

LC 23 Titre : Diagramme E-pH (construction exclue)

Présentée par : Izia MEYRE-BACQUE

Correcteur : N. LEVY

Date : 08/10/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Cette leçon s'inscrit dans une optique de reprendre deux notions précédemment étudiées : le pH et le potentiel d'oxydoréduction. L'introduction doit faire apparaître cette transition « 1D » vers la nécessité d'un diagramme 2D E-pH.

Assez rapidement, il faut illustrer, comme vous l'avez fait, la leçon en affichant des diagrammes E-pH. Le Fer, qui est certes un « classique » est un bon choix avec la présentation des domaines (passivation, immunité etc). Il convient alors de présenter comment se fait la lecture à partir d'un exemple concret (ici Fer – Iode).

Il doit rapidement apparaître que l'utilité des diagrammes E-pH n'est pas circonscrite à une niche de laboratoire mais sur un champ large de la chimie industrielle (hydrométallurgie – cf. Zinc)

Enfin, en expérience « réelle » Winckler me semble un indispensable car cette méthode de dosage utilise de nombreux diagrammes E-pH et est quantitative.

En expérience « numérique » l'utilisation de Chimgéné pour le tracé de diagramme est, à mon avis, incontournable.

Puis, si on a le temps ou du moins en conclusion, l'ouverture vers l'utilisation de ces diagrammes en chimie industrielle est un point intéressant.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

- I. Prévoir la réactivité et la stabilité d'espèces en solution
 1. Réactivité
 2. Stabilité
- II. Application : dosage de Winckler

Si l'ensemble des concepts sont abordés, je trouve que le plan est déséquilibré. Je « couperai » le I en deux parties.

Enfin, à mon sens, il faut ouvrir plus large sur l'utilisation en chimie industrielle, notamment dans l'hydrométallurgie (prendre le cas du zinc par exemple).

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

C'est important de ne pas faire un hors sujet en débattant sur la construction de ces diagrammes mais il faut savoir comment faire car les questions du jury vont raisonnablement commencer sur ce « pré-requis ».

L'utilisation de ChimGéné est un incontournable de la leçon, notamment lors de l'utilisation de ces diagrammes par superposition.

Enfin, être bien au point sur l'expérience de Winckler (de nombreuses questions du jury porteront sans aucun doute dessus (voir attentivement l'ouvrage d'expérience qui liste des questions possibles sur la manipulation)

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Dosage de Winckler

Expérience bien menée à soigneusement préparer en amont au moins d'un point de vue théorique !

Également bien important de contextualiser l'origine de l'importance de ce dosage (potabilité de l'eau)

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Suite à un cas de triche pendant un contrôle en classe, vous avez mis zéro à l'élève. Le lendemain, le parent vient dans votre classe et vous demande d'enlever cette note sanction. Comment gérez-vous la situation ?

Tout d'abord, si vous êtes prêt à recevoir un parent d'élève, vous n'êtes pas à sa disposition : il doit prendre rendez-vous. Vous lui indiquez donc la procédure (via le carnet de liaison) et l'engagez à rejoindre la sortie de l'établissement.

Selon le ton du parent d'élève, il convient de signaler cet incident aux membres de l'équipe pédagogique et éventuellement être accompagné lors de la rencontre.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Hydrométallurgie du zinc (BUP)

LC 23 Titre : Diagramme E-pH (diagramme exclu)

Présentée par : Izia Meyre--Baqué

Correcteur : Nicolas Levy

date : 8/10/20

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
La Chimie Expérimentale - Chimie générale,	Jean-François le Maréchal, Dunod,	2000.	
Chimie PCSI/PSCI*	Tech et Doc	2007	
L'oxydoréduction - Concepts et expériences	Jean Sarrazin		

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : CPGE

Prérequis :

- réaction oxydo-réduction
- réactions acido-basiques
- construction de diagramme E-pH

Introduction : Rappel du cours précédent : Un diagramme potentiel pH définit les domaines de prédominance ou d'existence de divers nombres d'oxydations d'un élément dans le plan (E,pH). Maintenant qu'on a appris à construire ces diagrammes -> apprendre à les lire et les exploiter

I-Lecture des diagrammes potentiel-pH

I.1/ Réactivité

Très souvent les diagrammes seront fournis et il faut « apprendre » à les lire ou à déduire graphiquement des valeurs numériques (de E^0 , pK_a ou pK_s).

