LC24 - Diagrammes potentiel-pH (Construction exclue)

May 21, 2019

Contents

1 Propriété du diagramme potentiel-pH **2**
- 1.1 Différents domaines du diagramme potentiel-pH . . . 2
- 1.2 Concentration de tracé . . . 3
- 1.3 Pentes des domaines et constantes thermodynamiques . . . 3
  - 1.3.1 Frontières verticales . . . 3
  - 1.3.2 frontière oblique : . . . 4

2 Prévision et Applications **5**
- 2.1 Dismutation . . . 5
- 2.2 Superposition de diagrammes : prévoir les réactions thermodynamiquement favorisées . . . 6
  - 2.2.1 Optionnel Vers la corrosion humide des métaux . . . 7

3 Diagrammes : **10**
- 3.1 Diagramme du Manganèse : . . . 10
- 3.2 Diagramme du Chlore : . . . 11
- 3.3 Diagramme du Fer : . . . 12
- 3.4 Diagramme du Plomb : . . . 13
- 3.5 Diagramme de l'Iode : . . . 14

Prerequis

- Formule du potentiel de Nernst
- Nombre d'oxydation

Références :

- dosage de O2 dans l'eau par méthode de Winkler -JFLM chimie generale p77
- sel de mohr avec MnO4 à différents pH.
  - l'oxydoréduction, concept et experiences Sarrazin p85
  - l'oxydoréduction, concept et experiences Sarrazin p126
  - (On remplacera le I2 par MnO4- moins toxique pour les élèves) Du coup, voir aussi 100 experiences de chimie orga et inorga Jacques Mespléde p221

Tous les diagrammes potentiel-pH doivent être faits sur transparents et à la même échelle pour pouvoir les superposer facilement !
Ils doivent également tous indiquer leur convention de tracé et concentration de tracé.

Introduction

Lors de précédentes leçons nous avons étudié séparément les propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices des espèces. Pour cela on a définit la notion de diagramme de prédominance à une dimension. Néanmoins pour rendre compte de certaine réactions il faut tenir compte des deux phénomènes de concert, on passe donc à une représentation 2D : Les diagrammes E-pH.

Cette leçon nou permettra de répondre à 2 questions :

- En dosage, on met toujours les solutions de $kMnO_4$ dans la burette. Comment expliquer ceci ?
- Pourquoi ne doit-on pas mélanger de l'eau de javel avec un acide ?

Dans cette leçon, on va pouvoir analyser la thermodynamique de l'oxydoréduction en utilisant un nouvel objet : le diagramme potentiel-pH.

1 Propriété du diagramme potentiel-pH

1.1 Différents domaines du diagramme potentiel-pH

Montrer les diagrammes pour le Manganèse (Mn) Cl I Pb et Fe.

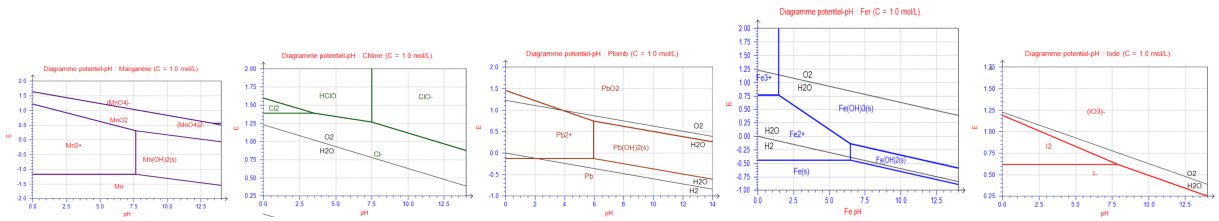
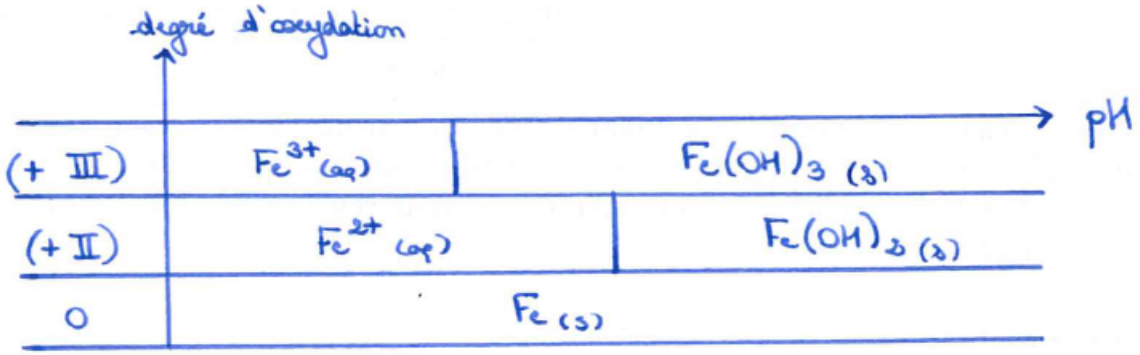


Figure 1: La concentration de tracé est $C = 1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$ en l'élément chimique.

On voit que **le diagramme se décompose en de nombreuses zones.**
La dernière fois je vous avais demandé de trouver tous les N.O. et les éventuels couples Acides-Base...
Faisons pour Fe une échelle de N.O. et domaines d'existence pH.
On remarque :

- Dans le diagramme, les espèces sont verticalement rangées suivant les N.O. croissants
- les espèces horizontalement apparaissent suivant leur forme majoritaire à ce pH.
- Sur une frontière, les deux espèces coexistent.
- Seul des espèces thermodynamiquement stables apparaissent.



