

LC n° 11 Titre : Distillation et Diagrammes binaires

Niveau : Tal STL SPCL

Élément imposé : Mettre en œuvre une technique de distillation

Présentée par : Aurélie Bergem

Correcteur : Nicolas Levy

Date :13/022025

## Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Cours Montpellier/ <b>Systèmes et procédés</b> Séquence 7 : distillation			
Techniques expérimentales en Chimie	Bemard et al	Dunod	
<a href="http://www.vle-calc.com/">http://www.vle-calc.com/</a>			

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon : STL SPCL programme distillation et diagrammes binaires</u></p> <p><b>Introduction pédagogique</b> Objectifs : ceux du BO Difficultés : Calculs fractions massiques et fractions molaires Choix : tout le BO partie distillation</p> <p><b>Introduction</b> <b>Problématique : Comment récupérer l'acétone d'un mélange ? 5'</b> Mise en route distillation, mélange 50ml eau et 50ml acétone. Mise en route à 8'</p> <p>I- Mélange binaire</p> <p>A) Composition du mélange A et B. Formules : fraction molaire <math>x</math> et fraction massique <math>w</math>. 13' <math>x_{\text{acétone}} 0.2</math>, <math>w_{\text{acétone}} 0.44</math></p> <p>B) Changement d'état : -pour un corp pur il y a un palier -pour un mélange il y a une rupture de pente.</p> <p>C) Définition : <math>T_{\text{eb}}</math> est la température d'apparition de la 1<sup>er</sup> bulle de vapeur quand on chauffe un liquide. Température d'apparition de la première goutte de liquide quand on refroidi un gaz</p>

## II Diagramme binaire

- A) Allure générale
- B) Diagramme avec azéotrope.

## III Utilisation des diagrammes binaires pour la distillation.

- A) Distillation simple 30'  
Schéma du montage , les vapeurs sont plus riche en composé le plus volatil ici 95%
- B) Distillation fractionné
- C) Rendement  
0.83

## Conclusion

**Expérience 1 - Titre :** Distillation fractionnée 50ml eau 50ml acétone

**Référence complète :** AUCUNE ressource diagramme binaire avec <http://www.vle-calc.com/>

Phase présentée au jury : Distillation complète

Durée de la manip : 40 minutes

## Questions posées et réponses proposées

**Question :** \_Quelle est l'erreur technique sur votre montage à distillation ?

Réponse : Le réfrigèrent a eau a été branché à l'envers

**Question :** Pourquoi doit on le brancher autrement ?

Réponse : Pour remplir convenablement le réfrigérant.

**Question :** Pourquoi utiliser la pierre ponce ?

Réponse : Aide à la nucléation des bulles et évite le retard à l'ébullition , l'olive fait de même et homogénéise le bouillon.

**Question :** Pourquoi présenter le schéma de la distillation simple au bout de 28minutes.

Réponse : C'est un prérequis de la leçon.

**Question :** Revenir sur la température d'ébullition. Est elle au programme ?

Réponse : oui

**Question :** Votre schéma avec azéotrope pouvez vous le commenter.

Réponse : Il y a un défaut azéotrope est à l'extrémum.

**Question :** Quelle est la différence entre un mélange idéal et un mélange non idéale.

Réponse : Ideal  $V_1 + V_2 = V_{tot}$ , non ideale  $V_1 + V_2 \neq V_{tot}$ . Les interactions A/B sont de même nature (répulsion, attraction) que les interactions A/A et B/B

**Question :** Un mélange avec l'azéotrope est-il idéal ?

Réponse : Non

**Question : Connaissez-vous un autre type de mélange binaire ?**

Réponse : Mélange non miscible. Présence d'un hétéroazéotrope

**Question : Où le rencontre-t-on ?**

Réponse : Dean-Stark, Hydrodistillation

**Question : Quelle est l'intérêt de travailler à pression réduite ?**

Réponse : Permettre de baisser la température d'ébullition et de protéger les molécules organiques

**Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »**

**Question posée :**

**Vous vous apercevez que vos élèves parlent de vous sur les réseaux sociaux, et il semblerait, en mal. Comment réagissez-vous ?**

**Réponse proposée :**

On rappelle les règles sur la diffamation et le risque encouru à diffamer un fonctionnaire de l'état. On rappelle le règlement intérieur. On prévient les personnes de référence : CPE, prof principale et proviseur président du conseil de classe.

**Finalement c'est plutôt en bien. Avez-vous la même réaction ?**

On réagit de même en rappelant que l'on ne parle pas sur un réseau public sans en avoir eu le consentement de la personne.

**Commentaires du correcteur : Très bonne réponse avec les éléments les plus importants.**

**Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)**

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Il y a les cours en ligne sur le site de Montpellier attention à l'erreur sur l'azéotrope.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Remarques sur les manipulations :

Attention réfrigérant. Remettre l'acétone sous sorbonne.

Un tracé utilisant vle-calc en direct aurait été un plus ... plutôt que de présenter le résultat.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Traiter la leçon en étant détaché des notes. Tableau avec couleur très bien. Être plus dynamique

Autres traitements possibles :

Proposition de bibliographie supplémentaire :

LC n°21 Titre : Construction des diagrammes E-pH

Niveau : MPSI

Élément imposé : Construire expérimentalement un diagramme potentiel pH

Présentée par : Emilie Schultz

Correctrice : Morgane Leite

Date : 05/12/2024

## Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie Tout-en-un MPSI		Dunod	
Épreuves orales de chimie	Porteu	Dunod	

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon : MPSI</u></p> <p><b>Introduction pédagogique</b> <b>Contexte pédagogique :</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Séquence précédente : oxydo-réduction</li><li>• Séquence suivante : prévoir des réactions en s'appuyant sur des diagrammes E-pH</li><li>• TP noté : étudier des réactions d'oxydoréduction en s'appuyant sur des diagrammes E-pH</li></ul> <p><b>Prérequis :</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Oxydo-réduction (écrire une équation d'oxydo-réduction, utiliser la relation de Nernst, calculer un nombre d'oxydation)</li><li>• Acides/bases : calculer un pH</li><li>• Précipitation : Ecrire le Ks d'une réaction de précipitation</li></ul> <p><b>Objectifs :</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Comprendre la construction d'un diagramme EpH</li><li>• Identifier les domaines d'un diagramme E-pH</li><li>• Déterminer les pentes des frontières</li></ul> <p><b>Difficultés :</b> Réinvestir beaucoup de notions des chapitres précédents (solution : fiches récapitulatives sur les solutions aqueuses)</p> <p><b>Introduction</b> <b>Problématique :</b> Sous quelle forme se trouve le der dans une solution de sulfate ferrique ?</p>

## I- Diagramme E-pH

### a. Définition :

O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O : demi-équation d'oxydoréduction : on remarque qu'on échange à la fois des H<sup>+</sup> et des e<sup>-</sup>. Le potentiel d'oxydoréduction dépend du pH du milieu.

$$\text{Relation de Nernst : } E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_2}}{P^\circ C^{\circ 4}} \right)$$

$$E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right) - 0,06 \text{ pH}$$

La prévision de la réaction d'oxydoréduction nécessite donc la prise en compte du potentiel et du pH de la solution. C'est pour cela qu'on trace des diagrammes E-pH.