- 1- Lecture des potentiels standards se fait pour pH nul (car par convention ces potentiels sont calculés à pH nul). Attention ne pas oublier la concentration de travail pour les espèces dissoute qui est donnée co. (comparer ce qu'on lit dans les tables avec ce qu'on trouve)
- 2- Lecture des pK_s et pK_a se déduit de la rupture des pentes

qu'est-ce qu'il nous permet de dire sur le comportement d'une espèce en fonction du pH ?

La superposition de diagrammes permet de prévoir les réactions spontanées du point de vue thermodynamique. On s'intéresse ici à deux espèces : l'iode dont on connaît le diagramme et le fer. Très rapidement on attribue les domaines d'existences et de prédominances aux différents degrés d'oxydation du fer. (espèces, diagramme no, mentionner qu'on pourrait retrouver les pentes avec la formule de Nernst comme vu au cours précédent).

Diapo : afficher la superposition des diagrammes (penser à mettre co à chaque fois)

Expérience 3 : Couples FerIII/FeII et I₂/I⁻

- 1- Placer quelques mL de solution ferrique dans un tube à essai puis ajouter un léger excès d'iodure de potassium. : la coloration brune de l'iode apparaît.

Au tableau : Réaction 1 : Fe³⁺, I⁻ réagissent pour donner l'iode

$2Fe^{3+} + 2I^{-} \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$ Au niveau du diagramme on comprend que les domaines de prédominances des deux espèces sont disjoints donc ils réagissent.

- 2- Prélever une partie de la solution et la mettre dans un autre tube à essai. Ajouter quelques mL de toluène. Agiter et extraire l'iode qui se dissout dedans (phase violette organique plus phase aqueuse décolorée). Ajouter avec précaution de la soude concentrée : il se forme un précipité vert d'hydroxyde ferreux dans la phase aqueuse

Au tableau : Réaction 2 : OH⁻, Fe²⁺ forment l'hydroxyde ferreux Fe(OH)₂

Fe²⁺ + 2OH⁻ = Fe(OH)₂. Au niveau du diagramme, on passe en milieu basique donc l'ion Fe²⁺ en solution n'est plus stable pour ses valeur de pH et il y a formation de l'hydroxyde.

- 3- Agiter l'ensemble : formation d'un précipité rouille et la phase organique se décolore.

Au tableau : Réaction 3 : Fe(OH)₂, I₂ forment Fe(OH)₃ de couleur rouille

Au niveau du diagramme, en milieu basique lorsqu'on met en contact de l'iode et l'hydroxyde ferreux II qui ont des domaines de prédominances disjoints alors on forme l'ion ferreux et l'hydroxyde III toutes partageant un domaine de stabilité commun.

Transition : de façon générale, l'environnement (air, eau) agit en oxydant ou en réducteur. Particulièrement, les métaux comme le fer ou le zinc sont oxydés par l'eau et l'air

I.2/ Stabilité d'une espèce

Expérience 1 : Dismutation de l'iode

Verser quelques mL de solution d'iode (0.1 mol.L⁻¹) dans un tube à essai et ajouter quelques gouttes de soude concentrée (10 mol.L⁻¹)(en excès). La solution se décolore.

Au tableau : exp 1 : $3 I_2 + 6 HO^{-} = 5 I^{-} + IO_3^{-} + 3 H_2O$

Cette réaction est appelée dismutation de l'iode.

Def : Réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle le nombre d'oxydation d'un même élément augmente et diminue simultanément. (rajouter les nbr d'oxydation trouvé précédemment en dessous)

Pourquoi cette réaction se produit ?

On peut déduire cette information du diagramme : en milieu basique le diiode n'existe plus sous la forme I₂ : en milieu de pH supérieur à 8 l'iode se dismute en iodure et iodate (espèces ayant des domaines de stabilité à ce pH). D'où la disparition de la couleur brune de la solution.

