

# Leçons de Chimie 2014 (Joévin Giboudot) <sup>1</sup>

## Plans des leçons détaillés

LC 0 — Rapport du Jury 2013 sur l'épreuve de Leçon de chimie. . . . .	5
LC 1 — Chimie et couleur (L) . . . . .	7
LC 2 — /Stéréochimie (L) . . . . .	8
LC 3 — Solubilité (L) . . . . .	10
LC 4 — Conversion d'énergie chimique (L) . . . . .	11
LC 5 — *Séparations, purifications, contrôle de pureté (L) . . . . .	12
LC 6 — Matériaux polymères (L) . . . . .	17
LC 7 — Chimie et développement durable (L) . . . . .	18
LC 8 — Synthèses inorganiques (L) . . . . .	19
LC 9 — Stratégies en synthèse organique (L) . . . . .	20
LC 10 — Dosages par étalonnage (L) . . . . .	21
LC 11 — Dosages par titrage (L) . . . . .	22
LC 12 — Optimisation des cinétiques de réaction (L) . . . . .	23
LC 13 — Synthèse organique : caractérisations par spectroscopie (L) . . . . .	24
LC 14 — Relation structure réactivité en chimie organique (L) . . . . .	25
LC 15 — Réaction chimique par échange de proton (L) . . . . .	26
LC 16 — /Capteurs électrochimiques (L) . . . . .	27
LC 17 — Molécules de la santé (L) . . . . .	29
LC 18 — Structures et propriétés des molécules du vivant (L) . . . . .	30
LC 19 — Solvants (CP) . . . . .	31
LC 20 — Classification périodique (CP) . . . . .	32
LC 21 — Solides cristallins (CP) . . . . .	33
LC 22 — Réactions d'oxydoréduction (CP) . . . . .	34
LC 23 — Réactions de précipitation (CP). (Agreg 2014, Note 15/15) . . . . .	35
LC 24 — *Dosages suivis par potentiométrie (pH-métrie exclue) (CP) . . . . .	38
LC 25 — Dosages acido-basiques (CP) . . . . .	46
LC 26 — Cinétique homogène (CP) . . . . .	47
LC 27 — Évolution et équilibre chimique (CP) . . . . .	48
LC 28 — Optimisation d'un processus de synthèse industrielle (CP) . . . . .	49
LC 29 — Hydrométallurgie (CP) . . . . .	50
LC 30 — *Diagrammes potentiel-pH (construction exclue) (CP) . . . . .	51
LC 31 — /Corrosion humide des métaux (CP) . . . . .	59
LC 32 — *Conformations et configurations (CP) . . . . .	60
<b>Annexe A</b> — Fiche recristallisation . . . . .	63
<b>Annexe B</b> — Agir en fonct. de l'état... (Agreg 2013, Note 04/05) . . . . .	64
<b>Annexe C</b> — Agir en fonct. de l'état... (Agreg 2014, Note 05/05) . . . . .	66

1. J'ai préparé ces quelques plans de leçons au sein de la prépa agrég de Toulouse au cours de l'année 2013/2014. Pour toutes questions ou erreurs, contactez-moi svp : legolas1038@hotmail.com.

## Plans des leçons détaillés

LC 0 — Rapport du Jury 2013 sur l'épreuve de Leçon de chimie. . . . .	5
LC 1 — Chimie et couleur (L) . . . . .	7
LC 2 — /Stéréochimie (L) . . . . .	8
1 Chiralité et carbone asymétrique	
1.1 Qu'est ce que la chiralité ? ([1] p.261)	
1.2 Carbones asymétriques ([2] p.313)	
2 Stéréoisomérisation de configuration ([2] p.314)	
2.1 Énantiomères	
2.2 Diastéréoisomères	
2.3 Propriétés comparées	
3 Stéréoisomérisation de conformation	
4 Propriétés biologiques et stéréoisomérisation ([2] p.317)	
4.1 Propriétés biologiques	
4.2 Conformation des molécules biologiques	
LC 3 — Solubilité (L) . . . . .	10
LC 4 — Conversion d'énergie chimique (L) . . . . .	11
LC 5 — *Séparations, purifications, contrôle de pureté (L) . . . . .	12
1 Extraction du limonène	
1.1 Montage d'hydrodistillation	
1.2 Séparation : décantation (extraction L/L)	
1.3 Purification : séchage + filtration	
1.4 Contrôle de pureté d'un liquide	
1.4.1 CCM	
1.4.2 Réfractométrie	
2 Synthèse de l'aspirine	
2.1 Montage à reflux : synthèse de l'aspirine	
2.2 Séparation : filtration sur Büchner	
2.3 Purification : recristallisation	
2.4 Contrôle de pureté d'un solide : Banc Köfler	

LC 6 — Matériaux polymères (L) . . . . .	17
LC 7 — Chimie et développement durable (L) . . . . .	18
LC 8 — Synthèses inorganiques (L) . . . . .	19
LC 9 — Stratégies en synthèse organique (L) . . . . .	20
LC 10 — Dosages par étalonnage (L) . . . . .	21
LC 11 — Dosages par titrage (L) . . . . .	22
LC 12 — Optimisation des cinétiques de réaction (L) . . . . .	23
LC 13 — Synthèse organique : caractérisations par spectroscopie (L) . . . . .	24
LC 14 — Relation structure réactivité en chimie organique (L) . . . . .	25
LC 15 — Réaction chimique par échange de proton (L) . . . . .	26
LC 16 — /Capteurs électrochimiques (L) . . . . .	27
1 Potentiel d'électrode	
1.1 Différence de potentiel	
1.2 Électrode normale à hydrogène	
2 Électrode de référence usuelle	
2.1 Relation de Nernst	
2.2 Électrode au calomel saturé	
2.3 Applications	
3 Titration potentiométrique des ions fer II par cérimétrie	
LC 17 — Molécules de la santé (L) . . . . .	29
LC 18 — Structures et propriétés des molécules du vivant (L) . . . . .	30
LC 19 — Solvants (CP) . . . . .	31
LC 20 — Classification périodique (CP) . . . . .	32
LC 21 — Solides cristallins (CP) . . . . .	33

LC 22 — Réactions d'oxydoréduction (CP) . . . . .	34
LC 23 — Réactions de précipitation (CP). (Agreg 2014, Note 15/15) . . . . .	35
1 Précipitation, solubilité et constante de réaction	
1.1 Notion de solubilité et de précipité	
1.2 Définition du $K_s$ et conditions de précipitation ([1])	
1.3 Mesure d'un $K_s$ par conductimétrie ([2])	
2 Paramètres de l'équilibre de précipitation	
2.1 Température ([1])	
2.2 Effets d'ions commun ([1])	
2.3 Diagramme d'existence d'un précipité ([1])	
3 Application : dosage potentiométrique d'une solution de KCl ([1])	
LC 24 — *Dosages suivis par potentiométrie (pH-métrie exclue) (CP) . . . . .	38
1 Dosage impliquant une réaction d'oxydo-réduction ([1] p.83)	
1.1 Capteurs électrochimiques ([3] p.574)	
1.1.1 Électrodes de référence	
1.1.2 Électrodes de 3 <sup>ème</sup> espèce	
1.2 Dosage du fer (II) par $\text{KMnO}_4$ ([1] p.83)	
1.3 Exploitation du dosage : Méthode de la dérivée	
1.4 Détermination de $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$	
2 Dosage impliquant une réaction de précipitation ([2] p.259)	
2.1 Électrodes de 1 <sup>ère</sup> espèce	
2.2 Dosage des ions $\text{Cl}^-$ dans le sérum physiologique	
2.3 Exploitation du dosage : Méthode de Gran	
2.4 Détermination de $K_s(\text{AgCl})$	
LC 25 — Dosages acido-basiques (CP) . . . . .	46
1 Dosage de l'acide acétique dans le vinaigre	
LC 26 — Cinétique homogène (CP) . . . . .	47
LC 27 — Évolution et équilibre chimique (CP) . . . . .	48
LC 28 — Optimisation d'un processus de synthèse industrielle (CP) . . . . .	49
LC 29 — Hydrométallurgie (CP) . . . . .	50

LC 30 — *Diagrammes potentiel-pH (construction exclue) (CP) . . . . .	51
1 Présentation des diagrammes potentiel-pH	
1.1 Le diagramme du fer	
1.2 Prévission de réaction	
1.3 Superposition de diagramme	
2 Application analytique : dosage de $\text{O}_2$ dissous dans l'eau du robinet (Méthode de Winkler)	
2.1 Diagramme de Mn, I et $\text{H}_2\text{O}$	
2.2 Démarche expérimentale	
2.3 Exploitation des résultats	
3 Application industrielle : séparation sélective de $\text{Zn}^{2+}$	
3.1 Diagramme du Zinc, du Fer et du Cuivre	
3.2 Démarche expérimentale	
LC 31 — /Corrosion humide des métaux (CP) . . . . .	59
1 Phénomènes de corrosion	
1.1 Mise en évidence du phénomène	
1.2 Utilisation des diagrammes E-pH	
1.3 Utilisation des courbes i-E	
2 Différents types de corrosion	
2.1 Corrosion uniforme	
2.2 Corrosion différentielle	
LC 32 — *Conformations et configurations (CP) . . . . .	60
1 Analyse conformationnelle	
1.1 Les molécules d'éthane et de butane	
1.2 Étude du cyclohexane	
1.2.1 Différentes conformations	

1.2.2 Énergie et stabilité

1.2.3 Cyclohexane polysubstitué

## 2 Stéréoisomérisation de configuration et énantiomérisation

2.1 Exemple et Définitions

2.2 Descripteurs stéréochimiques

2.3 Propriétés des énantiomères

## 3 Diastéréoisomérisation

3.1 Propriétés et définition des diastéréoisomères

3.1.1 Propriétés physiques

3.1.2 Propriétés chimiques

3.2 Descripteurs stéréochimiques

3.3 Séparation d'énantiomères

## Annexe A — Fiche recristallisation . . . . . 63

1 Théorie

2 Le choix du solvant

## Annexe B — Agir en fonct. de l'état... (Agreg 2013, Note 04/05) . . . 64

1 Analyse de la problématique : mots-clés

2 Activités au sein de la classe

3 Activités en dehors de la classe

## Annexe C — Agir en fonct. de l'état... (Agreg 2014, Note 05/05) . . . 66

1 Analyse de la problématique : mots-clés

2 Activités au sein de la classe

3 Activités en dehors de la classe

# LC 0 — Rapport du Jury 2013 sur l'épreuve de Leçon de chimie

Après une préparation d'une durée de 4 heures pour la leçon de chimie et l'épreuve « *Agir en fonctionnaire de l'Etat et de façon éthique et responsable* », les candidats disposent de cinquante minutes pour exposer leur leçon. Un entretien avec les membres du jury de vingt minutes au plus fait suite à cet exposé.

## Présentation de la leçon (50 min)

**L'exposé** dure au maximum cinquante minutes. Le jury avertit lorsque le temps de présentation approche de son terme (cinq minutes avant la fin). Les leçons écourtées significativement sont sanctionnées et les candidats dépassant les cinquante minutes réglementaires sont interrompus. La gestion du temps est importante : il convient de ne pas déséquilibrer la leçon en traitant à la hâte et, par conséquent, de manière confuse dans les dernières minutes, un pan entier du sujet proposé. Les dernières minutes de la leçon sont souvent mal utilisées : la conclusion doit être pensée à l'avance et ne pas reprendre mot pour mot une introduction éventuelle. La leçon a permis, en principe, d'avancer dans la compréhension de la chimie et cela doit apparaître naturellement en fin d'exposé.

Lors de l'exposé, les candidats peuvent utiliser plusieurs moyens de communication : tableau, vidéoprojecteur, rétroprojecteur. Souvent, les candidats le font avec dextérité et efficacité. Le jury recommande également de laisser apparent le plan de l'exposé, que ce soit sur le tableau ou sur transparent, selon la configuration de la salle et la taille du tableau disponible. Les schémas de montages doivent être soignés et réalistes. Le vocabulaire ne doit pas être relâché mais précis (on préférera les quantités de matière aux « nombres de moles » et les équations de réaction aux « équations bilan »). Enfin, les candidats doivent se détacher suffisamment de leurs notes pour donner à la présentation le dynamisme nécessaire. En particulier, le jury apprécie que le candidat écrive une formule chimique d'un composé ou une équation de réaction sans l'aide de ses notes (en particulier quand il convient d'ajuster les nombres stoechiométriques de l'équation). Quelques candidats font en effet un usage abusif de transparents pour y présenter tous les calculs ou écritures d'équations un peu délicats.

L'utilisation d'ouvrages pendant la présentation de la leçon est interdite.

Quel que soit le titre de la leçon, l'exposé doit être contextualisé et inclus dans une démarche d'apprentissage. Les choix des notions abordées pendant la leçon doivent être justifiés en regard de cette démarche, qu'il s'agisse de savoirs nouveaux ou d'une mise en perspective par l'expérimentation de savoirs théoriques déjà acquis. En ce sens, la leçon ne peut en aucun cas être conçue par le candidat comme une séance de travaux pratiques, elle doit s'articuler comme une progression des savoirs et savoir-faire à acquérir à un niveau donné, une fois l'exposé achevé. Les expériences présentées doivent être menées jusqu'à leur exploitation.

De plus, la présentation ne saurait être uniquement un exposé isolé dans le temps d'apprentissage des élèves. En cela, l'introduction ne peut se limiter à des pré-requis, mais les

concepts doivent être appréhendés de façon plus globale par rapport aux connaissances supposées assimilées jusque là par les élèves auxquels s'adresse le candidat. Le jury a apprécié que certains candidats aient eu le souci de présenter des expériences simples introductives, malheureusement pas toujours reprises au cours de la leçon. L'objectif d'une leçon n'est pas l'exhaustivité dans le domaine proposé. Il vaut mieux faire des choix et les annoncer, plutôt que de vouloir tout traiter trop rapidement. Le jury précise qu'il n'a pas d'idée préconçue sur la leçon, à ceci près qu'il attend une vision d'ensemble et non la reproduction d'un chapitre d'un ouvrage.

Même si le jury note un réel effort de la part des candidats pour construire une démarche scientifique s'appuyant sur des expériences, certaines prestations n'en comportent aucune : c'est souvent le cas des leçons qui traitent des concepts thermodynamiques, cinétiques ou de la description microscopique de la matière. Or une leçon ne saurait être constituée uniquement de calculs formels, ne présentant que des modèles théoriques sans lien avec la réalité. Une leçon dépourvue d'expériences adaptées sera donc toujours jugée incomplète et évaluée en conséquence.

**Les expériences** permettent d'une part de se confronter à la réalité, de valider ou d'invalider un modèle de recueillir l'information et d'autre part de mettre en valeur les compétences expérimentales du candidat. La description claire, à l'oral, du montage « réel » sur la paillasse est parfois plus efficace et pertinente qu'un schéma peu soigné ou incomplet.

S'agissant de la réalisation des expériences, le jury remarque de façon récurrente que les candidats ne comprennent pas toujours l'expérience menée, ou font souvent preuve de peu de recul par rapport aux protocoles expérimentaux qu'ils mettent en oeuvre. Les protocoles types issus de la littérature ne doivent pas être considérés comme faisant foi dans toutes les circonstances et doivent être adaptés aux choix pédagogiques du candidat. Les structures, les noms des composés chimiques utilisés lors de la présentation doivent être connus ainsi que leurs propriétés physico-chimiques (états physiques, propriétés de solubilité, etc.). Les états de la matière doivent être précisés lors de l'écriture des équations de réaction. Le jury apprécie fortement de la part des candidats qu'ils fassent preuve d'esprit critique et de prise d'initiative dans la mise en oeuvre des protocoles, qu'ils diversifient leurs sources, et qu'ils soient capables d'expliquer les conditions opératoires choisies.

On attend que les expériences soient abouties et qu'elles conduisent, au cours de l'exposé, lorsqu'elles sont qualitatives, à des conclusions et, lorsqu'elles sont quantitatives, à des exploitations rigoureuses. Le jury regrette qu'un candidat évoque des expériences qu'il aurait pu faire, ou seulement ébauchées en préparation mais non présentées.

Le jury note par ailleurs un effort sur les calculs d'incertitudes, mais il déplore parfois

la nature des facteurs pris en compte qui ne reflètent pas toujours la réalité expérimentale, notamment lors des dosages. La précision de la verrerie utilisée est en particulier très mal connue. Les confusions entre calculs d'incertitudes et écarts type sont également nombreuses dans ce type d'analyse. De même le jury rappelle que le nombre de chiffres significatifs donné pour un résultat fait partie intégrante d'une démarche rigoureuse. Il est également rappelé que la différence entre un résultat trouvé et une indication fournie par le fabricant, qui n'est pas une donnée théorique, n'est pas une incertitude sur la valeur.

Si le tracé d'une courbe a été réalisé en préparation, il convient de reprendre deux ou trois points devant le jury afin de prouver la reproductibilité de la méthode.

Les modèles moléculaires et les outils de simulation sont trop peu utilisés par les candidats alors qu'ils permettent d'illustrer avec les précautions nécessaires certaines notions pratiques ou théoriques, ou de justifier certains choix de protocoles expérimentaux. Mais, bien évidemment, la simulation ne doit pas se substituer purement et simplement à l'expérimentation et doit compléter et étayer des résultats expérimentaux.

Les expériences doivent être réalisées avec soin en maîtrisant des conditions opératoires et en respectant les consignes élémentaires de sécurité.

Le jury souhaite ainsi apporter quelques commentaires, suite à de nombreuses erreurs constatées lors des présentations :

- La chimie est une science expérimentale, elle doit amener à des résultats précis et argumentés, notamment lors de la réalisation des expériences ou de la confrontation à la théorie.
- En ce qui concerne la sécurité, le jury rappelle que l'usage des lunettes est obligatoire pour la manipulation de quasiment tous les produits chimiques. En revanche, les gants doivent être utilisés avec lucidité et uniquement lors de prélèvements ou manipulations de substances dangereuses et nocives, puis ils doivent être jetés.
- Les caractéristiques et modes de fonctionnement des appareils utilisés doivent être connus par le candidat : en particulier la constitution et le mode de fonctionnement des électrodes, du conductimètre et du spectrophotomètre.
- Les solutions tampons ont, par définition, des propriétés particulières, et ne sauraient être remplacées par des solutions de pH donné.
- Les expériences réalisées doivent être autant qualitatives que quantitatives, et ce à tous les niveaux.
- Il est parfois préférable de réaliser une caractérisation plutôt qu'un calcul de rendement sur un produit que les conditions de l'épreuve n'ont pas permis de sécher ou de purifier correctement.
- Il convient d'adapter les concentrations des solutions pour les tests, pour s'assurer des précipitations, dissolutions et décolorations sans avoir à utiliser de trop grandes quantités de réactifs.
- Dans un titrage, l'utilisation de la méthode de la dérivée suppose de disposer de suffisamment les mesures au voisinage de l'équivalence.
- Une transformation peut être totale quelle que soit la valeur de sa constante

d'équilibre (et inversement, ce n'est pas parce que la constante d'équilibre est plus grande que  $10^4$  que la transformation associée sera totale).

- Les techniques de caractérisation par spectroscopie, même si elles ne sont pas disponibles, restent très peu évoquées et leur théorie très mal connue, ce qui est regrettable pour de futurs agrégés au vu des nouveaux programmes de lycée
- Certaines notions fondamentales comme la notion d'élément chimique, la variance, les phénomènes de corrosion et les courbes intensité-potentiel posent encore trop souvent beaucoup de problèmes aux candidats.
- Une équation d'oxydoréduction est plus facile à écrire correctement quand on a écrit au préalable les demi-équations relatives aux couples mis en jeu.
- Lors des mesures relatives à l'électrolyse ou aux piles, les candidats doivent s'assurer de la cohérence des mesures faites.

## L'entretien (20min)

Le candidat ne peut pas consulter ses notes dans cette partie de l'épreuve. Les questions du jury ont plusieurs objectifs. Le premier est d'amener les candidats à corriger d'éventuelles erreurs ponctuelles. Le second, essentiel, est de vérifier la capacité des candidats à faire preuve de réflexion, tant dans le domaine théorique que dans le domaine expérimental. Les questions amènent la plupart du temps des réponses assez courtes : se lancer dans un développement de plusieurs minutes n'est pas une bonne stratégie. L'étendue des connaissances des candidats est parfois mise en évidence lors de cet entretien, mais le jury tient à faire savoir qu'il est sensible à la pertinence de la réflexion mise en jeu et à la capacité du candidat à proposer des hypothèses raisonnables face à une situation parfois inattendue. L'honnêteté intellectuelle est là aussi de rigueur. Le jury attend également de la part des candidats une maîtrise des concepts théoriques énoncés. Il n'est pas concevable pour un futur agrégé d'exposer des notions qu'il ne domine pas.

## Conclusion

La chimie est présente dans de nombreux aspects de la vie quotidienne. Elle est aussi au cœur de nombreuses questions de société, dans les domaines notamment du développement durable et des enjeux énergétiques.

