

# LC23 - Diagrammes E-pH (construction exclue) (CPGE)

Cléments (COLLÉAUX et DE LA SALLE)

28 mai 2020

## Niveau : CPGE

## Bibliographie

- *Oxydoréduction : concepts et expériences*, **Sarra-zin** → manip d'intro
- Un site → Retrouver les valeurs pour le fer
- Un autre site → Pour calculer les diagrammes
- Cachau ++ Porteu → Pour Winkler

## Prérequis

- Oxydo-réduction
- Réaction acido-basique
- Solubilité
- Dismutation, médiamutation

## Expériences



## Programme

### Table des matières

Table des matières	1
<b>1 Diagramme d'un élément</b>	<b>3</b>
1.1 Lecture d'un diagramme . . . . .	3
1.2 Détermination de constantes . . . . .	5
1.3 Stabilité propre d'une espèce . . . . .	6
<b>2 Utilisation des diagrammes</b>	<b>7</b>
2.1 Superposition de deux diagrammes . . . . .	7
2.2 Dosage du dioxygène par méthode de WINKLER . . . . .	8
2.3 Corrosion des métaux . . . . .	9

### 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 médismutation. 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>

FIGURE 1 – Programme MPSI

Belle vidéo !

## Introduction

Cette leçon vient après les cours d'oxydo-réduction. On va aujourd'hui voir le rôle du pH dans ces réactions et généraliser le rôle du pH dans les diagrammes d'existence/prédominance.

### Manip' : Mise en évidence du rôle du pH

✍ *Sarrazin*

Réaction des couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{I}^-/\text{I}_2$

Pour faciliter l'étude de systèmes chimiques, on va généraliser les diagrammes d'existence et de prédominance à 1D (une coordonnée) en diagrammes à 2D, les diagrammes potentiel - pH, les fameux E-pH, ou diagrammes de POURBAIX. Les deux coordonnées de ces diagrammes sont  $E$  le potentiel d'oxydo-réduction du système (comme défini dans le cours d'oxydo-réduction) et le pH (défini dans le cours des réactions acido-basiques).

## 1 Diagramme d'un élément

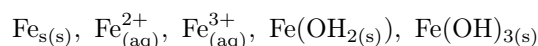
A partir d'un diagramme E-pH donné, il est possible de déterminer le domaine d'existence ou de prédominance des divers composés d'un même élément en solution aqueuse. Mais également de retrouver graphiquement toutes les grandeurs standards ( $E^0, pK_A, \dots$ ).

### Au programme :

Au programme il n'y a que l'analyse de diagrammes déjà tracés, on peut donc en balancer un vierge et expliquer comment on le remplit vu que ça c'est exigible.

### 1.1 Lecture d'un diagramme

Prenons comme exemple le Fer, que l'on a vu en intro. En solution aqueuse on considère 5 espèces différentes correspondant aux différentes formes sous lesquelles peut se mettre le Fer :



La première chose à faire dans l'étude d'un diagramme E-pH est d'attribuer à chacune zone son dérivé du fer. Pour cela il y a deux règles que l'on applique ici pour le Fer mais qui valables pour n'importe quel diagramme E-pH :

- l'ordonnée est le potentiel d'oxydoréduction de la solution et d'après les précédents cours d'oxred on sait que les espèces majoritaires aux grands potentiels sont les oxydants. On fait donc un premier tri des espèces considérées en les rangeant par nombre d'oxydation croissant de bas en haut, l'ordre sera le même dans le diagramme final (faire un premier tableau)
- l'abscisse est le pH et on sait que les espèces majoritaires aux grands pH sont les bases d'un couple acido-basique ou les espèces contenant des ions hydroxyde  $\text{HO}^-$ . On fait donc un second tri pour séparer horizontalement les espèces aux mêmes n.o.

