

Diagrammes E-pH

Niveau: MPSI

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

Extraits du programme

4.4. Transformations chimiques en solution aqueuse

Les transformations chimiques en solution aqueuse jouent un rôle essentiel en chimie, en biochimie, dans le domaine du vivant et dans les procédés industriels. Un nombre considérable de développements technologiques et d'analyses environnementales (traitement des eaux, méthodes d'analyse, extraction d'ions métalliques des minerais, générateurs électrochimiques, lutte contre la corrosion, etc) repose sur des transformations acido-basiques, de solubilisation-précipitation et d'oxydo-réduction en solution aqueuse dont la maîtrise est importante pour prévoir, interpréter et optimiser les phénomènes mis en jeu.

L'analyse de transformations mettant en jeu des oxydants et réducteurs usuels et des piles permettent d'aborder, dans la partie **4.4.2. « Réactions d'oxydo-réduction »** les différents concepts associés aux phénomènes d'oxydo-réduction en solution aqueuse. La relation de Nernst (admise en première année) ainsi que la relation entre la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction et les potentiels standard permettent de prévoir l'évolution des systèmes et le caractère favorisé des transformations.

Afin de pouvoir étudier l'influence du milieu sur les espèces oxydantes ou réductrices présentes, les acquis sur les réactions acido-basiques et de précipitation-solubilisation en solution aqueuse sont réinvestis.

Enfin, les diagrammes potentiel-pH sont présentés puis superposés pour prévoir ou interpréter thermodynamiquement des transformations chimiques ; la confrontation avec la réalité amenant à aborder éventuellement des blocages cinétiques en lien avec l'évolution temporelle des systèmes étudiée au premier semestre.

<p>Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction.</p> <p>Dismutation et médimutation.</p>	<p>Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.</p> <p>Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.</p> <p>Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.</p>
<p>Diagrammes potentiel-pH Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH.</p>	<p>Identifier les différents domaines d'un diagramme fourni associés à des espèces chimiques données. Déterminer la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale.</p> <p>Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.</p>
<p>Diagramme potentiel-pH de l'eau</p>	<p>Prévoir la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir une dismutation ou médimutation en fonction du pH du milieu. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.</p> <p>Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.</p>

Positionnement de la leçon

Plus tôt dans l'année

Réaction acido-basiques et notion de pH
Rappels d'oxydo-réduction
Équation de réaction d'oxydo réduction
Notion de pile et d'électrolyseur
Équation de Nernst
Construction de diagrammes E-pH

Pendant la leçon

Utilisation des diagrammes E-pH

L'année prochaine

Aspect cinétique de l'oxydo-réduction : courbes
Intensité potentielle

Prérequis :

- Réaction d'oxydo-réduction
-
- Relation de Nernst et construction d'un diagramme E-pH
-
- Réactions acido-basiques

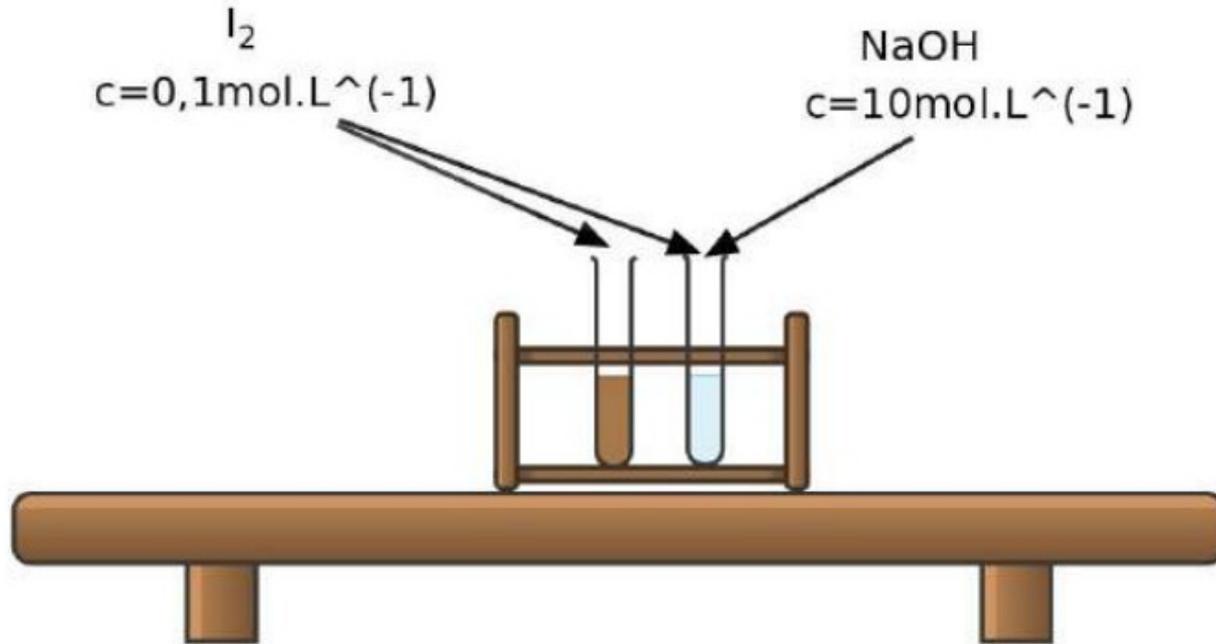
Objectifs à l'issue de la leçon :