De nombreux candidats, en faisant preuve d'une bonne maîtrise des fondamentaux de cette discipline, ont pu montrer qu'ils en comprenaient aussi les enjeux ; le jury les félicite. Il espère que les commentaires de ce rapport aideront les futurs candidats à réussir cette épreuve. La liste des leçons donnée à la fin de ce rapport s'appuie sur les programmes de physique-chimie en cours à la rentrée 2013 au lycée général et technologique et en CPGE.



# LC 2 — /Stéréochimie (L)

**Avant-propos :** Cette leçon a été présentée par *Pauline Dujardin* et corrigée par *F. Milon*.

## Programme

### T<sup>le</sup> S

#### Structure et transformation de la matière

Notions et contenus	Compétences exigibles
<b>Représentation spatiale des molécules</b> Chiralité : définition, approche historique.	Reconnaître des espèces chirales à partir de leur représentation.
Représentation de Cram.	Utiliser la représentation de Cram.
Carbone asymétrique. Chiralité des acides $\alpha$ -aminés.	Identifier les atomes de carbone asymétrique d'une molécule donnée.
Énantiométrie, mélange racémique, diastéréoisométrie (Z/E, deux atomes de carbone asymétriques).	À partir d'un modèle moléculaire ou d'une représentation, reconnaître si des molécules sont identiques, énantiomères ou diastéréoisomères. <i>Pratiquer une démarche expérimentale pour mettre en évidence des propriétés différentes de diastéréoisomères.</i>
Conformation : rotation autour d'une liaison simple ; conformation la plus stable.	<i>Visualiser, à partir d'un modèle moléculaire ou d'un logiciel de simulation, les différentes conformations d'une molécule.</i>
Formule topologique des molécules organiques.	Utiliser la représentation topologique des molécules organiques.
Propriétés biologiques et stéréoisométrie.	Extraire et exploiter des informations sur : - les propriétés biologiques de stéréoisomères, - les conformations de molécules biologiques, pour mettre en évidence l'importance de la stéréoisométrie dans la nature.

### 1<sup>ère</sup> S

L'isomérie Z/E est traitée dès la 1<sup>ère</sup> S : applications courants : la vision et l'isomérisation photochimique soit de l'acide maléique soit de l'azobenzène.

## Bibliographie

- [1] Durupthy, *Terminale S Physique-Chimie*. Hachette éducation, 2012.  
[2] JFLM, *Microméga, Physique-Chimie T<sup>le</sup> S*. Hatier, 2012.

## Prérequis

♥ Représentation de Cram.

## Plan

### 1 Chiralité et carbone asymétrique

- 1.1 Qu'est ce que la chiralité? ([1] p.261)  
1.2 Carbones asymétriques ([2] p.313)

### 2 Stéréoisométrie de configuration ([2] p.314)

- 2.1 Énantiomères  
2.2 Diastéréoisomères  
2.3 Propriétés comparées

### 3 Stéréoisométrie de conformation

### 4 Propriétés biologiques et stéréoisométrie ([2] p.317)

- 4.1 Propriétés biologiques  
4.2 Conformation des molécules biologiques

## Introduction

La **stéréochimie**, est une sous-discipline de la chimie ; elle implique l'étude de l'arrangement spatial relatif des atomes au sein des molécules. Une branche importante de la stéréochimie est l'étude des molécules chirales.

## 1 Chiralité et carbone asymétrique

### 1.1 Qu'est ce que la chiralité? ([1] p.261)

Approche historique : Pasteur.

Exemple concret avec des modèles moléculaires.

### 1.2 Carbones asymétriques ([2] p.313)

On montre qu'une molécule contenant un carbone asymétrique est une molécule chirale.

C'est une manière de classer les molécules.

## 2 Stéréoisométrie de configuration ([2] p.314)

### 2.1 Énantiomères

Modèle moléculaire et miroir pour montrer des molécules énantiomères.

## 2.2 Diastéréoisomères

Comparaison des solubilités et des températures de fusion de l'acide fumarique et l'acide maléique.

## 2.3 Propriétés comparées

	$T_{\text{fus}}$ et $T_{\text{éb}}$	Propriétés chimiques
Diastéréoisomères	Différentes	Différentes
Énantiomères	Identiques	Identiques, sauf lors d'interactions et de réactions avec une autre molécule chirale

## 3 Stéréoisomérisation de conformation

On montre avec des **modèles moléculaires** ou d'un logiciel de simulation qu'elles sont les différentes conformations d'une molécule.

## 4 Propriétés biologiques et stéréoisomérisation ([2] p.317)

### 4.1 Propriétés biologiques

Goût des asperges en fonction de l'énantiomère de l'asparagine que les récepteurs du goût détectent ou non. Les récepteurs étant chiraux, un même récepteur ne pourra détecter qu'un des deux énantiomères et enverra alors un signal de goût amer ou de goût sucré.

### 4.2 Conformation des molécules biologiques

Une protéine est une molécule biologique constituée d'un enchaînement d'acides aminés. L'albumine humaine en contient 610. Une protéine existe dans une conformation particulière qui lui donne sa structure 3D et ses propriétés sont liées à cette structure.

L'albumine confère au blanc d'oeuf son aspect gluant. Un chauffage à 71°C suffit pour lui faire perdre définitivement sa conformation de référence. Alors elle coagule et le blanc d'oeuf devient dur.

Autre exemple : Parkinson ou Alzheimer.

## Questions

➔ Quelles sont les types de conformations ?

*décalée, éclipsée, décalée-anti*

➔ Si on prend une photo à l'instant  $t$  qu'est-ce qu'on observe ?

*On aura des pourcentages de n'importe quel angle, avec le pourcentage majoritaire pour la conformation la plus stable.*

➔ Si on veut favoriser une conformation, vaut-il mieux refroidir lentement ou rapidement ?

*refroidir lentement : on garde la conformation la plus stable.*

➔ Pourquoi une protéine adopte-t-elle une conformation plutôt qu'une autre ?

*Repliement des protéines, liaisons hydrogènes intramoléculaires, interaction hydrophile et hydrophobe, interaction de VdW, présence de groupements chargés.*

➔ Particularité de l'acide lactique, où le trouve-t-on ?

*Dans le corps humain, dans les muscles. Quand il est présent c'est mauvais signe car ça tétanise (courbatures).*

➔ Qu'est-ce que la L et D carvone ? Nomenclature pour différencier les énantiomères ? Il y a un lien entre la nomenclature (+), (-) et (L), (D) et (R), (S) ?

*Pas de lien entre les nomenclatures : ( $\pm$ ) pouvoir rotatoire ; (R,S) pour les énantiomères selon les règles CIP ; (L,D) nomenclature bizarre des biologistes du à Fischer.*

➔ Un mélange racémique a-t-il un pouvoir rotatoire ?

*Non car c'est un mélange équimolaire d'énantiomères.*

➔ Pourquoi le pKa de l'acide maléique est-il plus petit que celui de l'acide fumarique ?

*Liaison H intramoléculaires après avoir libéré un proton dans l'acide maléique le stabilise. Donc pKa plus petit*

## Remarques du correcteur

☞ On montre d'abord par exemple la différence d'odeur et de solubilité des deux carvones et ensuite on définit leurs structures.

# LC 3 — Solubilité (L)

## Programme

### T<sup>le</sup> STL Option SPCL

#### Séparation et purification

##### Notions et contenus

Réaction de dissolution d'une espèce chimique dans l'eau.

Solution saturée et notion de solubilité. Quotient de réaction et constante d'équilibre de dissolution.

Solubilité d'une espèce chimique dans l'eau.

Paramètres influençant la solubilité d'une espèce chimique en solution aqueuse :

- température ;
- composition de la solution.

Extraction d'une espèce chimique d'une phase aqueuse :

- par dégazage ;
- par solvant ;
- par précipitation.

Prévision de l'état final lors de la dissolution d'une espèce chimique dans l'eau.

Séparation et développement durable.

##### Capacités exigibles

- Illustrer expérimentalement la notion de solubilité.  
- Montrer que lors d'une dissolution le quotient de réaction  $Q_r$  évolue vers la constante d'équilibre  $K$  et qu'il ne peut l'atteindre que si la quantité d'espèce apportée est suffisante.

- Associer solution saturée et système chimique à l'équilibre.

- Comparer et interpréter les solubilités de différentes espèces chimiques dans l'eau en termes d'interactions intermoléculaires et d'éventuelles réactions chimiques qu'elles engagent avec l'eau.

- À partir des caractéristiques de la réaction de dissolution d'une espèce chimique dans une solution aqueuse, prévoir les paramètres influençant sa solubilité (température, pH, ions communs).

- Proposer un protocole pour extraire une espèce chimique dissoute dans l'eau.

- Choisir un solvant pour extraire une espèce chimique et réaliser une extraction par solvant.

- Proposer ou suivre un protocole pour extraire sélectivement des ions d'un mélange par précipitation.

- Prédire si la solution obtenue par dissolution d'une espèce chimique est saturée ou non en comparant  $Q_r$  et  $K$ . Confronter les prévisions du modèle de la transformation avec les observations expérimentales.

- Extraire des informations pour justifier l'évolution des techniques de séparation et repérer celles qui s'inscrivent davantage dans le cadre du développement durable.

### 1<sup>ère</sup> S

Solide ionique. Interaction électrostatique ; loi de Coulomb.

Solide moléculaire. Interaction de Van der Waals, liaison hydrogène.

Électronégativité.

Effet du caractère polaire d'un solvant lors d'une dissolution.

Conservation de la matière lors d'une dissolution.

Variation de température et transformation physique d'un système par transfert thermique.

Interpréter la cohésion des solides ioniques et moléculaires.

*Réaliser et interpréter des expériences simples d'électrisation.*

Recueillir et exploiter des informations sur les applications de la structure de certaines molécules (super absorbants, tensioactifs, alginates, etc.).

Prévoir si un solvant est polaire.

Écrire l'équation de la réaction associée à la dissolution dans l'eau d'un solide ionique.

Savoir qu'une solution est électriquement neutre.

*Élaborer et réaliser un protocole de préparation d'une solution ionique de concentration donnée en ions.*

*Mettre en œuvre un protocole pour extraire une espèce chimique d'un solvant.*

Interpréter à l'échelle microscopique les aspects énergétiques d'une variation de température et d'un changement d'état.

*Pratiquer une démarche expérimentale pour mesurer une énergie de changement d'état.*

# LC 4 — Conversion d'énergie chimique (L)

# LC 5 — Séparations, purifications, contrôle de pureté (L)

**Avant-propos :** Cette leçon a été présentée par *Joévin Giboudot* le 23/05/2014 et corrigée par *I. Hallery*.

## Bibliographie

- [1] JFLM, *Tome 2 Chimie organique et minérale*. Dunod, 2007.
- [2] Mesplède, *100 manipulations de chimie organique et inorganique*. Bréal, 2004.
- [3] Grécias, *Chimie PCSI 1<sup>ère</sup> année*. Tec & Doc, 2003.
- [4] Porteu-de-Buchère, *L'épreuve orale du CAPES de Chimie*. Dunod, 2008.
- [5] Livres de la classe de Seconde.

## Programme

- ☞ **5<sup>ème</sup>** : Filtration, distillation.
- ☞ **Seconde** – Thème *Santé* : Extraction, séparation et identification d'espèces chimiques (aspect, températures de changement d'état, solubilité, densité, masse, volumique). CCM.
- ☞ **1<sup>ère</sup> S** – Thème *Comprendre* : Distillation fractionnée. Extraction par solvant.
- ☞ **1<sup>ère</sup> STL** – Parcours *Chimie et développement durable* : Techniques séparation : distillation, recristallisation, filtration sous vide. Chromatographie : CCM et colonne. Analyse qualitative : tests à partir de banque de données, validité des tests : précision, seuil. Analyse quantitative : banc Kofler, réfractomètre, verrerie graduée, balance, pH-mètre, conductimètre, spectrophotomètre.
- ☞ **T<sup>le</sup> STL** – Thème *Habitat* : Élimination d'une espèce par extraction par solvant.
- ☞ **T<sup>le</sup> STL** – Option *Chimie et Développement durable* : Extraction d'une espèce par dégazage, par solvant, par précipitation.
- ☞ **T<sup>le</sup> STL** – Option *Systèmes et procédés* : Diagramme binaires : distillation, nature distillat, analyse par réfractométrie, colonnes, distillation sous pression réduite.

## Plan

### 1 Extraction du limonène

- 1.1 Montage d'hydrodistillation
- 1.2 Séparation : décantation (extraction L/L)
- 1.3 Purification : séchage + filtration
- 1.4 Contrôle de pureté d'un liquide
  - 1.4.1 CCM
  - 1.4.2 Réfractométrie

### 2 Synthèse de l'aspirine

- 2.1 Montage à reflux : synthèse de l'aspirine
- 2.2 Séparation : filtration sur Büchner
- 2.3 Purification : recristallisation
- 2.4 Contrôle de pureté d'un solide : Banc Köfeler

## Introduction

→ On peut lire [3] p.320, [2] p.17, [4] p.396 pour se rafraîchir les idées concernant les différentes techniques de séparation et de purification.

→ L'un des buts de la chimie est d'étudier les différents composants de la vie quotidienne à l'échelle moléculaire (submicroscopique). Comme la nature est complexe, il est difficile d'isoler ces composants. C'est pourquoi depuis des centaines d'années le chimiste inventent des méthodes d'extraction et de purification des différents composés.

→ Prix Nobel de Chimie en 1946 par trois américains (Sumner, Northrop et Stanley) pour la découverte de la cristallisation des enzymes et pour la préparation d'enzymes et de protéines virales sous forme purifiée.

→ Il est fréquent de devoir isoler un produit spécifique, ayant des propriétés gustatives, curatives, odorantes,... d'autres produits ne possédant pas ces propriétés, on utilise alors une technique dite de séparation. Afin d'éliminer les impuretés, présentes en petite quantité par définition (donc le solvant n'est pas une impureté), on effectue une purification du produit puis on peut le caractériser pour vérifier qu'il s'agit bien du composé souhaité. A chaque étape, plusieurs méthodes s'offrent à nous et le choix de l'une d'entre elles est guidé par la connaissance des propriétés physico-chimiques du produit à recueillir et des autres espèces en présence dans le milieu.

→ C'est dans ce cadre que nous plaçons cette leçon. nous verrons différentes méthodes pour ces étapes à travers l'extraction du limonène (très utilisé pour ces propriétés gustatives) et la synthèse du médicament le plus consommé en France : l'aspirine.

→ Nous plaçons cette leçon dans le cadre du programme de terminale STL spécialité SPCL. Nous supposons acquise les différents montages de base de synthèse organique (montage à reflux, distillation simple,...), ainsi que les notions de solubilité.

→ Dans le cadre de la démarche expérimentale et d'investigation, la leçon se déroulera sous la forme de manipulations suivant un protocole donnée puis une justification de ce protocole en fonction des données physico-chimiques des différents réactifs, solvants utilisés<sup>1</sup>.

## 1 Extraction du limonène

**Objectif :** *On cherche à extraire le limonène qui est présent dans l'écorce d'orange ou de pamplemousse (c'est le jet qui sort lorsqu'on presse une peau d'orange). On a un*

1. Je pense que c'est la meilleure manière de présenter cette leçon, car par exemple pour la décantation, on effectue d'abord la décantation selon le protocole, puis pendant la décantation on justifie le protocole, ça évite d'attendre sans avoir rien à dire que la décantation se fasse.

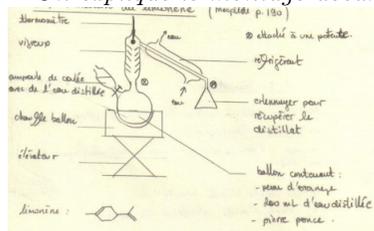
protocole expérimentale et connaissant les propriétés des réactifs et solvant, on cherche à le justifier. Le limonène est utilisé comme excipient dans certains médicaments.

On utilise un montage d'hydrodistillation utilisé depuis l'ancienne Égypte pour extraire les huiles essentielles odorantes. Ils utilisaient un alambic : grosse cuve en métal contenant de l'eau + les écorces placée sous une source chaude surmonté d'un serpentín qui traversait une deuxième cuve (source froide) de manière à recondenser les vapeurs. Finalement un récipient permettait de récupérer l'huile essentielle + l'eau de limonène (c'est le nom de la phase aqueuse si on extrait le limonène).

## 1.1 Montage d'hydrodistillation

► **Expérience [2] n° 75 p.190** : Montage d'hydrodistillation fractionnée (colonne vigreux) pour l'extraction du limonène (huile essentielle ou essence végétale) de l'écorce d'orange ou de pamplemousse. Pour 200 mL d'eau et 4 oranges, on obtient environ 5mL d'huile essentielle pour 30 mL de phase aqueuse.

☞ On explique le montage devant le jury



Dans le cas du limonène on utilise un vigreux juste pour réduire la mousse qui se produit lors du chauffage.

On utilise un ampoule de coulée de manière à garder un volume d'eau constant.

### Justification du protocole :

- $T_{eb}^{limo} = 178^{\circ}C$  et  $T_{eb}^{eau} = 100^{\circ}C$  à la pression atmosphérique.

**Mélange Binaire** : on récupère un mélange **hétéroazéotropique**, c'est-à-dire que les deux liquides sont **non miscibles**. Lorsqu'on chauffe on atteint directement la composition de l'hétéroazéotrope et la température en haut de la colonne est la température d'existence de l'hétéroazéotrope. Ce n'est pas au programme de STL, il parle juste de diagramme binaire et d'azéotrope.

Lorsque la substance à isoler à une température d'ébullition élevée, sa purification par distillation fractionnée (même sous pression réduite) à **hautes températures** présente des **risques de dégradation**.

Le choix d'un solvant d'entraînement non miscible, (donc l'eau convient bien pour les produits organiques) permet de provoquer l'ébullition du mélange hétéroazéotropique à une température  $T_H$  **inférieure** à celle des deux corps purs (donc  $< 100^{\circ}C$  sous  $P_{atm}$ ). On appelle cette méthode hydrodistillation. Elle est très utilisée dans la chimie des parfums notamment.

Lorsque la température en tête de colonne est de  $100^{\circ}C$  on sait que l'on évapore plus

que de l'eau, on peut donc arrêter le chauffage. En pratique la température d'ébullition de l'hétéroazéotrope est très proche de  $100^{\circ}C$  donc on arrête quand on en a marre !

Le distillat recueilli c'est **l'huile essentielle** (phase organique) + ici **l'eau de limonène** (phase aqueuse). Le limonène est contenu dans la phase organique mais il n'est pas pur : c'est l'huile essentielle. On peut faire sentir sur une bandelette de papier imbibé légèrement, l'odeur de l'huile essentielle ou de l'eau de limonène.

☞ Il est intéressant de conserver une petite quantité de l'huile essentielle pour la déposer sur la plaque de silice lors de la CCM.

**Conclusion** : On obtient deux liquides **non miscibles** : deux phases. On a extrait une toute petite quantité d'huile essentielle contenant le produit recherché : le limonène, il est alors difficile de le séparer de la phase aqueuse.

## 1.2 Séparation : décantation (extraction L/L)

► **Expérience [2] p.190 et [4] p.396** : On va séparer les phases en utilisant une ampoule à décanter et on va extraire par 30mL de **cyclohexane** (plutôt que du dichlorométhane). On agite et on dégaze pour égaliser les pressions sous la hotte . On laisse décanter sans oublier de retirer le bouchon de l'ampoule.

☞ On fait toute la manipulation devant le jury puis on justifie le protocole au tableau.

### Justification du protocole :

- On a  $d_{limonène} = 0.8402$  et  $d_{eau} = 1$ . La gravité permet de séparer les deux phases non miscibles.
- Pour améliorer la séparation on ajoute un **solvant d'extraction** qui doit posséder les propriétés suivantes :
  1. l'espèce chimique doit être plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le solvant initial
  2. il ne doit pas être miscible avec le solvant initial
  3. il ne doit pas transformer chimiquement l'espèce à extraire
  4. on doit pouvoir le séparer facilement du produit à extraire.

$d_{cyclohexane} = 0.77$  et  $T_{eb}^{cyclo} = 80.7^{\circ}C$  correspond bien à ces critères. C'est un solvant apolaire (donc aprotique) et le limonène est également apolaire : qui se ressemblent s'assemblent.

► Si on ajoute NaCl pour faire un relargage alors il faut filtrer avant de mettre dans l'ampoule à décanter (car sinon on va boucher l'ampoule). Sinon on peut ajouter une solution de NaCl saturé. Cette manip est peu intéressante devant le jury

► En ajoutant NaCl, on diminue la solubilité du distillat dans l'eau (car l'eau préfère solubiliser NaCl que la phase organique), donc transfert de phase, et migration du limonène dans la phase organique. On a également une augmentation de la densité de l'eau ce qui nous permet de mieux séparer les phases par gravité.

→ On pourrait utiliser trois fois 10 mL de solvant (cyclohexane) plutôt que une fois 30 mL pour l'extraction car on extrait plus facilement la phase organique de la phase aqueuse comme ça. Pour vérifier il faut faire un calcul du coefficient de partage qui est une constante dépendant des concentrations (cf. [4] p.396).

→ On agite l'ampoule à décanter et on effectue des dégazages. Comme les réactions de mélange sont souvent exothermiques et la solubilité des gaz diminue si la température augmente, alors une quantité d'air non négligeable ne peut plus se solubiliser et on a alors augmentation de la quantité de gaz dans l'ampoule et donc de la pression. Il est donc nécessaire d'équilibrer les pressions externes et internes.

