

LC23 Titre : Diagrammes potentiel-pH (construction exclue) (CPGE)

Présentée par : Bernard Chelli

Correcteur : Clément Guibert

Date : 14/11/19

## Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

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

Le titre de la leçon est clair, en particulier dans ce qui doit en être exclu. Partant de cette base, il y a alors à mon avis deux stratégies possibles : se placer dans le cas d'une progression pédagogique où on ne construit à aucun moment les diagrammes, mais on les utilise seulement ou alors considérer que cette leçon en suit une autre où la construction des tableaux a été expliquée. Cette seconde possibilité me paraît de loin être la plus naturelle et la plus confortable, d'autant qu'elle entre en parfaite adéquation avec les programmes (*vide infra*). Dès lors, tout ce qui peut être abordé dans la leçon peut être assez facilement trouvé dans ledit programme.

Le concept clef de la leçon est la superposition de différents diagrammes E-pH mais il est également possible de parler de cas de dismutation ou encore plus facilement de médiamutation, comme proposé dans le programme

### Programme MPSI (identique en PTSI)

L'objectif de cette partie est donc de présenter les différents types de réactions susceptibles d'intervenir en solution aqueuse, d'en déduire des diagrammes de prédominance ou d'existence d'espèces chimiques, notamment des diagrammes potentiel-pH et de les utiliser comme outil de prévision et d'interprétation des transformations chimiques quel que soit le milieu donné. Les conventions de tracé seront toujours précisées.

Enfin, les diagrammes potentiel-pH sont présentés, puis superposés pour prévoir ou interpréter des transformations chimiques.

### 3. Diagrammes potentiel-pH

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Diagrammes potentiel-pH</b> Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH.  Lecture et utilisation des diagrammes potentiel-pH Limite thermodynamique du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.	Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données. Retrouver la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale. Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes. Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation en fonction du pH du milieu. Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamutation. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.  <b>Mettre en œuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.</b>

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

Bonne introduction avec une l'expérience qualitative d'introduction tout à fait à propos pour montrer l'interdépendance entre acide-base et rédox. Cependant, cela pose d'emblée la leçon comme étant probablement la première sur le chapitre des diagrammes potentiel-pH qui, comme détaillé plus haut, n'est pas forcément la meilleure approche selon moi. D'ailleurs, dans le plan proposé, la première partie était à mon avis trop proche de ce qu'on étudie lorsque l'on traite de la construction d'un diagramme potentiel-pH : en résultaient des louvoiements entre des notions abordées normalement en même temps que la construction (concentration de tracé, signification des frontières verticale, horizontale et oblique...).

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 de privilégier le développement de l'interprétation de procédés à l'aide de diagrammes, en accordant un temps particulier aux premières superpositions, en particulier celle avec le diagramme de l'eau, bien évidemment.

L'étude de procédés d'hydrométallurgie (telle celle du zinc) ou encore de la méthode de Winkler sont des exemples très classiques mais très utiles pour cette leçon. 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 :**

Attention à bien spécifier les conventions de tracé pour chaque leçon et à avoir un regard critique à leur égard quand c'est pertinent.

Par ailleurs, pour les tracés de diagrammes potentiel-pH, le logiciel ChimGéné est un peu archaïque mais peut s'avérer utile. Il tourne sous windows 10 / 64 bits mais devient difficile à trouver en ligne. J'en joins donc une version zippée avec le compte-rendu.

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

Expérience 1 : réaction entre  $\text{IO}_3^-$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  en présence de BBT.

Expérience qualitative pertinente pour introduire la notion de diagramme potentiel-pH.

Expérience 2 : immersion d'un clou de fer dans un tube à essai d'eau distillée.

Expérience qualitative qui introduit bien la conclusion !

Expérience 3 : solubilisation de l'alumine

Démonstration d'un principe utilisé dans l'hydrométallurgie de l'aluminium. Sans mélange avec d'autres métaux, le principe demeure néanmoins un peu abstrait et la comparaison de deux diagrammes E-pH plus artificielle même si, en effet, certaines expériences de séparation d'ions peuvent être assez longues à mettre en place et parfois plus délicates à mettre en œuvre que prévu (notamment en ce qui concerne la filtration de précipités).

