



### Table des matières

1	Objectifs de la LC	1
2	Introduction générale de la leçon	1
3	Proposition de plan	2
3.1	Exploitation des diagrammes . . . . .	2
3.2	Application : Méthode de Winkler . . . . .	3
4	Conclusion	5
5	Expériences ou illustrations supplémentaires possibles	5
6	Correction : questions et remarques	5
7	Bibliographie pour construire la leçon	5

### 1 Objectifs de la LC

- ▷ Expliquer que les réactions se passent si domaines disjoints.
- ▷ Définir Dismutation et Mediamutation.
- ▷ Illustrer les concepts pour expliquer une réaction.

### 2 Introduction générale de la leçon

Niveau : CPGE

Prérequis : Construction de diagrammes potentiel-pH, Thermodynamique de l'oxydoréduction, Réactions acido-basiques, Notion de domaines de prédominance et d'existence, Dosages.

On va faire une manipulation introductive (la dismutation du diiode [see 3, p 128]). 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. Nous avons vu au préalable la construction des diagrammes potentiel-pH, nous allons maintenant voir comment les utiliser et notamment pour expliquer ce que nous venons de voir.

### 3 Proposition de plan

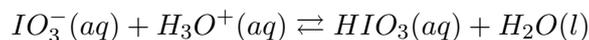
#### 3.1 Exploitation des diagrammes

##### ► Différents types de frontières

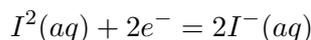
Rappel ici donc faire sur diapo pour gagner du temps

Bien faire attention à faire apparaître les domaines exacts desquels on parle à chaque fois et pas un diagramme général afin de gagner en clarté

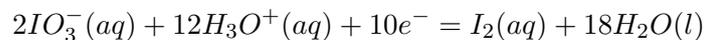
▷ Frontière verticale : Si on fait varier le pH et que l'on traverse une frontière verticale, alors il y a une réaction acido-basique :



▷ Frontière horizontale : Si on fait varier le potentiel et que l'on arrive sur 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, alors il y a une réaction d'oxydoréduction faisant intervenir les ions oxonium :

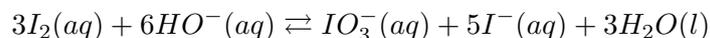


##### ► Dismutation et médimutation

On va revenir sur l'expérience introductive [see 3, p 128] en s'appuyant sur le diagramme potentiel-pH de l'iode. On a donc rendu basique une solution de diiode et observer une décoloration due à la disparition du diiode lorsqu'on se place à des valeurs de pH où le diiode n'a pas de domaine de prédominance. On observe une dismutation.

Dismutation : Réaction d'oxydoréduction dans laquelle l'oxydant et le réducteur qui réagissent sont constitués par une seule et même espèce. [see 1, p 155]

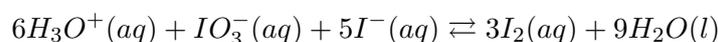
Ici, on a :



On part maintenant d'une solution d'iode de potassium et d'iodate de potassium que l'on va acidifier [see 3, p 128]. On observe une coloration de la solution due à l'apparition du diiode puisque l'on est désormais à des valeurs de pH où le diiode a un domaine de prédominance (diagramme potentiel-pH de l'iode). On observe une médimutation.

Médimutation : Réaction d'oxydoréduction dans laquelle l'oxydant et le réducteur formés sont constitués par une seule et même espèce. [see 1, p 155]

Ici, on a :

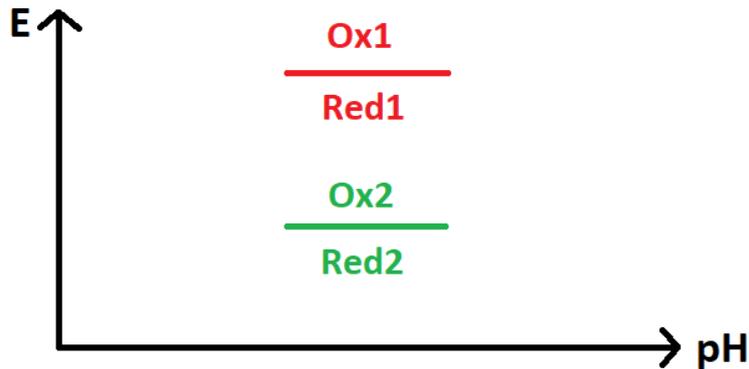


Remarques :

1. La médimutation est la réaction inverse de la dismutation.
2. On remarque que la réaction ne se fait que lorsque  $IO_3^-$  et  $I^-$  ont des domaines disjoints.

► **Superposition de diagrammes potentiel-pH**

Nous allons étudier les couples  $Ox_1/Red_1$  et  $Ox_2/Red_2$  tels que  $Ox_1 + n_1e^- = Red_1$  et  $Ox_2 + n_2e^- = Red_2$  et avec  $E(Ox_1/Red_1) = E_1 > E_2 = E(Ox_2/Red_2)$ . On considère donc la portion de diagramme potentiel-pH suivante :



Si on suppose que la réaction a lieu entre deux espèces ayant des domaines disjoints alors on aurait  $Ox_1 + Red_2 \xrightleftharpoons{K^o} Ox_2 + Red_1$ .

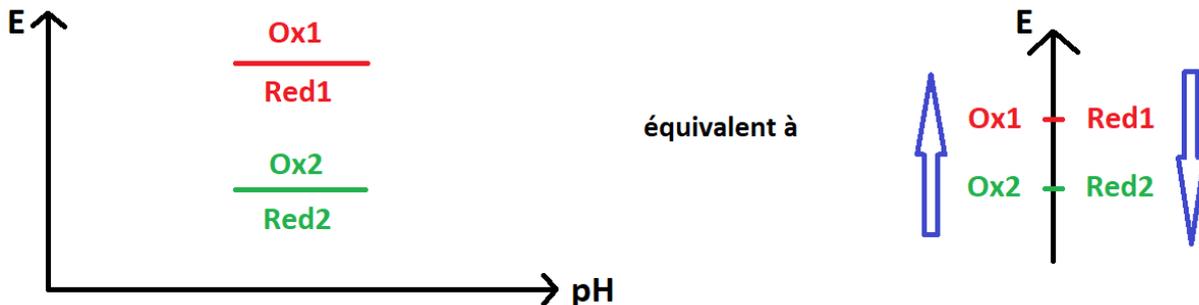
Ainsi

$$\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q}{K} \right) = -nF(E_1 - E_2) < 0$$

avec  $n = \text{ppcm}(n_1, n_2)$ . Donc  $Q < K$ , l'évolution se fait dans le sens direct.

Règle : 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 précédente (domaines disjoints) est équivalente à la règle du meilleur oxydant réagit avec le meilleur réducteur.

**Transition didactique** : On a vu théoriquement comment on utilisait les diagrammes potentiel-pH pour étudier des réactions. On va maintenant essayer d'appliquer tout cela à un exemple un peu plus complexe.

**3.2 Application : Méthode de Winkler**

Nous allons doser le dioxygène dissous dans l'eau du robinet afin d'évaluer sa qualité. Pour cela, nous utiliserons la méthode de Winkler. [2, see]

À chaque étape on s'appuie sur un diagramme potentiel-pH pour expliquer ce qui se passe. Au tableau ne pas hésiter à entourer la quantité de  $O_2$  dans tous les tableaux périodiques pour mieux suivre son évolution.

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

	$4Mn(OH)_2(s) + O_2(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons 4Mn(OH)_3$			
$t = 0$	$n_{Mn(II)_1}$	$n_{O_2}$	excès	0
$t = t_f$	$n_{Mn(II)_1} - 4n_{O_2}$	0	excès	$n_{Mn(III)} = 4n_{O_2}$

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

2ème étape : On ouvre rapidement et on ajoute de l'acide sulfurique afin de stopper la réaction entre le manganèse et le dioxygène.

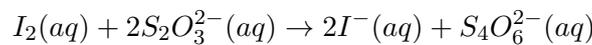
3ème étape : On ajoute 3g d'iodure de potassium. Le solide disparaît.

	$4Mn^{3+}(aq) + 4I^-(aq) \rightleftharpoons 4Mn^{2+}(aq) + 2I_2(aq)$			
$t = 0$	$n_{Mn(III)}$	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  $n_{Mn(III)} = 2n_{I_2} \Rightarrow n_{O_2} = \frac{n_{I_2}}{2}$

4ème étape : On prélève  $V_0 = 50mL$  de solution que l'on dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $c_{thio} = 0.01mol.L^{-1}$  (dosage par iodométrie). Pour mieux repérer l'équivalence, on ajoute du thiodène proche de cette dernière.

La réaction du dosage est



À l'équivalence,  $n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} \Rightarrow n_{I_2} = \frac{V_{eq}c_{thio}}{2} \Rightarrow n_{O_2} = \frac{V_{eq}c_{thio}}{4} \Rightarrow c_{O_2} = \frac{V_{eq}c_{thio}}{4V_0}$

Incertitudes :

$$\Delta V_{eq} = \sqrt{\left(\underbrace{0.03}_{\text{burette graduée}}\right)^2 + 2 \times \left(\underbrace{\frac{0.05}{2}}_{\text{demie graduation}}\right)^2 + \left(\underbrace{0.05}_{\text{volume 1 goutte}}\right)^2} \approx 0.06mL$$

$$\Delta V_0 = \sqrt{\left(\underbrace{0.2}_{\text{pipette graduée}}\right)^2 + \left(\underbrace{\frac{0.2}{2}}_{\text{demie graduation}}\right)^2} \approx 0.2mL$$

$$\Delta c_{thio} = \frac{0.005}{\underbrace{\sqrt{3}}_{\text{demi dernier chiffre significatif}}}$$

$$\Delta c_{O_2} = c_{O_2} \sqrt{\left(\frac{\Delta c_{thio}}{c_{thio}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2}$$

$$\Delta[O_2] = \Delta c_{O_2} \times M$$

On peut ensuite comparer la valeur obtenue à celles attendues pour connaître la qualité de l'eau (voir diapo)

## 4 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.

## 5 Expériences ou illustrations supplémentaires possibles

- ▷ Dosage des ions hypochlorites dans l'eau de Javel.
- ▷ Synthèse de l'alumine.
- ▷ Synthèse de  $Zn(s)$ .

## 6 Correction : questions et remarques

- ▷ **Écrire une demie équation en milieu basique?** On l'écrit d'abord en milieu acide puis on rajoute des  $HO^-$  de chaque côté de manière à faire disparaître les  $H^+$ .
- ▷ **Comment trouver l'équation de droite pour une frontière oblique?** On écrit la demie équation en milieu acide (car  $E^\circ$  est définie à  $pH = 0$ ) puis on utilise l'équation de Nernst et les conventions de tracé.
- ▷ **Comment justifie-t-on le placement vertical des espèces dans le diagramme potentiel-pH?** Elles sont placées par ordre de nombre d'oxydation croissant pour E croissant.
- ▷ **Quelle différence de vocabulaire pour les domaines entre espèces solide et liquide?** Pour liquide, domaine de prédominance et pour solide domaine d'existence.
- ▷ **Incertitudes sur dosage?** L'incertitude ayant la contribution la plus importante est toujours sur la concentration de l'espèce titrante. C'est pour cela qu'il faut une solution dont la concentration est connue avec plusieurs chiffres significatifs. plusieurs possibilités : une solution commerciale où l'incertitude est donnée, une solution que l'on prépare nous même à partir de solutions commerciales et de matériel de précision ou bien on dose la solution titrante avec une solution de concentration connue précisément afin de connaître plus précisément la concentration de la solution titrante.
- ▷ **Que se passe-t-il quand on augmente le pH à partir du domaine de  $I_2$ ?** On a médiamutation peu importe d'où on part dans le domaine de  $I_2$  et on forme autant de  $IO_3^-$  que de  $I^-$ . Pour le chemin exact suivi, je ne sais pas trop la réponse n'était pas vraiment claire selon moi.
- ▷ **Quand on affiche des diagrammes potentiel-pH il faut entourer les espèces en présence pour savoir exactement où on doit regarder.**

## 7 Bibliographie pour construire la leçon

### Références

- [1] André DURUPHTY. *H Prépa Chimie : 2<sup>e</sup> année PSI-PST\**. Hachette, 2005.
- [2] LEMARÉCHAL. *La chimie expérimentale 1 : Chimie générale*.
- [3] Jean SARRAZIN. *L'oxydoréduction, Concepts et expériences*. Ellipses.

- BONNE PRÉPARATION -