Un diagramme E-pH représente l'évolution du potentiel E d'oxydoréduction d'un couple en fonction du pH pour une température donnée (T=298K).

### b. Convention de tracé

On va déterminer différentes conventions de tracés en fonction des espèces en solution :

- Espèce dissoute / gaz : C<sub>tra</sub> = [espèce] et P<sub>tra</sub> = P<sub>O2</sub> = 1 bar
- Espèce dissoute / solide : C<sub>tra</sub> = [espèce]
- Espèces dissoutes : C<sub>tra</sub> = [espèce 1] = [espèce 2] ou C<sub>tra</sub> = [espèce 1] + [espèce 2]

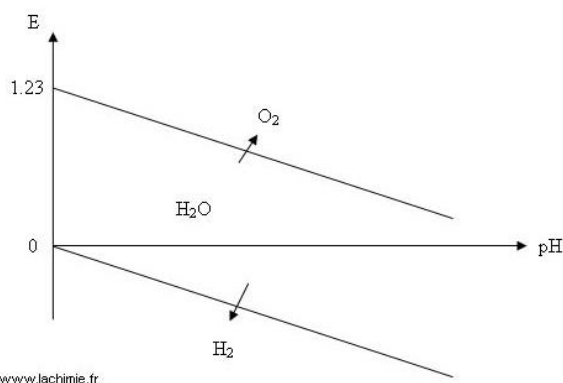
### c. Diagramme E-pH de l'eau

O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O : demi-équation d'oxydo-réduction

Relation de Nernst : E = E°(O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) – 0.06pH donc E = 1.23V – 0.06pH

H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> : 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> = H<sub>2</sub>

E = E°(H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>) – 0.06pH donc E = - 0.06pH



## II- Diagramme E-pH du fer

### a. Prévision

On s'intéresse au fer. On va étudier l'évolution du potentiel du couple : Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> en fonction du pH.

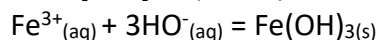
**Méthode de construction** (sur slides)

1. Recenser les espèces mises en jeu et déterminer leur nombre d'oxydation : Fe<sup>2+</sup> (+II), Fe<sup>3+</sup> (+III), Fe(OH)<sub>3</sub> (+III), Fe(OH)<sub>2</sub> (+II)
2. Définir les conventions de tracé : C<sub>tra</sub> = 0.1mol/L
3. Etablir le diagramme de situation (PHOTO)

4. Pour chaque couple d'oxydoréduction écrire la demi-réaction de la relation de Nernst associée :

**pH<sub>1</sub>** : représente le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de fer III.

Pour  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mol/L}$  et en négligeant la variation de volume lié à l'ajout de soude :



$$K = 1/K_{S1} = \frac{C^{\circ 4}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}[\text{HO}^{-}]_{\text{eq}}^3}$$

$$\text{D'où } [\text{HO}^{-}] = \left( \frac{K_{S1}}{[\text{Fe}^{3+}]_0} \right)^{\frac{1}{3}} = 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$\text{Donc } \text{pH}_1 = 14 - \text{pOH} = 2$$

**pH<sub>2</sub>** : De même on trouve,  $\text{pH}_2 = 7$

On voit que sur ces couples, le pH est indépendant de E donc on va avoir des droites verticales

**Bilan :**

- Pour  $\text{pH} < 2$  :  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 1\text{e}^{-} = \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$   
 $E = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$  (droite horizontale)
- Pour  $2 < \text{pH} < 7$  :  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 1\text{e}^{-} + 3\text{H}^{+}_{(\text{aq})} = \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$   
 $E = a - 0.18 \text{ pH}$  (droite oblique)
- Pour  $\text{pH} > 7$  :  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 1\text{e}^{-} + \text{H}^{+}_{(\text{aq})} = \text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$   
 $E = b - 0.06 \text{ pH}$  (droite oblique)

### b. Expérience

Mesure du pH et du potentiel d'une solution de 10mL de  $\text{FeCl}_3$  à 0.1mol/L (contribution en  $\text{Fe}^{3+}$ ) et 10mL de sel de Mohr à 0.1 mol/L (contribution en  $\text{Fe}^{2+}$ ) dans 80mL d'eau distillée.

Ajout de soude (NaOH) à 1mol/L pour faire varier le pH.

Prise de quelques points en direct sur la dernière pente (troisième couple considéré)

- $\text{pH} < 2$  :  $E = 0,72 \text{ V}$   
Rupture à  $\text{pH}_1 = 2,9$
- $2 < \text{pH} < 7$  : ajustement :  $y = b + ax$   
 $a = (-0,185 \pm 0.004) \text{ V/pH}$   
Rupture à  $\text{pH}_2 = 8.05 \pm 0.03$
- $\text{pH} > 7$  :  $y = b + ax$   
 $a = (-0.064 \pm 0.004) \text{ V/pH}$

Pas eu le temps mais s'il y avait eu le temps, résolution de la problématique en mesurant le pH et le potentiel de la solution inconnue (c'est du  $\text{Fe}^{3+}$ )

### c. Bilan (sur slides) :

- Frontière horizontale : Réaction d'oxydoréduction : on a des échanges d'électrons. L'équation de cette réaction est indépendante du pH

- Frontière verticale : Réaction d'acide/base, précipitation, complexation. On a des échanges de protons. L'équation de cette réaction est indépendante du potentiel.
- Frontière oblique : Echange de protons et d'électrons.

**Conclusion :** Diagramme de méthode pour lire diagramme EpH (slides)

Dans cette leçon on a vu comment réaliser un diagramme et on verra comment utiliser ces diagrammes pour prévoir si certaines réactions sont thermodynamiquement favorables

**Expérience 1 - Titre :** construction du diagramme E-pH du fer

**Référence complète :** Épreuve orale de chimie, Florence Porteu-de-Buchère

Équation chimique et but de la manip : tracer le diagramme E-pH du fer

Modification par rapport au mode opératoire décrit : aucune

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : prise de point sur la dernière portion de droite. On peut présenter la préparation de la solution initiale.

Durée de la manip : 1h

### Questions posées et réponses proposées

**Q :** Comment on sait que  $\text{Fe}^{3+}$  est l'acide ?

**R :** On écrit l'équation de réaction :  $\text{Fe}^{3+}$  réagit avec  $\text{HO}^-$  qui est une base donc c'est un acide.

**Q :** Est-ce que cette équation permet de déterminer le  $K_a$  ?

**R :** Non car il faut être en milieu acide.

**Q :** D'où vient la formule du pH utilisée ?

**R :** De  $pK_e = \text{pH} + \text{pOH}$  (vient de  $K_e = \text{H}^+ + \text{HO}^-$  associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau).

**Q :** Il arrive qu'il soit nécessaire de mettre une garde sur les électrodes de référence : dans quel cas et pourquoi ?

**R :** Des fois, électrode de référence peut réagir avec des espèces en solutions. Exemple : on met une garde de protection sur l'électrode Ag/AgCl lorsqu'il y a des ions  $\text{Ag}^+$  en solution.

