





# LC23 : Diagrammes potentiel-pH (construction exclue)

## Prérequis :

- Réactions d'oxydoréduction
- Réactions acido-basiques
- Construction des diagrammes potentiel-pH
- 

Niveau : CPGE

## Bibliographie :

- |  |     |
|--|-----|
|  <i>Compte rendu de Chloé</i>             | [1] |
|  Principe de la méthode de Winkler        | [2] |
|  <i>Tec et Doc, PSI-PSI*</i> , P. Gr cias | [3] |
|  <i>HPr pa, PSI-PSI*</i>                  | [4] |

## Rapports de jury :

2017 : *Extrait rapports*

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Exploitation des diagrammes</b>	<b>2</b>
1.1	Rappels sur les différents domaines . . . . .	2
1.2	Dismutation et médiamutation . . . . .	2
1.3	Superposition de diagrammes . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Application aux dosages : exemple de la méthode de Winkler</b>	<b>4</b>
2.1	Préparation . . . . .	4
2.2	Dosage . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Idées de manipulations :</b>	<b>7</b>
3.1	Dismutation du diiode . . . . .	7
3.2	M�diamutation d'iodure de potassium et d'iodate de potassium . . . . .	7
3.3	Méthode de Winkler . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Remarques et questions</b>	<b>8</b>

## Introduction

On va faire une manipulation introductive.

**Manip : Dismutation du diiode**

Diapo : Explication de la manipulation

On introduit de la soude dans une solution de diiode. On observe une décoloration qui correspond à la disparition du diiode quand le pH diminue.

On pourrait penser qu'une réaction acido-basique a lieu mais le diiode n'appartient à aucun couple acido-basique. C'est en fait une réaction d'oxydoréduction. On peut expliquer l'aspect thermodynamique des réactions d'oxydoréduction avec des diagrammes potentiel-pH, pour lesquels nous avons vu au préalable la construction. Nous allons maintenant voir comment les utiliser et notamment pour expliquer ce que nous venons de voir.

*Compléter l'intro avec : [4] page139*

## Proposition de plan :

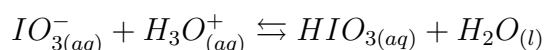
Regarder le HPrepa avant de finir cette leçon

## 1 Exploitation des diagrammes

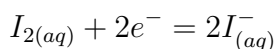
### 1.1 Rappels sur les différents domaines

Diapo : Rappels sur les différents domaines sur l'exemple du diiode

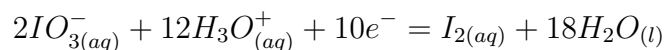
- Frontière verticale : Si on fait varier le pH et que l'on traverse une frontière verticale, alors il y a réaction acido-basique :



- Frontière horizontale : Si on fait varier le potentiel et que l'on traverse une frontière horizontale, alors il y a une réaction d'oxydoréduction ne faisant pas intervenir les ions oxonium :



- Frontière oblique : Si on fait varier le potentiel ou le pH et que l'on arrive sur une frontière oblique, cela signifie qu'il y a une réaction d'oxydoréduction faisant intervenir les ions oxonium :



*Prérequis : Construction de diagrammes potentiel-pH*

*Transition : Ces diagrammes vont nous permettre de comprendre l'expérience introductive.*

### 1.2 Dismutation et médiamutation

L'utilisation d'un seul diagramme permet d'évaluer la stabilité intrinsèque d'un élément ( *Quelques mots p164 [4]* )

Diapo : Retour sur l'expérience

On revient donc sur l'expérience introductive. On a observé que lorsqu'on augmente le pH, le

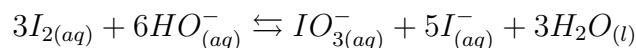
diiodure (coloré) disparaît. **Diapo : Diagramme E-pH du diiodure**

   pH élevé, on ne se trouve pas dans le domaine de prédominance du diiodure.

La réaction qui a eu lieu s'appelle une réaction de **dismutation**.

☆ **Dismutation** : Réaction d'oxydoréduction dans laquelle l'oxydant et le réducteur qui réagissent sont constitués par une seule et même espèce. (*définition p155 [4]*)

☆ Dans notre cas :



On peut aussi partir maintenant d'une solution d'iodure de potassium et d'iodate de potassium que l'on va acidifier.

**Diapo : principe de l'expérience**

**Manip : M  diamutation d'iodure de potassium et d'iodate de potassium.**

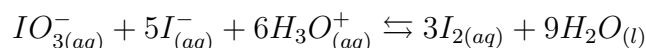
On observe une coloration de la solution due à l'apparition du diiodure puisque l'on est désormais à des valeurs de pH où le diiodure a un domaine de prédominance.