► **Expérience** : On montre les deux phases bien séparés et après avoir éliminer la phase aqueuse (qui est en-dessous), on recueille la phase organique dans un erlen.

**Conclusion** : Après l'extraction on récupère notre phase organique **avec** le solvant et encore un peu de phase aqueuse, il va alors falloir purifier notre produit.

### 1.3 Purification : séchage + filtration

► **Expérience** : On sèche nos phases organique avec un solide anhydre ( $\text{MgSO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) pour éliminer les dernières traces d'eau. Puis on filtre sur papier filtre par gravité dans un erlen.

On ajoute une bonne spatule de  $\text{MgSO}_4$  jusqu'à observer des particules fines en suspension ce qui nous permet de dire qu'il ne reste plus d'eau à absorber par le solide.

On filtre par gravité lorsqu'on cherche à recueillir le liquide. On utilise un filtre plissé plutôt qu'un simple filtre plié de manière à faciliter le passage du liquide à travers le filtre.

On a  $T_{\text{éb}}$  (cyclohexane) = 80 °C et  $T_{\text{éb}}$  (limonène) = 170 °C. Donc on peut facilement évaporer le solvant (si on a un rotavap). Il faut cependant une bonne quantité d'huile essentielle (> 10 mL) pour le faire par distillation.

**Conclusion** : On obtient finalement notre limonène pur. Sinon un mélange contenant le limonène et le solvant (si on a pas d'évaporateur rotatif).

### 1.4 Contrôle de pureté d'un liquide

On a plusieurs choix pour contrôler la pureté d'un liquide. Il faut faire un choix. La correctrice recommande la CCM plutôt que la réfractométrie.

#### 1.4.1 CCM

► **Expérience [2] p.190** : On réalise la CCM en déposant, l'huile essentielle, le produit purifié et le produit pur et en utilisant le cyclohexane comme éluant.

☞ On ne fait JAMAIS de CCM d'un produit pur car trop concentré (on obtient des traînées). Il faut un dépôt en mono couche, donc une solution diluée du produit dans un

solvant volatil (concentration à environ 1%)

#### 1.4.2 Réfractométrie

► **Expérience [2] p.33 et [4] p.404** : On effectue la mesure de l'indice de réfraction du produit à l'aide d'une lampe monochromatique en théorie (raie D du sodium 589.3 nm).

Si le solvant est encore présent, on justifie la démarche en disant que l'on veut montrer la méthode de réfractométrie. On trouvera alors l'indice de réfraction du cyclohexane  $n_{\text{cyclo}} = 1.426$  au lieu de celui du limonène  $n_{\text{limo}} = 1.4730$  à 20°C.

**Présentation et justification du protocole :**

1. On centre les zones claires et sombres sur le réticule. Puis on règle la netteté de la ligne centrale à l'aide des prismes compensateurs (évite les aberrations chromatiques). On lit la valeur de l'indice.
2. Méthode rapide
3. Méthode précise
4. Méthode peu destructive (2 ou 3 gouttes suffise)

La lumière est plus ou moins réfracté (dévié) en fonction de la variation d'indice des milieux (air/liquide) dans lesquelles elle se propage. La zone sombre et la zone claire, correspond à la limite où la lumière sort du prisme et ne sort pas.

**Transition** : On vient de réaliser une extraction d'une espèce naturelle. On s'aperçoit que le rendement est très médiocre donc ces produits extraits naturels coûtent très chers. Pour des raisons économiques on est donc amenés à **synthétiser** certaines espèces, notamment les principes actifs des médicaments, par exemple l'aspirine à l'aide de l'acide salicylique.<sup>2</sup>

## 2 Synthèse de l'aspirine

**Objectif** : On cherche à synthétiser une espèce artificielle à l'aide de différents réactifs, certains de ces réactifs altère l'effet escompté, il faut donc s'en débarrasser.

Synthétiser par Hoffman (société Bayer) en 1897 et Vane découvre son monde d'action et obtient le prix Nobel de médecine en 1982.

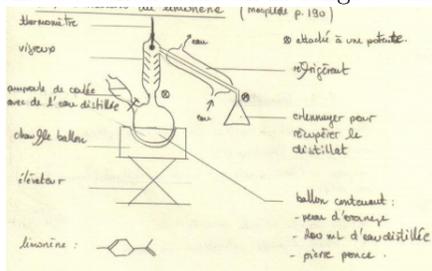
On utilise un montage à reflux déjà étudié précédemment et donc sur lequel on passe rapidement.

### 2.1 Montage à reflux : synthèse de l'aspirine

☞ On ne fait pas ces manipulations devant le jury, on l'a fait en préparation. Mais on explique ce que l'on a fait.

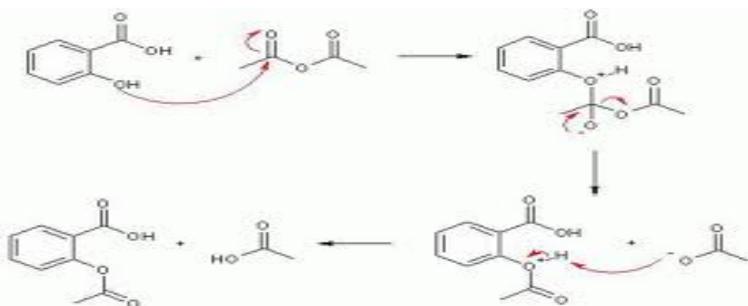
<sup>2</sup> L'acide acétylsalicylique est une espèce chimique synthétiques et artificielle, elle est obtenue par acétylation (ajout d'un groupement acétyle  $\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O})-$ ) de l'acide salicylique qui lui se trouve dans l'écorce de la saule.

► **Expérience [1] 9.2 p.151** : A l'aide d'un chauffage à reflux, on synthétise l'acide acétylsalicylique à partir de l'acide salicylique et de l'anhydride éthanoïque. On verse le contenu du ballon dans un mélange d'eau et de glace sous forte agitation.



- Attendre 15 min lorsque le bain marie est à 60°C.
- Ensuite cristallisation dans un bain eau-glace une fois le ballon refroidit.
- L'anhydride permet d'avoir une réaction d'estérification totale.

☞ *Faire 2 synthèses en préparation, en mener une jusqu'à la recristallisation. Arrêter l'autre synthèse à la phase de précipitation dans le mélange eau/glace.*



☞ *Au tableau on écrit juste l'équation de réaction (sans ces feuilles) et on indique les quantités introduites.*

#### Justification du protocole :

- On utilise de l'eau froide car d'après le Handbook, l'aspirine est peu soluble dans l'eau et donc encore moins dans l'eau froide (c'est pour cela qu'il faut agiter l'eau pour favoriser la dispersion, d'un cachet d'aspirine du rhône).
- La forte agitation permet de disperser les poussières et microcristaux favorisant la précipitation.

**Conclusion :** on obtient un solide (aspirine impur) et un liquide (anhydride éthanoïque et acide éthanoïque principalement). On veut séparer un **solide** d'un liquide.

## 2.2 Séparation : filtration sur Büchner

☞ *On commence les manipulations devant le jury à partir de cette étape.*

► **Expérience :** On filtre sur Büchner le mélange eau-cristaux de manière à séparer l'eau et les cristaux impurs d'aspirine. On rince à l'eau froide. Si de gros solides se sont formés, il faudra les casser à l'aide d'une tige en verre. On presse bien (en évitant de

déchirer le papier filtre) le solide sur le filtre de manière à éliminer le plus d'eau possible.

#### Justification du protocole :

- On rince à l'eau froide car l'aspirine y est très peu soluble et cela évite de la resolubiliser et d'en perdre dans le filtrat.
- La dépression créée par la trompe à eau permet d'améliorer le séchage de la phase solide que l'on cherche à récupérer<sup>3</sup>.
- Cette méthode consomme beaucoup d'eau : peu écologique.
- On garde un peu du produit impur pour le point de fusion. On peut également faire un spectre IR qui mettra en évidence la présence persistante de la liaison -OH due à la présence de l'acide salicylique.

☞ *Il faut mesurer la masse du produit brut obtenu pour faire ce que l'on appelle un rendement de produit brut.*

**Conclusion :** On a séparé un liquide d'un solide, mais on obtient un solide impur. Il va falloir purifier les cristaux obtenus précédemment.

## 2.3 Purification : recristallisation

► **Expérience :** On recristallise notre solide dans un mélange de solvant chaud : éthanol/eau que l'on surmonte d'un réfrigérant à air. On laisse refroidir le mélange à l'air ambiant.

☞ *Devant le jury, on lance la manipulation que l'on ne pourra pas amener jusqu'au bout étant donné sa lenteur. On reprendra alors les cristaux purs obtenus lors de la première synthèse.*

#### Justification du protocole :

- On solubilise à chaud (dans un bain marie) le solide impur dans un mélange eau/éthanol. L'aspirine est très soluble dans l'éthanol et moins dans l'eau.
- A froid l'aspirine est peu soluble dans l'eau et assez soluble dans l'éthanol. Il faut donc utiliser une petite quantité d'éthanol par rapport à l'eau (5ml d'eau pour 1ml d'éthanol pour 2g de produit).
- Les impuretés présentes en petites quantités seront solubles à chaud et à froid.
- On refroidit lentement pour éviter que les cristaux d'aspirine emprisonnent des impuretés.

Finalement on filtre et on sèche (en pressant à l'aide d'un tapon) sur un filtre Büchner les cristaux blancs d'acide acétylsalicylique purifié. Cette manipulation a été effectuée en préparation.

**Conclusion :** en jouant sur les différences de solubilité à chaud et à froid du produit, on obtient un produit pur que l'on va vérifier.

## 2.4 Contrôle de pureté d'un solide : Banc Köfler

<sup>3</sup>. On utilise un Büchner quand on veut récupérer le solide et une filtration par gravité lorsqu'on cherche à récupérer le liquide.

➤ **Expérience** : On prend les points de fusion du produit pur, du produit impur, et de l'acide salicylique solide. On étalonne le banc Köfler avec l'acide salicylique solide pur.

On attend  $T_{fus} = 158 - 160^\circ\text{C}$  pour l'acide salicylique et  $T_{fus} = 138 - 140^\circ\text{C}$  pour l'aspirine et un peu moins pour le produit impur contenant des traces d'eau.

#### Présentation et justification du protocole :

1. On dépose une petite quantité de solide sur la banc et on avance le solide en inclinant le poussoir. On voit alors la partie chaude (en avant) fondre et il reste des cristaux non fondus sur la partie froide (en retrait).
2. Méthode rapide
3. Méthode quantitative
4. Méthode peu destructive

☞ On aurait pu également faire une CCM, mais il faut faire des choix.

➤ **Expérience** : On peut calculer le rendement en ayant fait sécher le solide avec du papier filtre et en le pesant. On fait un spectre IR du produit.

$$r = \frac{m_{\text{produit}}}{M_{\text{produit}}} \times \frac{M_{\text{réactif}}}{m_{\text{réactif}}} = \frac{4.74}{180.2} \times \frac{128.1}{5.03} = 67\%$$

➔ En général, la réaction est totale. Pratiquement, on perd du produit dans les étapes de séparation et de recristallisation donc le rendement diminue.

## Conclusion

➔ Il n'existe pas de méthode, protocole unique, en fonction des propriétés physico-chimique (densité, solubilité, température de fusion, d'ébullition,...) des différentes espèces, on préférera un protocole plutôt qu'un autre.

➔ Il existe d'autres techniques de séparation et de purification : en biologie séparation de l'ADN par lyse des bactéries et ensuite on fait passer la solution dans une colonne contenant une membrane poreuse. A l'aide d'un éluant l'ADN qui est séparé des bactéries sort de la membrane. En centrifugeant on isole l'ADN.

➔ Pour les protéines, le processus est similaire sauf qu'on utilise une résine dans la colonne et les protéines contenues dans un surnageant reste dans cette résine. Lavage avec tampon pour enlever les impuretés et ensuite éluant pour enlever les protéines de la résine.

**Ouverture** : on aurait pu utiliser la spectroscopie IR au programme des classes de lycée.

## Remarques et Questions de la correctrice

### ➔ Nomenclature du limonène

*4-isopropényl-1-méthylcyclohexène. Ce n'est pas la nomenclature officielle : 1-méthyl-4-prop-1-èn-2-yl-cyclohexène.*

### ➔ Quel stéréoisomère récupère-t-on ?

*On ne récupère que le (+) donc le dextrogyre.*

☞ *Attention à l'utilisation du mélange. Ne pas l'utiliser pour des liquides non miscibles.*

### ➔ Explications de l'hétéroazéotrope

### ➔ Quelle est la différence entre une hydrodistillation et un montage d'entraînement à la vapeur ?

*Pour l'entraînement à la vapeur, on ne fait chauffer que l'eau présente dans un ballon séparé, et seulement les vapeurs d'eau viennent en contact avec les écorces présentes dans un autre ballon.*

☞ *Il faut broyer l'écorce pour augmenter la surface de réaction.*

### ➔ Principe d'un rotavap ?

*On abaisse la pression pour diminuer la température d'ébullition des différents produits ou solvants.*

### ➔ Comment existe-t-il des sachets d'aspirine soluble ?

*C'est une aspirine tamponnée par  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ . L'effervescence est dû à la réaction entre l'hydrogénocarbonate et l'acide, ce qui forme du dioxyde de carbone.*

☞ *Il faudrait faire le point de fusion avant la recristallisation pour s'assurer que le produit est bien impur, si il était pur ça servirait à rien de faire industriellement une étape difficile comme la recristallisation.*





# LC 8 — Synthèses inorganiques (L)

## LC 9 — Stratégies en synthèse organique (L)

# LC 10 — Dosages par étalonnage (L)

# LC 11 — Dosages par titrage (L)





# LC 14 — Relation structure réactivité en chimie organique (L)

# LC 15 — Réaction chimique par échange de proton (L)

# LC 16 — /Capteurs électrochimiques (L)

**Avant-propos :** Cette leçon a été présentée par *Maxime Bourdoux* et corrigée par *I. Hallery*. La leçon est nouvelle pour la session 2014.

## Programme T<sup>le</sup> STL PCL

**Chimie et développement durable :** Capteurs électrochimiques : électrode, potentiel d'électrode, électrode de référence, relation de Nernst, potentiel standard, électrode spécifique, dosage potentiométrique.

## Bibliographie

- [1] JFLM, *Tome 1 Chimie générale*. Dunod, 2010.
- [2] Mesplède, *100 manipulations de chimie générale et analytique*. Bréal, 2004.
- [3] Gréacias, *Chimie PCSI 1<sup>ère</sup> année*. Tec & Doc, 2003.

## Plan

### 1 Potentiel d'électrode

- 1.1 Différence de potentiel
- 1.2 Électrode normale à hydrogène

### 2 Électrode de référence usuelle

- 2.1 Relation de Nernst
- 2.2 Électrode au calomel saturé
- 2.3 Applications

### 3 Titration potentiométrique des ions fer II par cériométrie

## Introduction

### 1 Potentiel d'électrode

- 1.1 Différence de potentiel
- 1.2 Électrode normale à hydrogène

### 2 Électrode de référence usuelle

- 2.1 Relation de Nernst
- 2.2 Électrode au calomel saturé
- 2.3 Applications

### 3 Titration potentiométrique des ions fer II par cériométrie (cf. [3] p.905)

→ La cériométrie fait intervenir les couples  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  dans des titrages d'oxydoréduction.

→ **Expérience [3] 13.5.3 p.259 :** On dose une solution de sel de Mohr par une solution jaune de sulfate de cérium (IV) en utilisant de l'o-phen ferrique comme indicateur de fin de réaction.

→ Les deux couples mis en jeu sont :  $E^\circ_1 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$  et  $E^\circ_2 (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.5 \text{ V}$ . La constante de réaction étant alors égale à :

$$K^\circ = 10^{\frac{(E^\circ_2 - E^\circ_1)}{0.06}} = 1.47 \cdot 10^{16} \text{ (réaction totale)}$$

→ L'équation du dosage est :



→ Le potentiel est donné par tout couple rédox en présence dans la solution. Avant l'équivalence on a :

$$E = E_1^0 + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_1^0 + 0.06 \log \frac{x}{1-x}$$

avec  $x = V/V_e$ .

→ Pour  $x = 0.5$  on a  $E = E_1^0 = 0.77 \text{ V}$ . On retrouve les formules d'Henderson dans le cas acido-basique.

→ A l'équivalence, on a  $x=1$  et le potentiel donné par :

$$E = E_1^0 + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_2^0 + 0.06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

avec  $\text{Ce}^{4+} = \text{Fe}^{2+} = \epsilon$ , on a :

$$\boxed{E = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = 1.26 \text{ V}}$$

→ Après l'équivalence  $x > 1$  et l'oxydant  $Ce^{4+}$  est en excès. Le potentiel est donné par :

$$E = E_2^0 + 0.06 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = 1.74 + 0.06 \log (x - 1)$$

→ Pour  $x = 2$  on a  $E = E_2^0 = 1.74V$ .

→ On voit que grâce au titrage on peut remonter aux différents potentiels standards des différents couples.

→ Le potentiel à l'équivalence étant de 1.26V il faut choisir un IC rédox dont le potentiel standard est proche de cette valeur. On a  $E = 1.1V$  pour le couple  $Fe(o-phen)_3^{3+}/Fe(o-phen)_3^{2+}$  qui est rouge dans sa forme réducteur et bleu pâle dans sa forme oxydée.

→ Les aqua-complexes des ions  $Ce^{4+}$  (en excès) étant jaune, la solution devient verte (bleu+jaune).

→ On peut remonter à une valeur approximative de la sensibilité relative  $\sigma_E$  du capteur en traçant la variation du potentiel par rapport au volume  $V$  versé :

$$\sigma_E = \frac{1}{E} \frac{dE}{dV}$$

sur la courbe on relève le maximum de  $\sigma_E$  qui se situe à l'équivalence.













# LC 23 — Réactions de précipitation (CP). (Agreg 2014, Note 15/15)

**Avant-propos :** J'ai présenté cette leçon à 11h20 (début de préparation à 7h20).

J'ai passé 40-45 min sur l'épreuve agir puis le reste sur la leçon.

J'ai approximativement mis 30min pour trouver un plan ? Ensuite j'ai cherché les manipulations que je pouvais effectuer. Au fur et à mesure que j'écrivais le contenu de mon plan j'essayais d'aller tester ma manip (solide dans tube à essai et conductimétrie <sup>1</sup>).

J'avais initialement prévu de faire le dosage du sérum physiologique ou des ions chlorures dans l'eau Vichy St-Yorre et donc utiliser la méthode de Mohr et un dosage potentiométrique. Finalement 30 min avant la fin je n'avais pas encore fait ma partie applications où je voulais mettre mes dosages, je sentais que j'allais m'embrouiller sur les calculs de concentration et de quantité de matière. J'ai donc décidé de faire un dosage classique par potentiométrie d'une solution de chlorure de potassium pour illustrer comment on aurait pu doser de l'eau de Vichy ou le sérum.

Encore une fois au vue de la note c'était la bonne stratégie à adopter. A 45 min lorsqu'ils m'ont prévenu, j'allais commencer mon dosage, j'ai donc accélérer et pris que 4 points que j'ai rentré dans Regressi et le calcul de la concentration avec les incertitudes était déjà rentré dans le tableur.

J'ai fini un peu speed mais j'ai eu le temps de faire une conclusion et faire un résumé de ce que l'on avait vu puis une ouverture de l'utilité industrielle des réactions de précipitations pour le contrôle de qualité.

## Bibliographie

[1] Grécias, *Chimie PCSI 1<sup>ère</sup> année*. Tec & Doc, 2013.

[2] Mesplède, *100 manipulations de chimie générale et analytique*. Bréal, 2004.

## Prérequis

♥ Équilibres chimiques ; constantes de réaction ; réaction exo, endo, athermique.

## Plan

### 1 Précipitation, solubilité et constante de réaction

1.1 Notion de solubilité et de précipité

1.2 Définition du  $K_s$  et conditions de précipitation ([1])

1.3 Mesure d'un  $K_s$  par conductimétrie ([2])

### 2 Paramètres de l'équilibre de précipitation

2.1 Température ([1])

2.2 Effets d'ions commun ([1])

1. J'ai dû demander 3 fois qu'on me refasse l'étalonnage du conductimètre (soit les techniciens se sont trompés soit l'électrode était défectueuse) car je ne retrouvais pas du tout ce qu'il fallait trouver comme mesure du  $K_s$ .

2.3 Diagramme d'existence d'un précipité ([1])

3 Application : dosage potentiométrique d'une solution de KCl ([1])

## Introduction

La solubilité est un concept directement relié à la notion de précipitation

On est confronté dans la vie de tous les jours à la solubilité du sel dans de l'eau qui va servir à faire cuire des pâtes.

On va dans cette leçon comprendre pourquoi à partir d'une certaine quantité de solide introduit on ne peut plus en dissoudre et pourquoi on observe du calcaire à proximité des cumulus et des zones où de l'eau chaude circule.

Cette leçon se situe dans la continuité de l'étude des solutions aqueuses.