- Savoir ce qu'est une réaction de média mutation ou de dismutation
-
- Utiliser un diagramme E-pH pour prévoir la stabilité d'une espèce en solution aqueuse
-
- Utiliser un diagramme E-pH pour comprendre un protocole

Potentielles difficultés rencontrées par les élèves

Difficulté	Piste de remédiation
Savoir interpréter un diagramme E-ph	Utilisation de nombreux diagrammes E-pH Extraire du diagramme une information simple => K_s
Interpréter la stabilité d'une espèce dans un milieu donnée	Raisonner sur les domaines et insister sur la nécessité de se placer à un pH donné
Comprendre la méthode de Winckler	Étude étape par étape

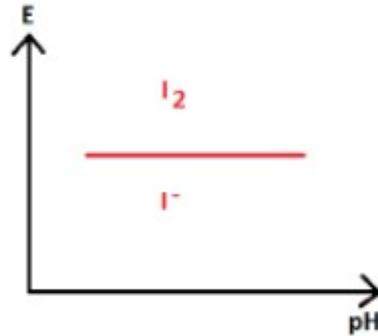
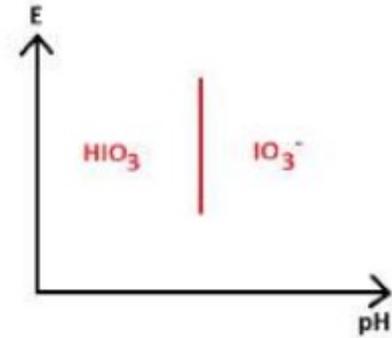
Expérience introductive



Rappel sur les diagrammes E-pH

Frontière verticale :

Réaction acido-basique ou équilibre de précipitation.



Frontière oblique : Réaction d'oxydoréduction avec ions oxonium.

Frontière horizontale : Réaction d'oxydoréduction sans ions oxonium.

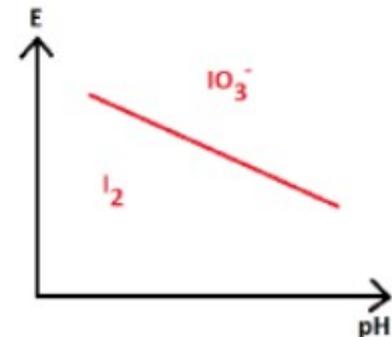


Diagramme E-pH du manganèse

Espèces à placer :