**Diapo : diagramme potentiel-pH de l'iode**

On observe une **médiamutation**.

☆ **M  diamutation** : Réaction d'oxydoréduction dans laquelle l'oxydant et le réducteur formés sont constitués par une seule et même espèce. (*définition p155 [4]*)

☆ Ici, on a :



☆ Remarques :

— La réaction de médiamutation est l'inverse de la réaction de dismutation.

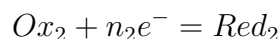
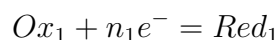
— Les espèces  $IO_{3(aq)}^-$  et  $I_{(aq)}^-$  se trouvent dans des domaines disjoints.

*Transition : Les diagrammes permettent de prédire des réactions d'oxydoréduction du point de vue de la thermodynamique. Nous allons donc voir comment il est facilement possible de prédire des réactions en superposant deux diagrammes E-pH.*

### 1.3 Superposition de diagrammes

(*Quelques mots p165 [4]*)

☆ On étudie les couples  $Ox_1/Red_1$  et  $Ox_2/Red_2$ , tels que :

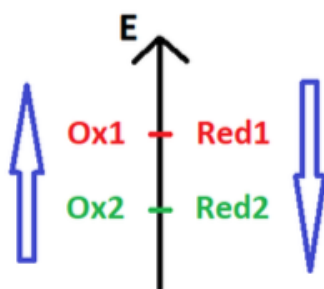


☆ De plus, on a  $E(Ox_1/Red_1) = E_1 > E_2 = E(Ox_2/Red_2)$ . On considère alors la partie de diagramme potentiel-pH suivant :



FIGURE 1 – Diagramme E-pH à tracer au tableau.

☆ On se souvient que l'on prédit les réactions d'oxydoréduction avec une échelle en potentiel :

FIGURE 2 – *Echelle de potentiel à tracer au tableau.*

Le plus fort oxydant ( $Ox_1$ ) réagit spontanément avec le plus fort réducteur ( $Red_2$ ). On observe donc la réaction suivante :  $Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + Red_1$ .

On constate alors que :

☆ **Règle importante** : Si on met en présence un oxydant et un réducteur ayant des **domaines disjoints** alors ils vont **réagir**.

Remarque : On peut interpréter le diagramme potentiel-pH comme la succession d'une infinité d'échelles de potentiel à pH fixé.

La règle des domaines disjoints est équivalente à la règle du plus fort oxydant et du plus fort réducteur.

*Transition* : On vient d'étudier comment on doit utiliser les diagrammes  $E$ -pH. On va voir en particulier que ceux-ci sont utiles dans des cas concrets de dosages par exemple. en effet, les réactions acido-basiques et d'oxydoréduction sont souvent support de titrage.

## 2 Application aux dosages : exemple de la méthode de Winkler

Il y a un TP-cours sur la méthode de Winkler en p236 du [3]

Exercice sur Winkler p176 [4]

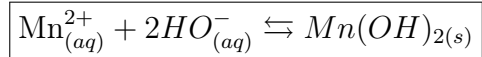
Lorsque l'on veut faire un dosage, la réaction doit être rapide, unique et quantitative (OK?). Le problème lorsque l'on veut doser le dioxygène est la rapidité de la réaction (OK?). On va donc utiliser les diagrammes  $E$ -pH pour doser le dioxygène.

### 2.1 Préparation

Etape 1 : On remplit un erlenmeyer de 250mL d'eau du robinet à ras bord et on le place dans un cristalliseur. On ajoute 700mg de soude et 2g de chlorure de manganèse  $MnCl_2$ . On bouche rapidement l'erlenmeyer en veillant à ne pas emprisonner d'air. On agite pendant 30min. Un solide brun apparaît.

Diapo : Principe de l'étape

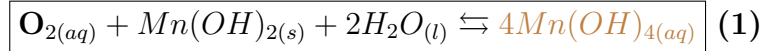
Dans cette étape, on met en solution du  $MnCl_2$  en milieu basique :



Diapo : Diagramme potentiel-pH du Manganèse

Diapo : Diagrammes potentiel-pH Manganèse + eau

De plus, on constate que le  $Mn(OH)_{2(s)}$  et le  $O_{2(aq)}$  ont des domaines disjoints donc ils peuvent réagir spontanément :



Cette réaction est lente, et conduit à la formation d'un solide brun.