**Il risque de se former AgCl dans l'électrode car il y a des  $\text{Cl}^-$  dans l'électrode**

**Q :** De quelle espèce est l'électrode de platine utilisée au début de la réaction ?

**R :** C'est une électrode de 3<sup>e</sup> espèce

**Q :** Pour introduire les ions  $\text{Fe}^{2+}$ , on a pris du sel de Mohr. Pourquoi ne pas avoir pris du  $\text{FeCl}_2$  comme on a pris du  $\text{FeCl}_3$  ?

**R :** Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont pas stables en solution aqueuse. Le sel de Mohr permet de stabiliser les ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

**Le sel de Mohr est moins facilement oxydé par l'air.**

**Q :** Pourquoi c'est nécessaire d'étalonner le pHmètre ?



**R :** Le pH est lié par une relation affine à la différence de potentiel donc besoin d'étalonner pour déterminer les deux coefficients a et b de la relation affine.

**Q :** Comment déterminer le potentiel standard du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , quelle valeur avez-vous trouvée ?

**R :** C'est la valeur de la courbe constante pour un pH inférieur à 2. On a trouvé  $E^\circ = 0.72 \text{ V}$

**Q :** Quelle concentration de soude a été utilisée ?

**R :** 1 mol/L

**Q :** Besoin de gants ?

**R :** C'est la limite donc c'est préférable.

**Q :** Et pour les autres espèces ?

**R :** Pour le sel de Mohr, on a utilisé des gants, les autres aussi. Il faut voir les pictogrammes.

**Q :** Sur la dernière slide, que signifie GW ?

**R :** C'est la loi d'action de masse (Guldberg et Waage).

**Q :** Vous avez envisagé de prédire si les réactions étaient thermodynamiquement favorables ou pas dans la séance suivante, comment feriez-vous ?

**R :** Il faut superposer les deux diagrammes des espèces considérées. Par exemple le diagramme de l'eau et du fer. Si les domaines sont joints, les espèces sont stables et la réaction thermodynamiquement défavorable. Si les domaines sont disjoints, les espèces réagissent et la réaction est thermodynamiquement favorable.

**Q :** Que signifient les mots passivité, corrosion, immunité sur le diagramme ?

**R :**

- Immunité : métal tel qu'il est
- Corrosion : espèces en solution aqueuse
- Passivité : espèces solides

**Q :** Sur diagramme E-pH du fer, on voit qu'on a pas  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  mais  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  à la place, pourquoi ?

**R :** Le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est la forme déshydratée du  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .



**Q :** Des fois il arrive qu'on prédise qu'une réaction soit thermodynamiquement favorable mais dans les faits, on ne l'observe pas, qu'est-ce qui peut expliquer ce phénomène ?

**R :** Les diagrammes E-pH ne prennent pas en compte la cinétique de la réaction.

**Q :** Quelle autre méthode peut-on utiliser pour prédire si une réaction est thermodynamiquement favorable ou pas ?

**R :** On peut étudier les quotients de réaction pour savoir si elle se fait dans le sens direct ou indirect ou tracer l'axe potentiel et utiliser la règle du gamma.

**Q :** Définir la solubilité.

**R :** Concentration maximale de solide qui peut être dissoute dans un litre de solvant.

**Q :** Comment déterminerait-on la solubilité de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ?

**R :** Tableau d'avancement pour la solubilité.

**Q :** Comment place-t-on les espèces sur le diagramme EpH ?

**R :** On construit le diagramme de situation, ça nous permet de placer les espèces selon leur nombre d'oxydation et le pH.

**Q :** Vous avez dit qu'on a pas le pH attendu à cause de la complexation du  $\text{Fe}^{3+}$  avec  $\text{Cl}^-$   $\text{HO}^-$ , précisez.

**R :** ??

Extrait de *Epreuves orales de chimie*, Florence Porteu-de-Buchère :

« Diminution du potentiel avec le pH avant la précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  due au caractère acide de  $\text{Fe}^{3+}$ . → absence de rupture de pente nette au début de la précipitation à pH.

Il y a formation de complexes intermédiaires :



L'existence de ces complexes intermédiaires a pour effet d'abaisser progressivement la valeur du potentiel jusqu'à la précipitation. »

**Q :** Dénombrer le nombre d'électrons de valence qu'on a dans  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

**R :** 17

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} = \text{Fe}^{3+} + 6 \text{ H}_2\text{O}$  donc comme Fe :  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$  donc  $\text{Fe}^{3+}$  :  $[\text{Ar}] 4s^0 3d^5$  soit 5 e- apportés et chaque  $\text{H}_2\text{O}$  apporte 2 e- donc  $5 + 6 \times 2 = 17 \text{ e-}$

**Q :** Comment avez-vous obtenu la configuration électronique du fer ?

**R :** On a utilisé la règle de Klechkowski.

Quand on écrit les configurations électroniques, on utilise les règles de Pauli (pas les mêmes 4 nombres quantiques donc 2 électrons max par OA) et la règle de Klechkowski (on remplit par n+ croissant et si égalité par n croissant)

**Q :** Les solutions de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont colorées. Si on ne connaissait pas leur concentration, comment la déterminerait-on ?

**R :** Par spectroscopie UV-visible avec la loi de Beer-Lambert

**Q :** Comment on fait concrètement ?

**R :** On détermine la longueur d'onde du maximum d'absorbance puis on trace l'absorbance pour différentes concentrations connues pour tracer une droite d'étalonnage. Il suffit ensuite de mesurer l'absorbance de la solution inconnue pour déterminer sa concentration.

### Remarques :

Expérimentalement : pas hésiter à faire un pipetage devant le jury. Faire la solution initiale par exemple. Pas refaire le diagramme mais prendre 4 points sur une pente.

Bien connaître les pictogrammes sur les bouteilles, savoir pourquoi on met des gants ou pas.

Bien d'avoir bien présenté les espèces en solution dans l'expérience.

Intro pédagogique : rien à redire

On aurait dû conclure sur la problématique en mesurant le pH et potentiel de la solution en question puis conclure sur l'espèce en solution

On aurait pu mettre une slide sur la formule du pH (pour la rappeler), pareil pour les demi-équations des couples de l'eau

Pour la méthode de construction du diagramme E-pH : construire avec le diagramme de l'eau, un peu brutal de les mettre en slides

Déterminer le pH avec le  $K_s$ , pas le refaire mille fois, le mettre en slides

Important de mettre les états et les  $C^\circ$  → ça a été très bien fait  
Bien de mentionner les incertitudes  
On aurait pu construire aussi le diagramme E-pH de l'argent  
Bonne problématique  
Pas assez insisté sur comment on place les espèces sur le diagramme E-pH

### Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

**Question posée :** Les subventions données aux établissements défavorisés constituent-ils une rupture d'égalité ?

**Réponse proposée :** Si c'est des élèves dans des situations précaires, subventionner ces établissements c'est plutôt une marque d'égalité que d'inégalité

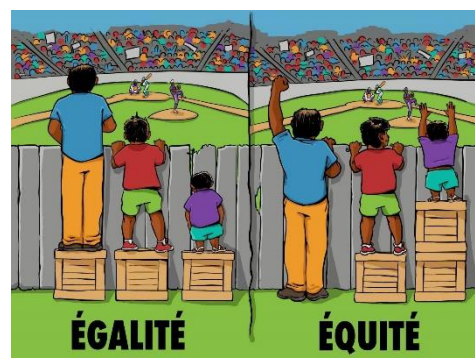
Est-ce que c'est plus de l'égalité ou de l'équité ? C'est quoi la différence entre l'égalité et l'équité ?