1.2 Concentration de tracé

Un diagramme est toujours donné avec deux informations :

- une valeur de la concentration de tracé c_r. Dans l'exemple du Fer $C_r = 1\ \text{mol}\,\text{l}^{-1}$.
- une convention de tracé qui impose les conditions aux frontières. Il en existe 3 sortes. Nous prenons l'exemple du couple $I_{2\,(aq)}/I^-_{(aq)}$ pour les illustrer.
  - La concentration en espèces : les concentrations des espèces dissoutes sont égales à la frontière et égale à la concentration de tracé c_r.

$$[I_2] = [I^-] = c_r \tag{1}$$

  - la concentration totale en espèces : les concentrations des espèces dissoutes sont égales à la frontière et la concentration totale en espèce correspond à la concentration de tracé.

$$[I_2] = [I^-] = \frac{c_r}{2} \quad \text{de sorte que :} \quad [I_2] + [I^-] = c_r \tag{2}$$

  - la concentration en élément : les concentrations atomiques des espèces dissoutes sont égales à la frontière et la concentration totale atomique correspond à la concentration de tracé.

$$2\,[I_2] = [I^-] \quad \text{avec :} \quad 2\,[I_2] + [I^-] = c_r \tag{3}$$

1.3 Pentes des domaines et constantes thermodynamiques

Comme sur les frontières, les deux espèces coexistent, et sont à l'équilibre, on a plusieurs relations.

1.3.1 Frontières verticales

Ici, les espèces concernée un même degré oxydation. On a de plus l'équilibre entre un acide et sa base conjuguée (qui ont le même degré d'oxydation. On a donc la loi de Gulberg et Waage[1] qui s'applique. Par exemple, pour $Mn^{3+}_{(aq)}/Mn(OH)_{3(s)}$:

$$Mn^{3+} + 3H_2O_{(l)} = Mn(OH)_{3(s)} + 3H^+_{(aq)} \tag{4}$$

[1] loi d'action des masses

$$Ka = 10^{-pKa} = \frac{[H^+]^3}{[Mn^{3+}]C^{\circ 2}} \tag{5}$$

Donc :

$$pH = \frac{1}{3}(pKa - \log(\frac{[Mn^{3+}]}{C^\circ})) \tag{6}$$

Heureusement la concentration de tracé est là pour déterminer $[Mn^{3+}]$ Par exemple, si on est tordu et qu'on considère qu a pour convention "la concentration totale en élément Manganèse dans le système vaut C_t": On a $[Mn^{3+}] = \frac{C_t}{2}$ Et donc :

$$pH = \frac{1}{3}(pKa - \log\left(\frac{C_t}{2\,C^\circ}\right)) \tag{7}$$

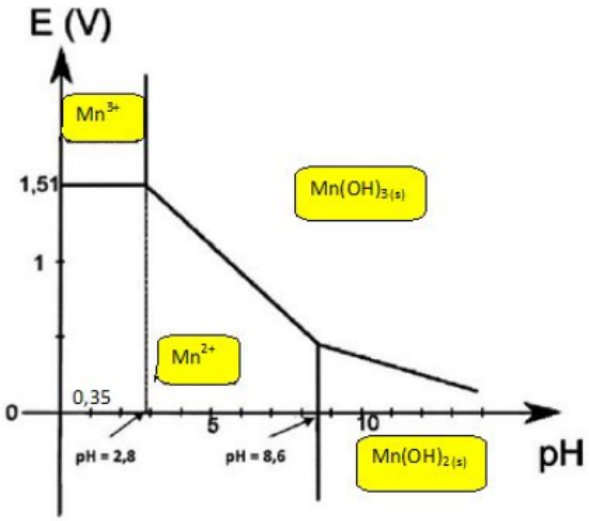


Figure 2: Diagramme simplifié du potentiel-ph du manganèse. Cette figure a été prise sur le site consultable ici. La concentration molaire totale en espèces dissoutes est $C_t = 10^{-2}\text{mol/l}^{-1}$

1.3.2 frontière oblique :

Cette fois ci, on a aussi une demi-équation Red/Ox. C'est Nernst qui nous donnera le potentiel. Prenons pour le couple $Mn^{2+}_{(aq)}/Mn(OH)_{3(s)}$, de potentiel standard E° d'équation[2] :

$$Mn^{2+}_{(aq)} = Mn^{3+}_{(aq)} + 1e^- \tag{8}$$

$$E = E^\circ + 0.06\,\log(\frac{[Mn^{3+}]}{[Mn^{2+}]}) \quad (\text{en V}) \tag{9}$$

Il nous reste à passer à la base conjuguée :

$$Mn^{3+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)} = Mn(OH)_{3(s)} + 3H^+_{(aq)} \qquad Ka = \frac{[H^+]^3}{[Mn^{3+}]C^{\circ 2}} \qquad [Mn^{3+}]C^{\circ 2} = \frac{[H^+]^3}{Ka} \tag{10}$$

Donc :

[2] On écrit toujours Nernst en milieu acide à $pH = 0$

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + 0.06\big(\log([Mn^{3+}] - \log([Mn^{2+}]\big) \\ &= E^\circ + 0.06\big(-3ph + pKa - \log([Mn^{2+}]\big) \end{aligned}$$

Encore $[Mn^{2+}] = \frac{C_t}{2}$

$$E = \underbrace{E^\circ - 0.06\,\log(\frac{C_t}{2}) + 0.06\,pKa}_{\textbf{Constante}} - 0.18 \times pH \tag{11}$$

Deux observations :

- On a bien une pente décroissante, comme sur le diagramme
- à $pH = 0$, connaissant le potentiel et le potentiel standard, on peut déterminer pKa

2 Prévision et Applications

2.1 Dismutation

Pourquoi ne doit-on pas mélanger de l'eau de javel avec de l'acide ? (voir p1048 de *j'integre tout en un chimie PCSI*).