II- Application en laboratoire : Dosage de Winkler

1. contextualisation

étude de la qualité de l'eau en étudiant la concentration en dioxygène de celle-ci qui est un des critères utilisés. Dans les eaux, les rivières le dioxygène dissous est en permanence consommé par les systèmes chimiques ou biologiques présents. Lorsque la concentration du dioxygène est trop

faible alors l'eau est considérée comme polluée. (Une eau « pure » contient 10 mg de O_2/L à $10^\circ C$ et 8 mg/L à $20^\circ C$)

Cas d'étude : l'eau du robinet de Montrouge. On pourrait imaginer doser directement de dioxygène dissous dans l'eau mais on oublie que le dioxygène présent dans l'air pourrait se dissoudre et donc fausser la quantité de O_2 réelle. Pour contourner le problème on va transformer le dioxygène en une autre espèce que l'on pourra plus facilement doser. En plus le dosage direct avec l'iode est lent (ce n'est pas une réaction rapide qui répond au critère du titrage)

2. mise en oeuvre

C'est une expérience complexe avec plusieurs étapes : pour comprendre les réactions qui ont lieu à chaque étape on s'appuie sur le diagramme potentiel pH des espèces en présence.

Etape 1 (faite en avance et dure 30min) : Eau + $MnCl$ très soluble dans l'eau + soude \rightarrow Mettre en milieu basique pour que le dioxygène oxyde Mn^{2+}

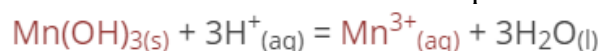
$Mn^{2+}_{(aq)} + 2HO^{-}_{(aq)} = Mn(OH)_{2(s)}$ car on est en milieu basique donc c'est la forme hydroxyde qui est stable (Mn^{2+} en excès pour que tout le dioxygène réagisse)

$O_{2(aq)} + 4Mn(OH)_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} = 4Mn(OH)_3(s)$ comme les domaines de stabilité du dioxygène et de l'hydroxyde de magnésium sont disjoints alors le dioxygène va oxyder l'hydroxyde II pour obtenir l'hydroxyde III

Attention pendant cette étape il faut boucher vite l'erlenmeyer pour que le moins d'air possible entre. Sinon on aura un dosage avec une valeur par excès.

On agite pdt trente min pck les concentrations sont faible et la cinétique est lente. Le solide brun qui a précipité est donc $Mn(OH)_3$

Etape 2 (devant le jury) : on ouvre vite l'erlenmeyer et on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à $pH < 7$. A ce pH les hydroxydes II et III se redissolvent (on avait mis Mn^{2+} en excès). REMARQUE : à ce pH (milieu acide) le dioxygène qui pourrait se dissoudre provenant de l'air ne pourra plus oxyder les ions Mn^{2+} car leur domaines de prédominance sont communs.

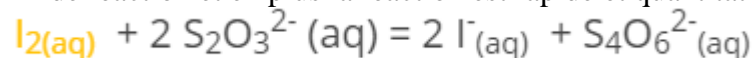


A ce stade on peut relier la quantité de matière de dioxygène dissous avec celle de Mn^{3+} .

Etape 3 (devant le jury) : on ajout KI. Il faut que tout Mn III soit réduit donc on met un excès d'ions I^- . On remarque bien su que les domaines de prédominance des deux espèces sont disjoints (on est tj en milieu acide) (La coloration brune disparaît totalement)

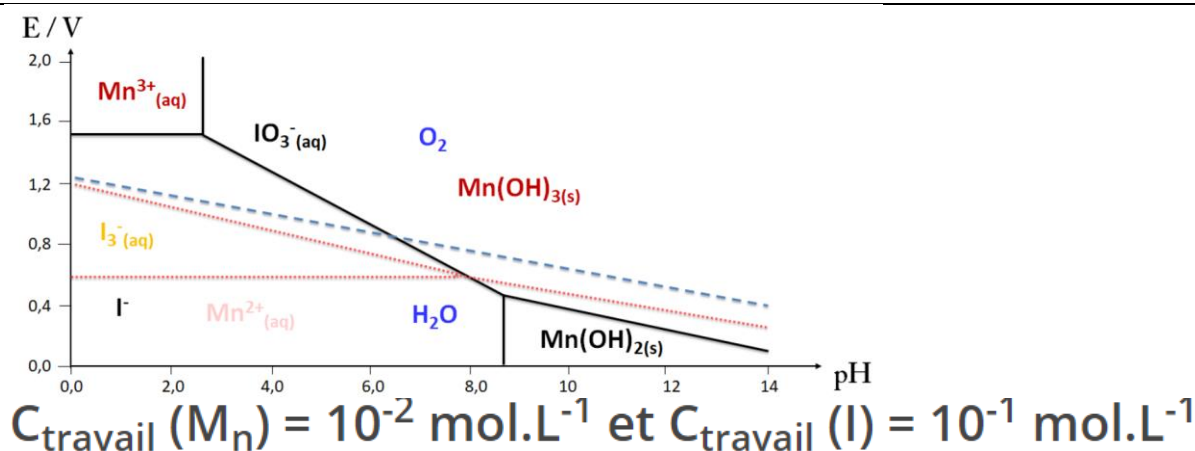
$2Mn^{3+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2Mn^{2+}_{(aq)}$ Comme tout les ions Mn^{3+} ont réagi alors on peut titrer le diode formé par iodométrie.