Ce qui nous amène à ce tableau :

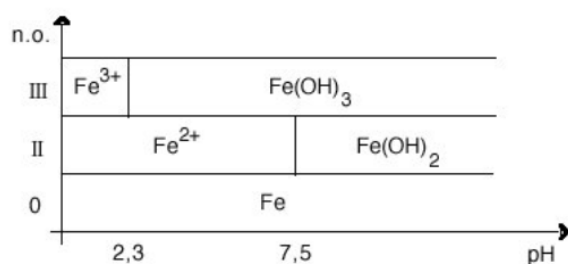


FIGURE 1.1 – Espèces prises en compte pour le Fer

tableau qui nous permet de remplir les zones vierges du diagramme maintenant complet. La simple lecture de ce diagramme nous informe sur l'état du Fer dans une solution à potentiel et pH fixés et c'est là tout l'intérêt de la chose.

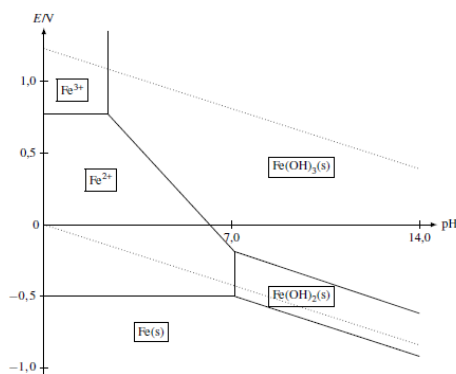


FIGURE 1.2 – Diagramme E-pH complété

### Conventions de tracé

Pour tracer les diagrammes E-pH, il faut se donner une convention pour les concentrations d'espèces en solution

- concentration simple en espèce : à la frontière, les concentrations de deux espèces en solution sont égales et égales à la concentration de tracé  $c_{\text{tracé}}$ . Ex pour  $\text{I}^-/\text{I}_2$  : à la frontière  $[\text{I}^-] = [\text{I}_2] = c_{\text{tracé}}$
- concentration totale en espèce : à la frontière, les concentrations de deux espèces en solution sont égales et leur somme est égale à la concentration de tracé  $c_{\text{tracé}}$ . Ex pour  $\text{I}^-/\text{I}_2$  : à la frontière  $[\text{I}^-] = [\text{I}_2]$  et  $[\text{I}^-] + [\text{I}_2] = c_{\text{tracé}}$
- concentration en élément : à la frontière, les concentrations en élément en solution sont égales et leur somme est égale à la concentration de tracé  $c_{\text{tracé}}$ . Ex pour  $\text{I}^-/\text{I}_2$  : à la frontière  $[\text{I}^-] = 2[\text{I}_2]$  et  $[\text{I}^-] + 2[\text{I}_2] = c_{\text{tracé}}$

Pour la suite, on bossera dans la convention concentration totale en espèce avec  $c_{\text{tracé}} = 10^{-2}$  M, ie  $[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2}$  M.

Maintenant qu'on a placé les espèces dans leurs domaines respectifs, un peu de vocabulaire (faire le lien avec les cours précédents où on a déjà introduit ce vocabulaire) :

- On parle de **domaine de prédominance** pour des espèces en solution : espèces acido-basiques ou oxydant/réducteur. Exemple des ions  $\text{Fe}^{2+/3+}$
- On parle de **domaine d'existence** pour des espèces solides : précipité ou métal solide. Exemple du  $\text{Fe}(\text{s})$  et des hydroxydes de Fer

Parlons maintenant des frontières entre ces différents domaines.

### Frontières horizontales :

Les frontières horizontales séparent deux éléments d'un couple oxydo-réducteur qui ne fait pas intervenir d'ions  $H^+$ , le potentiel d'équilibre sera indépendant du pH.

Exemple avec le couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  pour lequel on peut écrire la loi de Nernst qui montre qu'à l'équilibre des concentrations le potentiel est indépendant du pH

### Frontières inclinées :

Les frontières inclinées séparent deux éléments d'un couple oxydo-réducteur qui fait intervenir des ions  $H^+$  ou  $HO^-$ .

