LC 23 : Diagramme potentiel pH (construction exclue)

Armel JOUAN, Géraud DUPUY

May 17, 2021

Niveau : CPGE

Prérequis :

- Construction d'un diagramme potentiel pH
- Thermo Redox

Introduction

Faisons l'expérience de mettre de la soude dans du diiode, on observe une décoloration. D'habitude on a tendance à associer soude et réaction acide base, mais le diiode n'a aucun couple acide base, donc il va falloir aller chercher ailleurs.

1 Exploitation d'un diagramme potentiel-pH

1.1 Lecture du diagramme

- (Rappel sur slides, filer l'exemple du diagramme de l'iode)
- On représente une espèce, dans ses différents degrés d'oxydation, et selon leur acidité
- On sait que les différentes formes sont reliées par des équilibres red-ox
- Selon les conditions de potentiel et de pH, on peut définir des domaines dans lesquels telle ou telle espèce est majoritaire.
- On peut caractériser des frontières en fonction de ce qui est échangé: Verticale, Horizontale, Oblique

1.2 Domaines disjoints

- On se donne deux couples redox de domaines disjoints: Ox1, Red1, Ox2, Red2, ($E_1 > E_2$)
- On pose l'équation bilan $Ox\ 1 + Red\ 2 = Red\ 1 + Ox\ 2$
- on pose le $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q}{K} \right) = -nF(E_1 - E_2) < 0$
- On a évolution dans le sens direct.
- Si deux espèces sont dans deux domaines non superposés et qui ne partagent pas de frontières (à un pH donné), ils réagissent spontanément entre eux
- Conclure sur la stabilité de certaines espèces dans l'eau

1.3 Dismutation et médiamutation

- Prenons l'exemple du diiode, on voit qu'il est majoritaire en condition acide
- Reprenons l'expérience introductive
- Mettre en avant la séparation du I_2 en IO_3^- et I^-
- Le I_2 n'est plus majoritaire à ce pH. Il s'est dismuté
- def dismutation
- On remet de l'acide (chlorhydrique), et on voit revenir la coloration
- Le iodate et le iodure ont à pH faible des domaines non frontaliers, donc vont réagir

- C'est une médirotation: Définition
- Rq: Les deux réactions sont l'inverse l'une de l'autre

Transition: On comprends un peu mieux ce qui se passe dans un diagramme E-pH, voyons maintenant deux applications, dont une de la vie courante

2 Diagramme du chlore: Achtung !

- On répète souvent de ne pas utiliser de Javel après avoir utilisé du vinaigre d'entretien
- En effet, la javel c'est un mélange de chlorure et d'hypochlorite.
- En acidifiant, on passe successivement des hypochlorite à l'acide Hypochloreux
- Ce dernier à bas pH perd sa frontière avec le chlorure
- Dismutation qui forme le dichlore
- Danger (montrer les sigles de danger). Cause de multiples accidents chaque année

3 Méthode de Winkler

- On veut doser le dioxygène dissout dans l'eau, ce qui est pas toujours simple
- Initialement, on remplit à ras bord un erlen
- On rajoute de la soude pour le basifier et du chlorure de manganèse. On bouche immédiatement
- Ça va former du $Mn(OH)_2$, qui est disjoint de O_2
- On laisse réagir en agitant durant 30 min (on voit apparaître un solide brun)
- À la fin, on a formé du $Mn(OH)_3$, on débouche et acidifie immédiatement à l'acide sulfurique, on forme ainsi du Mn^{3+}
- Il est de domaine disjoint avec I^- . On en rajoute et on forme du I_2
- On dose le I_2 avec du thiodène
- On conclut sur la concentration.
- Bien détailler les incertitudes
- Conclure sur les standards de concentration

Conclusion

Les diagramme E-pH sont un outil très puissant, mais pourtant ils ont des prédictions assez étonnantes. Par exemple, le permanganate ou l'eau de javel ne serait pas stable dans de l'eau, et pourtant on en manipule régulièrement en solution aqueuse. C'est parce que jusqu'à maintenant on a juste pris en compte des considérations thermo. Mais il pourrait être bon de prendre en compte des considérations cinétiques pour expliquer cela.

Manipulations, Ressources

- (1) Manip du diiode que tu basifies puis acidifies [5] p.128
- (2) Méthode de Winkler [4] p.77

Bibliographie + BO STL

- 1 De Boeck sup MPSI-PCSI tout en un
- 2 De boeck spé PC tout en un
- 3 H prépa 2005 PSI-PSI*
- 4 Le Maréchal. La chimie expérimentale 1 : Chimie générale.
- 5 Jean Sarrazin. L'oxydoréduction, Concepts et expériences. Ellipses.
- 6 CR Chloé