

LC 24 Titre : Diagrammes potentiel-pH (construction exclue) (CPGE)

Présentée par : Jules Fillette

Correcteur : Clément Guibert

Date : 15/11/2018

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

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

Bonne introduction avec un bref rappel des chapitres rédox et acide/base mis en parallèle. La problématique de l'interdépendance des deux est bien posée dès le début de la leçon et très bien mise en évidence par l'expérience qualitative d'introduction.

Le concept clef de la leçon, à savoir la superposition de différents diagrammes E-pH est également bien abordé, même s'il m'aurait paru préférable d'y passer un peu plus de temps lorsqu'il est évoqué pour la première fois.


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

Le plan proposé est intéressant mais trop long à mon goût. Les expériences sont pertinemment choisies mais également trop nombreuses selon moi. La seconde expérience ne me semble cependant pas utilisable, puisque le changement de couleur (et donc de degré d'oxydation du manganèse) n'apparaît que lorsqu'on utilise du papier. À creuser et reprendre, si vous tenez vraiment à cette expérience !

À mon humble avis, il est préférable de se tenir à distance de notions trop proches de celles liées à la construction des diagrammes E-pH (concentration de tracé...) et privilégier le développement de l'interprétation de procédés à l'aide de diagrammes. C'est le cas par exemple de l'hydrométallurgie du zinc ou encore de la méthode de Winkler. En particulier pour cette dernière expérience, justifier en détails chaque étape à l'aide des diagrammes E-pH peut occuper une part significative de la leçon.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Il est nécessaire d'avoir pleine connaissance de la toxicité des produits chimiques que vous utilisez. Cela est d'autant plus facile maintenant que vous avez libre accès à internet. À titre d'exemple, voici l'étiquette du toluène, extraite du site de l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) :



Toluène

Danger

H225 - Liquide et vapeurs très inflammables
H361D - Susceptible de nuire au fœtus
H304 - Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires
H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes
H315 - Provoque une irritation cutanée
H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges

Par ailleurs, il me paraît indispensable de spécifier systématiquement la concentration des solutions d'acide et de base utilisées, notamment (mais pas seulement, loin de là) parce que les risques qu'elles présentent diffèrent selon la valeur de celle-ci ! Par ailleurs, il me semble préférable d'utiliser l'unité en moles par litre plutôt qu'en molaires.

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

Expérience 1 :

Excellente expérience introductive, mais il faut veiller à bien mettre en évidence le rôle et l'utilité de chaque espèce impliquée. Et écrire une réaction bilan au tableau !

Expérience 2 :

Comme mentionné plus haut, si cette expérience est jolie sur le papier (c'est le cas de le dire), elle ne semble fournir les résultats escomptés qu'en présence de filtres en papier. À clarifier si vous voulez vraiment l'utiliser. En outre, aux concentrations utilisées, les couleurs sont vraiment difficiles à voir d'un peu loin.

Expérience 3 :

Encore une fois, l'expérience m'a paru intéressante et adaptée à la leçon. Cela étant dit, il me semble impératif de détailler à l'aide de schémas ce qu'il y a dans chaque phase et quelles sont les réactions qui y sont favorisées.

Il est vrai que, dans le rapport, le jury écrit : *Une description claire, à l'oral, du montage «réel» sur la paillasse est souvent bien plus efficace et pertinente qu'un schéma peu soigné ou incomplet réalisé hâtivement au tableau.*, mais, à mon avis, dans le cas d'expériences complexes telles que celle-ci, il est important de bien expliquer quelles sont les différentes étapes observées.

Expérience 4 :

La méthode de Winkler me semble parfaitement adaptée à cette leçon. Attention néanmoins : l'expérience est longue, son explication également, et c'est dans tous ses points de détails que réside l'intérêt de la montrer en classe. À bien travailler avant le jour J !

Remarque : contextualiser l'expérience paraît également important. En quoi la teneur en O_2 de l'eau nous donne une information sur sa potabilité ?

Voir biblio pour quelques sources utiles.

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

Vous constatez, lors d'une surveillance d'épreuve du bac, une fraude. Selon vous, est-ce une rupture d'égalité entre les élèves ? Comment procéderiez-vous ?

Voici quelques informations glanées sur des sites institutionnels et permettant de fournir une réponse assez complète à la question.

En cas de flagrant délit de fraude ou tentative de fraude, le surveillant de salle la fait cesser.

Il n'empêche pas le candidat de poursuivre l'épreuve, mais saisit les pièces ou matériels qui permettront d'établir ultérieurement la réalité des faits (smartphone, document papiers...). Il rédige un procès-verbal, signé par le ou les autres surveillants et le ou les auteurs des faits.

Le chef de centre peut dans certains cas décider l'expulsion immédiate du candidat (substitution de personne ou candidat qui perturbe l'épreuve).