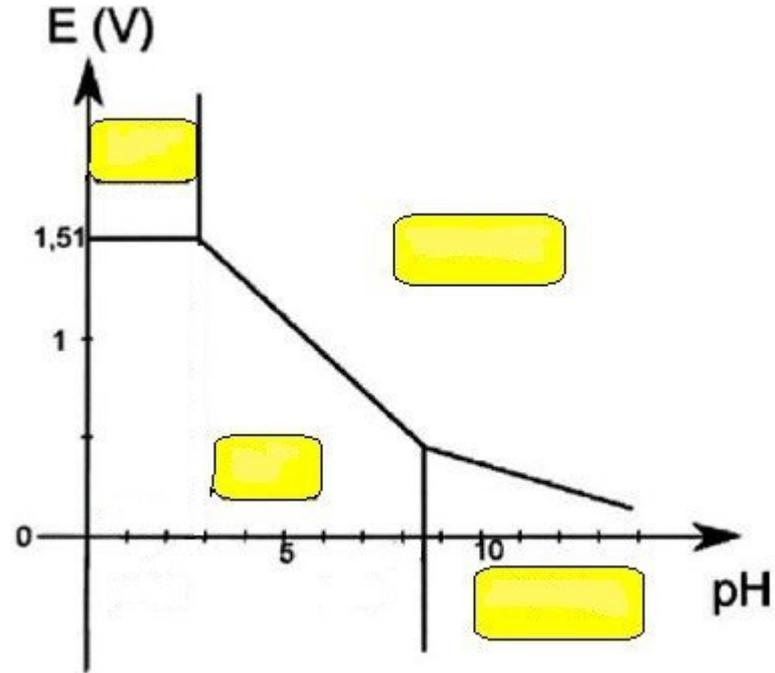
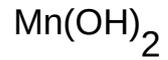
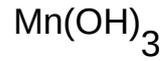
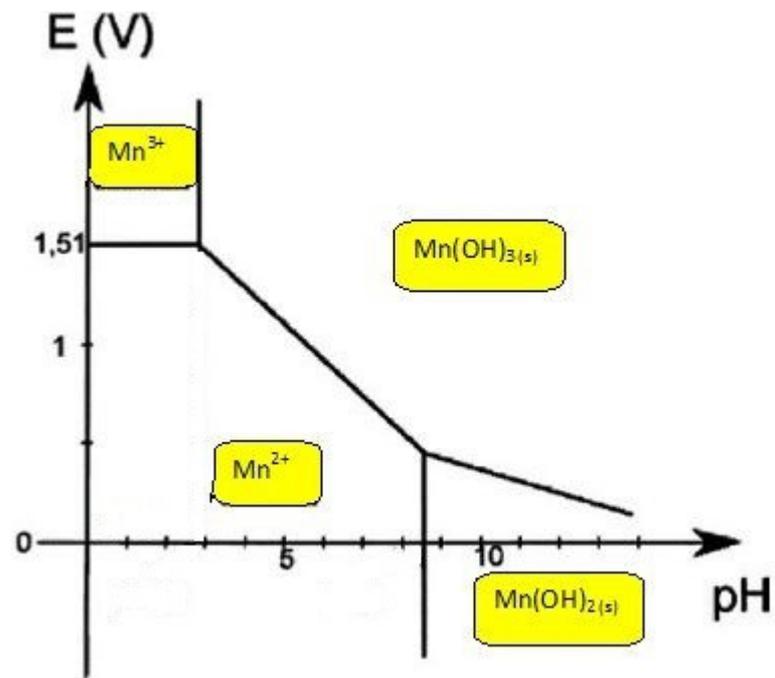
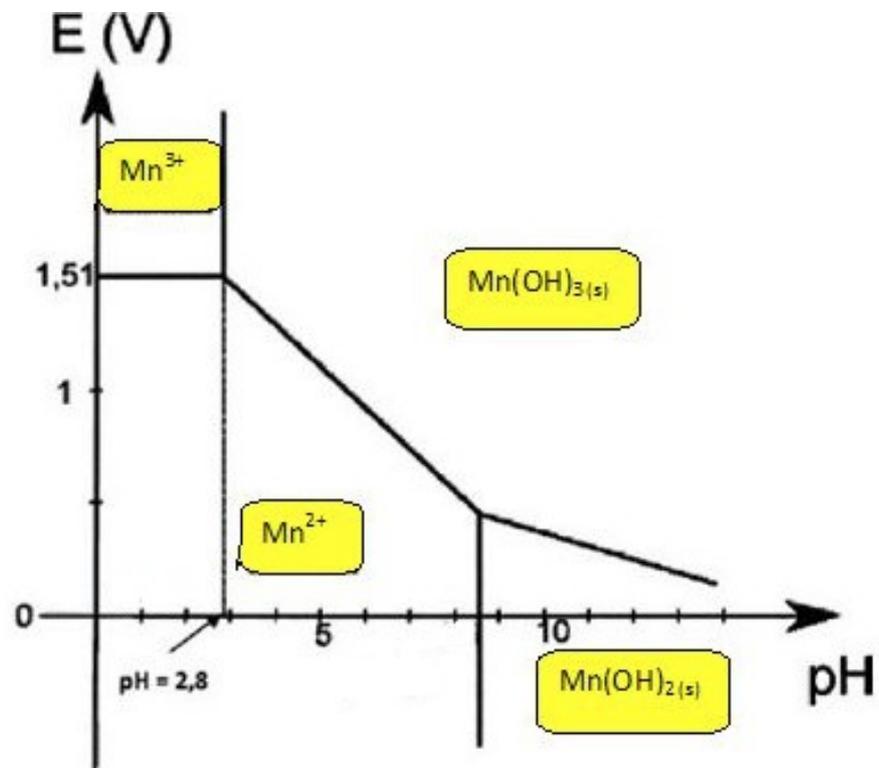