Expérience 4 : expérience de Winkler

Expérience très riche, tant en terme d'exploitation des diagrammes E-pH (qu'il est nécessaire de bien maîtriser pour l'occasion) que d'un point de vue expérimental (prélèvements, dosage en retour...). Un conseil cependant : évitez d'avoir recours à une pipette de 50 mL si vous le pouvez, c'est long et douloureux !

<https://mycore.core-cloud.net/index.php/s/vjefT7h0XbsH005>

LC23 Titre : Diagrammes potentiel-pH (construction excluse)

Présentée par : Bernard CHELLI

Correcteur : Clément Guibert

date : 14/11/2019

## Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
<a href="http://www.agregationphysique.fr/images/Annales/Documents/LeconsChimie/CRs_2017-2018/LC24_CR_2017-2018_DiagrammesPotentiel-pH.pdf">http://www.agregationphysique.fr/images/Annales/Documents/LeconsChimie/CRs_2017-2018/LC24_CR_2017-2018_DiagrammesPotentiel-pH.pdf</a>			
<a href="http://mmsphyschem.com/tblSRP.pdf">http://mmsphyschem.com/tblSRP.pdf</a>			
<a href="http://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID_fiche=6244">http://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID_fiche=6244</a> (BUP 790)			
"La chimie expérimentale" tome 1 La chimie générale, Le Maréchal, p. 77-81			

Plan détaillé
<p><b>Niveau choisi pour la leçon :</b> CPGE programme de PSI</p> <p><b>Prérequis :</b> -réactions d'oxydoréduction -réactions acido-basiques -titrages indirects</p> <p><b>Introduction :</b></p> <p>« Dans le cadre des leçons précédentes les réactions d'oxydoréduction et acido-basiques ont été traitées. Les réactions acido-basiques se font avec échange d'un proton tandis que les réactions d'oxydoréduction se font avec échange d'un ou plusieurs électrons. Il a été aussi vu que les espèces qui prédominent en solution peuvent être représentées dans un diagramme avec un seul axe (respectivement celui du pH ou celui du potentiel standard <math>E^0</math>). Or, pour certaines réactions en solution les représentations à une dimension sont insuffisantes. »</p>

## I. Diagrammes potentiel pH.

### 1. Nécessité d'un diagramme à deux dimensions.

Illustration de cette nécessité via une première expérience introductive.

**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 :

- tube 1 contenant solution d'iodate de potassium à  $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$  + BBT (solution jaunâtre pH acide)

- tube 2 contenant solution de thiosulfate de sodium à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  + BBT (solution jaunâtre pH acide)

On mélange le contenu des tubes à essai dans un troisième à l'aide de pipettes Pasteur. Une réaction d'oxydoréduction (explicitée dans la suite) se produit. On voit la couleur de la solution changer : Bleu (pH basique).

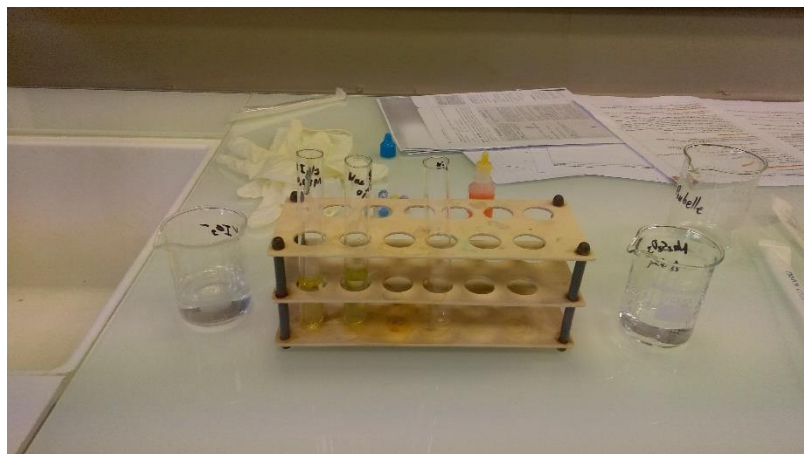
But = Voir que la réaction d'oxydoréduction influence la valeur de pH.

Modification par rapport au mode opératoire décrit dans la littérature :

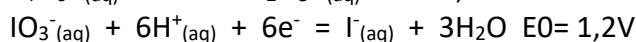
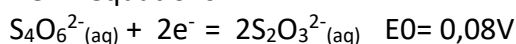
Le bon indicateur coloré ici est le BBT. Il faut légèrement acidifier la solution d'ions iodates pour obtenir un changement de couleur convaincant lors du mélange.

