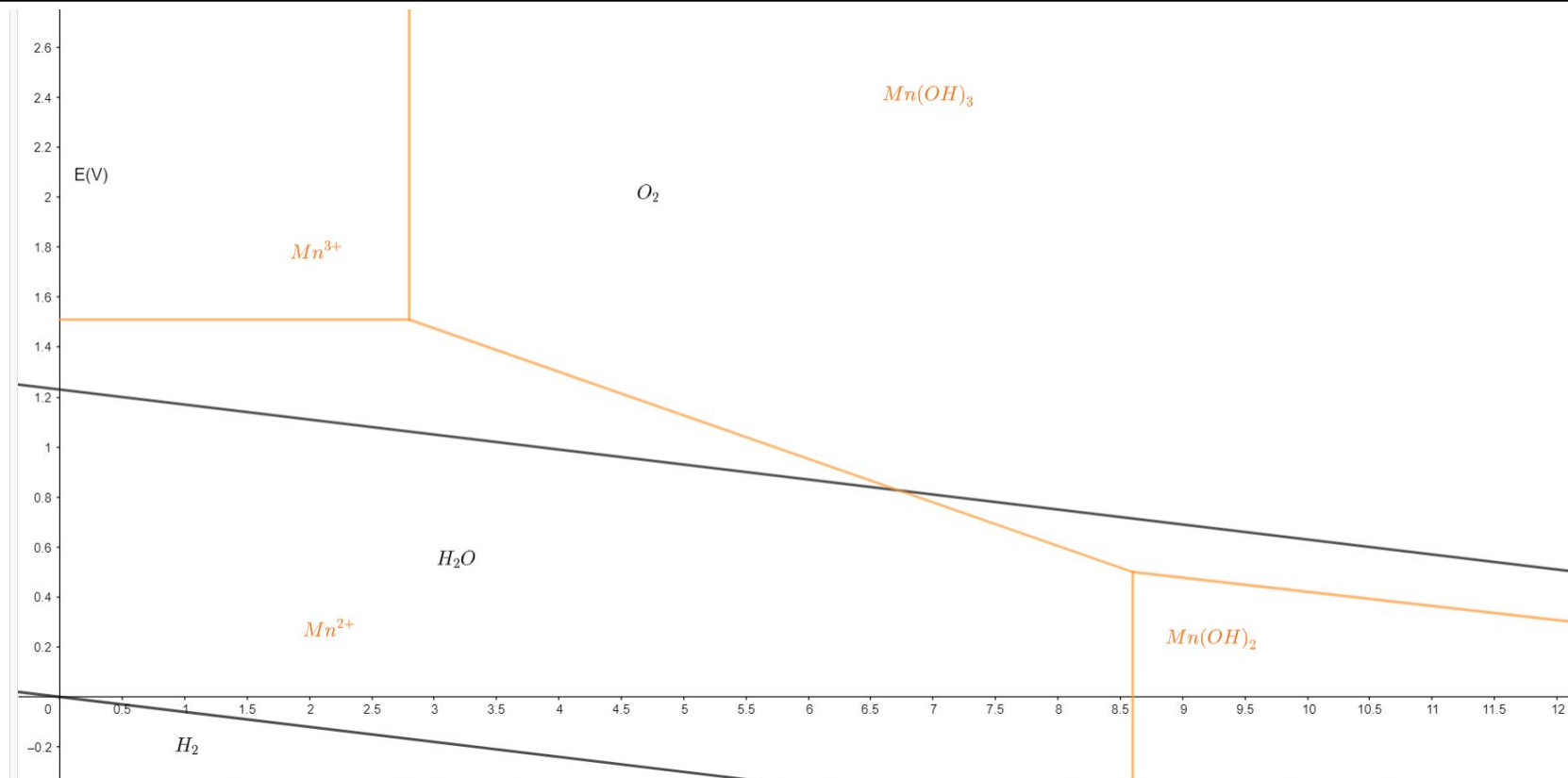
II.1. Protocole de la méthode de Winkler

On se met au-dessus d'une cuvette ou d'un grand cristallissoire. On remplit à ras bord un erlenmeyer de 250 mL de l'eau à analyser. On introduit un barreau magnétique.