## 1 Précipitation, solubilité et constante de réaction

### 1.1 Notion de solubilité et de précipité

► **Expérience** : Sel dans eau et Sulfate de calcium dans eau. L'un est soluble, l'autre non. On estime grossièrement la masse de solide que l'on introduit et la quantité de solvant présent (on essaye d'égaliser les proportions dans les deux tubes). On se sert également du tube utilisé pour faire l'expérience en préparation pour montrer que la non dissolution du sulfate de calcium n'est pas un effet cinétique puisque après 3 heures il reste encore du solide au fond du tube.

J'ai écrit au tableau la définition de la solubilité (sans regarder mes notes) : *quantité maximale de solide (nombre de mol ou masse) que l'on peut dissoudre dans 1L de solvant (ici l'eau).*

o.d.g de la solubilité pour différents sels : NaCl, AgCl, CaCO<sub>3</sub>.

**Transition** : On va voir comment rendre quantitative notre discussion.

### 1.2 Définition du $K_s$ et conditions de précipitation ([1])

Définition du  $K_s$

Condition sur le quotient réactionnel par rapport à la constante d'équilibre.

### 1.3 Mesure d'un $K_s$ par conductimétrie ([2])

► **Expérience [2]** : On mesure la conductivité du sulfate de calcium et on trouve une valeur plus petite car toutes les paires d'ions ne sont pas solvatés et donc ne participe pas à la conductivité.

On remonte à la valeur de la solubilité de  $\text{CaSO}_4$  en g/L et on comprend pourquoi dans l'expérience introductive le solide ne s'est pas dissocié vu la quantité présente de solvant et la masse de solide introduite.

## 2 Paramètres de l'équilibre de précipitation

### 2.1 Température ([1])

Je n'ai pas fait l'expérience de la pluie d'or ici, car 50 min passe rapidement et il faut faire des choix. Au vu du résultat j'ai bien fait.

Par contre j'ai discuté de la compétition entre les réactions endo,exo thermique de la dissociation du cristal et de l'hydratation des ions.

J'ai dit qu'en règle générale la réaction de solubilisation était endothermique et donc que l'augmentation de la température favorisait l'équilibre dans le sens de la solubilisation.

Mais j'ai dit que comme toujours il y a des exceptions, je suis alors revenu sur mon exemple du calcaire qui se forme près du cumulus et j'ai dit que le calcaire était plus soluble à froid qu'à chaud et donc que le processus exothermique (hydratation des ions) était favorisé à hautes températures par rapport à la dissolution du précipité (endothermique).

### 2.2 Effets d'ions commun ([1])

► **Expérience** : On ajoute de l'acide chlorhydrique concentré dans un surnageant de solution de chlorure de sodium. On forme un précipité de NaCl.

Après l'expérience, j'ai utilisé la loi de modération de Le Châtelier pour expliquer ce qui c'était passé. Déplacement de l'équilibre dans le sens de la consommation de la perturbation.

### 2.3 Diagramme d'existence d'un précipité ([1])

On a vu dans l'étude des solutions aqueuses acido-basiques les diagrammes de prédominance, on va voir dans cette partie pourquoi on trace des diagrammes d'existence.

On fait un petit calcul donnant une condition sur le potentiel argent pAg pour une solution en concentration de chlore fixée  $C_0$ . On obtient une inégalité sur pAg en fonction de  $\text{pK}_s$  et  $\text{pC}_0$ . On peut alors tracer le diagramme d'existence.

## 3 Application : dosage potentiométrique d'une solution de KCl ([1])

► **Expérience** : On effectue un dosage potentiométrique pour remonter à la valeur de la concentration de KCl. J'ai calculé rapidement avant de faire le dosage équivalent, la valeur du volume attendu et j'ai effectué le prélèvement devant eux des 10mL de solution à titrer. Puis j'ai pris quelques points de différence de potentiel en fonction du volume et montrer le saut de potentiel proche de l'équivalence (sans prendre de points). J'ai ensuite

ajouter mes points sur la courbe et montré qu'ils collaient parfaitement avec la courbe que j'avais faite en préparation.

## Conclusion

On a vu comment définir quantitativement les réactions de précipitations.

## Questions du jury

- 1<sup>er</sup> juré :
  - **Pourquoi est-il important d'avoir une concentration précise d'ions chlorure dans le sérum physiologique ? Pas trop forte ni trop faible ?**
  - **Retour sur le dosage potentiométrique : quelle était les électrodes utilisés, quelles précautions à prendre avec ECS ? Connaissez-vous d'autres électrodes de référence ? Est-il facile d'avoir une électrode standard à hydrogène dans le laboratoire ?**  
*Argent + ECS. Standard à hydrogène et je me souvenais plus de l'électrode au sulfate mercureux. Non l'électrode standard à hydrogène n'est pas pratique à utiliser dans les labos.*
  - **Si on avait pas d'allonge protectrice à disposition comment aurait-on pu réaliser le dosage en utilisant l'ECS ?**  
*Il voulait faire une pile séparée avec deux compartiments et l'ECS pas en contact des ions argents.*
  - **Connaissez-vous d'autres méthodes pour doser une solution de KCl ?**  
*Conductimétrie*
  - **Quelle aurait été l'allure de la courbe de conductimétrie ?**  
*Décroissante puis croissante*
  - **Connaissez-vous une autre méthode ?**  
*Volumétrie par indicateur coloré : méthode de Mohr.*
  - **Quelles sont les précautions particulières à utiliser lors de ce dosage ?**
  - **Pour contrôler la teneur en chlorure des piscines, on utilise des petites bandelettes qui se colore en brun, est-ce que vous savez comment est-ce que cela fonctionne ?**  
*Euh, non.*
  - **Aurait-on pu utiliser une linéarisation des courbes ?**  
*Si vous voulez dire une méthode de Gran, je dis oui.*

➔ **Pourquoi vous ne l'avez pas fait et pourquoi avoir choisi la dérivée ?**

*La méthode de Gran nécessite des calculs assez lourds à présenter et j'ai donc choisi une méthode de la dérivée plus rapide et plus simple.*

• 2<sup>ème</sup> juré :

➔ **Aurait-on pu mesurer le produit de solubilité de NaCl par conductimétrie comme on l'a fait pour CaSO<sub>4</sub> ?**

*Non, la solution n'est plus infiniment diluée et la loi de Kohlrausch ne s'applique plus.*

➔ **Était-il important d'étalonner le conductimètre pour cette mesure et donc de connaître la constante de cellule ?**

*Oui, car on fait une mesure absolue de conductivité que l'on relie à la concentration des espèces en solutions.*

➔ **Comment fonctionne un conductimètre ?**

*Mesure de la résistance de la solution entre deux plaques de platine par un ohmmètre*

➔ **Pour l'effet d'ions communs, vous avez utilisé la principe de modulation de Le Châtelier pour expliquer ce qu'il s'était passé, pourquoi ?**

*Parce que les principes sont souvent rencontrés en physique-chimie.*

➔ **Auriez-vous pu expliquer les observations expérimentales avec le  $Q_r$  définie précédemment.**

*Oui.*

➔ **Quelle est la différence entre un précipité et un solide cristallin ? Y-a-t-il un aspect thermodynamique ? En vous servant du vocabulaire français quel est l'aspect mis en évidence dans les précipités.**

*Aspects cinétique, le précipité se forme tout de suite, il est pressé de se former.*

➔ **Quand est-ce qu'on ne peut pas assimiler l'activité d'un solide à 1 ?**

➔ **Vous avez dit l'aspirine est plus soluble à chaud qu'à froid, est-ce toujours le cas ? Pourquoi l'aspirine est-elle soluble dans les cachets classique ?**

*L'aspirine est plus soluble à chaud qu'à froid (aspirine du Rhône). La plupart du temps elle est tamponnée par de l'hydrogencarbonate qui réagit avec la fonction acide carboxylique pour former un anion plus soluble dans l'eau.*

➔ **Quelle est la formule topologique de l'aspirine ?**

*euh... merde. J'ai écrit la formule de l'acide salicylique et ensuite il m'a aidé.*

➔ **La solution étalon est donnée à 0.1 mol/L est-ce vraiment la précision**

**de la solution ?**

*Non, pour le calcul d'ordre de grandeur du volume équivalent j'avais écrit 0.1 mol/L pour la solution étalon mais j'ai dit que dans ma feuille de calcul j'avais bien pris les chiffres significatifs à savoir 0.100 mol/L.*

➔ **Pourquoi quand on fait de l'argentimétrie, les ions argentés sont mélangés avec des ions nitrates ?**

*Réaction avec la lumière des ions argentés, ils doivent être stables avec les ions nitrates.*

## Remarques personnelles

➔ Je n'avais pas prévu de plan pour cette leçon, mais je savais dans quels livres j'allais trouver l'information.

➔ Comme la chimie n'était pas une discipline dans laquelle j'excellais, j'ai décidé (comme dans tous mes oraux) de présenter des choses simples (je n'ai pas présenté l'influence du pH sur les précipités) que je maîtrisais. Cela m'a permis de me détacher de mes notes pendant la présentation ce que le jury apprécie particulièrement et également de ne pas être trop à la bourre à la fin de la présentation.

➔ Faites attention, certains techniciens de chimie sont assez têtus, insister sur le matériel que vous voulez et ne les laissez pas choisir pour vous si vous savez ce que vous voulez.

➔ Les techniciens m'ont fait une super courbe potentiométrique pour le dosage. Je leur ai montré le premier point et leur ai indiqué tous les volumes pour lesquels je voulais relever la valeur du potentiel.

➔ Si la leçon le permet, il faut faire au moins une belle manip quantitative avec les incertitudes, ce que j'ai fait pour le dosage.

➔ Je pense que c'était une bonne chose de rendre un petit peu quantitatif les mesures en tubes à essai en estimant grossièrement la quantité de solide introduite et la quantité de solvant présente.

➔ **Concernant la forme :** je n'avais pas une blouse parfaitement propre, elle avait quelques tâches à l'arrière qui n'étaient pas parties au lavage avant de monter à Paris. J'ai pris l'habitude de mettre mes lunettes durant toute la présentation et de ne pas les enlever comme ça on ne les oublie pas. J'ai mis des gants uniquement pour manipuler l'acide chlorhydrique. J'ai essayé de me détacher de mes notes au maximum et de faire l'unique calcul au tableau sans mes notes. Je n'ai pas fait de transparent pour présenter mes manips, je les ai expliqués en leur montrant le matériel. J'ai tourné en direction du jury les appareils de mesure.

# LC 24 — \*Dosages suivis par potentiométrie (pH-métrie exclue) (CP)

**Avant-propos :** Cette leçon a été présentée le 14/12/2013 par *Joévin Giboudot* et corrigée par *J. Girard*. La leçon s'intitulait en 2013 : *Principe et illustrations des dosages potentiométriques (pH-métrie exclue)*. (CP)

## Rapports du Jury

- ☞ (2011) – “La compréhension des titrages mis en jeu dans cette leçon est approximative.”
- ☞ (2010, 2009) – “Les courbes intensité-potentiel sont souvent mal maîtrisées. Le jury invite les candidats à approfondir leurs connaissances dans ce domaine, qui ne s'improvise pas. Ces leçons doivent être centrées sur les aspects expérimentaux les plus variés, tant qualitatifs que quantitatifs, tout en conservant une cohérence d'ensemble.”
- ☞ (2007) – “L'exploitation des dosages présentés ne se limite pas à la seule détermination du point équivalent. Le candidat réfléchira avantagement à la limite de validité et la précision des méthodes utilisées, ainsi qu'à la quantité d'indicateur de fin de réaction à utiliser dans les dosages colorimétriques<sup>1</sup>.”
- ☞ (2006) – “Les candidats sont invités à mieux faire ressortir le lien entre les constantes thermodynamiques relatives aux espèces et les applications mettant en jeu ces dernières.”
- ☞ (2004) – “La leçon ne consiste pas uniquement à donner les différentes expressions de  $E = f(V/V_{eq})$ .”
- ☞ (2000) – “Dans un dosage d'oxydo-réduction par potentiométrie, la détermination théorique de l'ordonnée du point d'équivalence présente généralement peu d'intérêt car on peut difficilement la comparer à une valeur expérimentale. On doit bien distinguer la ddp mesurée et le potentiel de la solution.”

## Programme PCSI 2013

### Contenus disciplinaires

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Oxydants et réducteurs</b> Nombre d'oxydation. Exemples usuels : nom, nature et formule des ions thiosulfate, permanganate, dichromate, hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène. Potentiel d'électrode, formule de Nernst, électrodes de référence. Diagrammes de prédominance ou d'existence.	Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple. Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrodes. Déterminer la capacité d'une pile. Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
<b>Réactions d'oxydo-réduction</b> Aspect thermodynamique. Dismutation et médiamutation.	Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction. <b>Pratiquer une démarche expérimentale mettant en jeu des réactions d'oxydo-réduction.</b>

1. Le titre de la leçon était alors le suivant : *Principe et illustrations des dosages rédox par potentiométrie*. (MPSI-PTSI).

## Formation expérimentale

3. Dosages par titrage	
Titrages directs, indirects. Équivalence. Titrages simples, successifs, simultanés. Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie à intensité nulle, indicateurs colorés de fin de titrage.	Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé). Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher. Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect. Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage. Exploiter une courbe de titrage pour déterminer le titre en espèce dosée. Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre. Utiliser un logiciel de simulation pour déterminer des courbes de répartitions et confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale.
Méthodes d'exploitation des courbes expérimentales.	Justifier la nécessité de faire un titrage indirect. Distinguer l'équivalence et le virage d'un indicateur coloré de fin de titrage. Déterminer les conditions optimales qui permettent à l'équivalence et au repérage de la fin du titrage de coïncider.

## Plan

- Dosage impliquant une réaction d'oxydo-réduction ([1] p.83)**
  - Capteurs électrochimiques ([3] p.574)
    - Électrodes de référence
    - Électrodes de 3<sup>ème</sup> espèce
  - Dosage du fer (II) par  $\text{KMnO}_4$  ([1] p.83)
  - Exploitation du dosage : Méthode de la dérivée
  - Détermination de  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$
- Dosage impliquant une réaction de précipitation ([2] p.259)**
  - Électrodes de 1<sup>ère</sup> espèce
  - Dosage des ions  $\text{Cl}^-$  dans le sérum physiologique
  - Exploitation du dosage : Méthode de Gran
  - Détermination de  $K_s(\text{AgCl})$

## Bibliographie

- Sarrazin et Verdagueur, *L'oxydoréduction*. Ellipses, 1991.
- Brénon-Audat, *Chimie inorganique et générale, 34 thèmes et 70 expériences, 2<sup>ème</sup> édition*. Dunod, 2003.
- Grécias, *Chimie PCSI 1<sup>ère</sup> année*. Tec & Doc, 2013.

## Introduction

L'un des principaux buts du chimiste est de savoir quantifier les transformations chimiques d'un système. Pour cela on effectue des dosages, c'est-à-dire que l'on cherche à doser par exemple la concentration d'une espèce dans une solution.

On utilise pour cela plusieurs méthodes dont la pH-métrie qui est une méthode permettant de suivre l'évolution d'une réaction faisant intervenir des couples acido-basiques. Mais dans cette leçon, nous allons étudier les dosages suivis par potentiométrie. Ces dosages nécessitent l'intervention de couple oxydo-réducteurs pour pouvoir mesurer le potentiel même si la réaction de dosage n'est pas une réaction redox.

On étudiera alors dans une première partie un dosage impliquant une réaction redox et dans une deuxième partie un dosage impliquant une réaction de précipitation.

Cette leçon fait suite à un cours sur l'oxydo-réduction et donc on considèrera que le formalisme de l'oxydo-réduction et la relation de Nernst (1889) ont déjà été vu.

## Prérequis

♥ Formalisme de l'oxydo-réduction, équation de Nernst. Conditions d'une réaction de dosage.

### 1 Dosage impliquant une réaction d'oxydo-réduction ([1] p.83)

On va faire un dosage en utilisant une réaction support totale, rapide et unique.

#### 1.1 Capteurs électrochimiques ([3] p.574)

**Définition générale :** On appelle électrode tout métal plongé dans une solution.

On sait que le potentiel d'une électrode (potentiel de Nernst) est lié à un couple redox : on définit alors différents types d'électrodes pour suivre un dosage potentiométrique.

##### 1.1.1 Électrodes de référence

Comme le potentiel électrostatique est définie à une constante près, il n'y a que les différences de potentiels qui sont relevant expérimentalement. Il faut donc avoir une valeur de potentiel fixe par rapport à laquelle on mesure le potentiel qui varie avec la concentration. On utilise alors **une électrode de référence**.

Il y en a deux principalement : **électrode standard à hydrogène** qui permet de définir une référence nulle de potentiel ( $E_{ESH} = 0$  V à pH = 0). Puis celle couramment utilisée au laboratoire, l'**électrode au calomel saturé en chlorure de potassium** (ECS). On ne s'intéresse qu'à cette dernière.

The diagram shows a vertical glass tube containing a platinum wire (Fil de Pt) at the top, a layer of mercury (Hg(l)), a layer of mercurous chloride (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(s)) labeled as Calomel, and a porous plug (pastille poreuse) at the bottom. The tube is filled with a saturated potassium chloride solution (Solution KCl saturée) and contains potassium chloride crystals (Cristaux KCl(s)).

\* Réactions aux électrodes

$$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}(l)$$
$$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$$
$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0,05}{2} \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]^2}$$

\* Bilan :

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- = 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-$$
$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} + \frac{0,05}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

0,271V

Electrode au calomel saturée

On  $[\text{Cl}^-] = \text{cte} = \sqrt{K_s}$  avec  $K_s = 7,0 = [\text{Cl}^-][\text{K}^+]$

$\Rightarrow$   $E_{ECS} = +0,244$  V à 25°C

Il faut vérifier que l'électrode contienne bien des cristaux de KCl pour être sûr que la valeur du potentiel de cette dernière soit constante.

Il nous faut également une électrode dont le potentiel varie avec l'évolution de la concentration. Pour le premier dosage on va utiliser une électrode de 3<sup>ème</sup> espèce.

##### 1.1.2 Électrodes de 3<sup>ème</sup> espèce

Une électrode de 3<sup>ème</sup> espèce est constituée d'un **métal inerte** plongé dans une solution contenant la **forme oxydée et réduite** d'un couple redox.

*Exemple :* Platine ou graphite dans une solution contenant le couple Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>.

On utilisera une électrode de platine pour le dosage de la solution de sel de Mohr, puisque le système redox est rapide sur ce métal.

**Remarques :**

1. Dans tous les types d'électrodes que l'on peut former, on forme une **demi-pile**.

2. On ferme le circuit avec l'ECS et le voltmètre. Pour éviter que la pile constituée débite, il faut que l'impédance du voltmètre soit très grande pour avoir un courant nul.
3. Il est peut être important, en fonction de l'histoire de l'électrode de la décaper avant usage. Pour une électrode d'argent, on dissout l'oxyde d'argent qui s'est formé sur le métal avec de l'acide nitrique sous la hotte. Puis on dissout le chlorure d'argent dans l'ammoniac.
4. En fonction de la réaction de dosage étudié, il faudra adapter l'électrode que l'on désire choisir. C'est une différence avec la pH-métrie.
5. Si on a plusieurs couples redox présents dans la solution, on appliquera la formule de Nernst aux couples dont on connaît le mieux la concentration.
6. Le pH-mètre est, en général, constitué d'une électrode combiné, comprenant une électrode de référence + une électrode à membrane (sensible à la concentration en ions oxonium). Cette électrode combiné mesure une différence de potentiel qui est convertie par un circuit intégré en valeur de pH.

## 1.2 Dosage du fer (II) par $\text{KMnO}_4$ ([1] p.83)

► **Expérience [1] p.83** : On dose une solution de sel de Mohr par le permanganate de potassium en utilisant un suivi potentiométrique. On utilise une électrode de référence ECS et une électrode de platine que l'on plonge dans le bécher contenant le sel de Mohr acidifié (acide sulfurique).

☞ *Il est intéressant de faire le calcul au tableau avant le dosage du protocole employé, à savoir quelles solutions utilisées avec quelles concentrations pour avoir un volume équivalent correct. C'est le problème de beaucoup d'étudiants en T.P. de savoir quelles quantités utilisés. On montre qu'on sait ce que l'on fait et qu'on ne prend pas au hasard les quantités.*

On procède au dosage en relevant quelques valeurs de potentiel en fonction du volume de permanganate versé. On repère l'équivalence grâce à l'apparition de la couleur violette persistante des ions  $\text{MnO}_4^-$ .

### Remarques :

1. On utilise une concentration des réactifs pas trop concentré ( $\leq 0.1$  mol/L) car sinon on risque d'avoir des réactions secondaires importantes (formation de  $\text{MnO}_2$ ). Il faut cependant une concentration pas trop faible car il faut pouvoir observer le changement de couleur à l'équivalence si on ne fait pas un dosage potentiométrique.  $\implies c_{\text{MnO}_4^-} \approx 0.02$  mol/L.
2. On opère en milieu acide pour sélectionner le couple du manganèse qui participe à l'oxydation du fer (II). Plus le pH est élevé, plus la possibilité d'obtenir  $\text{MnO}_2$  est grande. On évite également de précipiter  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ .
3. On utilise de l'acide sulfurique car on limite les réactions secondaires (acide chlorhydrique : oxydation des ions chlorure), et on ne modifie pas trop le potentiel d'électrode attendu à la demi-équivalence par la thermodynamique dû à la com-

plexation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  avec ici les sulfates (phosphorique c'est pire, nitrique : la solution brunit (formation de  $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$ )).