Exemple avec le couple  $Fe(OH)_2/Fe_{(s)}$  pour lequel on peut écrire la loi de Nernst qui montre qu'à l'équilibre le potentiel dépend du pH (écrire la demi-équation avec les ions  $H^+$  ça sera plus simple pour retrouver la pente)

### Frontières verticales :

Les frontières verticales séparent des espèces de même nombre d'oxydation, principalement un équilibre acido-basique ou une précipitation avec des ions  $HO^-$  (la complexation n'est pas au programme de MPSI).

Exemple avec la précipitation de  $Fe(OH)_3$

On connaît la constante d'équilibre associée à cette précipitation, est-ce qu'on pourrait la retrouver sur ce diagramme ?

## 1.2 Détermination de constantes

Sur un tableau d'avancement, redéfinir l'équilibre de solubilité de l'hydroxyde de Fer II et retrouver

$$K_s = [Fe^{2+}]_{eq} [OH]_{eq}^2$$

Sur le diagramme on peut lire le pH d'apparition du précipité (apparition, terme cohérent avec le domaine d'existence du solide), ici  $pH = 7.45$ . Voyons comment on peut remonter au  $K_s$  avec cette information. Nous mènerons les calculs sur ce solide en particulier mais la logique de ces calculs est à connaître et à savoir appliquer dans tous les équilibres de précipitation que vous pourrez rencontrer dans l'étude des diagrammes de Pourbaix.

$$\begin{aligned} K_s &= [Fe^{2+}]_{eq} [OH]_{eq}^2 \\ K_s &= [Fe^{2+}]_{eq} \left( \frac{K_e}{[H^+]_{eq}} \right)^2 \\ pK_s &= -\log [Fe^{2+}]_{eq} + 2pK_e - 2pH \end{aligned}$$

avec la convention de tracé choisie, on a  $[Fe^{2+}] = 10^{-2}$  M, ce qui permet de terminer le calcul et de montrer l'importance de la convention de tracé. On trouve finalement  $pK_s = 15.1$ , ce qui est la valeur tabulée.

On vient donc de voir un des intérêts du diagramme E-pH, la détermination de constantes d'équilibre par *simple* lecture. Et cela ne s'arrête pas aux simples équilibres de précipitation :

- détermination d'un  $pK_a$  : lors d'un équilibre acido-basique, le pH d'équilibre est directement égal au  $pK_a$ , indépendamment de la convention de tracé. Exemple du diagramme du Chlore et la détermination du  $pK_a$  du couple acide hypochloreux  $HClO$  / ion hypochlorite  $ClO^-$

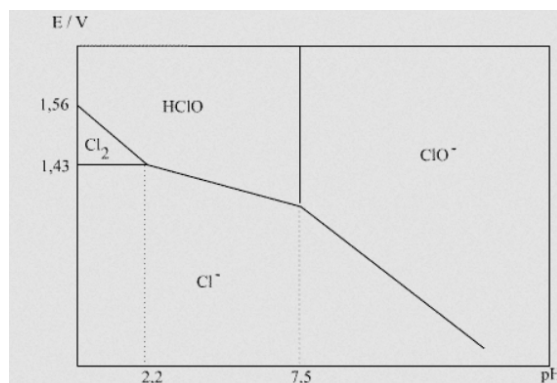


FIGURE 1.3 – Diagramme E-ph du Chlore - Il met en jeu un couple acido-basique

— détermination de potentiels standards : à  $pH = 0$  on lit les potentiels standards des couples ox-red en jeu (exemple sur  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ ). Mais attention à la convention de de tracé (exemple  $Fe^{2+}/Fe$ )!

■ Mais un diagramme peut nous apprendre encore plus ! Notamment sur la stabilité des espèces.

### 1.3 Stabilité propre d'une espèce

Lors de la lecture d'un diagramme E-pH, il est possible d'observer la stabilité d'un nombre d'oxydation de l'élément (ici le Fer). Pour cela, on s'intéresse à la position relative des différentes espèces entre elles. Si deux espèces d'un même élément ont une frontière commune elles seront toutes les deux stables en solution ( $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ ), alors que deux espèces ayant des domaines de stabilité disjoints vont réagir l'une sur l'autre.