Diagramme E-pH du manganèse



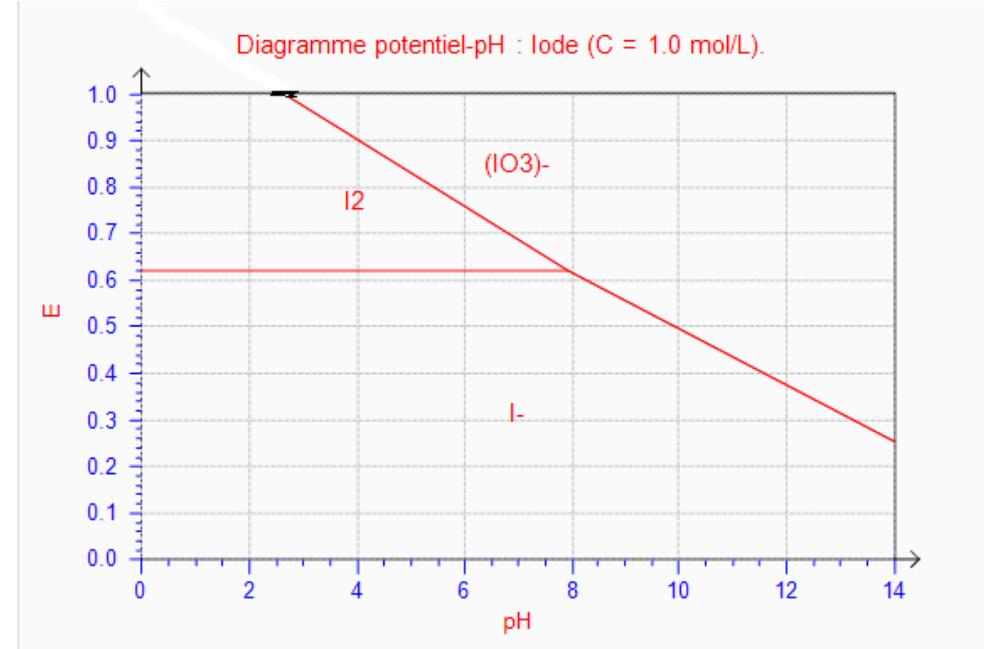
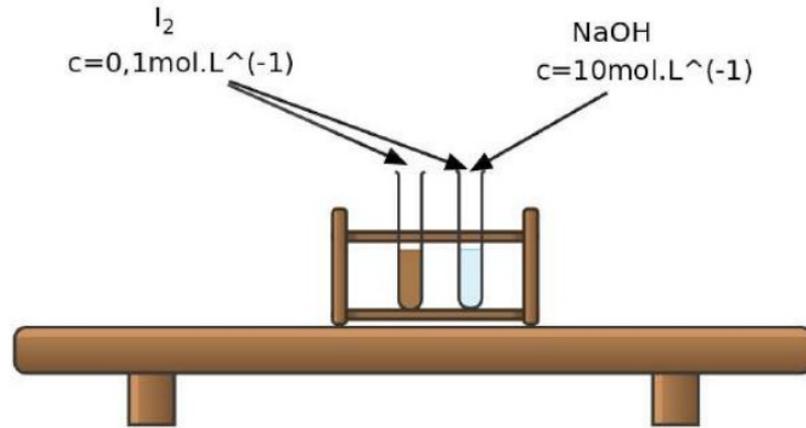
Convention de tracé : $C_0=10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Détermination du Ks de Mn(OH)_3 (s)



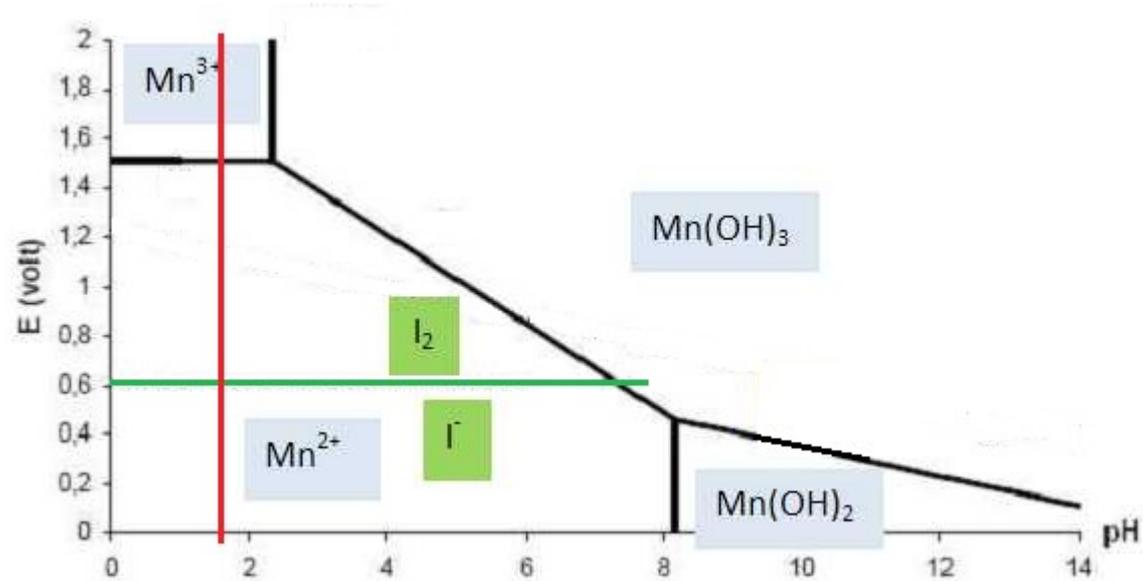
Convention de tracé : $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Explication de l'expérience introductive