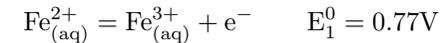
4. On place le permanganate dans la burette pour éviter de former  $\text{MnO}_2$ , réaction favorisée lorsque la concentration en permanganate est grande.
5. On utilise une électrode de platine car le système  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est rapide sur cette électrode.
6. On peut utiliser une ECS comme référence sans allonge ce qui n'est pas toujours le cas (cf. dosage en présence d'ions argents).

Dans ces conditions opératoires, on répond aux trois critères d'une réaction de dosage : **unique, rapide et totale**.

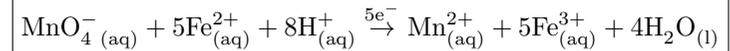
**Transition** : On cherche deux grandeurs :  $E^0(\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)})$  et  $C_{\text{Fe}^{2+}}$ .

## 1.3 Exploitation du dosage : Méthode de la dérivée

On a les deux couples suivants :



L'équation chimique du dosage est donc :



Les relations de Nernst correspondantes s'écrivent :

$$E = E_1^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = E_2^0 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

On peut vérifier que la réaction est bien pratiquement totale. En utilisant l'unicité du potentiel en solution et les valeurs des concentrations à l'équilibre, on montre que :

$$\log K = \frac{5}{0.059} (E_2^0 - E_1^0) = 61.7 \gg 3$$

On écrit le tableau d'avancement de la réaction en fonction de  $x = V/V_{eq}$ , avec  $V$  le volume de permanganate versé. :

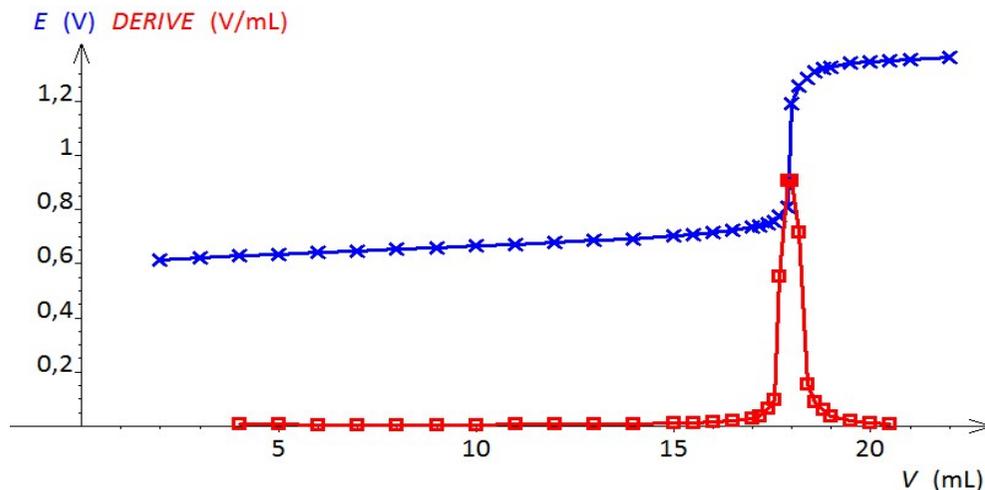
	$5 \text{ Fe}^{2+}$	+	$\text{MnO}_4^-$	+	$8 \text{ H}^+$	$\xrightarrow{5e^-}$	$5 \text{ Fe}^{3+}$	+	$\text{Mn}^{2+}$	+	$4 \text{ H}_2\text{O}$
$x < 1$	$n_0 (1-x)$		$\epsilon$		-		$n_0 x$		$\frac{n_0 x}{5}$		-
$x > 1$	$\epsilon$		$\frac{n_0}{5} (x-1)$		-		$n_0$		$\frac{n_0}{5}$		-

À l'équivalence, on a un saut brusque de potentiel dû à la modification de la composition chimique dans le bécher. On peut alors utiliser les valeurs de potentiels mesurés pour évaluer le volume à l'équivalence.

On rapporte la valeur de la d.d.p mesuré  $\Delta E$  à celle du potentiel du couple c'est-à-dire par rapport à l'électrode standard à hydrogène ( $E^0 = 0V$  par définition). Donc on doit ajouter le potentiel de l'électrode de référence :

$$E = \Delta E + E_{\text{ECS}} = \Delta E + 0.244$$

Ensuite on trace la courbe  $E = f(V)$ . Pour repérer plus facilement l'équivalence, on trace également la dérivée de cette courbe :  $\frac{dE}{dV} = g(V)$ .



On mesure alors :

$$V_{\text{eq}} = 18.42 \pm 0.19 \text{ mL}$$

On remonte alors à la concentration en ions  $\text{Fe}^{2+}$  de la solution de sel de Mohr :

$$\frac{n_0}{5} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}}}{5} = C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{eq}}$$

Avec  $V_{\text{Fe}} = 20,0 \pm 0.1 \text{ mL}$ ,  $C_{\text{MnO}_4^-} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ . En négligeant l'incertitude sur la solution mère, on trouve que :

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = (9.20 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

avec un intervalle de confiance à 95%. On a effectué une nouvelle mesure de la concentration de la solution de sel de Mohr avec une certaine précision.

**Transition :** Le dosage pour l'instant nous a permis de remonter à la concentration de la solution, pour l'instant rien d'étonnant. On va maintenant voir que l'on peut remonter à la valeur d'une grandeur thermodynamique : **le potentiel standard**  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$

#### 1.4 Détermination de $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$

En utilisant le tableau d'avancement, on peut écrire que :

**Avant l'équivalence  $x < 1$  :**

$$E = E_1^0 + 0.059 \log \left( \frac{x}{1-x} \right)$$

**Après l'équivalence  $x > 1$  (à pH = 0) :**

$$E = E_2^0 + \frac{0.059}{5} \log(x-1)$$

On remarque alors que lorsque  $x = 0.5$ , on a  $E = E_1^0$ . Donc on cherche sur le graphe la valeur du potentiel pour  $V = 9.21 \text{ mL}$ . On trouve :

$$E_1^0 = (0.67 \pm 0.01) \text{ V}$$

avec un intervalle de confiance à 95%.

**Remarques :**

1. La valeur attendue est  $E_1^0 = 0.77 \text{ V}$ , il y a donc une grosse différence avec la valeur trouvée. Ceci est dû au fait que le potentiel que l'on mesure n'est pas celui du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . En effet en présence d'ions sulfate (dû à l'acide sulfurique), l'ion fer (III) complexe pour donner le complexe  $\text{FeSO}_4^+$ , ce qui modifie la valeur du potentiel standard trouvé (cf. [1] p.75). La complexation de l'oxydant d'un couple diminue le potentiel du couple (inverserment pour la complexation du réducteur). La valeur attendue dans [1] est de  $E_1^0 = 0.68 \text{ V}$ , au final notre valeur n'est pas si mal !
2. À l'équivalence, le potentiel de la solution est un potentiel mixte et il est difficile de le définir, c'est pourquoi ici on ne l'a pas introduit.

## 2 Dosage impliquant une réaction de précipitation ([2] p.259)

### 2.1 Électrodes de 1<sup>ère</sup> espèce

Pour ce dosage, on étudie une réaction de précipitation, il n'y a donc pas de couples redox présent en solution sous sa forme oxydé et réduite. On ne peut alors pas utiliser une

électrode de 3<sup>ème</sup> espèce. Comme on cherche à mesurer la concentration en ions argents, on va utiliser une électrode d'argent qui plonge dans une solution d'ions argents forment une demi-pile, à savoir le couple redox  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .

On appelle **électrode de 1<sup>ère</sup> espèce**, tout métal plongeant dans une solution contenant un de ses ions.

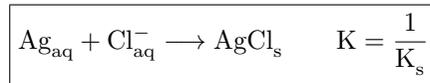
*Exemple* : Argent dans solution de nitrate de d'argent, Cuivre dans solution de sulfate de cuivre,...

On va donc se servir de cette électrode pour doser le titre massique de NaCl dans le sérum physiologique.

## 2.2 Dosage des ions $\text{Cl}^-$ dans le sérum physiologique

► **Expérience [2] p.259** : On dose les ions  $\text{Cl}^-$  présent dans le sérum physiologique par les ions argents à l'aide de la potentiométrie. On en déduit la constante de solubilité de  $\text{AgCl(s)}$ .

La réaction du dosage est une réaction de précipitation :



Ce dosage est impossible à l'oeil nu puisqu'on devrait pouvoir observer la fin de précipitation de  $\text{AgCl}$ , c'est pourquoi on effectue un suivi potentiométrique. On prélève  $V_0 = 10.0$  mL de sérum physiologique dans un bécher dans lequel on rajoute une quantité  $V_{\text{eau}} = 40$  mL d'eau distillé de manière à pouvoir plonger les électrodes. On dose par une solution titrée de  $\text{AgNO}_3$  à  $C_{\text{Ag}} = 0.100$  mol/L. On utilise une électrode d'argent et une ECS (**protégée par une allonge contenant  $\text{KNO}_3$** ).

**Remarques** :

1. On veut suivre la concentration en ions argent dans la solution, donc on utilise une électrode d'argent comme électrode indicatrice.
2. La présence d'ions argent empêche d'utiliser directement l'ECS. En effet des ions argents pourrait complexer avec des ions chlorure et boucher la pastille poreuse. Il faut donc protéger l'ECS par un allonge contenant du  $\text{KNO}_3$  qui évite le contact direct entre les chlorures et argents.

**Transition** : Pour varier la méthode d'étude, on va cette fois utiliser la méthode de Gran.

## 2.3 Exploitation du dosage : Méthode de Gran

La méthode de Gran permet de linéariser la dépendance du potentiel avec le volume. On se retrouve alors avec une droite donc l'intersection avec l'axe des abscisses correspond au volume équivalent. Il est alors capital d'utiliser un logiciel informatique pour

effectuer le traitement.

On va devoir exprimer la valeur du potentiel avant l'équivalence et après l'équivalence. Il faudra donc les exprimer soit en fonction de la concentration en ions argent si elle connue, soit en fonction du  $K_{\text{s}}$  et de la concentration des ions chlorures :

V	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{Ag}^+]$
0	$\frac{V_0 \cdot C_{\varphi}}{V_t}$	0
$V < V_{\text{eq}}$	$\frac{V_0 \cdot C_{\varphi} - C_{\text{Ag}} \cdot V}{V_t}$	$\epsilon = \frac{K_{\text{s}} V_t}{V_0 \cdot C_{\varphi} - C_{\text{Ag}} \cdot V}$
$V = V_{\text{eq}}$	$\sqrt{K_{\text{s}}}$	$\sqrt{K_{\text{s}}}$
$V > V_{\text{eq}}$	$\epsilon = \frac{K_{\text{s}} V_t}{C_{\text{Ag}} \cdot V - V_0 \cdot C_{\varphi}}$	$\frac{C_{\text{Ag}} \cdot V - V_0 \cdot C_{\varphi}}{V_t}$

avec  $V_t = V_0 + V_{\text{eau}} + V$ .

On peut maintenant écrire la valeur des potentiels avant et après l'équivalence et on essaye de linéariser ces fonctions par rapport au volume.

Avant l'équivalence :

$$E = E_{\text{Ag}}^0 + 0.059 \log \left( \frac{K_{\text{s}} V_t}{V_0 \cdot C_{\varphi} - C_{\text{Ag}} \cdot V} \right)$$

$$\text{Soit } y = \frac{E}{0.059} = \frac{E_{\text{Ag}}^0}{0.059} + \log \left( \frac{K_{\text{s}} V_t}{V_0 \cdot C_{\varphi} - C_{\text{Ag}} \cdot V} \right)$$

$$\implies 10^{-y} = 10^{-\frac{E}{0.059}} = 10^{-\frac{E_{\text{Ag}}^0}{0.059}} \cdot \frac{V_0 \cdot C_{\varphi} - C_{\text{Ag}} \cdot V}{K_{\text{s}} V_t}$$

D'où la fonction  $F_1(V)$  recherchée :

$$F_1(V) = V_t \cdot 10^{-\frac{E}{0.059}} = 10^{-\frac{E_{\text{Ag}}^0}{0.059}} \cdot \frac{V_0 \cdot C_{\varphi} - C_{\text{Ag}} \cdot V}{K_{\text{s}}}$$

On trace alors à l'aide du logiciel :

$$F_1(V) = a_1 \cdot V + b_1$$

qui est bien une droite.

Après l'équivalence :

De la même manière, on trouve la fonction  $F_2(V)$  tel que :

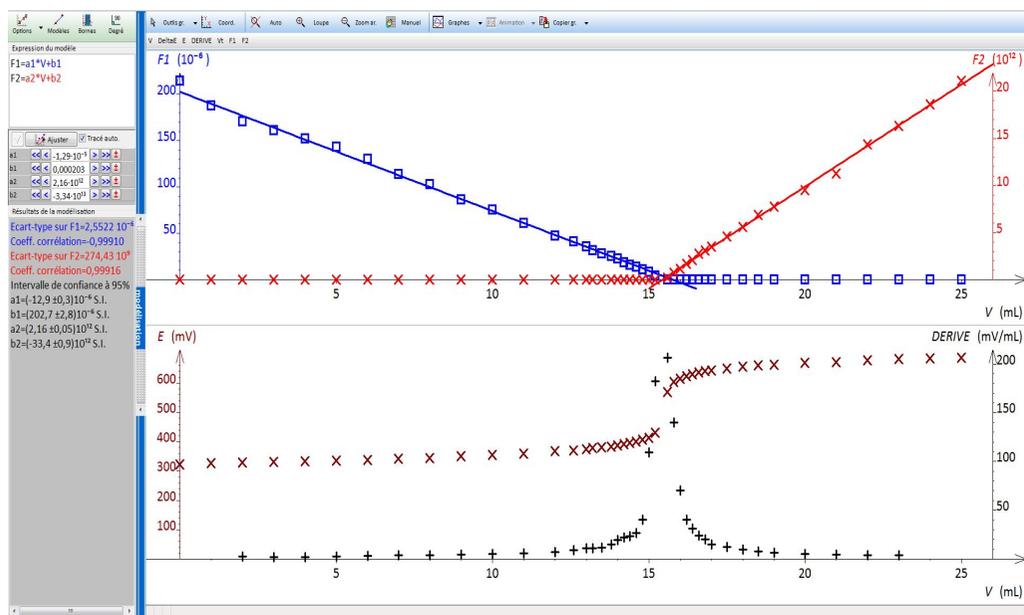
$$F_2(V) = V_t \cdot 10^{+\frac{E}{0.059}} = 10^{+\frac{E_{Ag}^0}{0.059}} \cdot \frac{C_{Ag} \cdot V - V_0 \cdot C_\varphi}{K_s}$$

On trace alors à l'aide du logiciel :

$$F_2(V) = a_2 \cdot V + b_2$$

qui est également une droite.

La méthode de Gran permet en fait de s'affranchir expérimentalement de la prise de point rapproché proche de l'équivalence. Lors de l'expérience on a tout de même effectué cette prise de points ce qui a engendré de plus forte incertitude sur la valeur des volumes à l'équivalence. Voici les graphiques obtenus lors de la préparation.



Chaque droite donne une valeur du volume équivalent, on a  $V_{eq1} = -\frac{b_1}{a_1}$  et  $V_{eq2} = -\frac{b_2}{a_2}$ . Pour trouver le volume équivalent, on fait la moyenne de ces deux valeurs, on trouve finalement :

$$V_{eq} = \frac{V_{eq1} + V_{eq2}}{2} = 15.6 \pm 0.2 \text{ mL}$$

On remonte alors à la concentration en ions  $Cl^-$  de la solution de sérum physiologique :

$$C_\varphi = \frac{C_{Ag} \cdot V_{eq}}{V_0}$$

Avec  $V_0 = 10,0 \pm 0.1 \text{ mL}$ ,  $C_{Ag} = 1.000 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ . En négligeant l'incertitude sur la solution titrée, on trouve que :

$$C_\varphi = (1.56 \pm 0.04) \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

avec un intervalle de confiance à 95%. On peut alors remonter à la teneur massique en NaCl dans le sérum. Pour cela il suffit de multiplier par la masse molaire de NaCl qui est de 58.5 g/mol :

$$t_{NaCl} = C_\varphi \cdot 58.5 = 9.04 \pm 0.21 \text{ g/L}$$

La valeur attendue était de  $t_{NaCl}^{att} = 9.0 \text{ g/L}$ . On a amélioré la précision de la mesure qui est donnée sur l'étiquette puisqu'on a pas d'incertitudes et qu'elle est donnée avec deux chiffres significatifs.

## 2.4 Détermination de $K_s(AgCl)$

On peut alors déterminer facilement la valeur du pKs grâce à l'exploitation précédente. On remarque que si on multiplie les deux valeurs de pentes, on peut remonter au Ks :

$$a_1 \cdot a_2 = -\frac{C_{Ag}^2}{K_s} \implies pKs = -\log\left(-\frac{C_{Ag}^2}{a_1 \cdot a_2}\right)$$

On trouve alors que :

$$pKs = 9.44 \pm 0.02$$

avec un intervalle de confiance à 95%. La valeur tabulée est donnée à  $pKs^{tab} = 9.75$ . La réaction de dosage était bien totale!

Le résultat trouvé est un peu éloigné du résultat attendu. On peut justifier ceci en observant que la concentration de la solution titrée est élevée et donc qu'il est difficile d'approximer activité et concentration sans faire d'erreurs.

### Remarques :

1. La méthode de Gran à l'avantage de traiter tous les calculs d'incertitudes automatiquement si on utilise Regressi, puisqu'il utilise les paramètres de modélisation avec ses incertitudes pour calculer toutes les valeurs.
2. Si on prend en compte l'activité des solutions, on trouve que la force ionique est d'environ 0.025 ce qui correspond dans les tables à un  $\gamma$  de 0.85. On a alors  $pKs = a(Ag^+) \cdot a(Cl^-) = \gamma^2[Ag^+][Cl^-] \approx 9.59$ . Ce qui rapproche de la valeur tabulée.

## Conclusion

- On a vu que la potentiométrie permettait d'effectuer des dosages.
- Grâce à des réactions d'oxydoréduction se déroulant sur les électrodes ou en solution, on peut suivre l'évolution du potentiel de la solution.
- On remonte alors à la valeur du volume équivalent au moment du saut de potentiel de la solution.
- Enfin on a vu deux méthodes pour repérer l'équivalence : la dérivée et la méthode de Gran (ici moins précise).
- Ces deux techniques sont également utilisées en pH-métrie, comme on le verra dans la prochaine leçon.

## Remarques et questions du correcteur

→ **Réaction totale et unique entre  $\text{MnO}_4^-$  et le fer ? Pas de risque d'avoir une autre réaction ?**

*Solution de  $\text{MnO}_4^-$  pas stable dans l'eau, mais réaction lente. On peut supposer qu'elle ne se produit pas.*

☞ *Se poser la question de la rapidité d'une réaction de dosage car toutes les réactions redox ne sont pas rapides et même souvent lentes.*

→ **Que se passe-t-il dans le bécher à la fin du dosage du sel de Mohr ? Pourquoi la couleur est brune ?**

*On a une rétrodismutation du  $\text{MnO}_4^-$  et de  $\text{Mn}^{2+}$  en dioxyde de manganèse de couleur brune.*

☞ *Il manque un passage sur la mise au point du dosage ; équation-bilan, établir la relation à l'équivalence et s'interroger sur les quantités à utiliser pour avoir un  $V_{\text{eq}}$  convenable.*

→ **A quel volume pourrait-on mesurer  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$  ? Pourquoi ça ne marche pas ?**

*Il faut que la quantité de  $\text{Mn}^{2+}$  soit égale à celle de  $\text{MnO}_4^-$ , donc à  $2V_{\text{eq}}$ . Ce n'est pas possible car ce potentiel est trop loin, on a alors le mur du solvant et l'existence d'un potentiel mixte (appartenant à deux couples redox différents).*

→ **Comment sont mesurés les incertitudes sur les volumes prélevés ?**

*J'ai estimé les valeurs à 1% du volume prélevé. Pour être plus quantitatif, il faudrait mesurer l'incertitude sur la lecture des deux traits de jauge, prendre en compte la surface de la pipette, de la précision de la pipette,... Toutes ces estimations sont contenues dans le 1%. On prend soin dans regressi pour pouvoir appliquer la formule de propagation des incertitudes de type de justement, rentrer les incertitudes-types. Ici j'ai décidé de prendre des distributions rectangulaires et donc on divise les incertitudes par  $\sqrt{3}$  pour avoir l'incertitude-type (= associé à un écart-type).*

☞ *Au niveau prépa ce n'est pas la peine de remplir le tableau d'avancement en direct.*

☞ *Attention, la méthode de Gran est difficile à présenter. Il ne faut pas montrer trop de calcul, mais ne pas passer trop vite non plus. Il faut expliquer clairement le principe de la méthode.*

→ **Pourquoi le bécher du deuxième dosage noircit à la fin du dosage ?**

*C'est de l'argent qui est réduit. Toutes les solutions de chlorure d'argent noircissent à la lumière (cf. pellicule photo).*

☞ *Il ne faut pas oublier de sortir les électrodes du bécher à la fin du dosage. Le jury est sensible à ce genre de mégarde (cf. remarques générales dans les rapports du jury).*

☞ *J'avais présenté une partie sur des généralités sur les dosages et la loi de Nernst, mais les dosages prennent beaucoup de temps et il vaut mieux considérer tout ça comme acquis et gagner du temps.*

## Questions pour faire réfléchir

→ **Une très bonne référence sur le sujet : L'oxydoréduction : concepts et expériences de J.Sarrazin et M. Verdagner.**

→ **Dans le dosage potentiométrique des ions Fer (II) par les ions cerrium (IV), pourquoi le potentiel est-il bien défini dès le début du dosage ? à la demi-équivalence, le potentiel mesuré est plus faible que celui attendu, pourquoi ?**

→ **Dans le dosage potentiométrique des ions Fer (II) par les ions permanganate, pourquoi acidifier la solution ? Que se passe-t-il si on utilise des solutions trop concentrées en permanganate ? Ce dosage dépend-t-il de la nature de l'électrode utilisée ?**

→ **Qu'est-ce que le sel de Mohr ?**

## Retour des années précédentes à l'ENS de Lyon

→ **Agrégation 2008 - Note : 04/20 :**

**Commentaires personnels :** j'ai fait un hors-sujet et une manip n'a pas marché (erreur de lecture sur une bouteille). Questions diverses sur la formule de Nerst, sa validité, les manips, et un peu de cristallographie.