Prenons le cas du nombre d'oxydation II du Fer, on observe que pour tout pH, la frontière  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  est au dessus de la frontière  $Fe^{2+}/Fe$ . Si on interprète ça en terme d'oxydo-réduction, ça veut dire que le diagramme de prédominance de  $Fe^{2+}$  pour le couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  a une partie commune avec le diagramme de prédominance du couple  $Fe^{2+}/Fe$ .  $Fe^{2+}$  est donc stable.

Cela peut aussi se voir par comparaison des potentiels standards : le  $E^\circ$  du couple où  $Fe^{2+}$  est oxydant est inférieur au  $E^\circ$  du couple où  $Fe^{2+}$  est réducteur.

En revanche, cette stabilité de  $Fe^{2+}$  implique que Fe et  $Fe^{3+}$  ne sont pas stables en solution (voir ça avec les diagrammes de prédominance/existence ou les potentiels standards qui peuvent être mieux ici : l'oxydant le plus fort réagit naturellement avec le réducteur le plus fort). Ils réagissent ensemble selon une réaction de **médiamutation** :

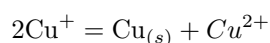


#### Définition : Médiamutation

Une **médiamutation** est une réaction d'oxydoréduction entre deux éléments de n.o. différents pour donner un nouvel élément de n.o. intermédiaire.

On peut rencontrer un autre cas de figure sur un diagramme E-pH, regardons par exemple celui du Cuivre.

On observe l'absence de l'ion  $Cu^+$  (ou on l'observe pas justement, à vous de voir) :  $Cu^+$  n'est pas stable en solution aqueuse acide. Il se produit une réaction de **dismutation** :



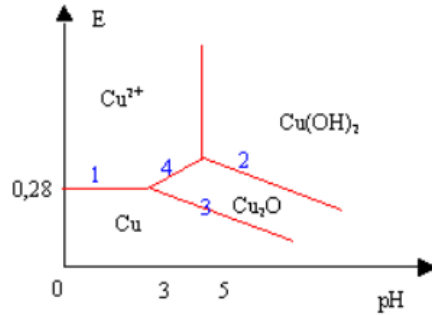


FIGURE 1.4 – Caption

### Définition : Dismutation

Une **dismutation** est une réaction d'oxydo-réduction entre une espèce d'un n.o. donné et lui-même pour former deux autres espèces, une de n.o. supérieur et l'autre de n.o. inférieur

Cette réaction s'explique facilement en regardant les valeurs des potentiels standards des couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^+/\text{Cu}_s$  : les deux diagrammes de prédominance de  $\text{Cu}^+$  n'ont rien en commun ce qui explique la réaction de  $\text{Cu}^+$  sur lui-même.

On peut maintenant s'intéresser à un exemple de la vie quotidienne, en étudiant la stabilité des espèces contenues dans l'eau de Javel. L'eau de Javel est une solution basique de chlore aux nombres d'oxydation I et -I. En milieu basique, ces deux nombres d'oxydation ont une frontière commune, ils ne vont donc pas réagir ensemble. Par contre, en milieu salement acide, les chlores de n.o. I et -I ont des domaines de prédominance disjoints, ils vont alors réagir ensemble, par médiamutation, pour former du dichlore, un gaz toxique. Ce phénomène provoque des accident ménager lorsque l'eau de javel est utilisée en milieu acide.

*Nous avons vu que dans le cas d'un seul élément, un diagramme E-pH nous permet de déterminer des constantes thermodynamiques utiles et d'étudier la stabilité d'un nombre d'oxydation. Nous allons maintenant étudier comment ces diagrammes E-pH, nous informent sur la réactivité entre deux éléments en solution.*

## 2 Utilisation des diagrammes

### 2.1 Superposition de deux diagrammes

Puisque les digrammes précédemment établis donnent les domaines de prédominance ou d'existence une fois l'équilibre atteint, la superposition de deux diagrammes peut nous donner des informations sur le sens spontané (favorisé **thermodynamiquement**) d'une réaction :

Deux espèces dont les domaines de stabilité sont disjoints vont avoir tendance à réagir ensemble.