Le procès-verbal est transmis au recteur qui saisit la commission de discipline du bac.

Jusqu'à la décision de la commission, le candidat ne peut ni obtenir les résultats de son examen ni s'inscrire dans un établissement public d'enseignement supérieur.

Il est convoqué au moins 10 jours avant la réunion de la commission, par lettre recommandée avec accusé de réception.

La convocation :

- *comporte l'énoncé des faits reprochés,*
- *lui indique qu'il peut présenter des observations (écrites ou orales),*
- *et l'informe qu'il peut être assisté ou représenté.*

L'audience n'est pas publique et se tient même si le candidat est absent. La commission prononce une relaxe ou une sanction disciplinaire.

Les cas suivants constituent une fraude ou tentative de fraude :

- la communication entre les candidats pendant les épreuves ;
- l'utilisation d'informations ou de documents non autorisés lors des épreuves ;
- l'utilisation de documents personnels, notamment les anti-sèches, ou de moyens de communication (téléphones portables, assistants personnels de type Palm Pilot, etc.) ;
- la présence d'un téléphone portable sur la table d'examen ou dans la main d'un candidat
- la substitution d'identité lors du déroulement des épreuves ;
- tout faux et usage de faux d'un document délivré par l'administration (falsification de relevé de notes ou de diplôme, falsification de pièce d'identité...).
- diffusion et communication de documents confidentiels comme les sujets d'examens par exemple.
- vol et recel de documents administratifs (exemple : sujets)
- corruption ou tentative de corruption d'un agent de la fonction publique en vue d'obtenir des documents confidentiels.

Cette liste n'est pas exhaustive.

La politique à l'égard des téléphones portables et des smartphones s'est considérablement durcie ces dernières années. Il est ainsi vivement recommandé aux candidats de se munir d'une montre le jour des épreuves, car, en aucun cas, le téléphone portable ne peut être utilisé comme montre.

Deux types de sanctions peuvent être appliqués :

Les sanctions administratives

La commission peut décider, selon les cas :

- un blâme,
- la privation de toute mention au diplôme,
- l'interdiction de participer à tout examen de l'Éducation nationale pendant 5 ans au maximum (bac ou post-bac),
- l'interdiction de s'inscrire dans un établissement public du supérieur (temporairement ou définitivement),
- l'interdiction définitive de passer tout examen de titre ou diplôme délivré par un établissement public du supérieur et de s'y inscrire.

La sanction s'accompagne de l'annulation de l'épreuve pendant laquelle s'est déroulé la fraude pour le candidat (il aura alors la note de 0).

N.B. : le candidat peut faire appel de la décision en saisissant le tribunal administratif.

- Code pénal, notamment les articles 313-1, 313-3, 441-1, 433-19, 441-2.

Hydrométallurgie du zinc (BUP)

LC 24 Titre : Diagramme E-pH (Construction exclue)

Présentée par : Jules Fillette

Correcteur : Clément GUIBERT

date : 15/11/2018

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie Tout-en-un PCSI		Dunod (2014)	
La chimie expérimentale - chimie générale	J.F. Le Maréchal		
L'Oxydoréduction	J. Sarrazin et M. Verdaguer		
Des expériences de la famille Red-Ox	D. Cachau-Herreillat		

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon :

CPGE (se concentrer sur l'interprétation et les applications)

Prérequis :

- Réactions Ox/Red
- Reactions Acide/Base

Intro

PWP : tableau récapitulatif sur les caractéristiques des deux types de réactions : A/B, Red/Ox.

On se pose la question d'une espèce qui va dans les deux réactions : exemple de l'eau qui intervient dans le couple A/B et redox

Comprendre l'influence de l'une sur l'autre.

2min30

I. Influence réciproque des deux types de réaction

1) Nécessité d'un diagramme à deux dimension

Exp 1

Réaction oxydoréduction influence le pH.

Red/ox : diagramme dans lequel les espèces à haut Nombre d'oxydation (NO) ont un potentiel

plus élevé. Les représentants de chaque NO changent en fonction du pH.
Tracé du diagramme de situation du Fer. Permet de retrouver les domaines de stabilité.

7 min

2) Premiers diagrammes - Convention de tracé

PWP diagramme de l'eau

Relation de Nernst : nécessité d'imposer une valeur à la pression de O_2 pour avoir une frontière nette = convention de tracé

PWP diagramme du fer

Constante de solubilité de $Fe(OH)_3 = Fe^{3+} + 3HO^-$

Choix des conventions de tracé : pressions partielles, concentrations. Ce choix modifie les valeurs du diagramme mais pas son allure

11min30

3) Réaction d'un élément sur lui-même

Exp 2 à l'aide du diagramme du manganèse : permanganate + soude + MnO_2

Obtention solution vert caractéristique de MnO_4^{2-} (explication par diagramme)

Coloration noir : après un certain temps on retrouve la couleur du permanganate (corroboré par les spectres)

17min

II. Superposition de diagrammes

1) Domaine de stabilité

Exp 3

PWP Diagramme de Fer et Iode. Commentaires sur la réaction grâce au diagramme. Les différentes étapes permettent de se balader sur le diagramme entre Fer et Iode, en fonction du pH. Résumé.