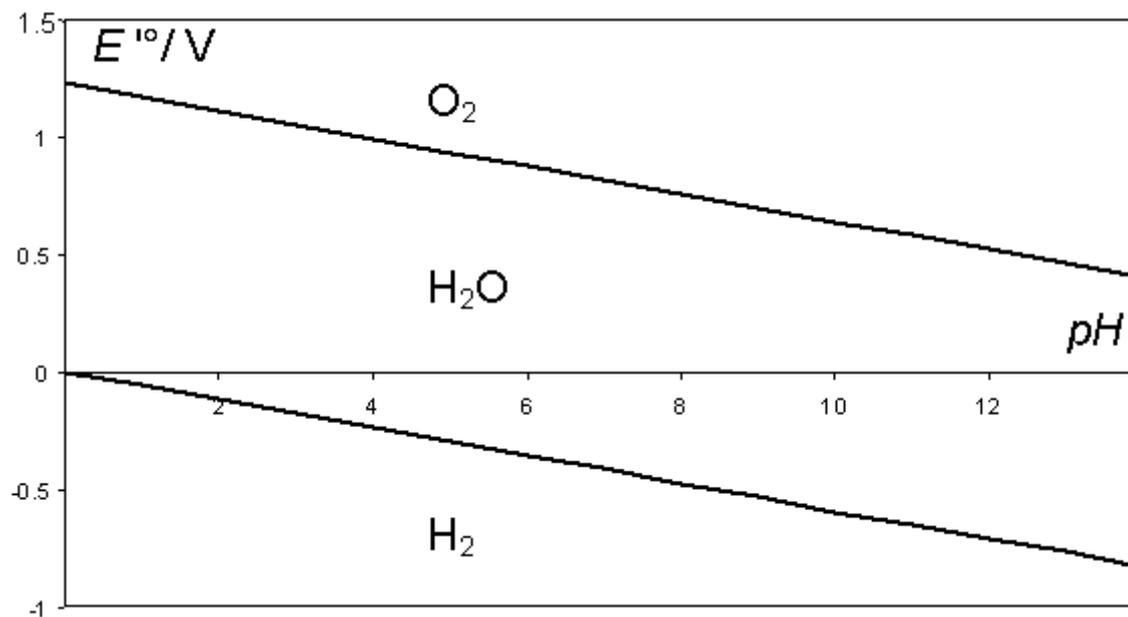


Prévoir une réaction

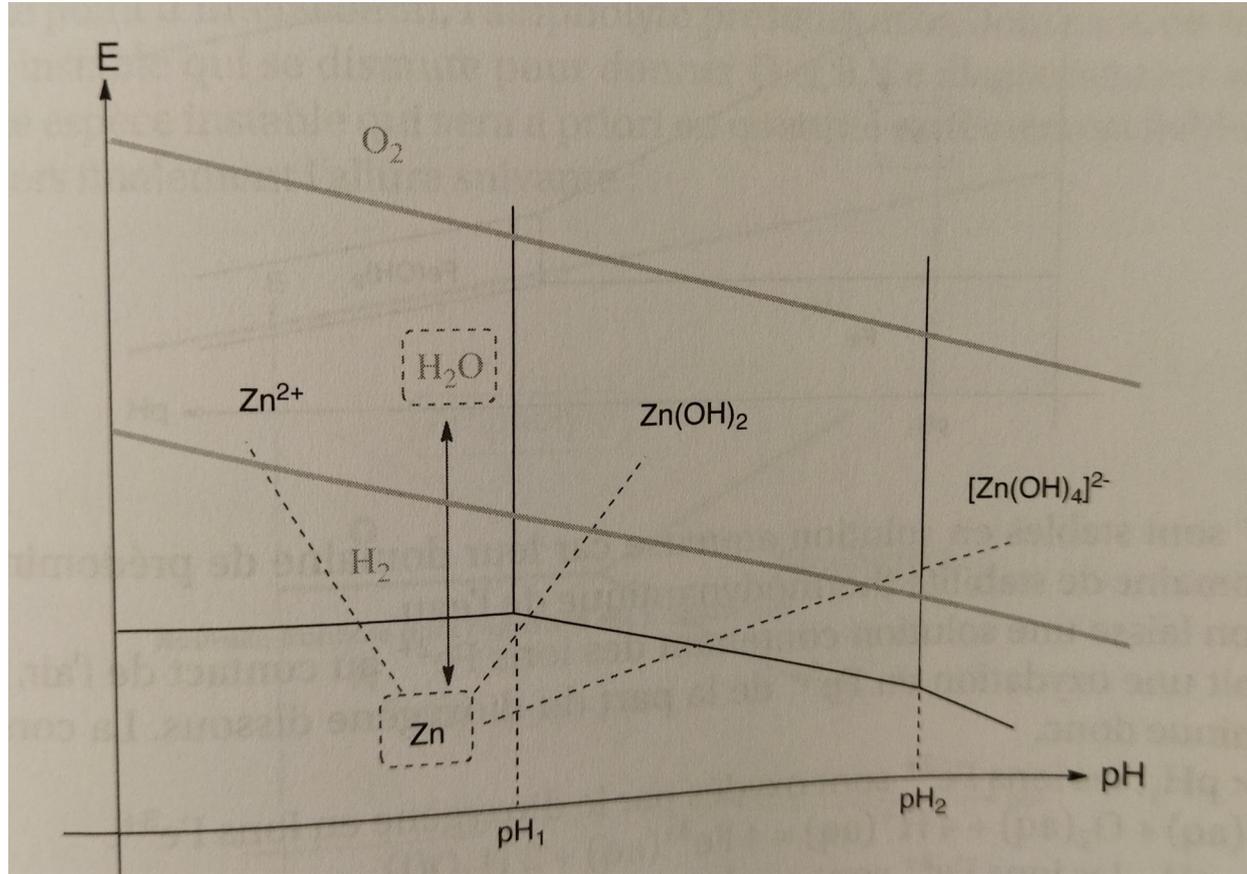
diagrammes E-pH du manganèse et du diiode



Prévoir la stabilité d'une espèce en solution aqueuse
diagrammes E-pH de l'eau



Prévoir la stabilité d'une espèce en solution aqueuse
diagrammes E-pH de l'eau et du zinc



Evaluer la qualité de l'eau