Rappel : tout dosage faisant intervenir la réaction du diode avec l'ion thiosulfate est appelé dosage iodométrique. (cette réaction est très commode car le diode est coloré donc il joue l'indicateur de fin de réaction et en plus la réaction est rapide et quantitative).



Remarque : le diode est très peu soluble dans l'eau donc en réalité en présence de I^- il se forme le triiodure I_3^- selon la réaction de dismutation : $I_2 + I^- = I_3^-$ (en pratique dans les équations on rajoute I^- de chaque côté et on remplace $I^- + I_2$ par I_3^-)

Pour repérer l'équivalence on ajoute un tout petit peu avant de l'amidon commercialisé sous le nom de thiodène qui donne une couleur bleu-noire à la solution et qui va permettre d'être plus précis sur le repérage de l'équivalence. On le verse au dernier moment car le complexe formé est un polymère qui encage le diode et le processus de déencagement est non instantané donc on fausse le volume à l'équivalence en versant trop de titrant.



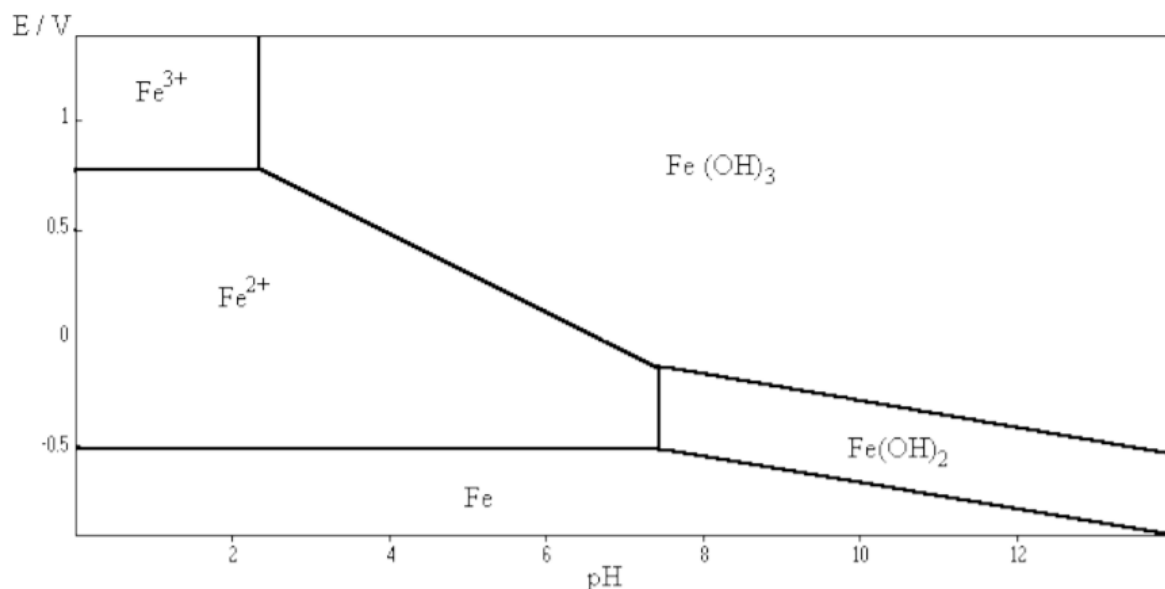
III Phénomène de corrosion (non présenté en leçon par manque de temps)

Définition : corrosion d'un métal est son oxydation par l'eau ou le dioxygène. En effet, les métaux purs sont des réducteurs associés à des oxydants qui peuvent être des cations métalliques, des complexes, des oxydes ou des hydroxydes.

Exemple du fer : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$

Si on place une tige métallique dans l'eau, certains atomes passent en solution sous forme ionique en laissant un excédant d'électrons dans le métal. Les cations restent au voisinage de la tige métallique chargée négativement dans une couche très mince (couche de Helmholtz). Si ce phénomène reste limité le métal sera peu oxydé. Alors, par convention on prend un seuil de $c_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la concentration en cations au-delà de laquelle on considère que le métal est corrodé. Critère pour la corrosion : si $[\text{Fe}^{2+}] > c_0$.