#### Commentaires du correcteur :

Commencer par bien définir la différence entre égalité et équité.

**Égalité :** tout le monde a la même chose

**Équité :** tout le monde n'a pas pareil mais au final tout le monde est au même niveau.



Ces établissements sont dans des **REP** (Réseau d'éducation prioritaire) [anciennement ZEP mais on ne le dit plus].

Les REP+ qui concernent les quartiers ou les secteurs isolés connaissant les plus grandes concentrations de difficultés sociales ayant des incidences fortes sur la réussite scolaire et les REP plus mixtes socialement mais rencontrant des difficultés sociales plus significatives que celles des collèges et écoles situés hors de l'éducation prioritaire. (source :

<https://eduscol.education.fr/1028/la-politique-de-l-education-prioritaire-les-reseaux-d-education-prioritaire-rep-et-rep>)

#### Les priorités des REP :

1. Garantir l'acquisition du « lire, écrire, parler » et enseigner plus explicitement les compétences que l'école requiert pour assurer la maîtrise du socle commun,
2. Conforter une école bienveillante et exigeante,
3. Mettre en place une école qui coopère utilement avec les parents et les partenaires pour la réussite scolaire,
4. Favoriser le travail collectif de l'équipe éducative,
5. Accueillir, accompagner, soutenir et former les personnels,
6. Renforcer le pilotage et l'animation des réseaux.

→ Pour ce faire : moins d'élèves par classe, pour les profs : travailler collectivement et se former ensemble, concevoir et organiser le suivi des élèves, coopérer davantage avec les parents d'élèves.

Les dispositifs permettant d'accroître l'ambition scolaire des élèves sont développés. Ainsi à la rentrée 2022, les Cordées de la réussite s'inscrivent dans la continuité des orientations fixées en 2020 avec notamment l'objectif maintenu d'étendre le dispositif à tous les collèges REP et REP+.

Il y a une rupture d'égalité par rapport aux moyens mis en jeu, mais ça permet d'avoir équité entre les élèves de différents endroits.

### Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

#### Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Le plan proposé fonctionne très bien avec l'élément imposé et permet d'apporter la construction de diagramme E-pH moins abrupt en passant d'abord par le diagramme E-pH de l'eau. Ce plan a permis de traiter 2 points du BO :

- Déterminer la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH.
- Justifier la position d'une frontière verticale.

Un troisième point aurait pu être traité en insistant + pendant la leçon :

- Identifier les différents domaines d'un diagramme fourni associés à des espèces chimiques données.

Pour gagner du temps sur la leçon, il faut essayer de + se servir du diaporama pour faire des calculs similaires qui ont été déjà faits ou pour mettre des choses qui ont déjà été écrites au tableau.

#### Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Le contenu scientifique de la leçon est adapté au plan et au niveau. Il respecte le BO. Il est important de mettre les états et les C° dans les équations-bilans et relations. Ça a été très bien fait au cours de la leçon.

Lors du tracé d'un diagramme E-pH pensez à afficher les conventions de tracé.

#### **Les différentes espèces d'électrode :**

- Électrode de première espèce (ex : Fe qui trempe dans  $\text{Fe}^{2+}$ , ou ESH) :
  - Électrode métallique composée du métal (réducteur) trempant dans une solution contenant l'oxydant dissout.
  - Électrode à gaz composée d'un métal inerte trempant dans une solution dans laquelle barbote un gaz et un composé dissout.
- Électrode de deuxième espèce (ex : électrode de référence Ag/AgCl) :
  - Électrode constituée d'un métal réducteur recouvert de précipité contenant un cation du métal (oxydant) et trempant dans une solution contenant l'anion du précipité.
- Électrode de troisième espèce (ex :  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  en solution avec une électrode de Pt) :
  - Électrode constituée d'un métal inerte trempant dans une solution contenant l'oxydant et le réducteur.

### **Configuration électronique d'un atome et d'un ion et électrons de valence :**

Pour écrire la configuration électronique, on utilise les règles de Pauli (pas les mêmes 4 nombres quantiques donc 2 électrons max par OA) et la règle de Klechkowski (on remplit par  $n+l$  croissant et si égalité par  $n$  croissant). La règle de Hund qui indique que les spins doivent être parallèle est utile quand on dessine les électrons dans les OA.

Pour écrire la configuration électronique d'un anion, on rajoute les électrons en respectant la règles de Pauli et de Klechkowski.

Pour écrire la configuration électronique d'un cation, on enlève tout d'abord les électrons de la couche de plus grand  $n$ .

Les électrons de valence sont les électrons des sous-couches électroniques pas remplies et de celles de plus grand  $n$ . Si les sous-couches sont pleines, alors les électrons ne sont pas des électrons de valence.

### **Nombre d'électrons dans un complexe :**

Pour décompter les électrons dans un complexe on peut écrire l'équation de dissociation du complexe et considérer ensuite que tous les ligands apportent 2 électrons.

**Ex :**  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} = \text{Fe}^{3+} + 6 \text{ H}_2\text{O}$  donc comme Fe :  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$  donc  $\text{Fe}^{3+}$  :  $[\text{Ar}] 4s^0 3d^5$  soit 5 e- apportés et chaque  $\text{H}_2\text{O}$  apporte 2 e- donc  $5 + 6 \times 2 = 17 \text{ e-}$

### Remarques sur les manipulations :

Le diagramme E-pH du fer est une manip classique qui fonctionne.

Attention, si vous ajoutez un volume d'eau inconnue vous diluez la solution et la concentration obtenue n'est plus celle que vous avez ajouté. De même après l'ajout des deux solutions, la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  a été divisée par deux si les deux ajouts ont le même volume.

À cause de cette dilution, les calculs faits avec la concentration indiquée sur la bouteille ne sont plus bons et on ne retrouve pas les valeurs attendues.

Ici, si un plus grand volume était souhaité, il aurait fallu prélever un plus grand d'une solution de concentration plus faible.

Au niveau des gestes, c'est toujours bien de faire un pipetage (un seul, pas utile de le faire pour les deux solutions).

Pour la prise de points, vous pouvez soit tracer grossièrement le diagramme, soit faire de façon précise une portion de courbe et exploiter celle-là devant le jury. Le reste du diagramme peut être obtenu en préparation et présenté au jury.

### Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

L'introduction pédagogique a été bien menée.

La leçon a été problématisée mais il faut penser à la fin à répondre à la problématique !

Les slides peuvent être + exploitées pour faire des rappels de notions vues précédemment ou pour construire une méthodologie. On pouvait ici, construire la méthodologie de la construction d'un diagramme E-pH avec le diagramme E-pH de l'eau puis l'appliquer pour le diagramme E-pH.

De même pour les choses que vous écrivez au tableau et dont vous avez peur de les effacer mais que vous aurez besoin à nouveau, vous pouvez faire une slide pour ne pas avoir à les réécrire.

Attention aux illustrations que vous choisissiez. Il faut comprendre tout ce qui est dessus et être capable de l'expliquer. N'hésitez pas à mettre des rectangles blancs sur les choses que vous voulez enlever.