Etape 1 : On ajoute environ 700 mg de soude et 2g de chlorure de manganèse (solide) (MnCl_2)
On bouche rapidement sans emprisonner d'air et on agite pendant 30 min.



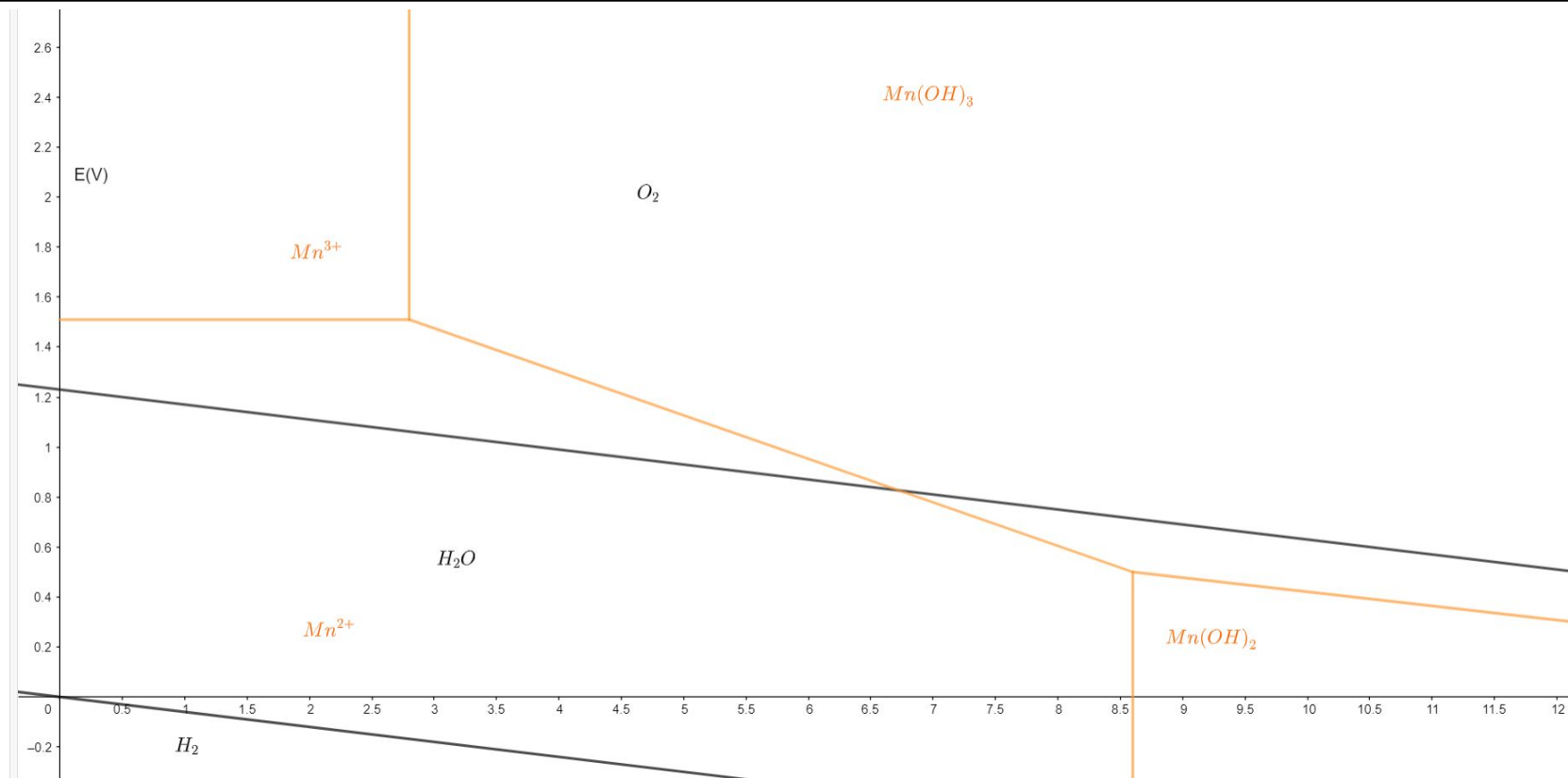
II.2. Analyse



II.1. Protocole de la méthode de Winkler

Etape 2 : on ouvre l'erlenmeyer et on ajoute rapidement de l'acide sulfurique très concentré (9mol/L) jusqu'à avoir $\text{pH} \ll 7$