→ **Agrégation 2008 - Note : 07/20 :**

**Questions et commentaires du jury :** quel est le lien entre  $\Delta E$  et la constante de réaction ? Pour la cémétrie, pourquoi le tracer expérimental diffère-t-il du tracer théorique ? Existe-il un courant pour la potentiométrie ?

→ **Agrégation 2011 - Note : 06/15 + 03/05 :**

**Questions et commentaires du jury :** Retour sur la formule de Nernst : Conditions pour assimiler concentrations et activités ? Que se passe-t-il pour des concentrations élevées ? Pourquoi l'activité d'un solide est-elle prise égale à 1 ? Au début de la réaction, vous mesurez un potentiel ? justifiez. Retour sur l'électrode au calomel saturé : pourquoi  $[Cl^-]$  est constante ? j'ai répondu que la saturation l'assurait. On m'a alors demandé de le justifier, on attendait juste que j'écrive  $[Cl^-] = s = \sqrt{K_s}$ . On m'a demandé de détailler un peu le principe de l'allonge pour l'ECS en présence d'ion argent. Connaissez vous d'autres électrodes de références secondaire ? Vous avez évoqué le caractère rapide de la réaction  $Fe^{2+} + Ce^{4+}$  à l'aide d'un argument qualitatif (une goutte de sulfate de Cerium qui se décolore rapidement dans la solution de sel de Mohr), comment le justifier quantitativement ? diagramme  $i(E)$  Comment traceriez vous les  $i-E$  de  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  et  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  ?

**Agir en fonctionnaire de l'état éthique et responsable :** retour sur le traitement des déchets : que faire des "restes" ? poubelles spécifiques : il y avait une poubelle  $Ag^+$  dans la salle. Quel traitement à posteriori ? pour  $Ag^+$  précipitation. Il est de plus en plus compliqué de se procurer des électrodes au calomel saturé ou sulfate mercureux : par quoi peut-on les remplacer ? Si un élève venait à casser une électrode au calomel ou un thermomètre à mercure, quelle attitude tenir ? Pourriez-vous me citer le nom d'une catastrophe écologique liée au mercure ? Comment lever l'objection d'un élève du type "la chimie c'est sale, c'est dangereux" ? en lui faisant prendre conscience du fait qu'il prend plus de risque en manipulant sans précaution du destop ou de l'eau de javel chez lui, que de la soude 0.1 mol/L au lycée. à l'entrée de la salle se trouve un affiche avec le coût réel de la verrerie ? Qu'en pensez-vous ? Un professeur annonce qu'il faut faire payer la verrerie, qu'en pensez-vous ? Où iriez-vous chercher de l'information concernant les risques liés aux produits ? Fiches INRES. Plutôt que de mettre en garde vis-à-vis de la dangerosité, vous paraîtrait-il judicieux de fournir ces fiches aux élèves ? Il y a eu une catastrophe récemment... (gros blanc pour moi et air interrogatif) oui, oui une catastrophe nucléaire :| ... Vous paraîtrait-il judicieux qu'un professeur de physique évoque ces catastrophes ?

# LC 25 — Dosages acido-basiques (CP)

**Avant-propos :** Cette leçon a été présentée le 25/10/2013 par *Aurélie Condomines* et corrigée par *F. Milon*. La leçon est nouvelle pour la session 2014.

## Programme PCSI 2013

3. Dosages par titrage Titrages directs, indirects. Équivalence. Titrages simples, successifs, simultanés. Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie à	Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé). Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.
intensité nulle, indicateurs colorés de fin de titrage. Méthodes d'exploitation des courbes expérimentales.	Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect. Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage. Exploiter une courbe de titrage pour déterminer le titre en espèce dosée. Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre. Utiliser un logiciel de simulation pour déterminer des courbes de répartitions et confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale.  Justifier la nécessité de faire un titrage indirect.  Distinguer l'équivalence et le virage d'un indicateur coloré de fin de titrage. Déterminer les conditions optimales qui permettent à l'équivalence et au repérage de la fin du titrage de coïncider.

☞ Il faut utiliser un logiciel pour faire des simulations de dosages et ensuite faire le dosage en vrai.

☞ Pour choisir un Indicateur Coloré il faut connaître le pH donc la pH-métrie vient avant les IC.

## Plan

### 1 Dosage de l'acide acétique dans le vinaigre

## Introduction

### 1 Dosage de l'acide acétique dans le vinaigre

*Démarche d'investigation :* qu'est ce que le degré d'un vinaigre ?

## Remarques du correcteur

☞ Il faut écrire les équations des réactions pour  $x > 0$ ;  $x = 0$ ;  $x = 1$ ;  $x = 0.5$ .









# LC 30 — \*Diagrammes potentiel-pH (construction exclue) (CP)

**Avant-propos :** Cette leçon a été présentée le 06/12/2013 par *Joévin Giboudot* et corrigée par *Daniel Guichard*. La leçon s'intitulait en 2013 : *Applications des diagrammes potentiel-pH (construction exclue)*.

## Rapports du Jury

☞ (2011) – “Il faut bien lire le titre : il ne s'agit pas de construire un diagramme E-pH mais d'en faire une lecture précise et d'exploiter ces diagrammes dans des domaines différents. ”

☞ (2007) – “Les applications des diagrammes E-pH ne se limitent pas à la métallurgie. ”

☞ (2005) – “Les diagrammes d'Ellingham et potentiel-pH, les courbes  $i = f(E)$  sont supposées connus<sup>1</sup>. ”

☞ (2003) – “Les différentes étapes de l'hydrométallurgie du zinc doivent être justifiées à partir de l'étude de diagrammes potentiel-pH<sup>2</sup>. ”

☞ (2000) – “La construction des diagrammes n'est pas demandée dans ces deux leçons. En revanche, à chaque fois que c'est possible, il faut utiliser ces diagrammes pour interpréter les réactions. On peut faire constater, si l'occasion se présente, leurs insuffisances pour l'interprétation de certaines réactions. Rappelons enfin que l'hydrométallurgie est l'ensemble des opérations conduisant du minerai au métal. ”

## Programme PCSI 2013

### 3 – Diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL</b>	
Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH.	Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données.
Lecture et utilisation des diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL.	Retrouver la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH ou potentiel-pL. Justifier la position d'une frontière verticale.
Limite thermodynamique du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.	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 pL ou du pH du milieu. Prévoir une éventuelle dismutation ou médiadmutation. 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>

1. Le titre de la leçon était alors le suivant : *Application des diagrammes potentiel-pH à l'hydrométallurgie du zinc (construction de diagramme exclue)*. (PSI).

2. Le titre de la leçon était alors le suivant : *Utilisation des diagrammes potentiel-pH : application à l'hydrométallurgie du zinc (construction de diagramme exclue)*. (PSI).

## Bibliographie

- [1] Mesplède, *100 manipulations de chimie organique et inorganique*. Bréal, 2004.
- [2] Gréacias, *Chimie PCSI 1<sup>ère</sup> année, Méthodes et annales*. Tec & Doc, 2013.
- [3] Gréacias, *Chimie PC-PC\* 2<sup>ème</sup> année*. Tec & Doc, 2004.
- [4] JFLM, *Tome 1 Chimie générale*. Dunod, 2010.
- [5] Collection Parisi, *T<sup>le</sup> S Spécialité Physique-Chimie*. Belin, 2002
- [6] BUP n°857(1) p.1281-1299. *L'hydrométallurgie*, 2003.
- [7] BUP n°770 p.99-116. *Une vie de zinc*, 1995.

## Prérequis

- ♥ Oxydo-réduction, nombre d'oxydation, équation de Nernst,...
- ♥ Diagramme de prédominance et d'existence à 1D.
- ♥ Construction de diagramme potentiel-pH.

## Plan

### 1 Présentation des diagrammes potentiel-pH

- 1.1 Le diagramme du fer
- 1.2 Prévion de réaction
- 1.3 Superposition de diagramme

### 2 Application analytique : dosage de O<sub>2</sub> dissous dans l'eau du robinet (Méthode de Winkler)

- 2.1 Diagramme de Mn, I et H<sub>2</sub>O
- 2.2 Démarche expérimentale
- 2.3 Exploitation des résultats

### 3 Application industrielle : séparation sélective de Zn<sup>2+</sup>

- 3.1 Diagramme du Zinc, du Fer et du Cuivre
- 3.2 Démarche expérimentale

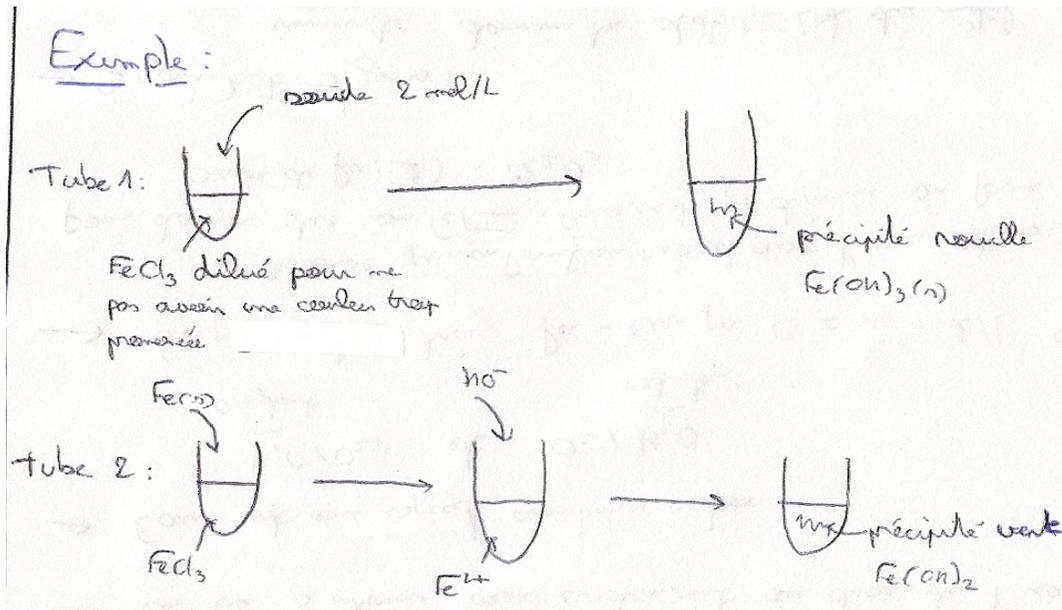
## Introduction

**Rappel :** les diagrammes potentiel-pH sont des diagrammes à 2 dimensions où le potentiel d'oxydoréduction est en ordonné et le pH en abscisse.

→ C'est un outil très puissant et très visuelle permettant d'interpréter rapidement des réactions observées.

On va expérimentalement mettre en évidence des réactions préalablement vu dans les leçons sur les précipités et sur l'oxydoréduction.

➤ **Expérience [1] n° 85.1 p.212 :**



⚠ Attention il est difficile de réaliser la deuxième partie de l'expérience avec le tube 2 car la cinétique de la réaction de médiamutation est lente entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}$ . Il faut déjà avoir un autre tube à essai issue de la préparation où la réaction a eu le temps de se faire.

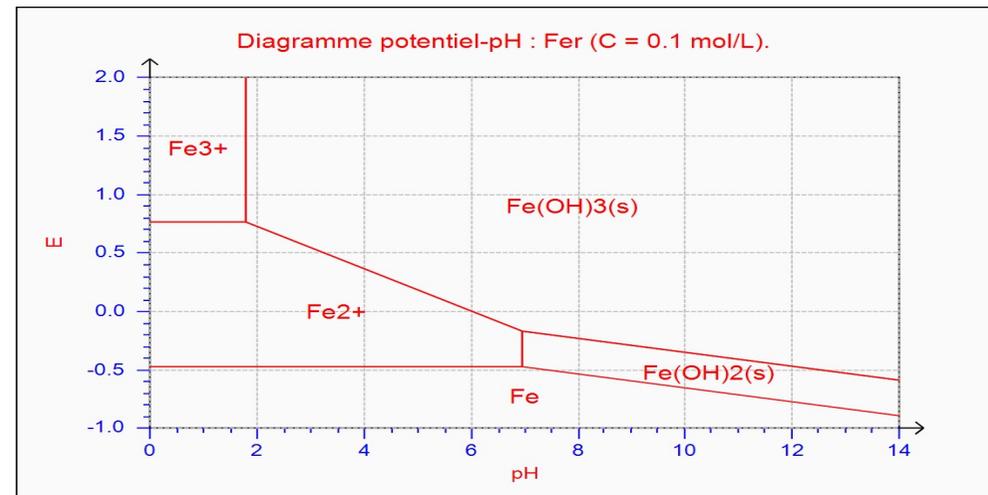
⚠ On peut dès à présent parler de la cinétique de la réaction qui est lente. Que s'est-il passé dans ces 2 expériences ?

Et bien, on va voir que le diagramme potentiel-pH de l'élément fer permet très rapidement de décrire et d'écrire la réaction qui s'est produite. C'est ce que l'on va voir dans une première partie, puis on verra deux applications de la connaissance de ces diagrammes. La première sera une application analytique, à savoir le dosage de  $\text{O}_2$  dissous dans l'eau par la méthode de Winkler. Et la deuxième, une application industrielle : la séparation sélective des ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans une solution contenant d'autres cations métalliques.

## 1 Présentation des diagrammes potentiel-pH

⚠ La plupart des diagrammes qui sont présentés sont ici du logiciel ChimGéné, téléchargeable gratuitement à cette adresse : <http://www.chimsoft.com/TelechargerChimGene.php>.

## 1.1 Le diagramme du fer



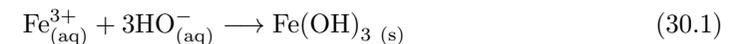
On voit que le nombre d'oxydation de l'élément étudié croît du bas vers le haut.

Les frontières délimitent des zones **d'existence** et des zones de **prédominance** :

- Zone  $\text{Fe}^{3+}$  : on a  $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$  d'où la **prédominance** de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ .
- Zone  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  : on a **existence** du précipité.

Sur les frontières les concentrations des espèces ioniques sont égales. Cette concentration est un choix arbitraire, que l'on appelle **concentration de tracé**  $C_0$ .

**Retour manip intro** : on voit facilement sur le diagramme que lorsqu'on a ajouté de la soude dans le Tube 1, on a alors augmenté le pH et fait précipiter l'hydroxyde de fer (III) de couleur caractéristique rouille.



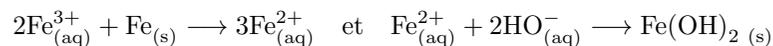
**Transition** : les diagrammes potentiel-pH permettent également de prédire des réactions thermodynamiquement favorable entre différentes formes d'un même élément.

## 1.2 Prévision de réaction

**A l'équilibre** le potentiel de la solution est unique, donc deux espèces ayant des domaines disjoints réagissent entre elles par une réaction d'oxydoréduction.

**Sur le diagramme** : on voit que le fer et l'ion fer (III) qui sont respectivement réducteur et oxydant de couple rédox, appartiennent à des domaines disjoints et vont donc réagir entre eux.

**Retour manip intro :** on voit que dans le tube 2, on a formé des ions fer (II) qui ont ensuite précipité avec l'ajout de soude pour former le précipité d'hydroxyde de fer (II) de couleur caractéristique verte<sup>3</sup>



**Transition :** On peut, et c'est l'intérêt majeur de ces diagrammes, superposer les diagrammes d'éléments différents.

### 1.3 Superposition de diagramme ([2] p.434)

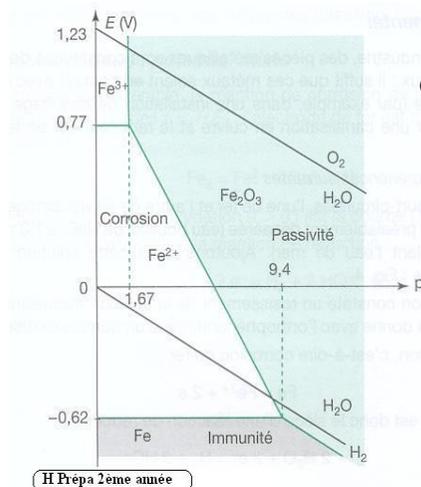
La superposition de diagramme de plusieurs éléments permet de prévoir :

- **les réactions spontanées** du point de vue de la thermodynamique : deux espèces ayant des domaines de stabilité disjoints réagissent l'une sur l'autre ;
- **des protocoles expérimentaux** : séparation sélective, titrage indirect ou en retour, catalyse rédox...

On va alors s'intéresser à l'espèce chimique fondamentale : l'eau. L'eau est un solvant amphotère rédox. Elle est réductrice dans le couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  et oxydante dans le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ .

On superpose alors le diagramme de l'eau ainsi que celui du fer. On utilise une concentration de tracé de  $C_0 = 10^{-6} \text{ mol/L}$  qui est la convention de tracé de la corrosion humide<sup>4</sup> (cf. [3] p.702).

Comme la concentration est petite, on forme alors des **oxydes** qui sont plus stable thermodynamiquement que des hydroxydes qui eux se forment plus rapidement.



On définit alors trois zones :

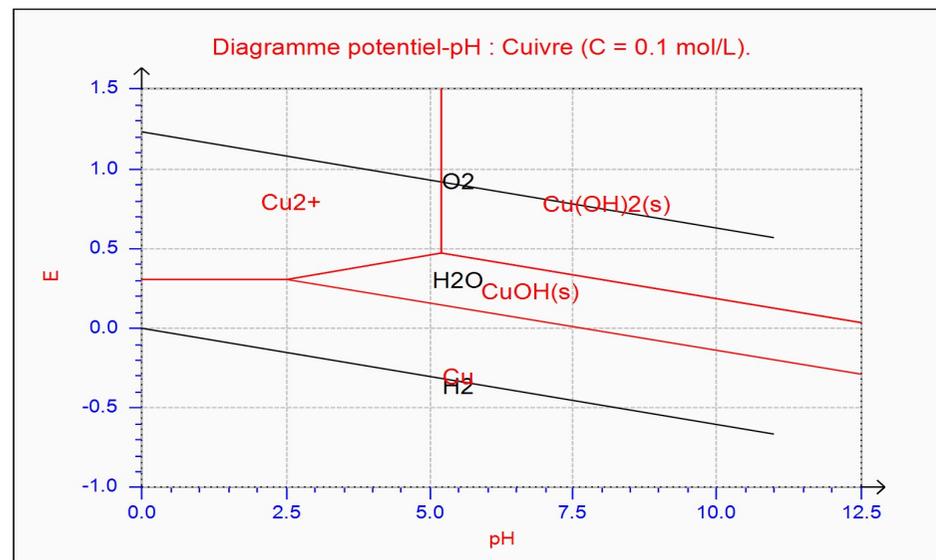
- **Immunité** : domaine de stabilité thermodynamique du métal ;
- **Corrosion** : oxydation du métal sous forme ionique soluble ;
- **Passivité** : métal oxydé en surface, le film d'oxyde protégeant ensuite éventuellement d'une attaque en profondeur.

☞ D'après le correcteur, on peut se passer de cette discussion sur les trois domaines du diagramme E-pH

On observe sur cette superposition de diagramme que le fer réagit avec l'eau pour tout pH (domaine disjoints). Il se forme alors des ions fer (II). Puis si le pH diminue, on forme l'oxyde de fer (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$

On sait donc rapidement grâce aux diagrammes si un métal est thermodynamiquement stable au contact de l'eau ou non. On a vu que le fer ne l'était pas.

☞ Attention, il faut prendre en compte l'aspect cinétique des réactions car il existe plein de constructions en fer qui ne sont pas détruites rapidement. En fait l'oxydation des métaux (corrosion) par l'eau aérée sont des réactions cinétiquement lente.