Phase présentée au jury :

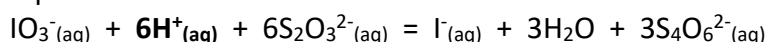
Tout (avec les solutions initiales déjà dans les tubes à essai).



Demi-équations :



Equation de la réaction :



On constate que la demi-équation du  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  consomme des ions  $\text{H}^+$  et donc la réaction va rendre le milieu plus basique.

9'00'' Dans l'équation de Nernst, on trouve :

$$E_{OI} - E_{OTh} = \frac{0,06}{6} \log \left( \frac{[I^-]_{eq} * [S_4O_6^{2-}]^3_{eq}}{[IO_3^-]_{eq} * [S_2O_3^{2-}]^6_{eq} * [H^+]^6_{eq}} \right)$$

Ainsi,  $\Delta E_0 - 0.06 * pH = \frac{0,06}{6} \log \left( \frac{[I^-]_{eq} * [S_4O_6^{2-}]^3_{eq}}{[IO_3^-]_{eq} * [S_2O_3^{2-}]^6_{eq}} \right)$

On constate alors que la réaction va modifier le pH de la solution.

D'où la nécessité des diagrammes (2D) de Pourbaix (Marcel Pourbaix 1904-1998, Belge)

## 2. Diagramme potentiel-pH de l'eau.

9'30''

Illustration des diagrammes potentiel-pH *via* l'exemple de celui de l'eau. Le dessiner au tableau.

Dire que les formes les plus oxydées se situent en haut du diagramme alors que les formes les plus réduites sont en bas.

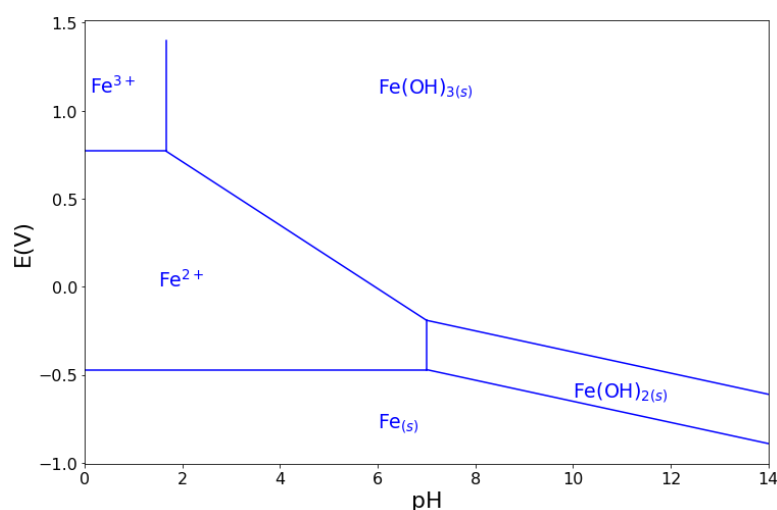
Remarques sur les conventions de tracé :

- On se place à T constante et on fait un choix pour  $E_0$  (on choisit  $pH=0$ ).
- On considère qu'à la frontière on a toutes les espèces en solution à même concentration ( $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  par exemple).
- Pour les espèces gazeuses, on fixe la pression de travail et on considère que la pression partielle est supérieure si on est dans la "zone de prédominance".

10'00''

## 3. Superposition des diagrammes.

- Montrer le diagramme du Fer



Expliquer les zones de prédominance *via* l'équation de Nernst appliquée au couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  :

$$E = E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[Fe^{3+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}} \right)$$