#### Généralisation de la règle du $\gamma$

On apprend souvent en prépa la "règle du  $\gamma$ ", qui dit juste que l'oxydant le plus fort réagit spontanément avec le réducteur le plus fort. Ici, c'est pareil, mais on prend aussi en considération le pH. Les rôles "d'oxydant et réducteur les plus forts" dépende potentiellement (LOL) du pH!

Revenons alors sur la manip introductive...

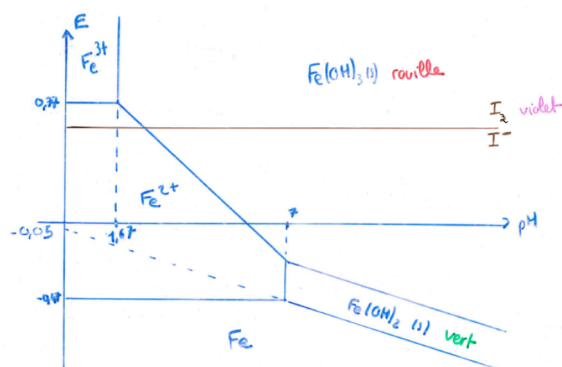
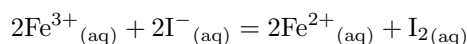


FIGURE 2.1 – Superposition des diagramme du fer et de l'iode

— Le  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$  réagit bien spontanément avec  $\text{I}^{-}_{(aq)}$



- Puis on sépare les deux composants avec une phase orga :  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  et  $\text{I}_{2org}$ . Aucune réaction ne se fait (on peut même mélanger un peu!).
- En passant en milieu basique, la phase aqueuse présente un précipité vert  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  et la phase orga est toujours violette à cause du diiode.
- Cette fois-ci, les domaines de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  et  $\text{I}_{2org}$  sont à nouveau disjoints et en remettant les phases en contact (mélange), une réaction spontanée se fait, on a alors disparition du précipité!

On peut donc trouver plusieurs applications à cette superposition, c'est ce que nous allons étudier dans les deux prochaines sous-partie :

- Faire des dosages indirect
- La corrosion des métaux

## 2.2 Dosage du dioxygène par méthode de WINKLER

Belle vidéo !

Titration du dioxygène dans l'eau par la méthode de Winkler (40 s pour l'ajout de dioxygène avec le chlorure de manganèse (II) (une autre solution a été préparée d'avance car l'oxydation du manganèse prend au moins 30 minutes), 2min34 pour l'ajout d'acide sulfurique, 4 min22 pour l'ajout d'iodure de potassium, 12min21 pour le début du titrage et 14min38 pour l'ajout d'empois d'amidon et la fin de titrage)(x2!)

Il s'agit d'une méthode de dosage indirect pour mesurer la concentration de dioxygène dissout dans l'eau. L'idée est de remplacer l'espèce à doser (qui ne peut pas être dosée directement pour différentes raisons) par une nouvelle espèce, dont on connaît une méthode de dosage efficace.

### Expérience : Dosage du dioxygène dissout dans l'eau

☞ Cachau p.413 + Porteu p.245

⌚ 30 min

Blablabla tmtc les bails. Petite question ordre de grandeur du jour : est-ce que la tour EIFFEL est plus lourde que tout l'air contenu dans le parallépipède rectanle de même bas et de même hauteur que la tour ?

Sinon faire le titrage en live c'est cool.



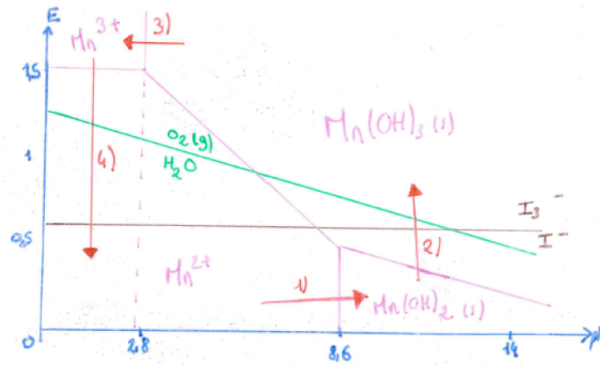


FIGURE 2.2 – Diagrammes  $E_{pH}$  du manganèse, de l'eau et de l'iode

Bon bah tout est expliqué sur ce diagramme... Quelques remarques :