#### Autres traitements possibles :

Il est aussi possible de mettre le diagramme E-pH de l'eau en prérequis (et donc la méthode de construction et convention de tracé) et de s'intéresser uniquement au tracé du diagramme E-pH du fer ou de l'argent.

On pourrait alors imaginer un plan où on fait :

- I. Tracé expérimental et calculatoire du diagramme E-pH
  - A. Frontière horizontale
  - B. Frontière verticale
  - C. Frontière oblique
- II. Etude du diagramme obtenu
  - A. Identification des domaines du diagramme
  - B. Pente des différentes droites
  - C. Détermination de  $E^\circ$

#### Proposition de bibliographie supplémentaire :

- Logiciel Chimgéné pour tracer les diagrammes E-pH en choisissant notamment la concentration de tracé !
- Diagramme E-pH de l'argent, *40 Expériences Illustrées de Chimie Générale et Organique*, E. Martinand Lurin et R. Gruber, pages 175-181 (diagramme avec moins d'espèce que le fer.)
- *L'oxydoréduction Concepts et expériences*, Jean Sarrazin, Michel Verdaguer (il y a un passage sur la corrosion)

LC n° 32 Titre : Diagrammes E-pH

Niveau : TSI 2ème année

Présentée par : Cyriaque Amerein

Correcteur.ice : Lucie Marpaux

Date : 19/04/2024

## Compte rendu leçon élève

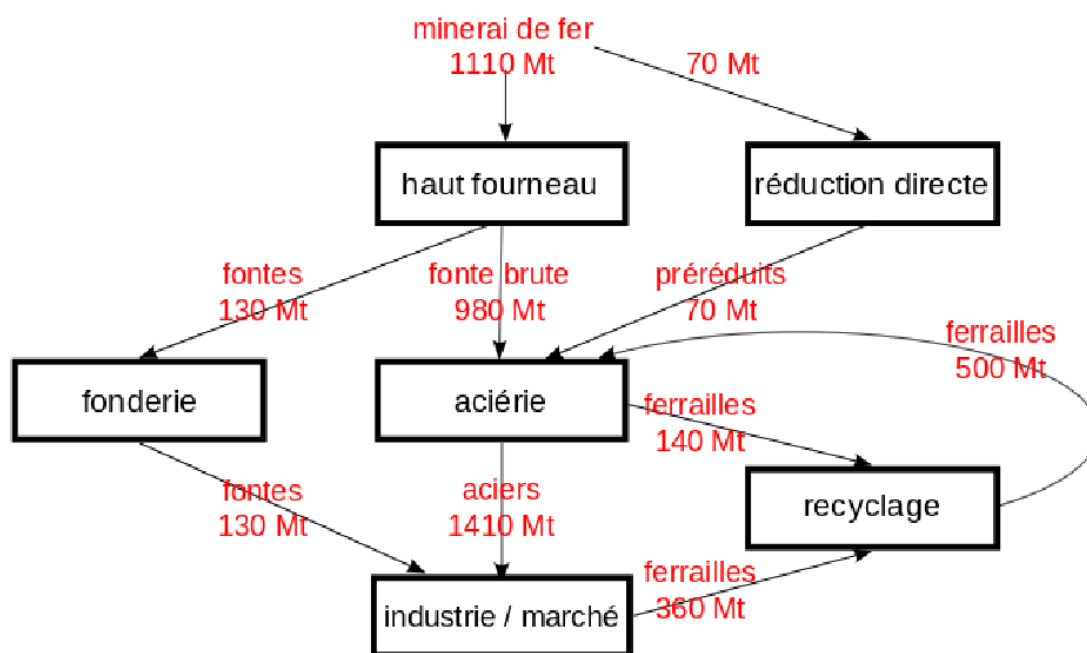
Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie PCSI		Dunod	
Physique-Chimie TSI		Dunod	
BUP : Une vie d'aluminium (pour la manip)			

Plan détaillé
<p>Niveau choisi pour la leçon : TSI 2ème année</p> <p>Élément imposé : Réaliser un procédé industriel à l'échelle du laboratoire</p> <p><b>Introduction pédagogique</b></p> <p>Prérequis : Équation de Nernst, diagrammes de prédominance et conventions de tracé.</p> <p>Objectifs :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Prédiction des réactions et analyse des diagrammes</li><li>- Mettre en oeuvre des réactions rédox dans un E-pH (évaluation en TP + DM)</li></ul> <p>Difficultés :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Prévoir les réactions à partir des diagrammes</li><li>- Exploitation des diagrammes</li></ul> <p>Choix :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Raisonnement détaillé, utilisation d'exemples.</li><li>- On explique les étapes d'un protocole à partir d'un diagramme.</li></ul> <p><b>Introduction</b></p>

Manip introductive  $\rightarrow$  Bauxite +  $HO^-$   $\rightarrow$  précipité brun, on a fait précipité des ions métalliques dissous

Cette technique est très utilisée en sidérurgie  $\rightarrow$  exemple d'étapes de transformation pour le fer :

### Flux de la sidérurgie mondiale en millions de tonnes de fer contenu (2012)



I- Tracé d'un diagramme E-pH

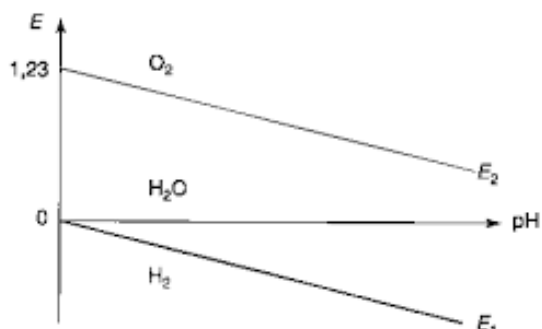
1) Équations et potentiels de Nernst pour l'eau

Couple  $H_{(aq)}^+ / H_2$  :  $2H_{(aq)}^+ + 2e^- = H_2$

Potentiel de Nernst :  $E_1 = E^0(H^+/H_2) + \frac{RT \ln(10)}{2F} \log\left(\left(\frac{[H^+]}{c^0}\right)^2 \frac{P_{H_2}^0}{P_{H_2}}\right) = 0 - 0.06pH$

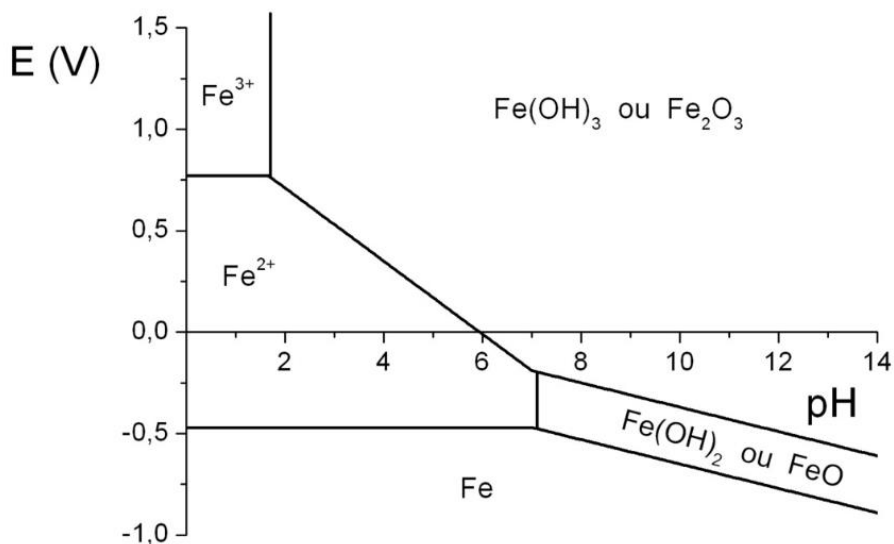
Couple  $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$  :  $\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H_{(aq)}^+ + 2e^- = H_2O_{(l)}$