22min

2) Diagrammes de Cu et Zn

schéma de la Pile Daniell, et commentaire avec les diagrammes superposés (obtenus avec ChimGéné et mis sur PWP). Retrouver grâce aux diagrammes les réactions qui se font thermodynamiquement.

25min

3) Aspects du phénomène de corrosion

Diagramme Fer + Eau présentés entièrement sur **PWP** et en partie au tableau restreint à la zone qui nous intéresse ici. Présentation des différents domaines: domaine immunité qui n'existe pas car ce domaine est disjoint avec celui de l'eau donc la réaction a lieu / domaine de passivation (couche de solide recouvre l'électrode : corrosion commence mais s'arrête dès que l'électrode est recouverte de complexe) / domaine de corrosion (échange Fe^{2+} et eau ne s'arrête "jamais"). Rouille devrait être verte mais est rouge car oxydation avec le dioxygène de l'eau/air : on le comprend sur le diagramme

30 min

III. Application au dosage de Winkler

Importance du dioxygène dans l'eau : biologique : espèces présentes dans l'eau consomment le dioxygène, vérifier équilibre en O_2 : eau du robinet potable ?

Exp 4

Diagramme potentiel pH simplifié : étudier uniquement à $pH = 0$ et $pH = 14$
étapes du dosage :

1. Milieu basique (soude) oxydation de $Mn(II)$ par O_2
2. Passage en milieu acide dissolution des hydroxydes
3. Ajout de KI pour faire réagir le Mn^{3+} et obtenir I_2 et Mn^{2+} .

Pas le temps de finir le dosage de Winkler.

Questions posées

- Intérêt industriel : Diagramme utilisé dans 2 procédés : hydrométallurgie du zinc, et procédé Bayer sur l'aluminium
- Hydrométallurgie d'autre chose que du zinc ?
- Finir le dosage, explication de la présence de I_3^- à la place de I^-
- disparition de la couleur pendant le dosage disparition de I_3^-
- Pourquoi ajouter du thiodène pour le dosage ? Explication de la couleur.
- Comment appelle-t-on en physique le passage de jaune à incolore ou de bleu à incolore ?
- Qu'est ce que vous auriez inclus en plus si la construction était dans le programme ?
- Utilité des conventions de tracé ?
- Dans quel programme est le diagramme de situation ? Et la construction ?
- Comment justifier le choix des expériences par rapport aux autres ?
- Quelles expériences pourraient être utilisées avec des élèves ?
- Pourquoi le toluène doit être manipulé sous hôte ? Quel type de toxicité ?
- Pictogrammes sur la bouteille : nouveaux, anciens ?
- Autre solvant pour extraire le diiode ? Cyclohexane.
- Laquelle des 4 expériences serait mieux pour un lycée ?
- Qu'est ce qu'une situation déclenchante ? Comment organiser un TP ? Faire une présentation avant la séance ?
- Est ce que c'est l'expérience qui permet de dire que deux espèces en domaines disjoints peuvent réagir ? Pourquoi ne pas le montrer théoriquement ici ?
- Comment choisir les diagrammes E-pH présentés ? Commentaire sur le nombre ?
- Quand les présenter autrement que dans le cours ?
- Pédagogiquement mieux d'un faire un à fond ou d'en voir plusieurs.
- Est ce qu'il existe un moyen de vérifier expérimentalement que la réaction est favorisée thermodynamiquement ?
- Ouvrir vers une perspective cinétique ? Comment ? Les piles.
- Quels sont les nouveaux termes introduits pour cette leçon par rapport aux prérequis ?
- Définition du domaine d'immunité : pas de corrosion
- Corrosion du fer avec de l'eau ? (Prend trop de temps)
- Pourquoi dégrader la surface rend la réaction de corrosion plus facile ?

Commentaires

Pas besoin d'être aussi proche de la construction du diagramme, on peut mettre le principe de construction en prérequis et ne traiter que des applications.

Ecrire les équations des expériences au tableau : exploiter au maximum les expériences, quitte à en faire moins !

Il y a beaucoup de diagrammes présentés dans cette leçon, ce qui est frustrant car ça laisse peu de temps pour se balader dedans.

-> Moins d'expériences pour plus détailler ce qu'il se passe dans le diagramme

Eviter de faire l'expérience 2 car il y a un lien (inconnu) avec le papier filtre

Réponses aux questions sur Winkler dans la cinétique de la réaction.