Le cuivre est stable dans l'eau car il existe un domaine conjoint entre le métal cuivre et l'eau. D'où l'utilisation du cuivre pour les chéneaux.

Il fait partie des **métaux nobles** qui sont en fait les métaux qui résistent à la **corrosion** et à l'**oxydation**. Leur potentiel d'oxydo-réduction se situe au-dessus du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  ( $E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = 0\text{V}$ ) et en-dessous du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ( $E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23\text{V}$ )

**Transition :** on va maintenant voir deux applications de la superposition des diagrammes E-pH dont la première sera le dosage du  $\text{O}_2$  dissous dans l'eau du robinet par la méthode de Winkler.

3. En réalité, ce précipité est de couleur blanche, mais il prend une couleur verte lorsqu'on il y a encore présence d'ions fer (III), d'où un questionnement à se poser sur la légitimité de la manip d'intro.

4. la corrosion humide est l'oxydation d'un métal par un milieu humide (eau, air humide). A distinguer de la corrosion sèche (oxydation par de l'air sec).

## 2 Application analytique : dosage de O<sub>2</sub> dissous dans l'eau du robinet (Méthode de Winkler) ([1] p.258 et [4] p.77)

☞ Pour cette partie, j'ai utilisé [1] n° 112.3 p.258 pour le côté manipulation et [4] p.77 pour l'exploitation.

On cherche à doser le O<sub>2</sub> dissous dans l'eau du robinet en utilisant les diagrammes potentiel-pH et en prévoyant les réactions thermodynamiquement favorable.

On sait que si le titre massique en dioxygène t<sub>O<sub>2</sub></sub> est compris entre 5 mg/L ≤ t<sub>O<sub>2</sub></sub> ≤ 7 mg/L l'eau est potable. Si le titre est supérieur à 7 mg/L, l'eau est d'excellente qualité.

Au cours du dosage on va utiliser du chlorure de manganèse, de la soude, de l'acide sulfurique, de l'iodure de potassium et du thiosulfate de sodium pour le dosage final.

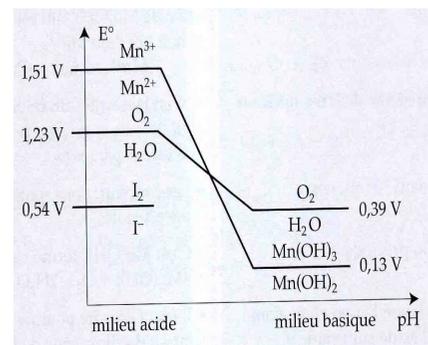
### 2.1 Diagramme de Mn, I et H<sub>2</sub>O

On présente un schéma simplifié de la superposition des éléments nous intéressant pour le dosage dans un diagramme potentiel-pH.

☞ Ce schéma n'est pas très pédagogique mais c'est le seul que j'ai trouvé où on a les ions Mn<sup>3+</sup><sub>(aq)</sub> présents.

On explique en projetant le schéma, le but de la manipulation que l'on va séparer en 4 étapes.

Méthode de Winkler : diagrammes E-pH correspondants



La chimie expérimentale : chimie générale, Le Maréchal et coll., Dunod, 2000, p. 77

☞ Après réflexion et au vu du titre de la leçon, nous nous sommes dit qu'il fallait partir des diagrammes, expliquer ce que l'on souhaite faire et ensuite faire l'expérience. C'est là tout l'intérêt des diagrammes. L'alternative aurait été de faire l'expérience et d'ensuite discuter les expériences que l'on a faites à l'aide des diagrammes, ce qui ne nous semblent pas dans l'esprit de la leçon.

1. On voit que l'on peut réduire O<sub>2</sub> (aq) dissous dans l'eau par Mn(II) uniquement en milieu basique.
2. Ensuite on repasse en milieu acide pour redissoudre les précipités de Mn(OH)<sub>3</sub> (s) et de Mn(OH)<sub>2</sub> (s) formés et ainsi générer des ions Mn<sup>3+</sup><sub>(aq)</sub>.
3. On réduit les ions Mn<sup>3+</sup><sub>(aq)</sub> en ions Mn<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> par les ions iodures I<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> qui vont eux être oxydé en I<sub>2</sub> (aq).
4. Finalement on dose le diode formé à l'aide du thiosulfate de sodium.

## 2.2 Démarche expérimentale

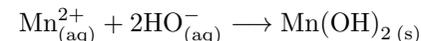
► **Expérience [1] n° 112.3 p.258 :**

### Étape 1 : réduction de O<sub>2</sub> (aq)

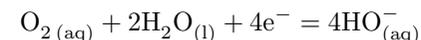
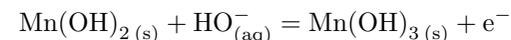
☞ A la place d'un erlen de 250 mL, on prend un erlen de 100 mL et on divise la quantité de réactif par 2 par rapport à celle choisie dans [1]. On minimise un peu la quantité de réactifs utilisés.

On remplit à ras bord d'eau du robinet un erlen de 100mL posé sur un cristalliseur (pour éviter le débordement inévitable de l'eau) et un agitateur magnétique. On enfonce alors un bouchon pour être sur que l'erlen ne contienne pas d'air une fois bouché. On ajoute un barreau aimanté, 3-4 pastilles de soude (environ 400mg), environ 0.5g de MnCl<sub>2</sub> (s), et on rebouche rapidement l'erlenmeyer.

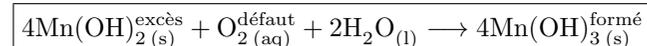
On observe un précipité brun apparaître qui est caractéristique de Mn(OH)<sub>3</sub> (s) et un précipité blanc caractéristique de Mn(OH)<sub>2</sub> (s). On a la première réaction de précipitation qui s'écrit :



La deuxième réaction fait intervenir les deux couples d'oxydoréduction E<sup>0</sup>(Mn(OH)<sub>3</sub> (s)/Mn(OH)<sub>2</sub> (s)) = 0.13V et E<sup>0</sup>(O<sub>2</sub>/HO<sup>-</sup>) = 0.39V à pH=14. Les demi-équations rédox (en milieu basique) s'écrivent :



Au bout de 15-30 minutes d'agitation (l'erlen restant bouché) la réaction totale qui s'établit est donc :



☞ La présence du précipité brun et **blanc** nous permet de savoir que le dioxygène était bien en défaut ou que le chlorure de manganèse a bien été introduit en excès. Sinon le dosage serait faussé.

☞ L'étape 1 étant longue car la réaction possède une cinétique lente, on l'effectue pendant la préparation et on reprend l'expérience devant le jury à partir de l'étape 2 en ayant expliqué les manipulations effectuées en préparation.

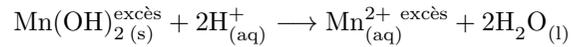
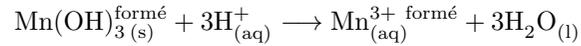
### Étape 2 : redissolution des précipités

On débouche l'erlenmeyer et on ajoute **rapidement** de l'acide sulfurique très concentré (18 mol/L) jusqu'à redissolution des précipités (environ une dizaine de goutte). On

obtient alors une solution limpide de couleur brune caractéristique<sup>5</sup> des ions  $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$ .

☞ On a modifié le protocole expérimental par rapport à [1]. En effet on ajoute l'acide directement dans l'erlenmeyer et on ajoute de l'acide très concentré ce qui nous permet d'en ajouter moins que dans le protocole de [1]. On peut alors négliger cette dilution dans le calcul final de la concentration de dissous  $\text{O}_2_{(\text{aq})}$  dans 50mL.

Les équations de réactions s'écrivent :

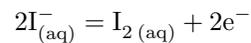
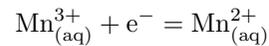


Une fois que la solution a été acidifié, on a plus besoin de boucher l'erlenmeyer puisque le dioxygène ne peut plus être réduit par les ions manganèse (II).

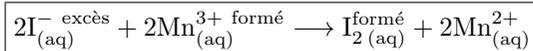
### Étape 3 : réduction de $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$ à l'aide de $\text{I}^-$

On ajoute environ 1.5g de KI (iodure de potassium) dans l'erlenmeyer et on observe une modification de la coloration qui passe du brun au jaune orangé caractéristique du diiode en présence des ions iodures<sup>6</sup>.

Les deux couples intervenant dans ces réactions sont  $E^0(\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}) = 1.51\text{V}$  et  $E^0(\text{I}_2_{(\text{aq})}/\text{I}_{(\text{aq})}^-) = 0.54\text{V}$  (à pH=0). Les deux demi-équations redox s'écrivent, en milieu acide cette fois :



L'équation de la réaction de la troisième étape est alors :



On peut alors stopper l'agitation et passer au dosage.

### Étape 4 : dosage de $\text{I}_2_{(\text{aq})}^{\text{formé}}$

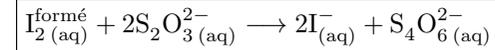
On prélève 50mL de la solution à l'aide d'une pipette jaugée que l'on transvase dans un erlenmeyer à col large dans lequel on place également un barreau aimanté. On dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C_{\text{thio}} = 1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

5. A part dans ce dosage, on a rarement la possibilité d'observer les ions  $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$ .

6. Le diiode est en fait très peu soluble dans l'eau et il forme un complexe de couleur jaune-orange avec les ions iodure qui sont eux incolores :  $\text{I}_2_{(\text{aq})} + \text{I}_{(\text{aq})}^- = \text{I}_3_{(\text{aq})}^-$ .

☞ Dans [1], la concentration de la solution titrante est de 0.02 mol/L, on a obtenu alors un volume équivalent de 3.4mL qui est trop faible.

La réaction du dosage s'écrit :

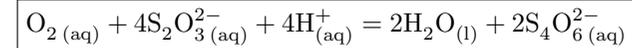


Proche de l'équivalence<sup>7</sup> on peut rajouter un peu de thiodène pour visualiser plus précisément l'équivalence. Sans le thiodène la solution se décolore progressivement, avec le thiodène elle se colore en gris-mauve et se décolore à l'équivalence.

On relève alors un volume de :  $V_{\text{éq}} = 8.9 \text{ mL}$ .

## 2.3 Exploitation des résultats

En sommant toutes les réactions intervenant au cours de l'expérience, on peut écrire une équation chimique fictive permettant rapidement de remonter au rapport des quantités de matières engagées dans la manipulation.



☞ Il vaut mieux écrire toutes les réactions sur un transparent et décrire rapidement le calcul plutôt que d'écrire une équation fictive.

La quantité de matière de dioxygène dissous dans 50mL est égale à :  $n_{\text{O}_2}^{\text{dissous}} = \frac{n_{\text{thio}}}{4} = \frac{C_{\text{thio}} \cdot V_{\text{éq}}}{4}$ . On remonte alors au titre massique de dioxygène en prenant en compte le volume  $V_0 = 50\text{mL}$  de la prise d'essai.

$$t_{\text{O}_2} = M_{\text{O}_2} \cdot [\text{O}_2] = 32 \cdot \frac{C_{\text{thio}} \cdot V_{\text{éq}}}{4V_0}$$

On obtient finalement une valeur de :

$$t_{\text{O}_2} = 14 \text{ mg/L}$$

On a bien une valeur supérieur à 7 mg/L et donc une eau d'excellente qualité. Une valeur trop faible indique que des organismes vivant parasites consomment le dioxygène et que l'eau peut devenir non potable.

7. On le rajoute juste avant l'équivalence pour éviter que le complexe formé par le diiode et le thiodène ne se stabilise dans la solution et fausse le dosage. La couleur observé est due au complexe formé par le diiode qui vient se loger dans la structure hélicoïdale du thiodène.

### 3 Application industrielle : séparation sélective de $Zn^{2+}$

Dans le processus industrielle de formation du zinc pur, on part d'un minerai de sulfure de zinc  $ZnS$  (blende) issu directement d'un gisement. Ce minerai subit un grillage<sup>8</sup> (oxydation du soufre par du dioxygène à haute température) et on obtient de l'oxyde de zinc  $ZnO$  (calcine). La calcine subit alors une lixiviation<sup>9</sup> acide après laquelle on obtient des ions zinc (II).

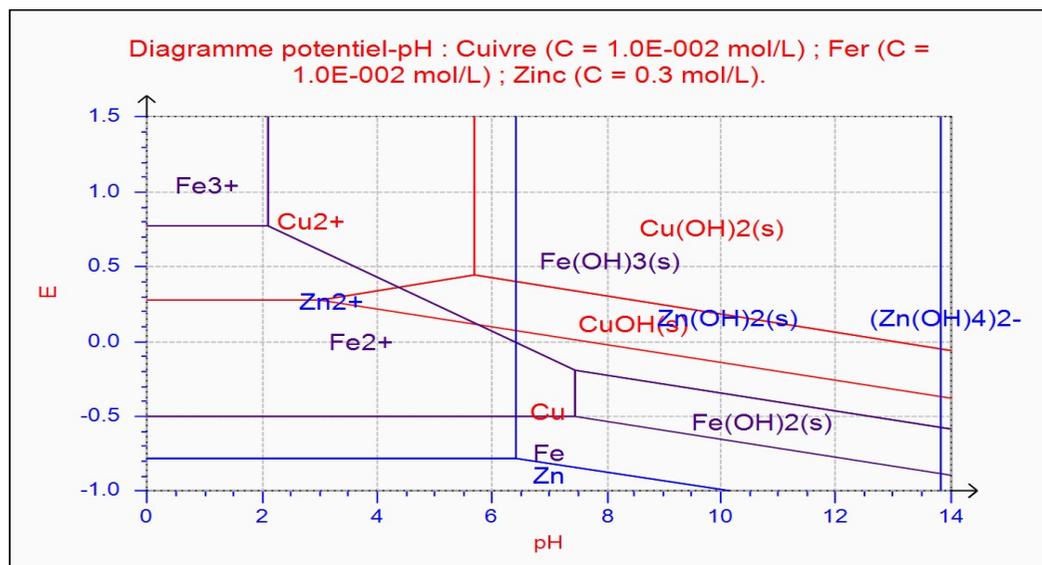
Seulement les minerais ne sont pas pur et contiennent des impuretés tels que du cuivre et du fer. On se retrouve alors avec une solution contenant des ions  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ .

**Objectif :** A l'aide des diagrammes potentiel-pH de ces éléments prévoir les réactions permettant de séparer les ions  $Zn^{2+}$  du reste.

#### 3.1 Diagramme du Zinc, du Fer et du Cuivre

☞ Encore une fois, on préfère partir des diagrammes en expliquant les différentes réactions que l'on envisage et ensuite faire les manipulations.

On part d'une solution acide contenant les ions  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ .



On voit que si l'on se place à un pH compris entre  $2 < pH < 5.5$  alors les ions Fer (III) ont précipité et pas les autres. On peut alors par filtration les éliminer. Il faut donc basifier la solution initiale pour effectuer cette étape.

8. Pour plus d'informations cf. [3] p.651 et p.713) ainsi que [6] BUP n°857(1) et [7] BUP n°770

9. On appelle *lixiviation* l'attaque d'un minerai par une solution aqueuse (basique ou acide) conduisant à sa solubilisation.

Il nous reste alors des ions  $Zn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ . On voit sur le diagramme que le zinc et les ions  $Cu^{2+}$  possèdent des domaines disjoints en milieu acide. On peut alors rajouter de la poudre de zinc pour réduire les ions cuivre (II) en cuivre solide et oxydés le zinc en ions zinc (II), c'est le procédé dit de **cémentation**. Puis en filtrant on obtient une solution de zinc (II) qui grâce à une électrolyse fournit du zinc débarrassée de ces impuretés.

On passe alors la manipulation, et on peut en fonction du temps qu'il reste sauter des étapes et utiliser des résultats de la préparation.

#### 3.2 Démarche expérimentale ([5] p.188)

☞ Il n'est pas nécessaire de faire la première partie de [5] p.188. On peut directement faire le processus de séparation. Par contre il est intéressant de faire des tubes à essai témoins pour tous les tests caractéristiques.

➤ **Expérience [5] p.188 :** On place dans un bécher 15mL de solution de sulfate de cuivre (II) et 15mL de solution de chlorure de fer (III) toutes deux à une concentration d'environ  $3 \cdot 10^{-2}$  mol/L. Et 15ml d'une solution de sulfate de zinc à environ 1mol/L. On a alors simulé une solution issue de la lixiviation acide de l'oxyde de zinc.

On doit maintenant augmenter le pH pour faire précipiter le fer (III). On utilise alors de l'oxyde de zinc  $ZnO$  que l'on ajoute au bécher tout en agitant avec un agitateur en verre. On voit alors un précipité de couleur rouille se former caractéristique de l'hydroxyde de fer (III). L'équation de la réaction est la même que (30.1) qui correspond à l'expérience introductive.

☞ Il faut mieux utiliser de l'oxyde de zinc plutôt que de l'hydroxyde de sodium pour augmenter le pH, car cela évite de devoir se débarrasser par la suite des ions sodium introduit avec les ions hydroxydes.

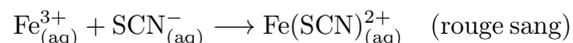
On peut alors filtrer sur papier filtre le contenu de la solution.

☞ La filtration complète étant assez longue, on peut soit utiliser le filtrat de la préparation, soit ne filtrer qu'une partie de la solution initiale au moment de la présentation. Une autre solution est de filtrer sur Büchner, le problème qui survient alors est que  $Fe(OH)_3$  passe à travers le filtre et la suite devient moins concluante. C'est pourquoi industriellement, on rajoute du sulfate d'ammonium pour précipiter la jarosite  $Fe_6(OH)_12(SO_4)_4(NH_4)_2$  de couleur brun-rouge qui elle ne passe pas à travers le filtre (cf. [7] p.104).

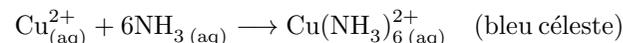
On vérifie l'absence d'ions fer (III) dans le filtrat avec du thiocyanate dilué<sup>10</sup> dans un tube à essai mélangé avec du filtrat. Lors de ce test on va voir la solution se colorer en vert ce qui est dû à la formation d'un complexe entre le cuivre et le thiocyanate. En présence d'ions fer (III) on forme le complexe thiocyanatofer (III) de couleur rouge sang

10. Les complexes thiocyanatofer (III) sont visibles dès que leur concentration atteint  $10^{-6}$  mol/L donc on utilise une solution diluée de thiocyanate de sodium (ou potassium).

selon l'équation :

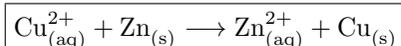


Le filtrat a une couleur légèrement bleutée qui correspond à la présence d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  que l'on va chercher à éliminer. On peut caractériser ces ions dans un tube à essai en rajoutant de l'ammoniac concentré en excès, on va avoir formation du complexe hexaamminecuivre (II) de couleur bleu céleste et d'équation :



☞ *Au cours de cet test caractéristique on forme également le précipité d'hydroxyde de zinc (II) de couleur blanc provenant de la libération d'ions hydroxyde par l'ammoniac qui est une base.*

Finalement on ajoute une bonne spatule de poudre de zinc pour réduire les ions cuivre (II) en cuivre et on observe une décoloration de la solution. Les couples intervenant dans ce processus de cémentation sont  $E^0(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = +0.34\text{V}$  et  $E^0(\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}) = -0.76\text{V}$  on a alors l'équation d'oxydoréduction suivante :



☞ *Attention cette réaction est une réaction cinétiquement lente. Donc prévoir de l'avoir fait en préparation.*

On refait alors le test à l'ammoniac pour montrer l'absence d'ions cuivre (II) et la présence d'ions zinc (II). On va former un précipité blanc d'hydroxyde de zinc (II) qui par ajout en excès d'ammoniac va se redissoudre comme on peut le voir sur le diagramme potentiel-pH du zinc.

La dernière étape pour récupérer le métal zinc est (après la filtration de la solution précédente) une électrolyse sur anode de platine et cathode d'aluminium. En théorie c'est l'eau qui devrait être réduit avec les ions zinc (II) au niveau de la cathode, mais des surtensions font passer la courbe de réduction de l'eau derrière celle de réduction des ions zinc (II) sur les courbes intensité-potentiel (cf. [3] p.749).

Au final on arrive à un métal (zinc) a plus de 99.99% de pureté!

## Conclusion

→ On a vu des applications analytique et industrielle capitale lié à l'utilisation des diagrammes potentiel-pH.

→ Dans l'étude des diagrammes E-pH, on a fait joué à la particule  $\text{H}^+$  un rôle privilégié. On peut généraliser le tracé de domaines de prédominance en envisageant une autre particule échangée telle qu'un ligand L. On trace alors des diagrammes potentiel-pL. Comme pour le diagramme E-pH, le tracé du diagramme E-pL repose sur la *détermination des équations frontières*, qui sont données par la *formule de Nernst* et les *conventions de frontière* que l'on s'impose. Exemple de diagramme E-pL : l'or avec le ligand cyanure.

→ Une limite des diagrammes potentiel-pH et l'absence de prise en compte de la formation de complexe en fonction du pH et des espèces présentes.