Dosage du dioxygène dissout dans l'eau

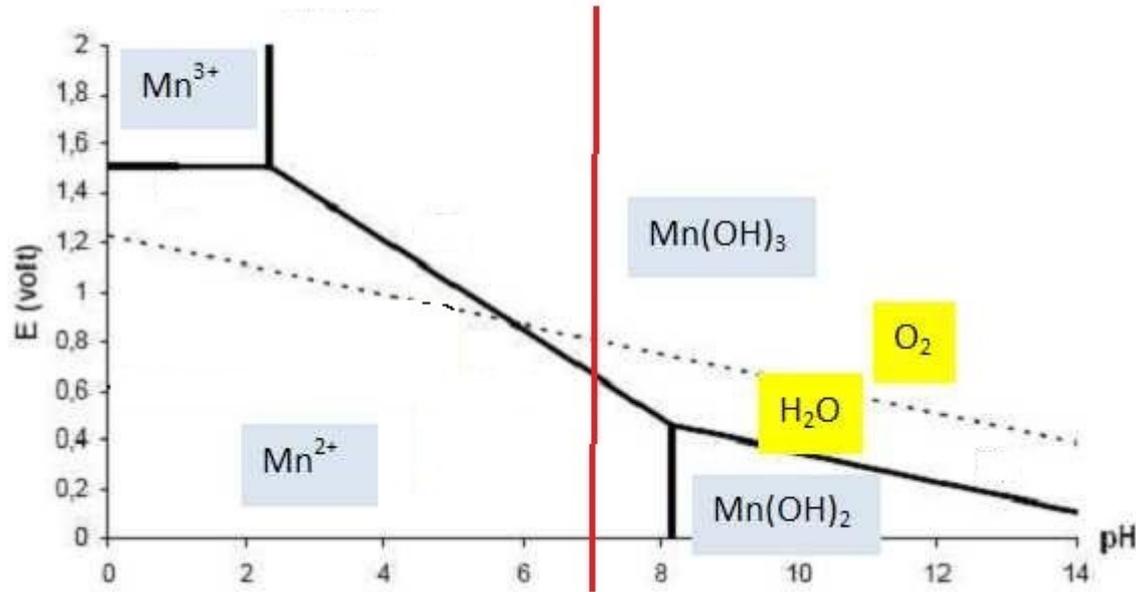
	<i>Eau d'excellente qualité</i>	<i>Eau potable</i>	<i>Eau industrielle</i>	<i>Eau médiocre</i>
<i>Usages</i>	Tous usages	Eau potable, industrie alimentaire, abreuvement, des animaux, baignade, pisciculture	Irrigation	Naviguation, refroidissement refroidissement
<i>O₂ dissous mg.L⁻¹</i>	> 7	5 à 7	3 à 5	< 3