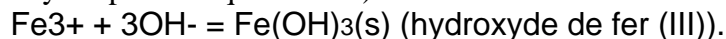
En conséquence, dans un diagramme potentiel pH, le domaine où le métal n'est pas corrodé est appelé **domaine d'immunité** (c'est le domaine d'existence du métal si on choisit une concentration de travail de c_0).



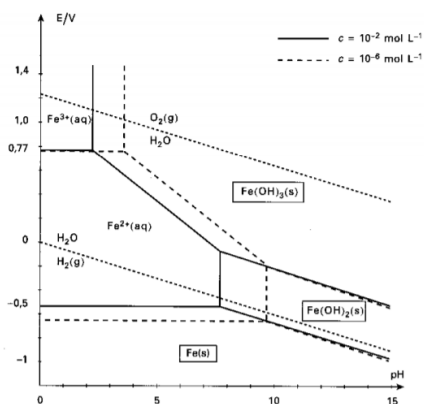
Sur ce diagramme déjà vu précédemment, construit avec la convention où la concentration de travail est la concentration seuil c_0 , on identifie alors le domaine d'immunité du fer ainsi que le **domaine de corrosion** de celui qu'on identifie au domaine de prédominance des cations métalliques.

Enfin, lorsque on passe en milieu basique, le fer va plutôt se trouver sous sa forme hydroxyde qui est solide. Cette couche hydroxyde protège alors le métal d'une oxydation en profondeur. On

appelle ce domaine le **domaine de passivation** = domaine d'existence des hydroxydes. (cas des oxydes pour les questions ?)



Maintenant, pour conclure de la stabilité du métal dans l'eau il suffit de superposer le diagramme potentiel pH de l'eau avec celui du fer.



Le fer ne possède pas de domaine d'existence commun avec l'eau : il est corrodé par de l'eau désaéré et à plus forte raison par de l'eau aérée (contenant du dioxygène dissous).

Ouvrir sur l'aspect cinétique (les diagramme ph nous dise ce qui est thermodynamiquement stable et instable mais si un métal est instable dans l'eau thermodynamiquement la réaction peut cependant être lente donc il faut aussi penser à la cinétique).

Questions posées

- 1) Tout ce qui est tracé serait dans un cours précédent ? Comment l'enseigneriez-vous dans les grandes lignes ?
R : parler des frontières verticales (échange de proton), frontières horizontales (échange d'e-) et oblique (échange des deux)
- 2) Différents types de frontières, mais y'a-t-il des conventions ? **R :** oui
Nommez les. **R :** convention simple, espèce atomique
- 3) Que prend-t-on comme concentration de travail dans les diagrammes qu'on trace ?
R : les concentrations auxquelles on se place pour les expériences
- 4) Des fois on se place à 10^{-6} pourquoi ?
R : dans la corrosion, c'est notre critère de corrosion à 10^{-6}
- 5) Est-ce que ce diagramme se satisfait à lui-même (on parle de corrosion) ?
R : il faut superposer avec le diagramme de l'eau
- 6) Vous vous êtes intéressées à la stabilité de l'ion iodate, écrire la formule de Lewis de IO_3^-
- 7) Pourquoi se place-t-on en milieu basique pour l'étape 1 de la méthode de Winkler ? On a Mn^{2+} , mais est-ce qu'on change de degré d'oxydation ?
R : on regarde le diagramme E-pH superposé de Mn, I, H_2O
- 8) Quel est l'ion le plus connu lié au manganèse ?
R : permanganate MnO_4^- , degré d'oxydation ? +VII
- 9) Sous quelle configuration électronique est le manganèse dans cet ion ?
R : on écrit la configuration fondamentale et après on utilise le degré d'oxydation, on obtient alors la configuration, il n'y a plus rien sur sa couche de valence, c'est bien
- 10) Comment expliquer la couleur violette du permanganate du complexe ?
R : pour les complexes transitions d-d pour les complexes absorption de certaines couleurs et pas d'autres. Pour cet ion, on a des transitions métal-ligand qui expliquent sa couleur
- 11) Un élève demande comment on sait qu'on est en excès ?
R : on calcule les quantités de matière normalement mais là on connaît pas la quantité de matière. On fait des essais pour établir un protocole, et on peut quand même évaluer à l'avance un taux limite qu'on attend et faire un excès avec ces limites
- 12) Comment peut-on qualifier ce dosage ?
R : titrage indirect
- 13) Quelles sont les demi-équations associées à la réaction de titrage que tu as indiqué ? couple Red-ox/ox-red ?