II.2. Analyse

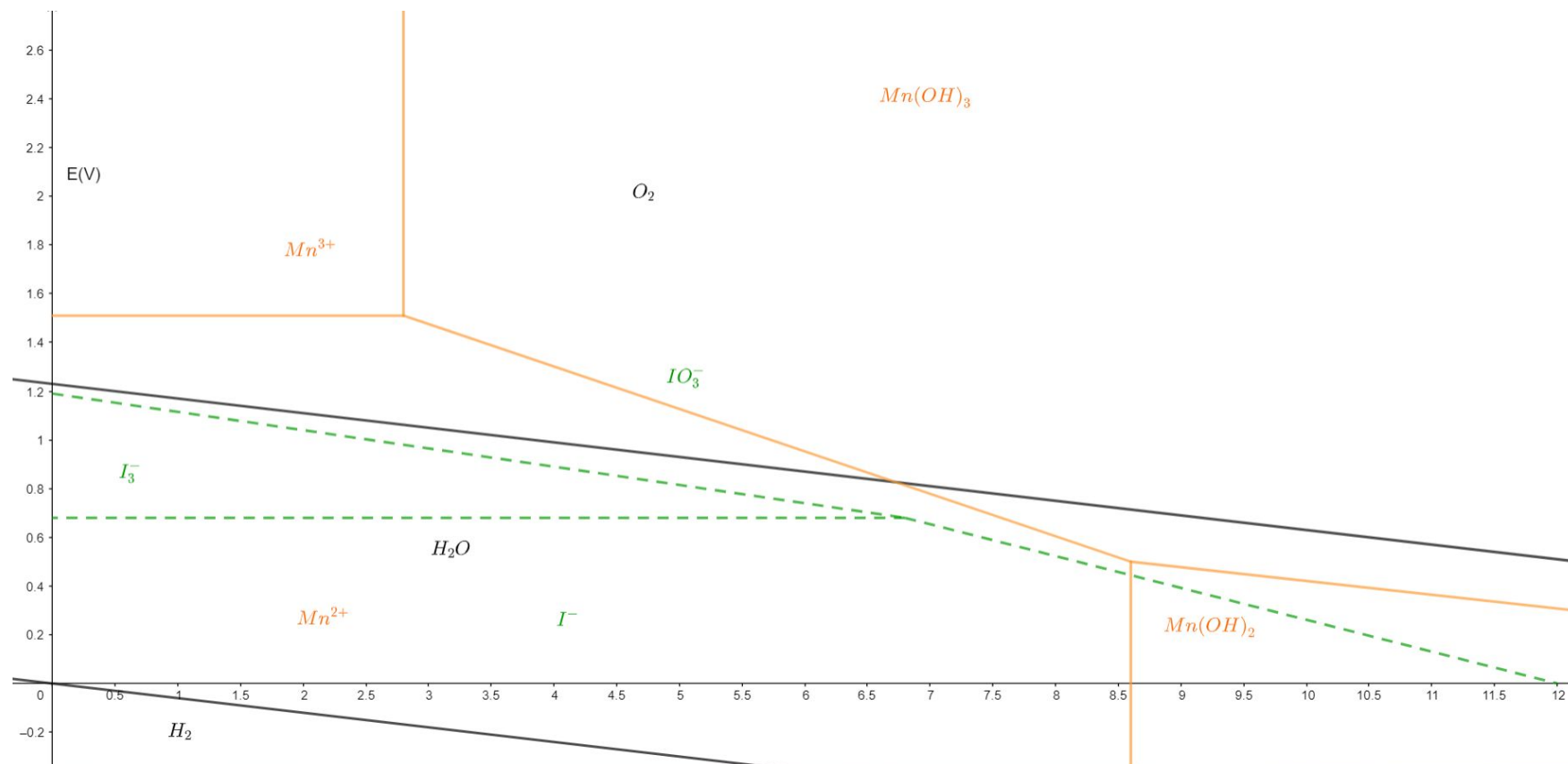


II.1. Protocole de la méthode de Winkler

Etape 3 : Ajouter 3g de KI et agiter. La coloration brune doit disparaître complètement.