=> Méthode de Winckler

Methode de Winckler

1ère étape

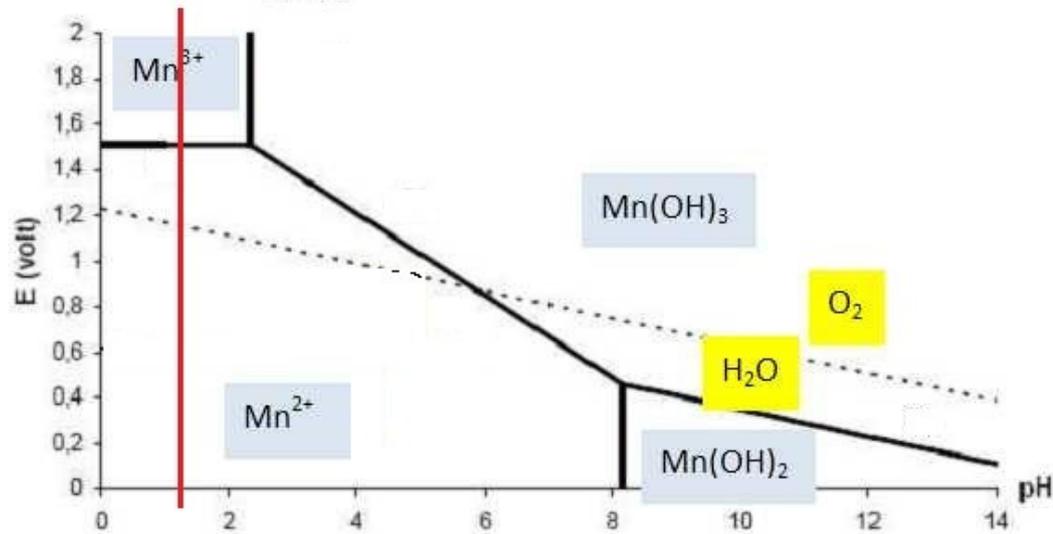
- * Remplir à ras bord un erlenmeyer de 250ml de l'eau à doser.
- * Ajouter 700mg de $\text{NaOH}_{(s)}$ et 2g de $\text{MnCl}_{2(s)}$
- * On bouche et on agite pendant 30 min



Methode de Winckler

2ème étape

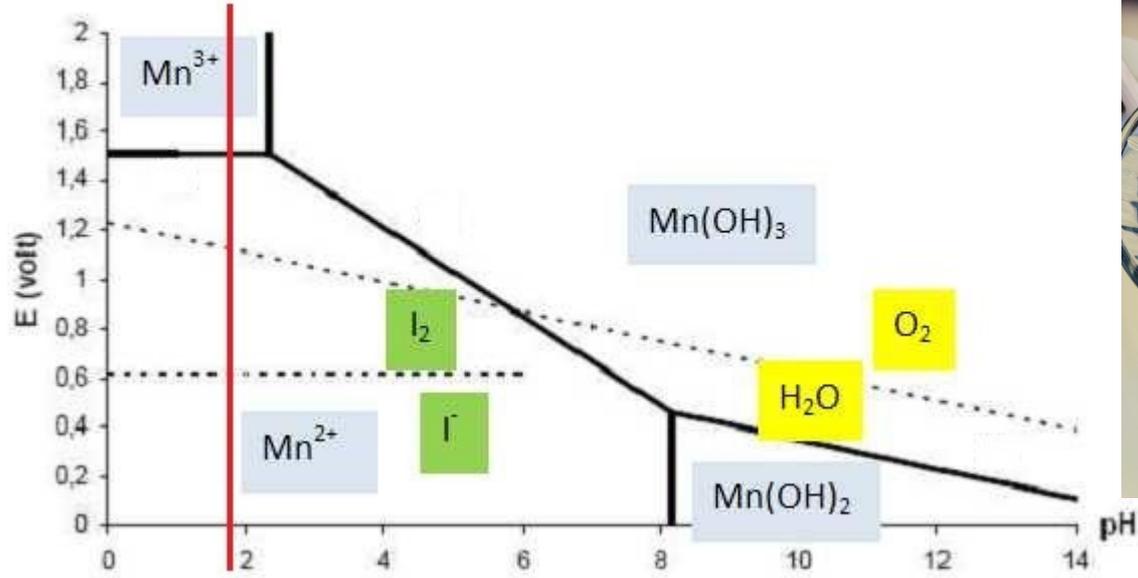
*On ajoute rapidement de l'acide sulfurique H_2SO_4 pour acidifier la solution