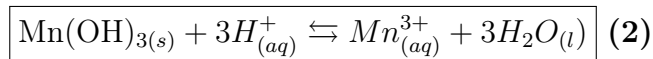
	$4Mn(OH)_{2(s)} + O_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 4Mn(OH)_3$			
$t = 0$	$n_{Mn(II)_1}$	$n_{O_2}$	excès	0
$t = t_f$	$n_{Mn(II)_1} - 4n_{O_2}$	0	excès	$n_{Mn(III)} = 4n_{O_2}$

On a donc  $n_{O_2} = \frac{n_{Mn(III)}}{4}$

FIGURE 3 – Tableau d'avancement pour la réaction avec le dioxygène.

Etape 2 : On ouvre rapidement et on ajoute de l'acide sulfurique afin de stopper la réaction entre le manganèse et le dioxyg neOK ?.

Diapo : Principe de l'étape



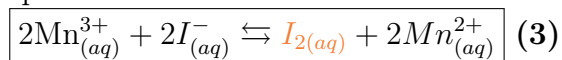
Diapo : Diagramme E-pH Manganèse + eau

Etape 3 : On ajoute 3g d'iodure de potassium (KI). Le solide disparaît.

Diapo : Principe de l'étape

Diapo : Diagrammes potentiel-pH Manganèse + Iode + eau

On constate que  $Mn_{(aq)}^{3+}$  et  $I_{(aq)}^-$  ont des domaines disjoints, ils peuvent donc réagir ensemble spontanément.



Le solide brun disparaît et on voit la solution se colorer en brun.

	$4Mn^{3+}(aq) + 4I^{-}(aq) \rightleftharpoons 4Mn^{2+}(aq) + 2I_2(aq)$			
$t = 0$	$n_{Mn(III)}$	excès	$n_{Mn(II)_2}$	0
$t = t_f$	0	excès	$n_{Mn(II)_2} - n_{Mn(III)}$	$n_{I_2} = \frac{n_{Mn(III)}}{2}$

On a donc  $n_{Mn(III)} = 2n_{I_2} \Rightarrow n_{O_2} = \frac{n_{I_2}}{2}$

FIGURE 4 – Tableau d'avancement pour la réaction.

*Transition* : On va ensuite réaliser un dosage du diode (dosage classique) avec du thiosulfate de sodium pour ensuite remonter à la concentration en dioxygène.

## 2.2 Dosage

Etape 4 : On prélève  $V_0 = 100\text{mL}$  de solution que l'on dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $c_{thio} = 0.01\text{mol.L}^{-1}$  (dosage par iodo  trie). Pour mieux repérer l'équivalence, on ajoute du thiod  ne proche de cette dernière.

Diapo : Principe du dosage

La réaction de dosage est :  $I_{2(aq)} + 2S_2O_{3(aq)}^{2-} \rightleftharpoons 2I_{(aq)}^{-} + S_4O_{6(aq)}^{2-}$  (4)

Problème de couleur

Manip : Dosage

Faire le traitement, et les incertitudes

On compare ensuite la valeur de concentration trouvée avec celles tabulées, et conclure sur la pureté de l'eau du robinet.

## Conclusion :

L'utilisation des diagrammes potentiel-pH nous permet d'expliquer de nombreuses réactions d'oxydoréduction de façon thermodynamique mais ne nous dit rien de leur cinétique. Pour cela, il faudra utiliser des diagrammes intensité-potentiel. L'utilisation de ces deux types de diagrammes nous permettra par exemple d'expliquer la corrosion.

### 3 Idées de manipulations :

#### 3.1 Dismutation du diiode

Objectif :

Produits	Matériel
Soude 10mol/L	Tubes à essai
Solution de diiode (dans eau)	

En préparation :

- ✓ On montre qu'en augmentant le pH il y a décoloration de la solution et donc dismutation du diiode.

En direct :

- ✓ On fait la manip.

#### 3.2 Médiation d'iodure de potassium et d'iodate de potassium

Objectif :

Produits	Matériel
Iodure de potassium	Tubes à essai
Iodate de potassium	
Acide sulfurique 6mol/L	

En préparation :

- ✓ On mélange les deux solutions dans n tube à essai test et dans un deuxième on ajoute de l'acide, on voit la coloration du tube à essai, donc apparition du diiode.

En direct :

- ✓ On fait la manipulation.

#### 3.3 Méthode de Winkler

Objectif : Doser le dioxygène dissout dans l'eau du robinet en exploitant les diagrammes potentiel-pH.

Produits	Matériel
eau du robinet	erlen de 250mL
soude en pastille	
chlorure de manganèse	
acide sulfurique concentré	
Iodure de potassium	
thiosulfate de sodium	
thiod�ne	

**En préparation :**

- ✓ Suivre le protocole dans la leçon. Peut être prélever moins de 100mL (mais dans ce cas diluer la solution titrante)

**En direct :**

- ✓ Faire le titrage

## 4 Remarques et questions

Remarques :

Questions :

### Préparation pour les questions

:

