



# LCOB 63 Diagrammes potentiel-pH MPSI

## Table des matières

1	Objectifs pédagogiques et messages forts de la LC	1
2	Introduction générale de la leçon	1
3	Proposition de plan	1
3.1	Lire un diagramme E-pH . . . . .	1
3.2	Superposition de diagrammes E-pH . . . . .	2
4	Déroulement de la leçon	2
4.1	Lire un diagramme E-pH . . . . .	2
4.2	Superposition de diagrammes E-pH . . . . .	2
5	Ouvertures possibles, prolongements et conclusion de la leçon	3
6	Questions du jury	4
7	Remarques du jury	4

## 1 Objectifs pédagogiques et messages forts de la LC

cf. diapo

## 2 Introduction générale de la leçon

expérience introductive de dismutation du diode quand on lui ajoute de la soude => changement de couleur qui montre que le diiode disparaît or on ajoute de la soude et le diiode n'est pas une base => ce n'est pas une réaction acido-basique, c'est de l'oxydoréduction avec un seul élément chimique en jeu..comment est ce possible? on va l'expliquer en exploitant les diagrammes E-pH qu'on a appris à construire dans la leçon précédente.

## 3 Proposition de plan

### 3.1 Lire un diagramme E-pH

- ▶ Rappel
- ▶ Détermination d'une constante d'équilibre
- ▶ Dismutation, médimutation

Transition didactique : on a vu que la stabilité d'une espèce dépendait du pH, que se passe t il quand il y a plusieurs éléments en jeu ?

### 3.2 Superposition de diagrammes E-pH

- ▶ Prévoir une réaction d'oxydo-réduction
- ▶ Stabilité d'une espèce en solution
- ▶ Application à la méthode de Winckler

## 4 Déroulement de la leçon

*ici les explications sont concises, on pourra s'accompagner du diaporama pour mieux comprendre.*

### 4.1 Lire un diagramme E-pH

#### ▶ Rappels

Sur diapo, on fait rappel de ce que signifie une frontière verticale, horizontale ou oblique. Exemple du diagramme du manganèse. On calcule les nombres d'oxydation des espèces en jeu et on les place sur le diagramme.

#### ▶ Détermination d'une constante d'équilibre

Toujours sur le manganèse, grâce à la lecture du pH de la frontière verticale entre  $Mn^{3+}(aq)$  et  $Mn(OH)_3(s)$ .

$$K_s = [Mn^{3+}][OH^-]^3 = \frac{[Mn^{3+}]K_e^3}{(10^{-pH})^3} = 10^{-35.6}$$

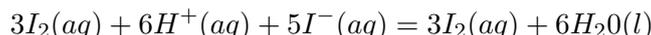
on trouve une valeur qui correspond à la valeur théorique.

#### ▶ Dismutation, médimutation

On va expliquer maintenant l'expérience introductive, à l'aide de l'allure du diagramme E-pH du diiode.

def **Dismutation** : Réaction d'oxydo réduction où une espèce réagit sur elle même et produit 2 espèces d'un même élément de degrés d'oxydations encadrant le sien.

$I_2$  appartient aux couples  $IO_3^-/I_2$  et  $I_2/I^-$  si on écrit les deux demies équations, l'équation de réaction en milieu basique, on peut écrire la réaction de dismutation du diiode.



La réaction inverse s'appelle **média mutation**

Faire la médimutation en ajoutant de l'acide sulfurique dans le tube à essai où en introduction on avait fait disparaître le  $I_2$

Caractéristique de ces phénomènes sur diagrammes E-pH : allure de la zone de stabilité en coin

**Transition didactique : on a vu que la stabilité d'une espèce dépendait du pH, que se passe t il quand il y a plusieurs éléments en jeu ?**

### 4.2 Superposition de diagrammes E-pH

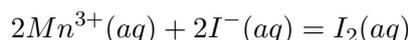
#### ▶ Prévoir une réaction d'oxydo-réduction

*Si deux espèces ont des domaines de stabilité disjoints, pour être dans leur domaine de stabilité, il faut que la solution soit à deux potentiels différents => impossible*

Si deux espèces chimiques (mettant en jeu des éléments différents) ont des domaines disjoints ; elles ne peuvent coexister. Le système va donc évoluer par transformations d'oxydo-réduction jusqu'à un domaine où les espèces chimiques des éléments impliqués peuvent cohabiter.

Remarque : ce raisonnement se fait à pH fixé .

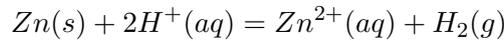
exemple : Ecrire les demis equations et donc la réaction



### ► Stabilité d'une espèce en solution

En fait c'est la même loi que précédemment, mais avec l'eau qui est une espèce acido basique. Important car en physique des solutions on est quasi tt le temps en milieu aqueux

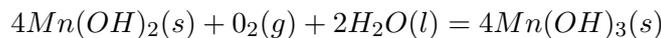
A un pH donné, une espèce chimique est stable dans l'eau si sur le diagramme E-pH elle a un domaine joint avec l'eau. Si son domaine est disjoint elle réagit avec elle. exemple du zinc en milieu



### ► Application à la méthode de Winckler

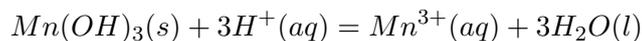
On va, maintenant qu'on a compris comment prévoir la stabilité de mélanges aux pté acido basiques, essayer de mieux comprendre le protocole de la méthode de winkler qui peut paraître compliqué car en plusieurs étapes. Ici les diagrammes E-pH vont faciliter notre compréhension.

▷ 1 ere étape : on se met en milieu basique pour que le manganèse sous forme de  $\text{Mn}(\text{OH})_2(s)$  réagisse avec  $\text{O}_2(aq)$ .



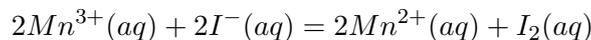
$$n(\text{O}_2) = \frac{n(\text{Mn}(\text{OH})_3)(s)}{4}$$

▷ 2 ème étape : on acidifie le milieu p



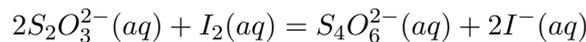
$$n(\text{O}_2) = \frac{n(\text{Mn}^{3+}(aq))}{4}$$

▷ 3 ème étape : on ajoute du KI



$$n(\text{O}_2) = \frac{n(\text{I}_2(aq))}{2}$$

▷ 4 ème étape : le titrage



A l'équivalence, avec  $C$  la concentration de la solution titrante de thiocyanate de potassium,  $V_{eq}$  le volume équivalent,  $M$  la masse molaire du dioxygène,  $V_0$  le volume titré, on peut exprimer la concentration massique du dioxygène dissout dans notre eau du robinet :

$$C_{\text{O}_2} = \frac{CV_{eq}M}{4V_0}$$

On a des incertitudes sur  $V_0$  et sur  $V_{eq}$  :

$$u(C_{\text{O}_2}) = C_{\text{O}_2} * \sqrt{\left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2}$$

Faire le titrage : on trouve une eau à  $8\text{mg.L}^{-1}$  de dioxygène dissout => excellente qualité

## 5 Ouvertures possibles, prolongements et conclusion de la leçon

- ▷ Limites de l'approche thermodynamique : parfois on prédit une espèce instable dans l'eau pourtant on peut la trouver en solution (ex : le permanganate)=> l'année prochaine vous verrez l'aspect cinétique de ces réactions
- ▷ On a vu que les diagramme E-pH peuvent nous permettre de facilement prévoir des réactivité et de comprendre des protocoles en apparence complexes.

## 6 Questions du jury

- ▷ Le fait de connaître la concentration de dioxygène dissout dans l'eau suffit-il à dire que l'eau est potable ?  
Non bien sûr. Cela permet de conclure uniquement quand au taux de microorganismes dans l'eau, car si il y en a beaucoup, ils consomment le  $O_2$  et contribuent alors à un taux bas de dioxygène.
- ▷ On contrôle quoi d'autre pour la qualité de l'eau ?  
La présence de métaux lourds, la teneur en ion notamment calcaires pour connaître la dureté de l'eau.
- ▷ Avez vous un exemple de pollution de l'eau aux métaux lourds par le passé ?
- ▷ On contrôle quoi d'autre pour la qualité de l'eau ?  
La présence de métaux lourds, la teneur en ion notamment calcaires pour connaître la dureté de l'eau.
- ▷ S'il n'est pas acido basique, comment le diode aurait il pu quand même réagir avec la soude ?  
Par une réaction de chimie organique ( $HO^-$  est un bon nucléophile)
- ▷ comment savoir sur le diagramme E-pH que  $Mn(OH)_3(s)$  correspond à un pH plus élevée que  $Mn^{3+}$  ?  
On écrit la réaction de dissolution de  $Mn(OH)_3(s)$ , on voit que les ions  $OH^-$  interviennent  $\Rightarrow$  milieu basique.
- ▷ La solution c'est du  $I_2$  dissout dans l'eau ?  
Il y a un équilibre entre  $I_2$  et  $I^-$  pour former  $I_3^-$ .
- ▷ Pourquoi ça ne marche pas bien de dissoudre  $I_2(s)$  dans l'eau ?  
Le diiode est apolaire alors que l'eau est polaire
- ▷ Comment montrer que la première réaction dans Winckler est totale ?  
Passer par l'enthalpie libre de réaction en oxydoréduction pour remonter à la constante thermodynamique d'équilibre.
- ▷ Comment utiliser le diagramme E-pH pour avoir les potentiels standards des couples ?  
On passe par les demis équations d'oxydoréduction et les équations des pentes, sachant que les potentiels standards sont donnés à pH nul.

## 7 Remarques du jury

- ▷ Avoir le diagramme E-pH du manganèse avec le dioxyde de manganèse pour la discussion
- ▷ Attention sur l'intro pédagogique bien expliquer ce qui a déjà été fait sur les diagrammes.
- ▷ Bien pour la description de Winckler avec les diagrammes, Important d'avoir les réactions support de Winckler au tableau. Bien de dire où est stockée l'information sur la qté de  $O_2$  au cours des étapes.
- ▷ ça peut être sympa d'avoir un handbook avec des tables de diagramme potentiels - pH, sur la table.
- ▷ Il faut avoir le temps de discuter des incertitudes sur le titrage.
- ▷ Attention quand les domaines sont disjoints alors la réaction est "FAVORABLE THERMODYNAMIQUEMENT". On peut déjà insister sur cette formulation pour préparer les aspects cinétiques montrés l'année prochaine.