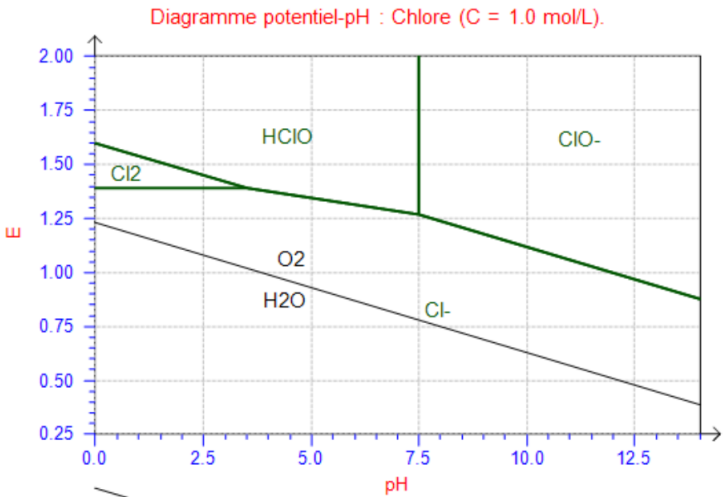


Figure 3: La concentration de tracé est $C = 1\ mol/L$ en l'élément chimique Cl. Obtenu avec le logiciel ChimGéné (ne pas recopier les pentes de l'eau.

L'eau de javel contient du chlorure de sodium $NaCl$ ($N.O. = -I$) et de l'hypochlorite de sodium $NaClO$ ($N.O. = -I$) en quantité équimolaire. En modifiant le pH, on progressera donc sur la frontière entre leurs deux domaines.(On passe pour $pH < 7.5$ une frontière verticale et on obtient $HCLO$) Aux alentours de pH=2.5, cette courbe se scinde en deux. On entre dans le domaine de prédominance de $Cl_{2(aq)}$. La réaction qui a lieu est de **média-mutation**[3] :

$$Cl^-_{(aq)} + HClO_{(aq)} + H^+_{(aq)} = Cl_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \tag{12}$$

[3]appelé également réaction de rétrodismutation

$Cl_{2(aq)}$ peut passer à l'état gazeux $Cl_{2(g)}$. C'est le gaz moutarde qui a été utilisé durant la première guerre mondiale[4].
La réaction contraire s'appelle dismutation.

2.2 Superposition de diagrammes : prévoir les réactions thermodynamiquement favorisées

On a déjà vu dans des leçons précédentes comment trouver le sens thermodynamique d'évolution des systèmes.

Ici, quand deux couples sont en jeu, on doit superposer les diagrammes. On va faire par exemple pour le permanganate MnO_4^- et l'eau :

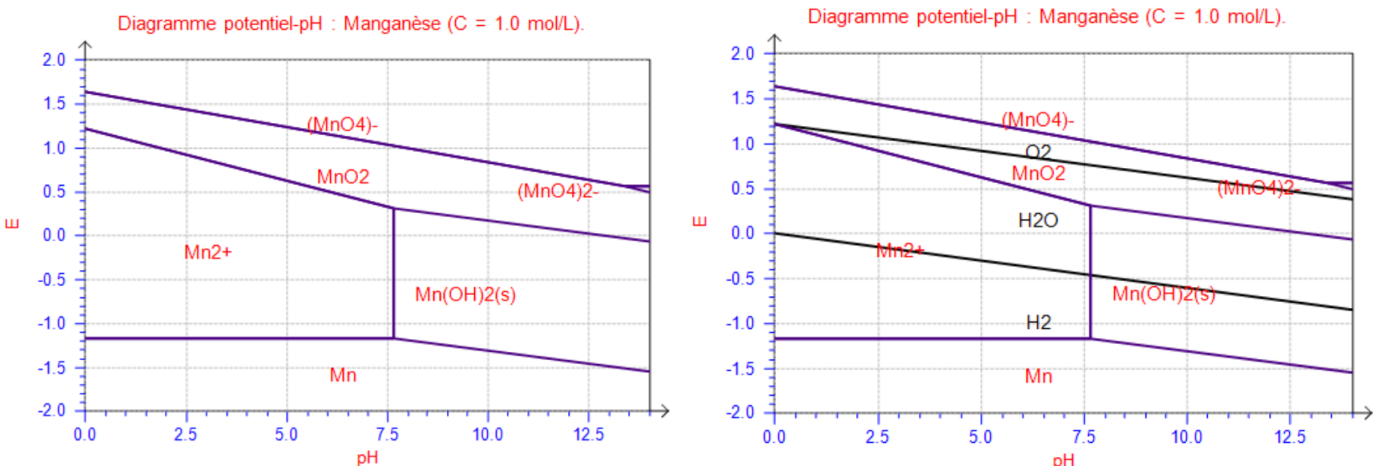


Figure 4: La concentration de tracé est $C = 1\ mol/L$ en l'élément chimique Mn. Obtenu avec le logiciel ChimGéné (ne pas recopier les pentes de l'eau).

On voit que MnO_4^- **a un domaine d'existence disjoint avec l'eau**. Une solution de aqueuse de MnO_4^- n'est pas thermodynamiquement stable. En solution aqueuse, le MnO_4^- va être réduit en Mn^{2+} par l'eau. (En pratique, la réaction est lente. On trouve donc parfois du $MnO4^-$ en solution aqueuse.

Cela n'explique pas pourquoi on met toujours MnO_4^- dans la burette lors des dosages. C'est parce que souvent MnO_4^- vient se réduire en Mn^{2+} lors du dosage. Or, Mn^{2+} et MnO_4^- ont des domaines disjoints de prédominance. Ils vont en fait se dismuter en $MnO_{2(S)}$. Si on met MnO_4^- dans le bécher, dès qu'on dose, on aura les deux en contact qui vont réagir. On perd donc de la substance à doser et le titre sera toujours sous estimé. C'est pourquoi on met toujours MnO_4^- dans la burette, même si c'est lui que l'on veut titrer car cela permet de limiter le contact entre Mn^{2+} et MnO_4^-.