Potentiel de Nernst :  $E_2 = E^0(O_2/H_2O) + \frac{RT \ln(10)}{2F} \log\left(\left(\frac{[H^+]}{c^0}\right)^2 \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^{1/2}\right) = 1.23 - 0.06pH$





## 2) Diagramme E-pH du fer



Pour le construire -> passage par le diagramme primitif

Fe	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3$
	N.O.	Espèces		
	III	$Fe^{3+}$	$Fe(OH)_3$	
	II	$Fe^{2+}$	$Fe(OH)_2$	
	0	Fe		

II- Extraction de l'aluminium de la bauxite

1) Production de l'aluminium

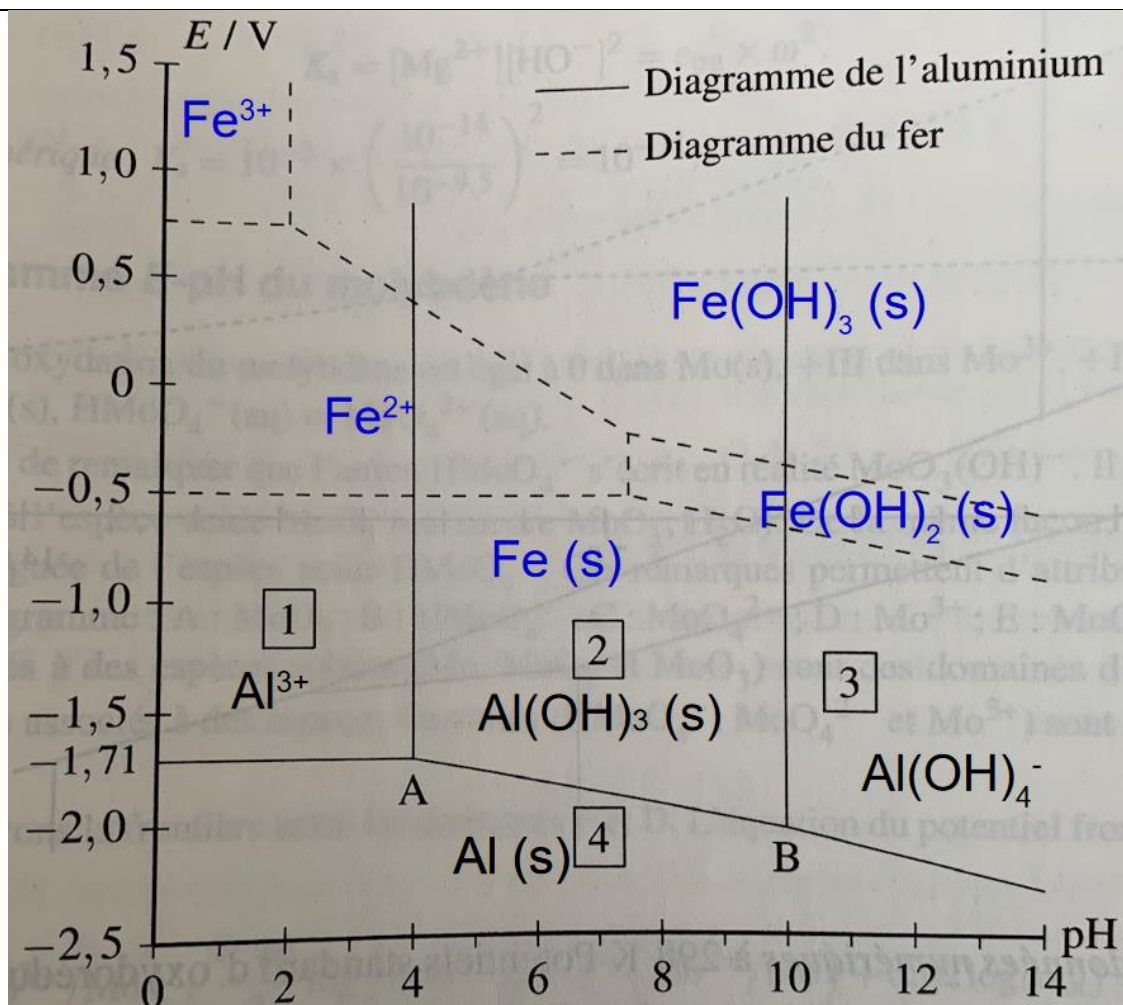
Bauxite ->  $FeO$  (20%),  $AlO$  (60%),  $SiO$  (5%)

2018 -> Production de 64 millions de tonnes d'aluminium

2) Procédé Bayer (1887)