Commentaires

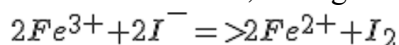
- Ouvrir la corrosion en conclusion aurait été bien
- Autre application : hydrometallurgie du zinc, petit manque dans la conclusion, fil conducteur de l'introduction avec la conclusion à penser
- Tous les points du programme ont été abordés (corrosion aurait été encore mieux), les notions étaient présentes
- Le plan était ok
- Winkler est une bonne manip pour illustrer cela

Expérience 1 - Titre : Réactivité du fer avec de l'iode

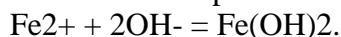
Référence complète : L'oxydoréduction, Sarrazin p 123

Équation chimique et but de la manip : tout en tube à essai, but est de se balader sur les diagrammes superposés de Fe et I

Réaction 1 : Fe^{3+} , I^- réagissent pour donner l'iode



Réaction 2 : on passe le diiode en phase organique avec le cyclohexane



Agiter l'ensemble : formation d'un précipité rouille et la phase organique se décolore. cela donne réaction 3

Réaction 3 : $\text{Fe}(\text{OH})_2$, I_2 forment $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de couleur rouille

Modification par rapport au mode opératoire décrit : aucune

Commentaire éventuel :

Hotte pour le cyclohexane

Phase présentée au jury :

Toutes les étapes

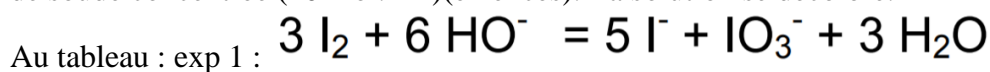
Durée de la manip : 5'

Expérience 2 - Titre : dismutation de l'iode en milieu basique

Référence complète : Sarazon : L'oxydoréduction p128

Équation chimique et but de la manip : montrer la dismutation

Verser quelques mL de solution d'iode (0.1 mol.L^{-1}) dans un tube à essai et ajouter quelques gouttes de soude concentrée (10 mol.L^{-1})(en excès). La solution se décolore.



Modification par rapport au mode opératoire décrit : aucune

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : tout

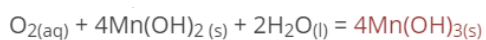
Durée de la manip : 2'

Expérience 3 - Titre : DOSAGE DE WINKLER

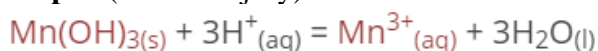
Référence complète : Le Maréchal, p78, La chimie expérimentale

Équation chimique et but de la manip :

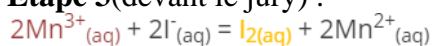
Étape 1 (faite en avance et dure 30min) : Eau + MnCl très soluble dans l'eau + soude -> Mettre en milieu basique pour que le dioxygène oxyde Mn²⁺



Étape 2(devant le jury) :



Étape 3(devant le jury) :



Étape 4 (devant le jury)

$\text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} = 2\text{I}^{-}_{(\text{aq})} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}$, on place du toutouène juste avant l'équivalence, pour repérer facilement l'équivalence

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

On prélève 20mL au lieu de 50mL pour l'étape 4, parce que sinon c'est long

Commentaire éventuel :

Il faut bien agiter fortement sinon on n'obtient pas de Mn(OH)₃(s)

Phase présentée au jury : tout sauf la 1ere étape (cinétiquement lente)

Durée de la manip : 10'

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

Question posée :

Valeurs de la RP : tu surprends quelqu'un qui triche à un contrôle et tu décides de lui mettre 0. Le lendemain, sa maman arrive et veut réviser la sanction que faites-vous ?

Réponse proposée :

R : on lui dit de prendre RDV, on n'arrive pas comme ça et on peut discuter de la sanction. expliquer la loi, expliquer que s'il le fait à des examens, grandes conséquences.

Commentaires du correcteur :

On n'est pas au service des parents, le RDV ok.
oui on peut réviser la sanction, dire ce que tu aurais fait pour punir, chacun sa façon de voir les choses