De plus, laissée à l'air libre, $Mn(OH)_2$ est oxydé par O_2 en MnO_2. C'est ce qu'on peut utiliser pour doser O_2 dans l'eau du robinet (méthode de Winkler)

Expérience : Dosage de O_2 dans l'eau du robinet par Winkler

Voir JFLM chimie generale p77

[4]Il se recombine avec l'humidité des muqueuses et des poumons pour former des acides qui attaquent les tissus.

Il faut suivre le chemin sur les diagrammes. Voir le JFLM pour un diagramme simplifié

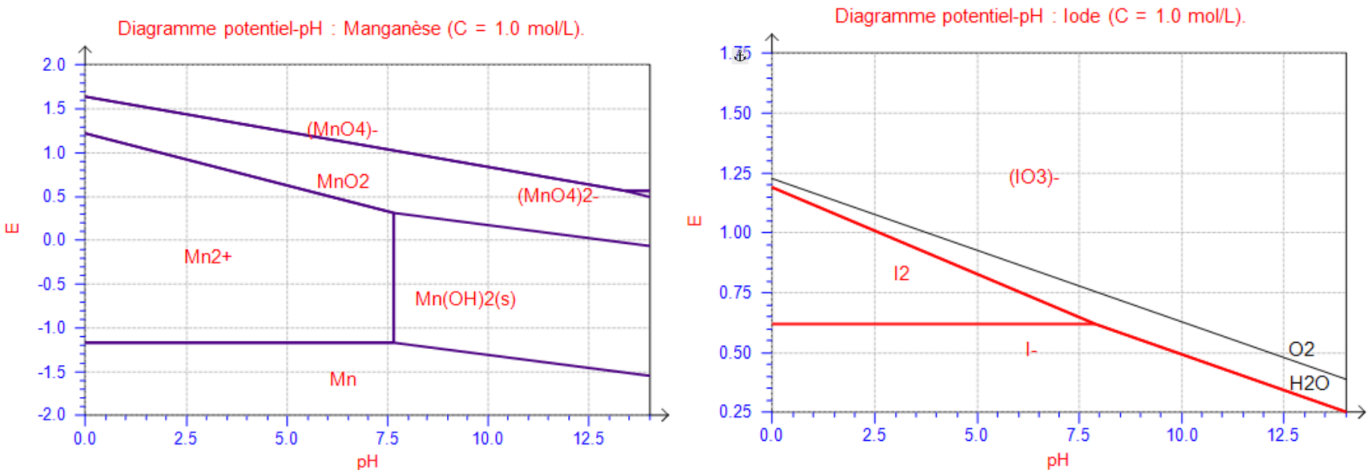


Figure 5: La concentration de tracé est $C = 1\ mol/L$ en l'élément chimique . Obtenu avec le logiciel ChimGéné (ne pas recopier les pentes de l'eau.)

2.2.1 Optionnel Vers la corrosion humide des métaux

Superposer avec le diagramme de l'eau permet de mettre en évidence la thermodynamique de la corrosion des métaux. On y distingue :

- La **zone d'immunité**, dans laquelle le métal sous forme solide est stable dans l'eau.
- La **zone de corrosion**, dans laquelle la forme stable est une forme ionique solvatée par l'eau. C'est ça qu'on cherche en général à éviter.
- La **zone de passivation**, dans laquelle la forme stable est un oxyde métallique solide souvent isolant.

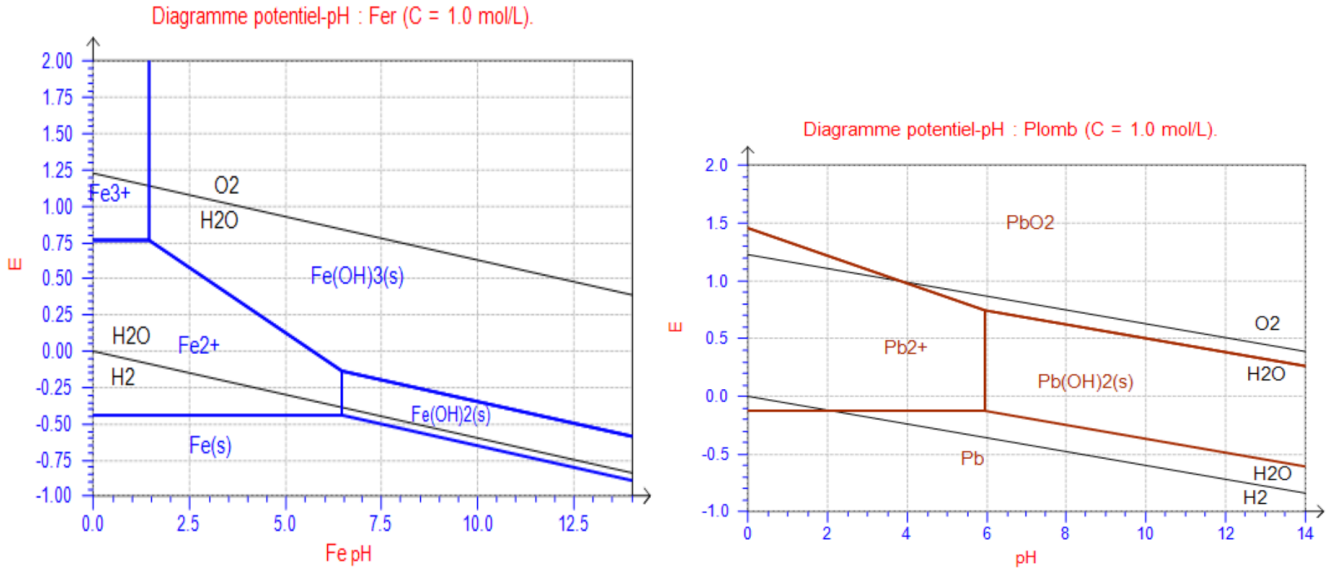


Figure 6: La concentration de tracé est $C = 1\ mol/L$ en l'élément chimique. Obtenu avec le logiciel ChimGéné (ne pas recopier les pentes de l'eau.