1ère étape : Broyage de la bauxite

2ème étape : Ajout de la soude, on obtient  $Fe(OH)_2$  et  $Al(OH)_4^-$



3ème étape : filtration

4ème étape : acidification du filtrat

5ème étape : filtration pour récupérer  $Al(OH)_3$

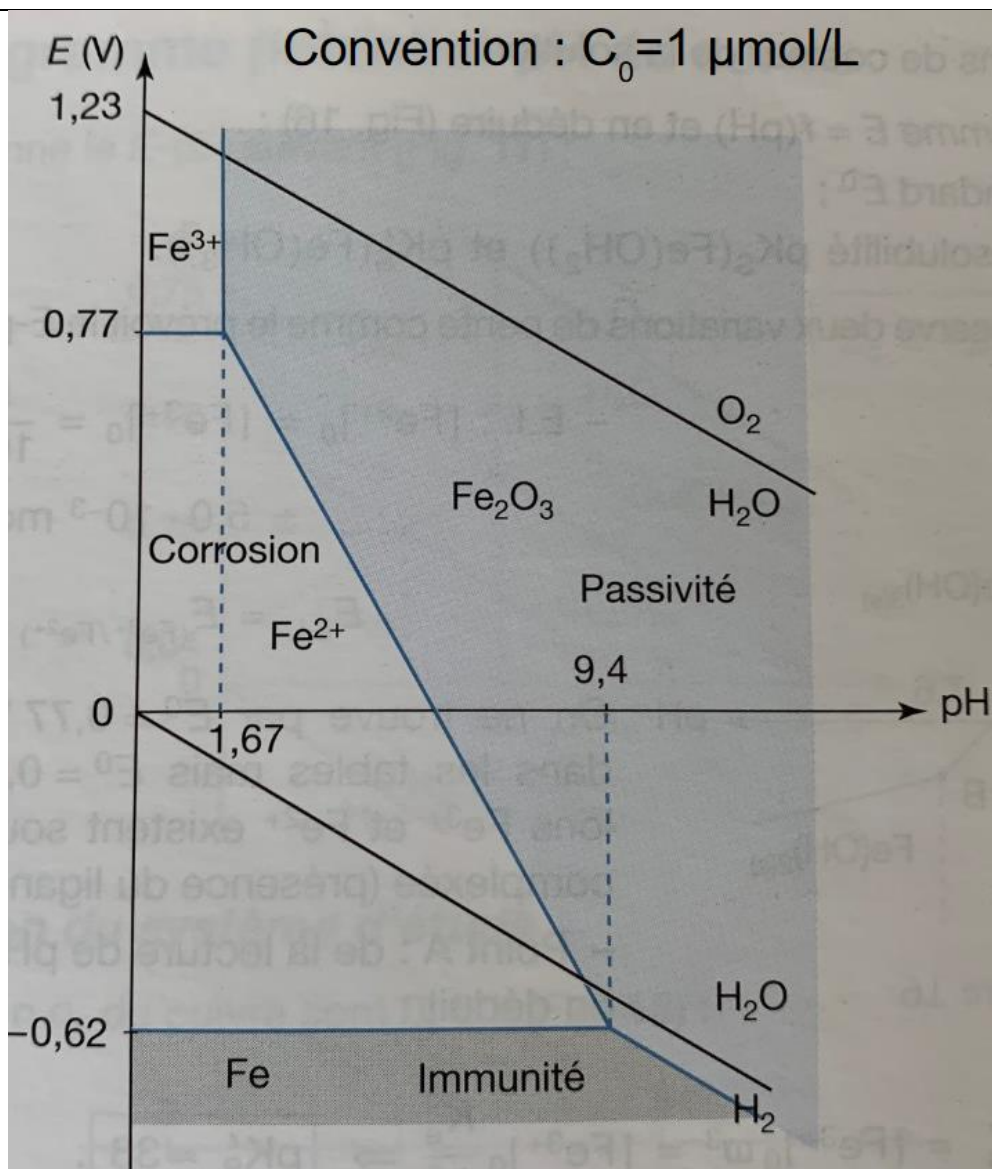
Par la suite on chauffe ce composé pour obtenir l'alumine  $AlO$

3) Mise en oeuvre expérimentale

Manipulation -> filtration de la bauxite solubilisée sur Büchner, puis on ajoute de l'acide pour voir le précipité blanc ( $Al(OH)_3$ ). On peut ensuite refiltrer ce solide sur Büchner.

III- Prévion de la corrosion et de la dismutation

1) Corrosion du fer



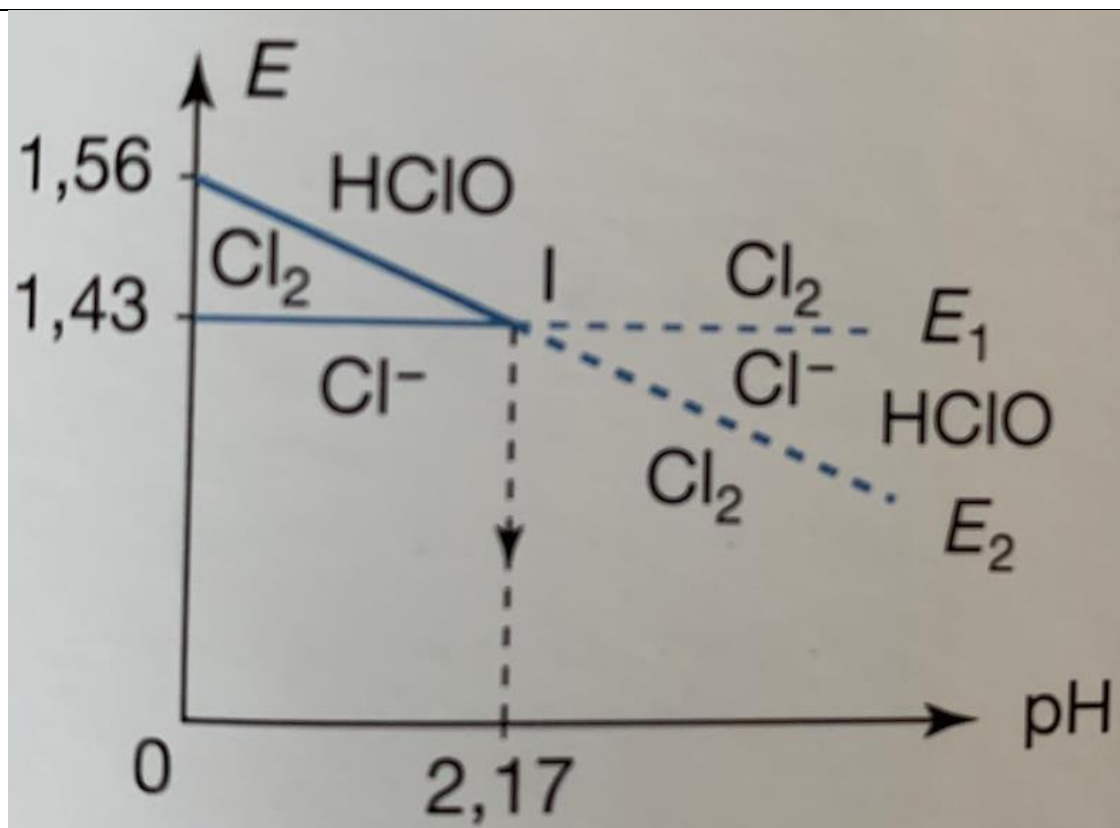
Immunité : Fer stable thermodynamiquement

Corrosion : Réaction qui va donner une espèce ionique dissoute

Passivation : Réaction qui va donner un composé solide

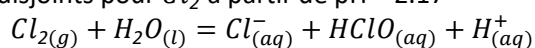
Exemple : Pour le fer, la couche de passivation est la rouille (poreuse) et pour l'aluminium on obtient l'alumine (non poreuse donc couche protectrice)

2) Dismutation du dichlore



Couples :  $Cl_{2(aq)}/Cl_{(aq)}^-$  et  $HClO_{(aq)}/Cl_{2(g)}$

Dismutation : Domaines disjoints pour Cl<sub>2</sub> à partir de pH = 2.17



### Conclusion

Diagramme E-pH -> dans la sidérurgie, on comprend comment une espèce en particulier en jouant sur les domaines de stabilité

Dans la vie de tous les jours, on comprend, par exemple, pourquoi on ne doit pas mélanger de l'eau de Javel (HClO) et un acide fort ; on formerait alors du dichlore, hautement toxique.