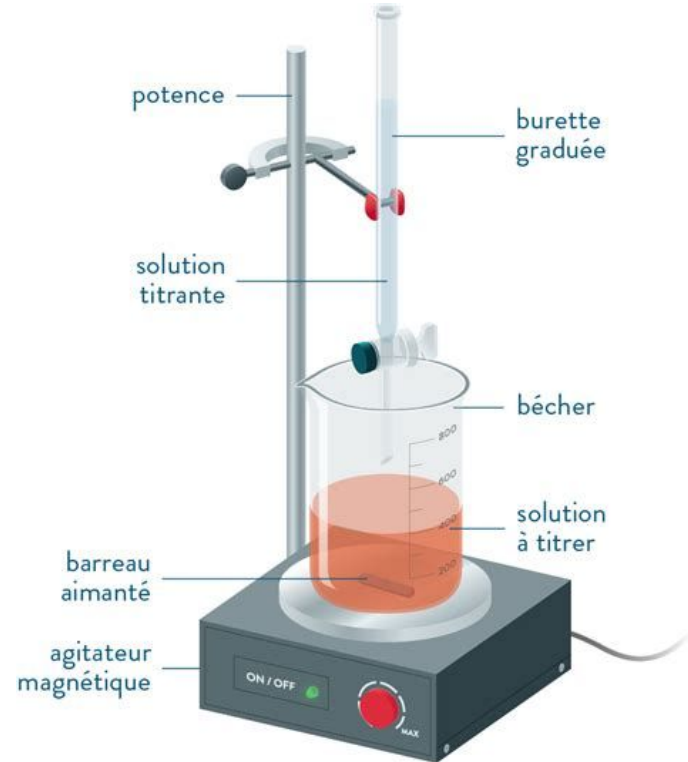


II.2. Analyse

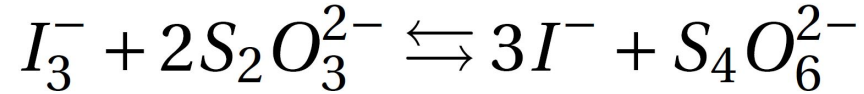


II.1. Protocole de la méthode de Winkler

Etape 4 : Pipetter exactement $V_0=50.0\text{mL}$ de cette solution et la doser par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C=0.010\text{ mol/l}$ en présence de thiodène.

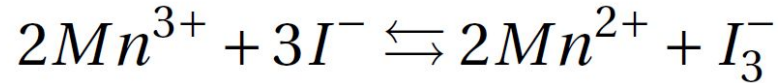


II.2. Analyse



A l'équivalence du titrage on a : $n(I_3^-) = \frac{cV_e}{2}$

Or,



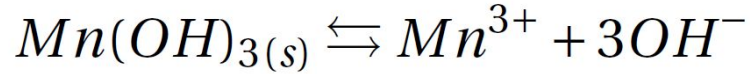
2n(Mn ³⁺)	3n(I ⁻)	0	0
0	0	2n(Mn ²⁺)	n(I ₃ ⁻)

Donc :

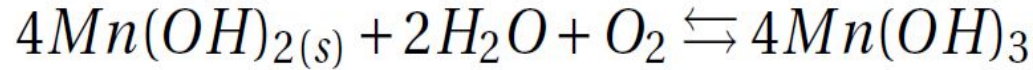
$$n(I_3^-) = \frac{n(Mn^{3+})}{2}$$

II.2. Analyse

Et,



n(Mn(OH)3)	0	0
0	n(Mn3+)	3n(OH-)



n(Mn(OH)2)		n(O2)	0
n'(Mn(OH)2)		0	4n(O2)

$$\frac{n(Mn^{3+})}{2} = 2n(O_2)$$

Conclusion

Les diagrammes potentiels-pH sont des outils d'élaboration et de compréhension de protocoles.

Pour les construire, il faut bien écrire toutes les réactions possibles.

Attention, les réactions prédites sont favorisées thermodynamiquement, pas cinétiquement.