Ainsi, en solution aqueuse, ni $Fe_{(s)}$ ni $Pb_{(s)}$ ne sont stables.

Conclusion

On comprend pourquoi MnO_4^- ne se conserve pas bien. Il faudra donc toujours préparer sa propre solution de MnO_4^-.
On comprend pourquoi il ne faut pas mélanger les produits ménagers.
Cependant, il faut bien garder à l'esprit qu'on n'a que des informations thermodynamiques avec ces diagrammes : Pb est censé ne pas être stable en solution aqueuse. Pourtant les tuyaux étaient autrefois en plomb car il ne s'oxyde pas au contact de l'eau.

Annexe

Démonstration de la relation de NERNST :

Réaction :

$$Ox + ne^- = Red \tag{13}$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \tag{14}$$

Or,$\mu_i(T) = \mu_i^\circ + RTln(a_i)$ donc :

$$\Delta_r G = \underbrace{\sum_i \nu_i(\mu_i^\circ}_{-nFE^\circ} + \underbrace{\sum_i RTln(a_i^{\nu_i})}_{(*)} \tag{15}$$

Où :

$$(*) = RT \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) \tag{16}$$

On pose alors : $\Delta_r G = -nFE$:

$$-nFE = -nFE^\circ - RT \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) \tag{17}$$

On a en effet $\nu_i < 0$ pour les réducteurs et $\nu_i > 0$ pour les réducteurs. Donc :

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln\left(\frac{\prod_{Red} a_i^{\nu_i}}{\prod_{Ox} a_i^{\nu_i}}\right) \tag{18}$$

Donc on a la relation de Nernst :

$$nFE = nFE^\circ + RT \ln\left(\frac{\prod_{Ox} a_i^{\nu_i}}{\prod_{Red} a_i^{\nu_i}}\right) \tag{19}$$

3 Diagrammes :

Je propose de faire tous les diagrammes sur transparents. Ainsi que les courbes de l'eau sur un autre transparent que l'on pourra superposer à loisir pour Mn et Fe

3.1 Diagramme du Manganèse :

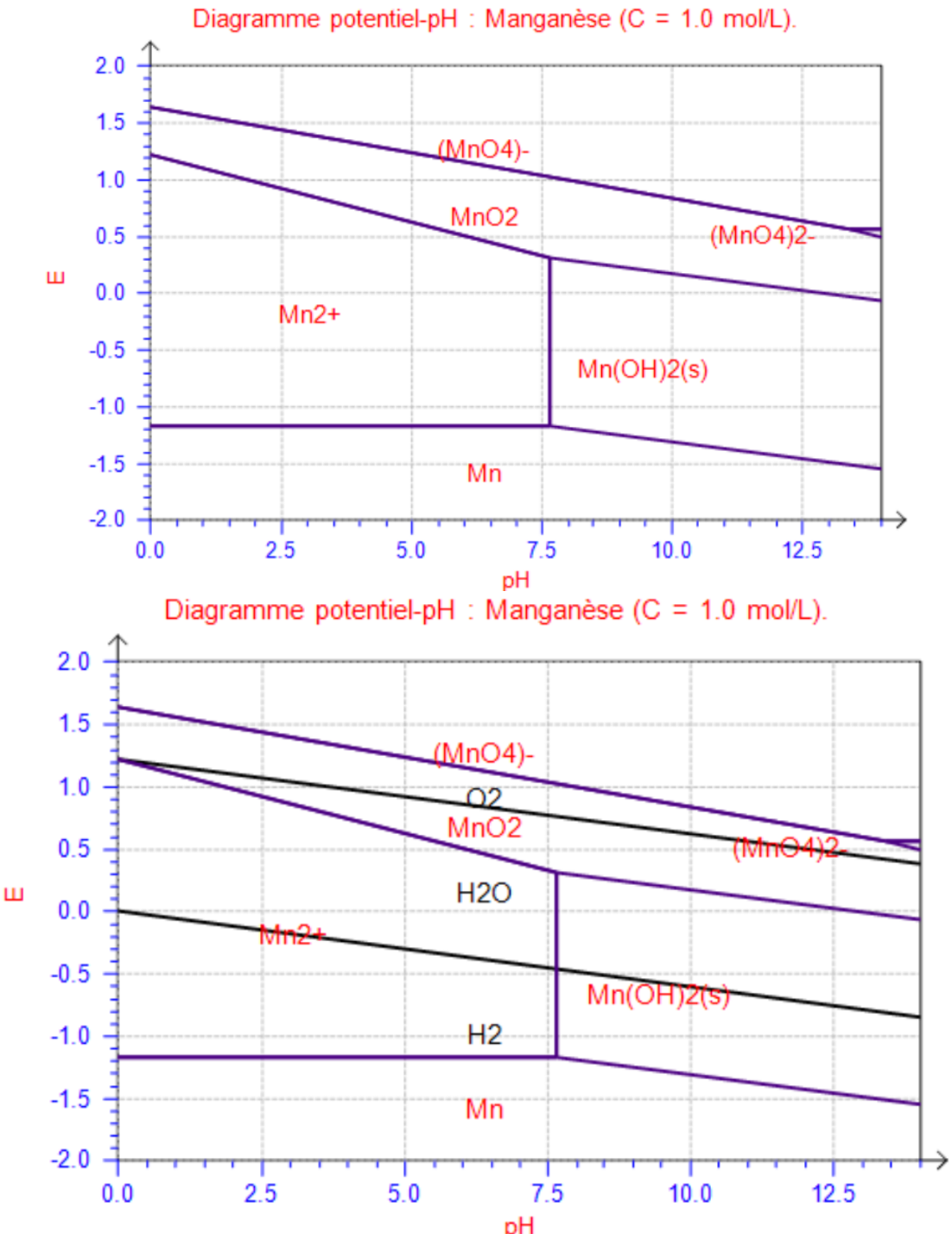


Figure 7: La concentration de tracé est $C = 1\ mol/L$ en l'élément chimique Mn. Obtenu avec le logiciel ChimGéné (ne pas recopier les pentes de l'eau.