**Expérience 1** - Titre : Séparation des minéraux de la bauxite

Référence complète : BUP : Une vie d'aluminium

Équation chimique et but de la manip : récupérer le composé (blanc) à base d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : ajout de soude, filtrage sur Büchner et acidification

Durée de la manip : environ 5 minutes

### Questions posées et réponses proposées

**Dans le procédé Bayer, comment récupère-t-on l'aluminium solide ?**

Par électrolyse de l'alumine

**Pourquoi mettre les conventions de tracé en prérequis ?**

Pour bien faire attention au fait que les pentes peuvent changer selon les conventions

**Développe les évaluations en TP et en DM ?**

Pour les TP, l'évaluation porterait sur une manip similaire à celle qui a été effectuée

Pour le DM, on pourrait avoir un problème regroupant ce chapitre et le précédent (thermo rédox)

**Tu ferais la même expérience en TP ?**

Plutôt une réaction d'électrolyse (l'eau par exemple)

**Est-ce permis de manipuler de la soude concentrée en TSI ?**

Oui tant que les conditions de sécurité sont réunies

**Tu as mis : difficultés de lire des diagrammes E-pH mais cela ne constitue-t-il pas le cœur de la leçon ?**

Oui, peut-être n'y avait-il pas besoin de le mettre en difficultés

**Comment aider les élèves à exploiter les diagrammes E-pH ?**

Tracé expérimentalement des diagrammes

**Dans le programme, il est indiqué que l'on ne s'attardera pas à construire les diagrammes, pourquoi l'avoir tout de même fait ?**

Important pour bien faire le lien avec ce qui a été vu en 1ère année (Equation de Nernst)

**D'où vient le nom Bauxite ?**

Découverte dans la commune des Baux de provence

**Pourquoi la bauxite est-elle orangée ?**

Présence de fer ( $\text{Fe}^{3+}$ )

**Réexplique le schéma du flux de la sidérurgie mondiale du fer**

Ce sont les étapes de production (extraction, fonte, ajout de carbone)

**Dans le diagramme E-pH du fer, pourquoi indiquer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeO}$  ?**

Pour faire le lien avec l'étape suivante du procédé Bayer

Pourquoi avoir fait la détermination des nombres d'oxydation pour le diagramme du fer si vite ?

Traitement qualitatif pour cette partie car cela a déjà été vu en 1ère année

Comment faire pour insister sur le lien entre E et pH ?

La méthode serait d'écrire les équations de dissolution pour voir la présence de  $\text{HO}^-$  donc pH élevé

Comment bien indiquer sur un diagramme E-pH les étapes d'un protocole ?

Ajouter des flèches et le chemin suivi directement dessus

Pourquoi contrôler le pH ?

Si on rajoute trop de base, on passe à une autre forme

Comment contrôler le pH ?

Papier pH suffisant

On chauffe pour avoir  $\text{AlO}$ , réexplique ?

On chauffe pour enlever l'eau -> pas faisable en TP car températures très élevées

Corrosion du fer, c'est quoi la rouille ?

Oxyde de fer ->  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Qu'entends tu par "le fer est détruit par corrosion" ?

Le fer est solubilisé, le terme adapté serait plutôt que le fer est irrécupérable

Méthodes de protection contre la corrosion ?

Anode sacrificielle de Zn -> Selon les surtensions sur Zn et Fe, on observe que la corrosion surgit d'abord sur le zinc et pas sur le fer (tracé des courbes I-E au tableau)

On peut aussi mettre de la peinture

Dismutation, réexplique pourquoi il y a un autre couple qui apparaît ?

A partir d'un certain pH,  $\text{Cl}_2$  est instable (car domaine disjoint)

Limite des diagrammes E-pH ?

Ne prend en compte que la thermo, pas la cinétique

Exemple ?

$\text{H}_2\text{O}_2$  devrait se dismuter car thermodynamiquement très favorisée mais très lente

Regard critique sur la biblio choisie (Dunod prépa) ?

Regard peut être trop formel car il ne faut pas oublier l'aspect expérimental

Comment la température influence les diagrammes E-pH ?

Elle va influencer les pentes avec (terme  $RT/nF$ )

Autre nom des diagrammes E-pH ?

Diagrammes de Pourbaix

Comment remonter à  $K^0$  avec les diagrammes E-pH ?

Grâce aux potentiels de Nernst, on remonte à  $\Delta_r G^0$  ( $\Delta_r G^0 = -nF\Delta E$ ) puis à  $K^0$

Quelle électrode pour le pH ?

Electrode de verre + électrode de référence (Ag/AgCl ou calomel saturé)

**Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »**

**Question posée : Si un élève a un comportement dangereux en TP, comment réagis-tu ?**

**Réponse proposée : Faire un rappel des règles de sécurité, si il continue, on l'empêche de faire des choses dangereuses, on peut l'exclure de cours, on fait appel à la vie scolaire.**

**Si on fait un TP noté, on peut mettre des points dans l'évaluation pour le comportement, la sécurité (10% de la note totale par exemple)**

**Commentaires du correcteur :**

- Bon rapport entre contenu projeté et écrit au tableau
- Plus de couleur au tableau
- Plan -> mettre la 1ère partie en prérequis et se concentrer sur les 2 autres parties, consacrer plus de temps à l'expérience, mettre le chemin protocolaire sur le diagramme.
- Soude -> utilisable sans problème en TSI
- La manip introductive est une très bonne idée
- Bien faire face au jury
- Important de prendre du papier pH pour contrôler

**Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)**

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

C'est une bonne leçon, l'élément imposé est bien traité, le plan est cohérent et la manipulation s'inscrit très bien dans la leçon. Le contenu scientifique est bien maîtrisé et les réponses aux questions pédagogiques et didactiques sont bonnes. Le rapport entre ce qui est projeté et ce qui est écrit au tableau est bon.

Cependant, la première partie ne s'inscrit pas bien dans le programme qui mentionne qu'on ne s'attardera pas sur la construction des diagrammes et la manipulation n'est pas quantitative telle que présentée. De plus, il faut faire plus face au jury afin de mieux capter son attention. Des couleurs aux tableaux seraient également appréciées.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Le contenu scientifique de la leçon est globalement bien maîtrisé.

Remarques sur les manipulations :

La manipulation n'a pas fonctionné, peut être par manque de contrôle du pH. Les gestes ne sont pas parfaitement maîtrisés. Le contenu du bécher doit être récupéré avec de la soude pour améliorer le rendement. Il faut retirer le tuyau de la pompe à vide avant de couper la pompe et ne jamais enlever le filtre en tirant dessus alors que la pompe aspire toujours. Pour cette expérience il faut absolument contrôler le pH du milieu.

Pédagogiquement, il serait préférable de passer plus de temps sur la manipulation en montrant sur le diagramme E-pH où on se situe à chaque étape. On peut aussi ajouter des flèches pour montrer le passage d'une zone du diagramme à une autre.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Le plan est cohérent mais, afin qu'il s'inscrive mieux dans le programme, il faudrait selon moi enlever la première partie. De cette façon tu aurais le temps de mieux développer la manipulation est de prendre le temps de mieux expliquer la dernière partie qui a été un peu brusquée.

Il faut bien regarder le jury régulièrement. Utiliser de la couleur permettrait de mieux mettre en valeur ce qu'il faut retenir ou non.

La manipulation introductive est très bien et permet de piquer la curiosité de l'élève.

Autres traitements possibles :

I- Comment obtient-on de l'aluminium à partir de la bauxite ?

1- Production de l'aluminium

2- Procédé Bayer

3- Mise en œuvre expérimentale

II- Utilisation des diagrammes E-pH pour prévenir la corrosion et la dismutation

1- Corrosion du fer



## 2-Dismutation du dichlore

### Proposition de bibliographie supplémentaire :

Pour les manipulation : Porteu de Buchères (Influence du pH sur le potentiel d'électrode du couple  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$ ) ou Cachau Hereillat[4, p 232]. Pour le procédé Bayer : sujet ENS 2020 filière BCPST – composition de chimie.