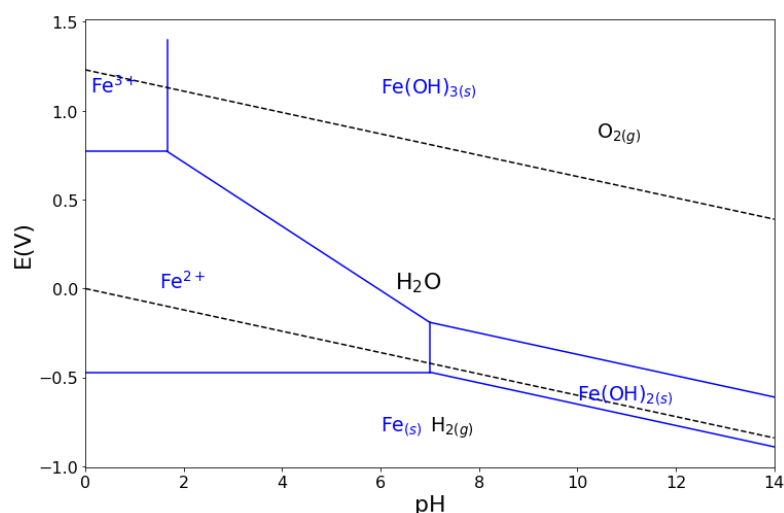
On voit ici que lorsque  $[Fe^{3+}]_{eq} = [Fe^{2+}]_{eq}$ , le potentiel est constant et égal à  $E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+})$ . De plus d'après cette expression,  $Fe^{3+}$  ou  $Fe^{2+}$  prédomine selon que l'on est au-dessus ou en dessous de la frontière (ici horizontale, donc dans ce cas particulier pas de dépendance en pH).

Expliquer les « frontières verticales » (existence du composé sous forme solide).

Il est important d'expliquer ces notions de prédominance et d'existence, en revanche on veillera à ne pas passer trop de temps sur ces questions étant donné que la construction des diagrammes n'est pas le sujet de la leçon.

11'45''

Expliquer que le grand intérêt des diagrammes est de représenter l'évolution d'un système en superposant plusieurs diagrammes de Pourbaix.



Cet exemple va servir à montrer que deux espèces chimiques qui se situent dans des zones disjointes vont réagir (principal intérêt du diagramme). Ceci peut s'expliquer par la différence des valeurs des potentiels standards  $E^0$  des couples oxydant/réducteur associés.

« Ces diagrammes sont construits sur la base des grandeurs thermodynamiques et nous indiquent quelles réactions sont possibles dans un système chimique. »

L'expérience suivante a pour but d'illustrer le fait que les diagrammes potentiel-pH sont une notion thermodynamique, qui peut nous informer sur les réactions qui sont possibles mais en aucun cas sur la cinétique de ces réactions (cette expérience est lancée tôt dans la leçon, et laissée en suspens ; un retour est fait en conclusion)

15'15''

**Expérience 2 - Titre :** Dissolution du Fer solide dans l'eau

**Référence complète :** -

Équation chimique et but de la manip :

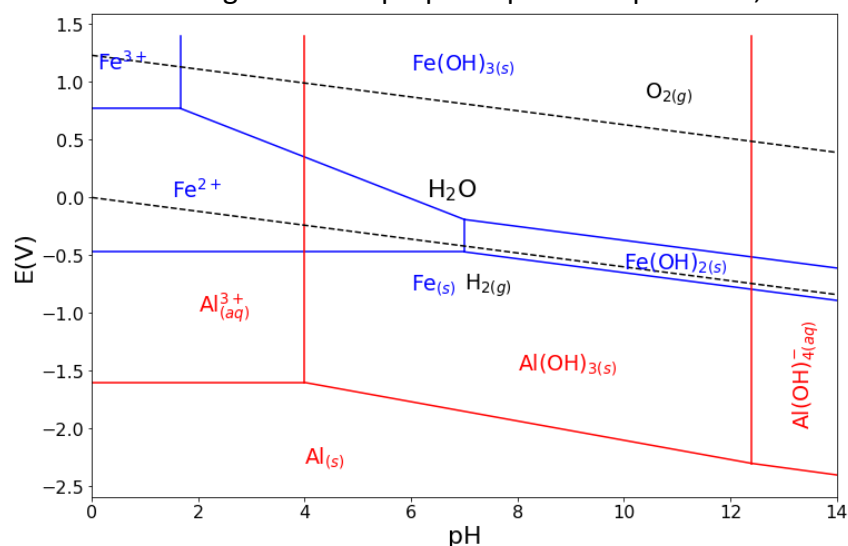
Mettre un morceau de Fer dans un b cher remplie d'eau. Attention VERIFIER QUE C'EST DU FER ET PAS DE L'INOX.

Phase présentée au jury : tout

(Faire transition avec le diagramme du fer application à l'extraction de l'alumine)

## II. Application industrielle-obtention de l'Alumine à partir de la bauxite.

- Expliquer l'intérêt avec un bref historique si nécessaire (voire BUP)
- Montrer les diagrammes superposés potentiel pH du fer, l'aluminium et l'eau.



- Expliquer le protocole du procédé Bayer
- Faire manip 3 pour illustrer le protocole

17'35''

**Expérience 3 - Titre** : Illustration simplifiée de la précipitation sélective de l'aluminium et du fer dans l'eau.

**Référence complète** : BUP 790 « Une vie d'aluminium »

Mesures à présenter :

- 1) Dissolution  $Al(OH)_3(s)$  dans l'eau
- 2) Ajout d'acide chlorhydrique pour diminuer le pH de la solution  $\rightarrow Al^{3+}$  formé d'après diagramme.
- 3) Ajout de soude pour augmenter pH  $\rightarrow Al(OH)_4^-$  seul en solution (disparition du précipité).

Transition avec d'autres applications : mesurer l'un des facteurs du contrôle de qualité de l'eau.

22'40''



### III. Mesure de la teneur en eau de l'eau du robinet.

#### **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.L<sup>-1</sup> à 5 mmol.L<sup>-1</sup> pour avoir un volume équivalent plus sympa à présenter au jury.

Phase présentée au jury :

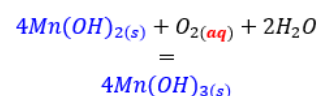
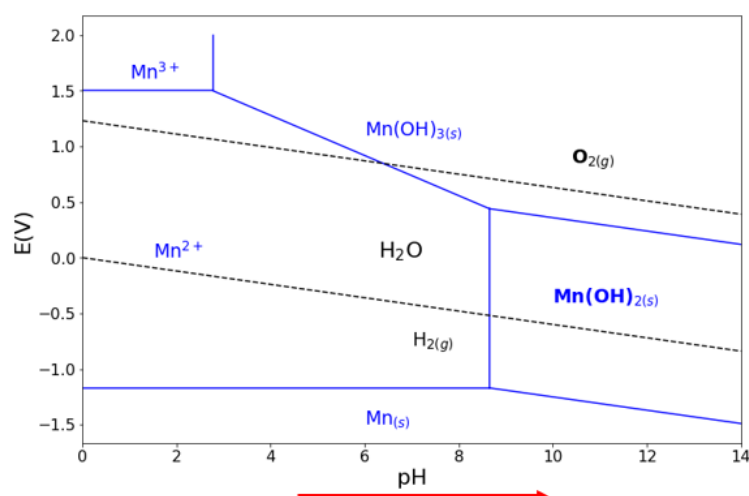
Tout sauf la première étape, après laquelle il faut attendre 30min (cinétique de réaction lente)

- SE METTRE SUR UN CRISTALLISOIR. En préparation nous avons ajouté dans un erlenmeyer avec un agitateur du MnCl<sub>2</sub> et de la soude solide (pH basique). Nous avons ensuite remplie à ras bord l'erlenmeyer avec de l'eau du robinet (IL NE DOIT PAS Y AVOIR DES BULLES d'AIR). LE FERMER IMMEDIATEMENT.

Expliquer avec les diagrammes ce qui se passe. (Passage en Mn(OH)<sub>2</sub> puis réaction avec oxygène sur slide).

- La réaction prend du temps (30 min) donc on utilise l'erlenmeyer que nous avons préparée en amont

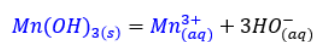
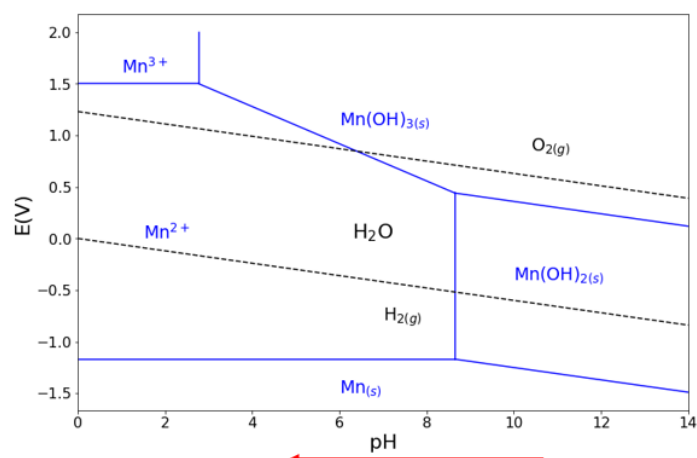
### Diagramme Pourbaix Winkler



- On verse le contenu de l'erlenmeyer dans un grand b cher (verser aussi l'agitateur) et on rajoute de l'acide concentré. Expliquer les réactions avec slides. Plus besoin de s'inquiéter du dioxygène à ce moment-là, donc on peut laisser à l'air libre.  crire équations avec ions Mn<sup>3+</sup> au tableau

26'30''

## Diagramme Pourbaix Winkler

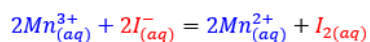
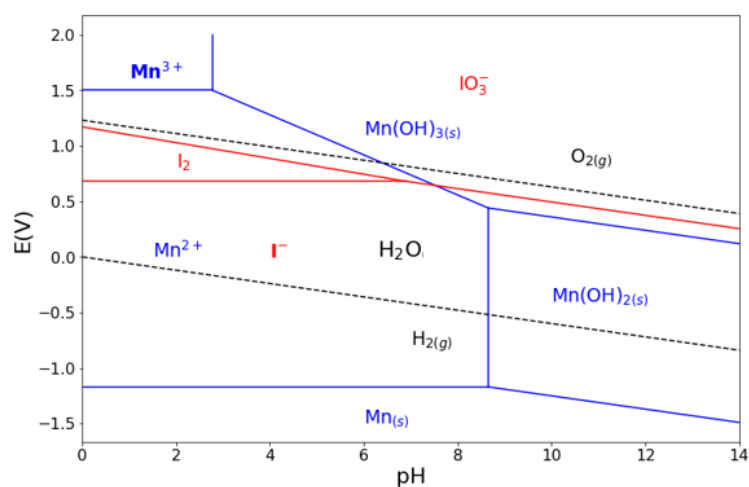


- On ajoute KI donc apparition d'ions I<sup>-</sup> qui vont réagir avec Mn<sup>3+</sup> formé et former du I<sub>2</sub> qui à son tour est complexé en ion triiodure. Écrire équation au tableau

32'00''

Remarque : on peut vérifier qu'on a bien I<sup>-</sup> en utilisant du thiodène (coloration noir du complexe formé avec amidon et thiodène).

## Diagramme Pourbaix Winkler

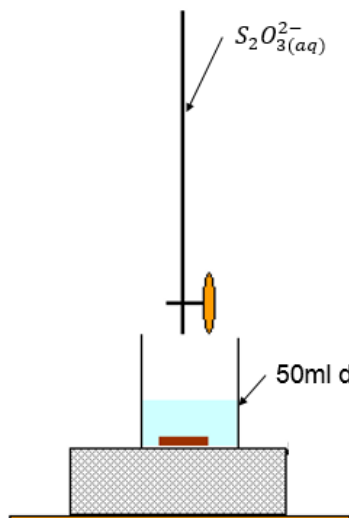


33'15''

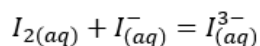
Doser les ions triiodure dans un échantillon de la solution avec du thiosulfate. Écrire équation au tableau.

Avant le dosage, laver une fois la burette avec du thiosulfate puis la remplir pour le dosage.

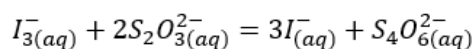
## Titration



Complexation du diode:



Reaction de titrage:



$V_{eq} \sim 9,2\text{mL}$

39'45''

## Détermination de $[O_2]$

$$[I_2]_{formé} = [I_3^-]_{dosé} = V_{eq} * \frac{[S_2O_3^{2-}]}{2V_0}$$

$$[Mn(III)]_{formé} = 2[I_2]_{formé} = V_{eq} * \frac{[S_2O_3^{2-}]}{V_0}$$

$$[O_2]_{dissout} = \frac{[Mn(III)]_{formé}}{4} = V_{eq} * \frac{[S_2O_3^{2-}]}{4V_0}$$

Numérotation	1A	1B	2	3
Classement	Excellente qualité	Potable	Industrielle	médiocre
Usages	Tout usage	Potable / Industrie alimentaire	Irrigation	refroidissement
$[O_2]$ dissout $\text{mg.L}^{-1}$	>7	5 à 7	3 à 5	< 3

J.-L. Vigne et al. Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux, 7ed.CRPC 1997-98 ENS chachan p. 86

Remonter à  $[O_2]$  avec formules sur slide :  $[O_2]_{dissout} = \frac{[Mn(III)]_{formé}}{4} = V_{eq} * \frac{[S_2O_3^{2-}]}{4V_0}$

Traduire en concentration  $\text{g.L}^{-1}$  ( $M(O_2)=16\text{g.mol}^{-1}$ ) et ajouter erreurs de mesure/incertitudes

Conclure sur ce critère pour l'eau du robinet de Montrouge.

**Conclusion :** Revenir sur l'expérience 2 et montrer le fer ne s'est pas entièrement dissous dans l'eau (voire presque pas). Ouverture sur la cinétique de réaction.

### Questions posées

- Pourquoi la concentration en dioxygène donne une indication de la qualité de l'eau ?
- Peut-on dissoudre autant de dioxygène qu'on le souhaite ?
- Dans le dosage de Winkler est-on à l'équilibre ?
- Importance du bouchon pour fermer l'erenmeyer ?
- A quel moment est-ce crucial ?
- A quoi correspond la valeur de  $7\text{mg.L}^{-1}$  ?
- Aurait-on pu calculer la concentration maximale en dioxygène ?
- Quelle est la différence entre  $\text{O}_2(\text{g})$  et  $\text{O}_2(\text{dissout})$  ?
- Sur quelle grandeur cela va jouer sur le diagramme ?
- Quelle grandeur intervient pour les composés dans l'équation de Nernst ?
- Est-il pertinent de dire qu'il y a une atmosphère de  $\text{O}_2$  dans le système étudié ?
- Quelle grandeur serait ici plus pertinente que la pression partielle en dioxygène ?
- L'activité vaut 1 ici pour  $\text{O}_2$  ?
- (réponse à la question précédente : non) Est-ce un problème ici ?
- Si trop peu de dioxygène est dissout, cela pose-t-il un problème ?
- La frontière  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{O}_2$  bouge-t-elle ?
- Les ions triiodures sont-ils différents de  $\text{I}_2$  ?
- D'un point de vue pédagogique, est-ce pertinent de parler d'ions triiodures ?
- Si on écrivait la réaction avec le triiodure, la constante de réaction serait-elle modifiée ?
- Pourquoi avez-vous obtenu un volume à l'équivalence différent de celui obtenu en préparation ?
- Quel solide est dissout dans l'expérience 3 ?
- Ce solide est soluble dans l'eau ?
- Solubilité du sulfate d'aluminium dans l'eau ?
- A quel pH ceci est possible ?
- Vous avez dit qu'avec l'alumine on peut obtenir de l'aluminium pur, par quel procédé ?
- Pour vous, quels sont les éléments le plus importants de cette leçon pour les étudiants
- La cinétique électrochimique peut-elle être abordée dans le supérieur ?
- Pourquoi avez-vous mis des gants dans la première expérience ?

### Commentaires

- Possibilité de dire qu'il y a déjà eu une leçon portant sur la construction des diagrammes potentiel-pH, et que cette leçon s'appuie dessus. Cette leçon doit être vue comme essentiellement : « superposition de diagrammes potentiel-pH ».
- Faire plus de détails des montages au tableau.
- Expliquer le choix du dosage de Winkler.

- Attention, il n'est pas toujours approprié de porter des gants. Ne pas utiliser les craies avec les gants.
- Faire plus de calculs au moment de la présentation des domaines disjoints. Calculer une constante de réaction.
- Ne pas tremper le papier pH dans une solution. On utilise une baguette en verre pour prélever une petite goutte.
- Montrer l'échelle de couleur du papier pH.
- Réaction acide-base  $\text{Mn(OH)}$  donne  $\text{Mn}^{3+}$  plutôt à équilibrer en milieu acide.
- Ne pas « s'approprier » les objets.

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

**Question posée :** Un élève vient demander s'il peut être absent au prochain TP pour une fête religieuse, comment réagissez-vous ?

**Réponse proposée :** Ecole laïque, devoir de toutefois marquer l'élève absent.

**Commentaires du correcteur :** Pour certaines journées bien spécifiques (pour l'islam, le judaïsme ou le bouddhisme), les élèves croyants ont l'autorisation de ne pas être présents. De plus l'enseignant a l'obligation de ne pas prévoir d'évaluation à l'une de ces dates ?