3.2 Diagramme du Chlore :

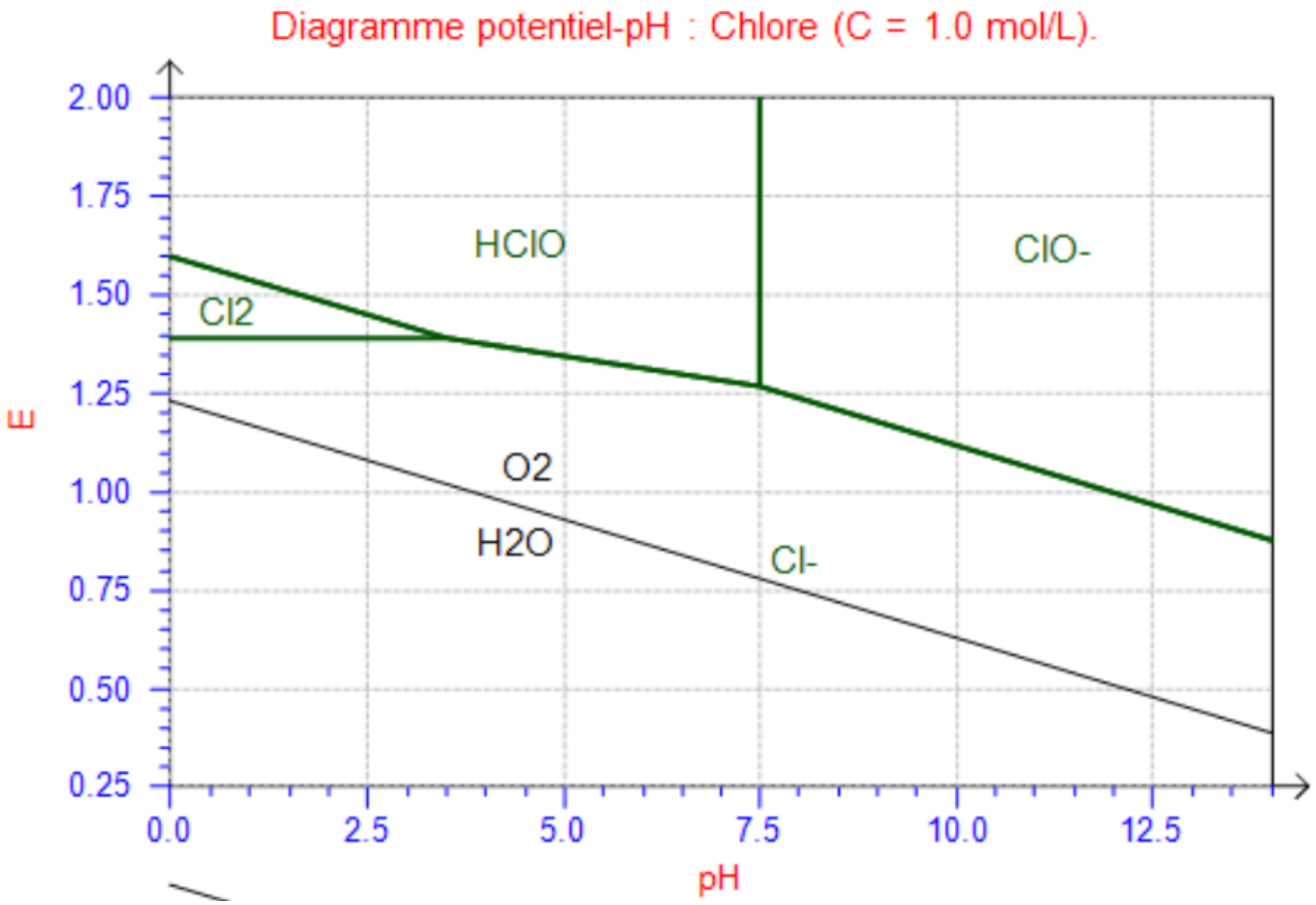


Figure 8: La concentration de tracé est $C = 1\ mol/L$ en l'élément chimique Cl. Obtenu avec le logiciel ChimGéné (ne pas recopier les pentes de l'eau.