On doit connaître la toxicité de tout ce qu'il y a dans le laboratoire. Ici, le permanganate est un fort oxydant, cyclohexane: CMR

Avoir un fil conducteur sur un ou deux diagrammes plus pédagogiques.

Expérience 1 - Titre : Réduction des ions iodates par le thiosulfate

Référence complète : L'oxydoréduction, J. Sarrazin, pp. 127-128

Équation chimique et but de la manip : Deux tubes à essai avec deux couples A/B différents : X,Y, on ajoute un indicateur coloré : les deux tubes à essais ont des couleurs jaunâtre. En mélangeant les deux tubes à essai, on voit la couleur de la solution changer : Bleu.

But = Voir que la réaction d'oxydoréduction influence la valeur de pH.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : Le bon indicateur coloré ici est le BBT. Il faut légèrement acidifier la solution d'ions iodates pour obtenir un changement de couleur convaincant lors du mélange.

Commentaire éventuel : Bonne manip introductive. Penser à revenir dessus au cours de la leçon pour écrire l'équation et en faire une analyse plus poussée.

Phase présentée au jury : Tout (avec les solutions initiales déjà dans les tubes à essai)

Durée de la manip : 1min

Expérience 2 - Titre : Médiomutation et dismutation de l'ion manganate

Référence complète : L'oxydoréduction, J. Sarrazin, pp. 129-130

Équation chimique et but de la manip : Montrer la dismutation et la médiomutation des ions permanganates lors d'une modification de pH.

- En milieu basique, on observe une couleur verte de la réaction : signe de la médiomutation des ions manganates (réduction du permanganate par MnO_2 en milieu franchement basique)
- En milieu acide on observe la dismutation de ces mêmes ions.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : Lors de l'ajout du solide MnO_2 dans le permanganate de potassium en milieu basique, la solution ne change pas de couleur. Elle vire du violet au vert seulement au contact du papier filtre. Manifestement personne n'a jamais vraiment su pourquoi... Et le jury sait que vous ne savez pas.

Commentaire éventuel : Ne pas faire cette manip le jour J. Il en existe de nombreuses autres pour montrer le même type de réaction qui sont moins casse gueule.

Phase présentée au jury : tout

Durée de la manip : 5 min

Expérience 3 - Titre : Réactions successives entre différents représentants du Fer et de l'Iode.

Référence complète : L'oxydoréduction, J. Sarrazin, pp. 126-127

Équation chimique et but de la manip :

- 1) On met en présence des ions ferriques Fe^{3+} réduit par les ions I^- de l'iodure de potassium
- 2) On ajoute au mélange précédent du toluène (phase organique) non miscible avec l'eau et dans lequel le diiode est beaucoup plus soluble : le diiode est passé dans la phase organique.
- 3) On ajoute délicatement le long du tube à essai de la soude directement dans la phase aqueuse pour observer la formation d'un précipité vert ($\text{Fe}(\text{OH})_2$)
- 4) On agite : la phase organique se décolore ce qui nous permet de dire que le diiode repasse en phase aqueuse pour oxyder $\text{Fe}(\text{OH})_2$. On obtient un précipité rouille caractéristique de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Commentaire éventuel : L'objectif de cette phase manipulation est de provoquer différentes réactions entre le fer et l'iode, à différents pH. Elle est très riche en interprétation sur le diagramme et met notamment en évidence les réactions entre espèces dont les domaines de stabilité sont disjoints.

Phase présentée au jury : Tout

Durée de la manip : 4 min

Expérience 4- Titre : Dosage de Winkler

Référence complète : Le Maréchal, pp. 77-81

Équation chimique et but de la manip : Doser l'oxygène présent dans l'eau du robinet pour connaître la santé de l'eau, par rapport au dioxygène. L'expérience est très bien décrite et analysée dans le Le Maréchal.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : Dilution du thiosulfate pour passer de 0.1 mol à 5 mmol pour avoir un volume équivalent plus sympa à présenter au jury.

Commentaire éventuel : Prévoir du temps (largement 10min) pour faire les manip proprement et expliquer tout bien en détail.

Phase présentée au jury : Tout sauf la première étape, après laquelle il faut attendre 30min (cinétique de réaction lente)

Durée de la manip : 10 min

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

Question posée : Vous constatez une fraude pendant la surveillance du BAC, est ce une rupture d'égalité ? Que feriez vous ? Démarche administrative ?

Réponse proposée :

Oui rupture du principe d'égalité de l'examen car chacun doit répondre avec ses connaissances et tricher ne met pas tout le monde sur le même niveau.

Pdt une épreuve du bac : faire sortir l'élève de la salle.

Faire un rapport

Commentaires du correcteur :

Confisquer les outils de triche et laissé faire la composition, faire un procès verbal avec le chargé de salle

On est pas là pour trancher, décision prise en commission.