- Les étapes 1) et 2) se font en même temps : l'ajout de soude produit du  $Mn(OH)_{2(s)}$  qui s'oxyde direct par le dioxygène dissout dans l'eau en  $Mn(OH)_{3(s)}$ . Cette réaction doit être totale.
- De même les 3) et 4) sont simultanée lors du passage en milieu acide, elles doivent être toutes les deux totales !
- Lors de l'étape 4), le  $Mn^{3+}$  est réduit seulement par les ions  $I^-$ , pas l'eau ! Sans doute que vu que le potentiel de l'iodure est plus faible, c'est un meilleur réducteur donc cette réaction est prépondérante devant la réduction par l'eau.
- On se retrouve alors avec du  $I_{3(aq)}^-$  en même quantité que le dioxygène dissout... On peut donc le titrer plus facilement avec du thiosulfate !

### Incertitudes

On doit prendre en compte différentes sources d'incertitude :

- Concentration en thiosulfate  $\Delta c$ , voir le labo
- Pour le volume équivalent :
  - incertitude sur la lecture  $\Delta V_{lec} = 0.05/\sqrt{3} = 0.03$  mL
  - incertitude de la burette  $\Delta V_{bur} = 0.05/\sqrt{3} = 0.03$  mL
  - incertitude de la goutte  $\Delta V_{goutte} = 0.05$  mL
  - incertitude liée à la méthode de détection  $\Delta V_{met}$  à déterminer
  - Finalement

$$\Delta V_{eq} = \sqrt{(\Delta V_{lec})^2 + (\Delta V_{bur})^2 + (\Delta V_{goutte})^2 + (\Delta V_{met})^2}$$

- Sur le volume d'eau  $\Delta V_{eau}$  : à déterminer

L'incertitude sur la concentration mesurée est alors

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eau}}{V_{eau}}\right)^2}$$

On compare ensuite cette valeur au tableau suivant :

Numérotation	1A	1B	2	3
Qualité	Excellente	Potable	Industrielle	Médiocre
Usages	Tous	Alimentaire, baignade, industrie...	Irrigation	Navigation, refroidissement
Concentration de $O_2$	$> 7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$5 - 7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$3 - 5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$< 3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

## 2.3 Corrosion des métaux

Certains métaux s'oxydent en présence d'eau ou de dioxygène. Ce processus est appelé corrosion (humide lorsque le dioxygène est dissout dans l'eau  $\blacktriangleleft$  LC25 ) et est l'un des problèmes majeur dans le

traitement du métal. Pour comprendre quels métaux sont plus susceptibles d'être corodés et les différentes stratégies de protection, on utilise encore une fois les diagrammes potentiel-pH.

Il s'agit de superposer les diagrammes du métal considéré et de l'eau. On distingue alors trois cas :

- Le métal et le l'eau ont des domaines compatibles : le métal n'est pas attaqué, les deux espèces peuvent exister simultanément. À ne pas confondre avec le **domaine d'immunité** qui est le domaine dans lequel le métal existe.
- Le métal présente une forme oxydée compatible avec le dioxygène : il ne sera donc pas sous sa forme pur, mais ne sera pas attaqué non plus. On peut utiliser des couches de métal oxydées pour protéger le métal pur intérieur. On parle de **domaine de passivité**.
- Le métal est oxydé sous forme soluble : l'oxygène détériore alors le matériaux, qu'il faut protéger. On parle de **domaine de corrosion**.

Donner quelques exemples, notamment montrer que le cuivre ne s'oxyde pas facilement (métal noble) contrairement au zinc qui se fait systématiquement attaquer par l'eau ( $Zn_{(s)}$  n'a pas de zone commune avec l'eau).

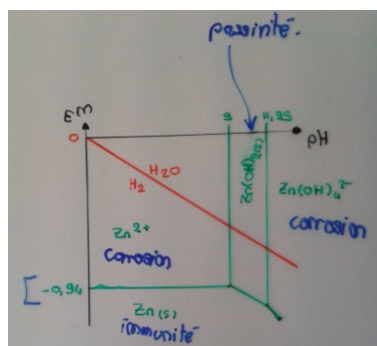


FIGURE 2.3 – Si on arrive à imposer un potentiel assez faible, même en présence d'eau, le zinc ne se corrode pas !

## Conclusion

Parler de l'hydrométallurgie ➡ *BUP 770, Grélias 2009 chap.21* :

**Lixiviation acide** Pour faire passer en solution

**Lixiviation neutre** Précipitation des ions fer III

**Cémentation** Réduction des cations métallique pr un autre métal

**Électrolyse** Pour reformer le métal

## Questions

Intérêt de doser le dioxygène de l'eau ? En quoi  $O_2$  est indicateur de la qualité d'une eau ? Une eau sans oxygène est signe de quoi (en matière de quantité de matière organique) ?

Existe-t-il d'autres critères qui permettent de décrire la potabilité de l'eau en rapport avec l'oxygène ? sans ? Lien avec  $PbO_2$

Méthode de Winkler, pourquoi le récipient doit être bien fermé ? Par quelle loi est régie la dissolution du dioxygène ?

Pourquoi se placer à pH basique ?

Pourquoi on agite longtemps ? Le diagramme E-pH ne donne aucune info sur la cinétique de la réaction entre  $O_2$  et  $Mn(OH)_2$ , qu'on peut supposer lente puisqu'il y a très peu de dioxygène dissous

Réaction entre les ions iodure et thiosulfate ?

Pourquoi on ajoute l'empois d'amidon à la fin du titrage ? Comment ça marche ?

D'où vient le mot "empois" d'amidon ?

Comment gérer les déchets à la fin du titrage du dioxygène ?

Qui est le responsable légal du traitement des déchets dans un lycée ? Le chef d'établissement.

Quand peut-on faire la méthode de Winkler au lycée ? EN TS spé physique, mais ça reste difficile à exploiter pour un lycéen.

Pourquoi on met toujours  $MnO_4^-$  dans la burette ? Sinon médiamutation

Qu'est-ce que les pluies acides ? Quels gaz en sont la cause ? Pouvez-vous écrire l'équation de formation des pluies acides ?

Quel est le gaz qui s'est formé quand vous avez plongé le clou dans l'acide nitrique ?

Où se trouve le domaine de corrosion dans le diagramme (E, pH) du fer ?

Pourquoi une solution d'ions fer II n'est pas stable ?

Pouvez-vous me donner le nombre d'oxydation du soufre dans l'ion thiosulfate ?

Qu'est-ce que le degré chlorométrique d'une eau de Javel ?

Qu'est-ce qu'on trouve aujourd'hui comme indication en composition sur les bouteilles d'eau de Javel ?

La réaction entre le diiode et les ions hypochlorite est-elle rapide ? Comment le savoir ? Si elle est lente, faites-vous une erreur par défaut ou par excès sur le degré chlorométrique ?

A quelle autre constante pourrait-on remonter à partir du diagramme E,pH du manganèse (constante de formation d'un complexe) ? Pouvez-vous le faire ?

Dosage Winkler : on peut dire que le taux de  $O_2$  est faible ou pas ? Comment la solubilité évolue avec la température ? Comment le voit-on expérimentalement ? Le dosage de  $O_2$  par la méthode de Winkler est-il toujours d'actualité ?

Diagramme du fer : Comment le diagramme évolue si la concentration de tracé  $C_0$  diminue ? Ok pour le E et pour les pKs ? Et pour les pentes ?

Diagramme du manganèse : on connaît le  $MnO_4^-$  pourtant on le voit pas sur le diagramme pourquoi ? (dismutation)

Retour sur l'hydrométallurgie du zinc, quelques précisions, comme les étapes qui précèdent celles de lixiviation et de cémentation.

Qu'est ce que le thiodène ?

Comment marche le papier pH ?