3.3 Diagramme du Fer :

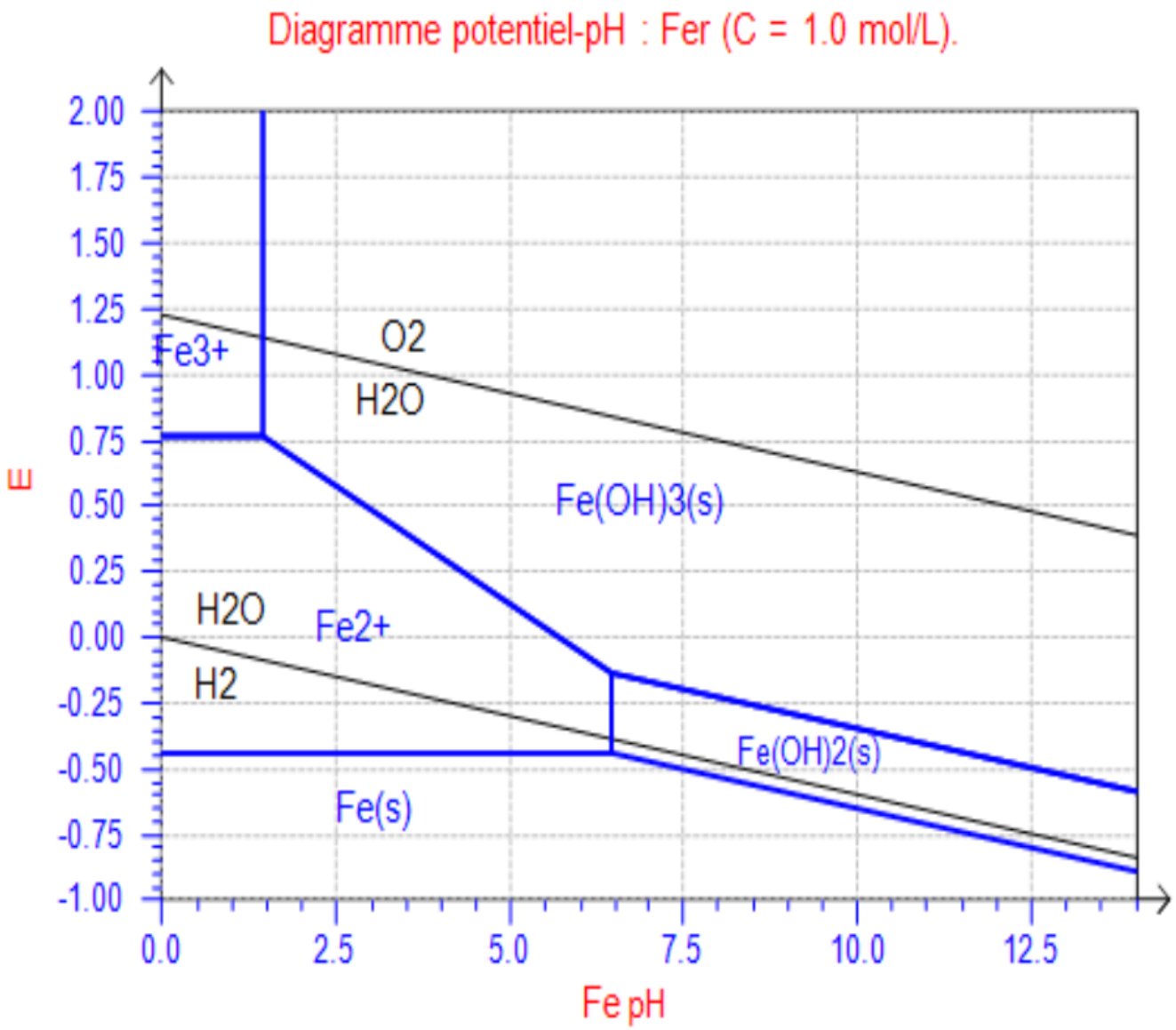


Figure 9: La concentration de tracé est $C = 1\ mol/L$ en l'élément chimique Fe. Obtenu avec le logiciel ChimGéné (ne pas recopier les pentes de l'eau.