Method de Winckler

3ème étape

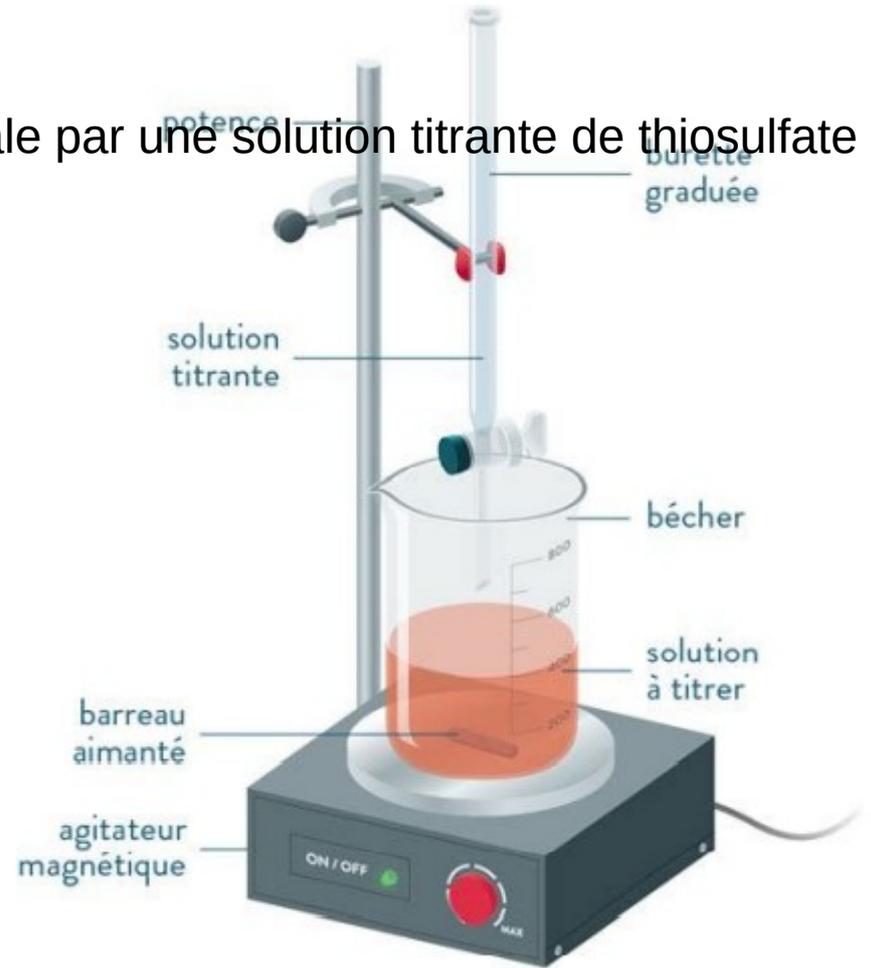
*ajouter 3g de KI (s)



Methode de Winckler

4ème étape

* Titrer un volume $V_0 = 50$ ml de la solution finale par une solution titrante de thiosulfate de $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$



Conclusion sur la qualité de l'eau

	<i>Eau d'excellente qualité</i>	<i>Eau potable</i>	<i>Eau industrielle</i>	<i>Eau médiocre</i>
<i>Usages</i>	Tous usages	Eau potable, industrie alimentaire, abreuvement, des animaux, baignade, pisciculture	Irrigation	Navigation, refroidissement refroidissement
O_2 <i>dissous</i> $mg.L^{-1}$	> 7	5 à 7	3 à 5	< 3