Pourquoi faire des transparents pour la première manip ? Pratique, mais de moins en moins utilisé au lycée

Partage du diiodure ? Comment savoir qu'il y en a dans la phase organique ? En phase aqueuse ? Les autres espèces peuvent-elles être en milieu organique ? Outil = couleur, théorique = coefficient de partage,  $Fe^{3+}$  = chargé et  $FeOH_x$  polaire donc mieux solubilisé par l'eau.

Problème dans les prérequis ? Pas le droit de mettre la construction des diagrammes E-pH, plus au programme.

$C=0.1\text{mol/L}$ , qu'est-ce que c'est ? Qu'est ce que ça change si on prend  $C=0.01$  ? Quelles sont les droites qui changeraient ? Conventions de tracé, Regarder ce que fait chimigné, l'expliquer.

Non

Les droites avec le solide qui a une activité de 1 qui ne compense pas la convention de tracé

Zones particulières en hydrométallurgie ? Passivation, corrosion, immunité.

Stabilité propre : Cas du fer ? A pH=10  $Fe^{2+}$  pas stable.

Thiodène : Qu'est-ce ? autre indicateur ? thiodène = empoi d'amidon + urée

Peut-on faire la méthode de Winkler en TP ?

Intérêt de la Flexcam ? Car diagrammes pas dans Chimigene, question à se poser : est-ce que les élèves possèdent le livre.

Calcul du  $K_s$  ? Parler en p $K_s$ , l'écart est moins grand.

Diagramme E-pH = thermo : En une phrase ? Construits sur Nernst = Thermo, ne pas dire réaction 'spontanée', mais dire plutôt réaction thermodynamiquement favorable.

- ★ Comment stabiliser l'ion manganèse 3 (qui se dismute) ?

*Par complexation, cela modifie la valeur de  $E^\circ$ .*

- ★ Le permanganate il est stable ?

*Dans l'eau non, il va oxyder l'eau mais ça va, cinétiquement c'est assez bloqué. On peut garder une solution de permanganate quelques jours.*

- ★ Degré d'oxydation du chlore dans l'eau de javel ?

*Y a +I dans l'ion hypochlorite et -I pour  $Cl^-$*

- ★ Formule du gaz moutarde ?

*Ché pa, c'est un dérivé chloré chelou.*

- ★ Expérimentalement on peut obtenir un diagramme ?

*Le diagramme E-pH il est fait dans le sens inverse de la leçon*

- ★ Quelles hypothèses pour tracer de tels diagrammes ?

*p, T fixés*

- ★ Expérimentalement tu t'attends à avoir ça ?

*Les diagrammes d'existence ouais mais pas les prédominances. Bloqué par la cinétique des foies*

- ★ Les frontières c'est asymptotique

- ★ Dire quelque chose des ions Fe II, expérimentalement on utilise quoi ?

*Du sel de Mohr, qui contient plus que des ions Fe II.*

- ★ Fe +II réagit avec l'air (O<sub>2</sub>) et dans le sel de Mohr c'est empêché. Blocage cinétique ?

- ★ Qu'est-ce qui varie en fonction de la concentration de tracé ?

*Entre Fe II et Fe<sub>(s)</sub>.*

- ★ Et sur le Cuivre ?

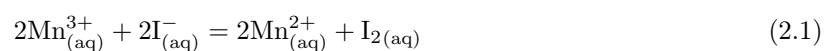
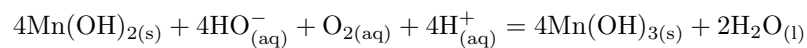
*Avec une certaine concentration de tracé on peut voir Cu I*

- ★ Explication de pourquoi y a un réaction quand les deux domaines sont disjoints ?

*L'état initial c'est deux points (Fe III et Fe<sub>(aq)</sub>) et l'état final c'est qu'un point donc il faut que ça réagisse..*

- ★ Diagramme du diiode.. Nom de IO<sub>3</sub><sup>-</sup>

*iodate*



## Commentaires

— Foutre médirotation et dismutation en pré-requis, pas besoin de le définir dans cette leçon.