3.4 Diagramme du Plomb :

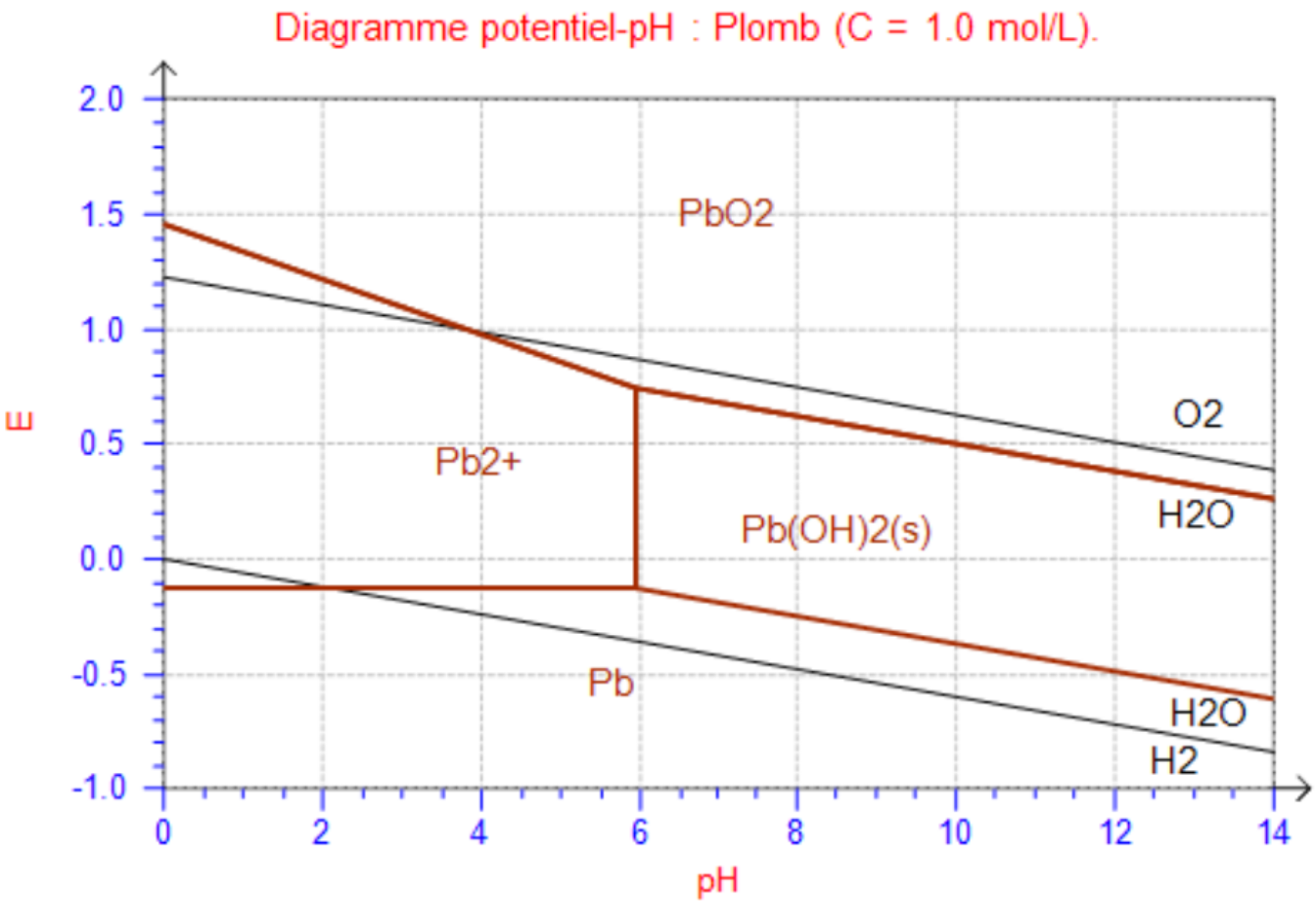


Figure 10: La concentration de tracé est $C = 1\ mol/L$ en l'élément chimique Cl. Obtenu avec le logiciel ChimGéné (ne pas recopier les pentes de l'eau.

3.5 Diagramme de l'Iode :

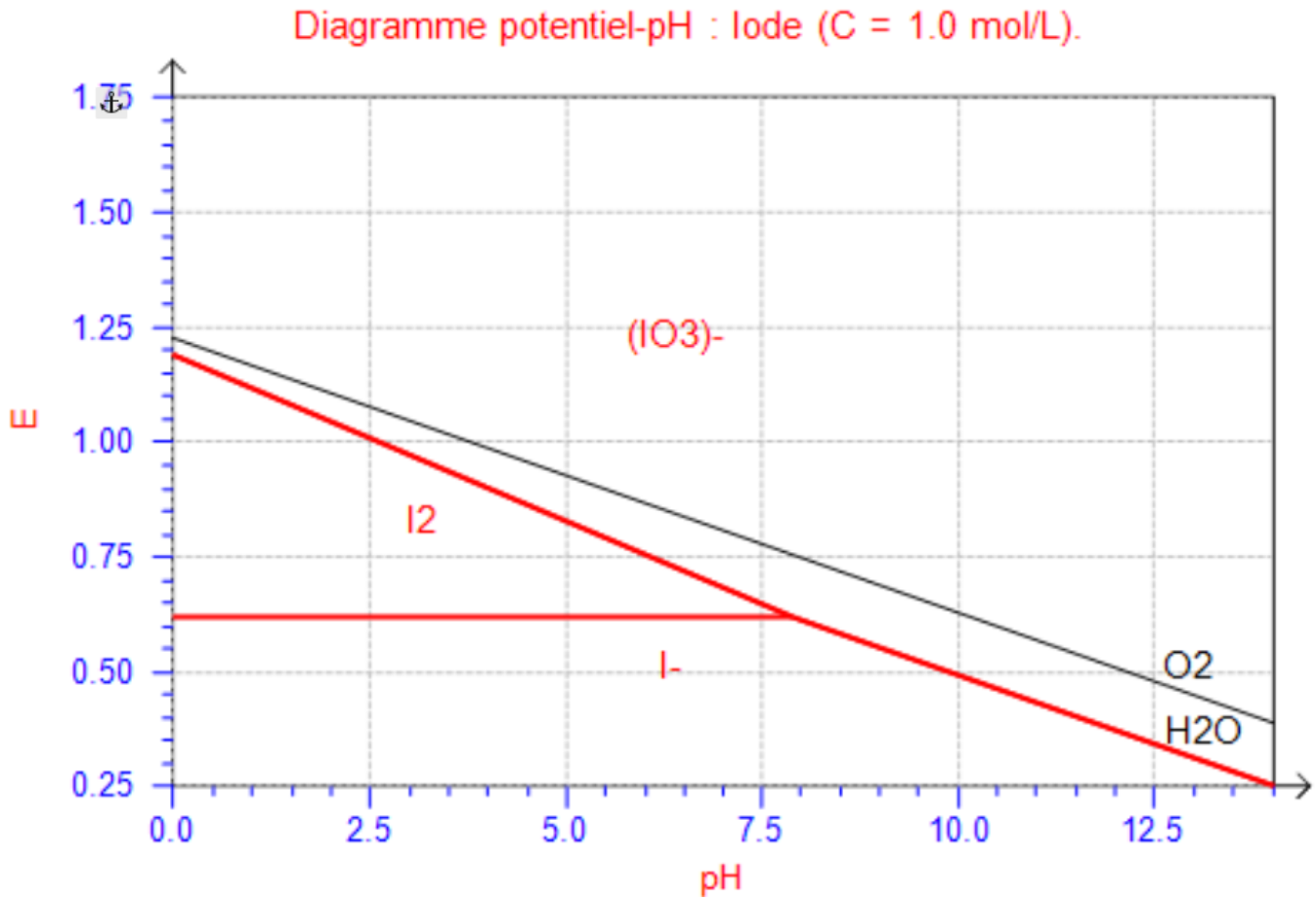


Figure 11: La concentration de tracé est $C = 1\ mol/L$ en l'élément chimique Cl. Obtenu avec le logiciel ChimGéné (ne pas recopier les pentes de l'eau.