→ Une réaction thermodynamiquement favorisé d'après un diagramme E-pH peut ne pas se produire car elle est extrêmement lente (blocage cinétique). On revient alors sur le diagramme du dosage par la méthode de Winkler et on fait remarquer que lorsqu'on repasse en milieu acide on a négliger la réaction dans laquelle l'eau réduit les ions  $\text{Mn}^{3+}$  en ions  $\text{Mn}^{2+}$ . Cette réaction est en fait extrêmement lente (comme pour les ions  $\text{MnO}_4^-$  en solution aqueuse). On voit là une autre limite capitale des diagrammes potentiel-pH qui ne traite que de l'aspect thermodynamiquement favorable ou non d'une réaction et non de la cinétique de cette réaction. Les outils pour rendre compte de la cinétique d'une réaction sont les **courbes intensités-potentiels** que l'on verra dans une prochaine leçon.

## Remarques du correcteur

☞ *Leçon plutôt bonne dans l'ensemble.*

☞ *Il faudrait peut être insister un peu plus sur les domaines de stabilité de l'eau. On peut par exemple ne pas parler des zones de corrosion, immunité et passivité et passer plus de temps sur les domaines de l'eau.*

☞ *Préciser pour le dosage par la méthode de Winkler que lors de l'augmentation du pH, le pouvoir oxydant des ions manganèse (III) diminue plus vite que celui du dioxygène. On peut insister également sur le fait que l'on a bien tout contrôlé au niveau de l'excès des réactifs.*

☞ *Il faut préciser que l'on a pas de minerai de zinc sans présence de fer (III) sous forme d'oxyde ou d'ions dans le minerai.*

## Retour des années précédentes à l'ENS de Lyon

→ **Agrégation 2008 - Note : 11/20 :**

**Questions et commentaires du jury :** définition de la Lixiviation, du nombre de

degré d'oxydation maximum de Mn ; Quelques questions sur les diagrammes des halogènes.

→ **Agrégation 2008 - Note : 13/20 :**

**Questions et commentaires du jury :** j'ai présenté la manip avec  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$  (Sarrazin) : ils sont revenus dessus pour que j'évoque la dismutation en milieu basique des halogènes. Ensuite sur l'hydrométallurgie du zinc, on a parlé de l'instabilité du cuivre à l'état +I, de la redissolution de l'hydroxyde de zinc en milieu basique, et de la non redissolution de l'hydroxyde de Fer(III), de pourquoi on ne fait pas l'électrolyse en milieu basique (je ne suis toujours pas sûr du pourquoi, j'ai avancé la consommation supplémentaire en acide et le fait que ça ne résout pas le problème du précipité de  $\text{Fe}^{3+}$  qui emporte une partie du zinc, et puis un point que je n'ai pas évoqué mais qui me semble probable aussi est la possibilité que  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{4-}/\text{Zn}(\text{s})$  soit un couple lent à cause du grand nombre d'éléments dans le complexe, d'où une consommation électrique supplémentaire). Ils m'ont demandé si je connaissais un autre métal préparé par électrolyse : l'aluminium, puis ce qu'il lui arrive en milieu basique : comme le zinc, redissolution. Ensuite sur Winkler on m'a demandé si je connaissais une autre méthode pour doser le dioxygène, j'ai avancé éventuellement par potentiométrie avec ECS et électrode de platine, ils m'ont dit bonne idée mais en pratique ça ne marche pas, pourquoi ? Car c'est un couple lent, il y a des surtensions. Pouvez-vous tracer le diagramme intensité-potentiel ? (grand palier de surtension). Connaissez-vous d'autres degrés d'oxydation de l'oxygène ? L'eau oxygénée -I. Quel est le degré d'oxydation dans  $\text{O}_2$  ? Dans  $\text{O}_3$  ?

**Commentaires personnels :** je suis passé sur cette leçon pendant l'année (petite anecdote : mon binôme a aussi tiré cette leçon le jour J ! C'est assez incroyable ! La préparation s'est plutôt bien passée. Je pense que j'ai assez bien maîtrisé l'oral aussi, même si j'ai oublié la référence au diagramme E-pL et  $I=f(E)$  dans ma conclusion, ainsi que de mentionner la stabilité cinétique du permanganate ou pourquoi on utilise une solution de sel de Mohr pour le Fer(II) au cours de la leçon. Enfin le robinet un peu dur de la burette et la fébrilité m'ont fait rater le dosage à la goutte près alors qu'il ne me restait sans doute qu'une goutte à verser... Mais ce qui m'a peut être fait perdre le plus de points est sans doute que je n'ai pas fait toutes les manipulations de l'hydrométallurgie du BUP 770 : je n'ai pas fait précipiter la jarosite, c'était un choix et je pense encore que ce n'est pas vraiment nécessaire comme ça prend du temps et que le résultat n'est pas garanti on avait du s'y reprendre à 3 fois pendant l'année). Expliquer les raisons qui nécessitent cette étape pour l'industrie me semble suffisamment intéressant, en revanche par manque de temps je n'ai pas pu réaliser la cémentation en direct devant eux, je n'ai donc pas pu mettre en évidence la présence de zinc en solution à la fin (ce qui est somme toute un peu inutile vu qu'on a ajouté du zinc en poudre juste avant et que la solution a perdu sa coloration bleue dûe au cuivre...).

→ **Agrégation 2010 - Note : 13/20 :**

**Commentaires personnels :** 1<sup>ère</sup> partie : lecture des courbes. Questions sur les domaines de passivation, immunité et corrosion. Habituellement, on trace un diagramme pour un élément, qu'en est-il pour l'eau ? 2<sup>ème</sup> partie : Dosage de Winkler. Attention la modélisation du dosage n'est pas correcte ( $\text{Mn}^{3+}$  n'existe pas, c'est autre chose, mais je

ne sais pas quoi). Question : comment peut-on être sûr qu'à chaque étape décrite dans le protocole, on a bien l'espèce dont on parle ? Intérêt du manganèse ? Question sur la façon de minimiser les erreurs pendant un dosage. 3<sup>ème</sup> partie : hydrométallurgie du Zn. Pour l'élimination du fer, on parle de la précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  qui n'est pas filtrable. En réalité on fait précipiter la jarosite qui l'est : questions sur la jarosite. Pourquoi ne se débarrasse-t-on pas de  $\text{Mn}^{2+}$  ? Comment choisir la tension d'électrolyse pour faire précipiter Zn ?

# LC 31 — /Corrosion humide des métaux (CP)

**Avant-propos :** Cette leçon a été présentée par *Mathilde Pollet* et corrigée par *I. Hallery*. La leçon s'intitulait en 2013 : *Corrosion humide et protection des métaux contre la corrosion. (CP)*.

## Programme

PSI et PT 2014

2. Phénomènes de corrosion humide	
Transformations spontanées : notion de potentiel mixte.	Positionner qualitativement un potentiel mixte sur un tracé de courbes courant-potentiel.
Potentiel de corrosion, courant de corrosion. Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné.	Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion uniforme à l'aide de données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques.  Citer des facteurs aggravants de la corrosion.
Corrosion différentielle par hétérogénéité du support ou du milieu. .	Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion différentielle faisant intervenir deux métaux à l'aide de courbes courant-potentiel.
Protection contre la corrosion : – revêtement ; – passivation ; – anode sacrificielle ; – protection électrochimique par courant imposé.	Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement : – la qualité de la protection par un revêtement métallique ; – le fonctionnement d'une anode sacrificielle.  <b>Mettre en œuvre un protocole illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.</b>

## Plan

### 1 Phénomènes de corrosion

- 1.1 Mise en évidence du phénomène
- 1.2 Utilisation des diagrammes E-pH
- 1.3 Utilisation des courbes i-E

### 2 Différents types de corrosion

- 2.1 Corrosion uniforme
- 2.2 Corrosion différentielle

## Introduction

### 1 Phénomènes de corrosion

#### 1.1 Mise en évidence du phénomène

#### 1.2 Utilisation des diagrammes E-pH

#### 1.3 Utilisation des courbes i-E

### 2 Différents types de corrosion

#### 2.1 Corrosion uniforme

#### 2.2 Corrosion différentielle

# LC 32 — \*Conformations et configurations (CP)

**Avant-propos :** Cette leçon a été présentée par *Mégane Rodriguez* et corrigée par *I. Hallery*. La leçon s'intitulait en 2013 : *Conformations et configurations ; illustrations expérimentales*.

## Programme PCSI 2013

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Description des molécules organiques</b>	
Représentations topologique, de Cram, de Newman, perspective. Descripteurs stéréochimiques <i>R</i> , <i>S</i> , <i>Z</i> , <i>E</i> .	Représenter une molécule à partir de son nom, fourni en nomenclature systématique, en tenant compte de la donnée d'éventuelles informations stéréochimiques, en utilisant un type de représentation donné.
Stéréoisomérisation de configuration : énantiomérisation, diastéréoisomérisation. Stéréoisomérisation de conformation en série aliphatique non cyclique et cyclohexanique.	Attribuer les descripteurs stéréochimiques aux centres stéréogènes. Déterminer la relation d'isomérisation entre deux structures. Comparer la stabilité de plusieurs conformations.
Ordre de grandeur de la barrière énergétique conformationnelle.	Interpréter la stabilité d'un conformère donné.
Séparation d'énantiomères et synthèse stéréosélective.	<b>Approche documentaire :</b> à partir de documents, illustrer et analyser le rôle essentiel de la diastéréo-isomérisation lors de synthèses énantiosélectives et de séparations d'énantiomères.
<b>Analyses polarimétrique et spectroscopique</b>	
Activité optique, pouvoir rotatoire. Loi de Biot.	<b>Pratiquer une démarche expérimentale utilisant l'activité optique d'une espèce chimique.</b> Relier la valeur du pouvoir rotatoire d'un mélange de stéréoisomères à sa composition.
Spectroscopies d'absorption UV-visible et IR.	Établir ou confirmer une structure à partir de tables de données spectroscopiques (nombres d'onde, déplacements chimiques, constantes de couplage).
Spectroscopie de RMN du proton : - notion de déplacement chimique et de constante de couplage ; - analyse de spectres du premier ordre de type $A_mX_p$ , $A_nM_pX_q$ .	Extraire d'un spectre les valeurs de déplacement chimique et les valeurs des constantes de couplage.

## Rapports du Jury

☞ (2011) – "L'utilisation des modèles moléculaires n'est pas toujours probante, l'illustration expérimentale reste pauvre, les exemples choisis manquent de pertinence. "

☞ (2010) – "Les interactions inter et intramoléculaires sont mal connues et rarement évoquées spontanément pour expliquer certaines observations expérimentales (effets thermiques, valeurs de constantes physiques). "

☞ (2009) – "Des exemples concrets et bien choisis sont attendus. "

## Bibliographie

- [1] Grécias, *Chimie PCSI 1<sup>ère</sup> année. Cours. Tec & Doc*, 2013.
- [2] JFLM, *Tome 2 Chimie organique et minérale*. Dunod, 2007.
- [3] Mesplède, *100 manipulations de chimie organique et inorganique*. Bréal, 2004.
- [4] BUP n° 777, *Quelques expériences illustrant la notion d'isomérisation Z-E*.

## Prérequis

♥ Représentation Cram ; Chiralité et carbone asymétrique ( $T^1$  S). Représentation de Newman (PCSI).

## Plan

### 1 Analyse conformationnelle

- 1.1 Les molécules d'éthane et de butane
- 1.2 Étude du cyclohexane
  - 1.2.1 Différentes conformations
  - 1.2.2 Énergie et stabilité
  - 1.2.3 Cyclohexane polysubstitué

### 2 Stéréoisomérisation de configuration et énantiomérisation

- 2.1 Exemple et Définitions
- 2.2 Descripteurs stéréochimiques
- 2.3 Propriétés des énantiomères

### 3 Diastéréoisomérisation

- 3.1 Propriétés et définition des diastéréoisomères
  - 3.1.1 Propriétés physiques
  - 3.1.2 Propriétés chimiques
- 3.2 Descripteurs stéréochimiques
- 3.3 Séparation d'énantiomères

## Introduction

### 1 Analyse conformationnelle

Deux structures moléculaires qui ne diffèrent que par la rotation autour d'une ou plusieurs liaisons simples sont deux **conformations** différentes de la molécule. On s'intéresse au cas de molécules à chaînes ouvertes et cycliques.

#### 1.1 Les molécules d'éthane et de butane

On utilise des modèles éclatés et compacts pour montrer l'infinité de conformation possible de la molécule d'éthane. On montre que l'on a une différence d'énergie potentielle

entre deux conformations particulières (éclipsé et décalé). Ceci dû à la répulsion stérique (il faut prendre en compte le rayon de VdW<sup>1</sup>). Les **conformères** sont les conformations correspondants à un minimum local d'énergie : ici décalé. Ces conformations ne sont isolables (=visible à l'IR) qu'à faible température : différence entre les deux conformations ici = 11,7 kJ/mol ; énergie d'agitation thermique à 298 K = 2.5 kJ/mol donc même ordre de grandeur.

On montre cette fois avec un logiciel les conformères supplémentaires pour le butane (éclipsé syn et anti, décalé gauche et anti). On voit alors qu'en fonction de la place des substituants certaines conformations sont plus stables que d'autres (passage au cyclohexane)

## 1.2 Étude du cyclohexane

On étudie le cyclohexane car les cycles à 6 carbones (plus stable au niveau des angles de liaison que les cycles à moins de carbones : moins de **tension angulaire**) sont très nombreux dans la nature.

### 1.2.1 Différentes conformations

Projection de Newman des conformations chaise et bateau du cyclohexane. On parle de la conformation croisée et enveloppe.

### 1.2.2 Énergie et stabilité

On montre sur un diag énergétique que la plus stable est chaise. Donc c'est celle que l'on va étudier.

Deux possibilités pour les substituants : position équatoriale et axiale.

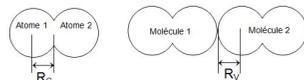
### 1.2.3 Cyclohexane polysubstitué

Conformation la plus stable = celle qui minimise l'encombrement (gène stérique). On voit sur Newman que c'est celle avec les substituants les plus volumineux en position équatoriale (moins d'interaction gauche).

## 2 Stéréoisomérisation de configuration et énantiomérisation

La configuration d'une molécule est une distribution dans l'espace des atomes. Deux stéréoisomères de configuration ont même formule développée, mais l'agencement dans l'espace de leurs atomes n'est pas la même et il faut **rompre des liaisons** pour passer d'une configuration à une autre.

Un couple d'énantiomère sont deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir et qui ne sont pas superposables. Chaque **énantiomère** est une molécule **chirale**.



1. Différence entre rayon de VdW et de covalence :

## 2.1 Exemple et Définitions

La molécule thalidomide peut avoir des effets complètement différents en fonction de sa configuration : une configuration est tératogène (malformation sur les fœtus) et l'autre est un sédatif (calmant). Ce sont deux énantiomères.

Définition d'un énantiomère et rappel de la chiralité. Un couple d'énantiomères sont les représentations d'une molécule chirale dans un miroir.

Comment les différencier, nommer pour ne pas faire de mauvaises synthèses.

## 2.2 Descripteurs stéréochimiques

Règles CIP

## 2.3 Propriétés des énantiomères

Deux énantiomères ont quasiment toutes leurs grandeurs physiques identiques (température d'ébullition, fusion, solubilité). Mais ils diffèrent par le signe de leur pouvoir rotatoire.

► **Expérience [2] p.20** : Mesure du pouvoir rotatoire du saccharose (=sucre en morceaux, provient de la condensation d'une molécule de fructose et de glucose).

Propriétés différentes lorsqu'elles sont en contact avec des molécules chirales : odeur de la (S)-Carvone et de la (R)-Carvone différente car nos récepteurs olfactifs sont chiraux.

Il est donc difficile de séparer ces deux types de molécules dans un mélange équimolaire d'énantiomères : mélange **racémique**. Ce n'est pas le cas des diastéréoisomères.

## 3 Diastéréoisomérisation

Deux stéréoisomères de configuration sont soit des énantiomères, soit des diastéréoisomères.

### 3.1 Propriétés et définition des diastéréoisomères

#### 3.1.1 Propriétés physiques

On montre les formules de l'acide fumarique et maléique.

► **Expérience [4]** : on mesure leurs températures de fusion et éventuellement leurs solubilités.

On explique d'où proviennent ces différences à l'aide de leurs formules.

#### 3.1.2 Propriétés chimiques

► **Expérience [3] p.107, [4]** : Acide maléique se déshydrate par chauffage pour donner l'anhydride maléique et forme des cristaux. L'acide fumarique réagit différemment.

## 3.2 Descripteurs stéréochimiques

On montre les relations d'énantiomérisie et de diastéréoisomérisie avec une molécule à deux atomes de carbones asymétriques.

Puis la nomenclature pour les acides fumarique (E) et maléique (Z).

On peut se servir de ces propriétés pour séparer un mélange racémique.

## 3.3 Séparation d'énantiomères

Pasteur tria à la pince les deux énantiomères de l'acide tartrique (principale acide du vin). Aujourd'hui on procède autrement :

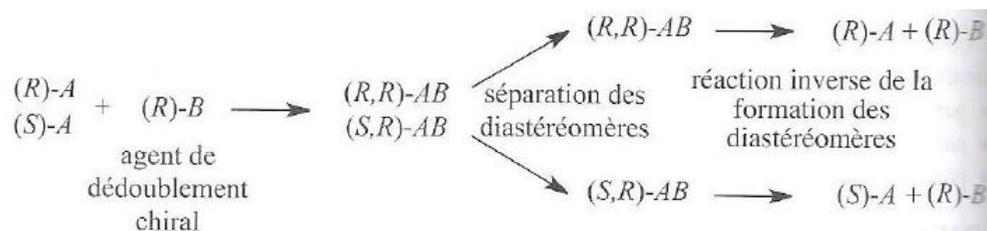


FIGURE 7.37 – Séparation chimique d'énantiomères par l'intermédiaire de diastéréomères

## Retour des années précédentes à l'ENS de Lyon

→ Agrégation 2011 - Note : 11/15 + 01/05 :

**Questions et commentaires du jury :** Comment on appelle un composé à 2  $C^*$  superposable à son image dans un miroir? Structure d'un acide aminé? Acidité d'un acide aminé? Configuration d'un acide aminé naturel? Il m'ont demandé de revenir sur la justification des pKa des acides fumarique/maléique, je m'étais complètement embrouillée pendant la leçon, et je ne m'en suis pas mieux sortie aux questions. Que représente l'angle alpha dans les conformations? Quelles températures faut-il atteindre pour séparer le conformère? Pourquoi il y a-t-il libre rotation autour d'une liaison sigma? Comment est le recouvrement dans une liaison sigma? Comment peut-on séparer deux énantiomères autrement qu'avec une réaction chimique? Exemple de composé chiral sans  $C^*$ ?

**Agir :** Que répondriez-vous à des élèves qui vous diraient que la chimie ça pollue, c'est dangereux, ça donne le cancer? Comment peut-on limiter l'impact de la chimie sur l'environnement et la santé? (je crois qu'ils voulaient me faire parler de chimie verte). Quel rôle aurez-vous dans l'orientation de vos élèves? Pensez-vous que le prof a un rôle d'éducation ou d'instruction? Si des élèves vous questionnent sur le scandale du médiateur ou sur la catastrophe de Fukushima, est-ce que vous répondez à leurs questions? Pourquoi? Et que fait-on du programme si on prend du temps pour parler de l'actualité? Par quels moyens encourageriez-vous l'autonomie de vos élèves?

# Annexe A — Fiche recristallisation

Technique de purification d'un solide pour le débarrasser de ses impuretés. Le principe de la recristallisation repose sur la différence de solubilité à chaud et à froid.

## 1 Théorie

La solubilité du solide à purifier étant en général plus importante à chaud qu'à froid, la technique consiste à le dissoudre dans un minimum de solvant chaud (généralement porté à ébullition), puis à laisser refroidir lentement la solution pour provoquer la cristallisation de la substance que l'on isole ensuite par filtration. Les impuretés restent quant à elles en solution car elles ont une faible concentration (la limite de solubilité n'est pas atteinte dans le volume de solvant utilisé) et car on laisse recristalliser lentement (le solide ne les piègera pas comme lorsqu'il est pris en masse).

## 2 Le choix du solvant

Le composé à purifier doit être insoluble à froid et soluble à chaud dans le solvant. Lorsque la solubilité à chaud est 5 fois supérieure à celle à froid, le solvant est correct. On peut pour cela, utiliser des couples de solvants miscibles dont la solubilité du composé est différente dans chacun des solvants. Comme toute étape de purification, cette opération engendre des pertes. Le choix d'un solvant adéquat permettra de limiter au maximum ces pertes.

Le solvant de recristallisation doit également :

- ne pas réagir avec le produit à purifier
- ne pas dissoudre les impuretés à chaud et à froid
- avoir un point d'ébullition le plus bas possible
- être le moins toxique possible

Les différentes étapes sont :

1. la solubilisation à chaud dans un minimum de solvant
2. la filtration à chaud pour éliminer les impuretés insolubles à chaud
3. la recristallisation par refroidissement de la solution
4. la filtration à froid pour éliminer les impuretés solubles à froid

☞ *En chimie organique, penser à retirer le chauffe-ballon de dessous le réfrigérant lorsqu'on prend notre ballon. Pour éviter que des gouttes d'eau condensés retombent dans le chauffe-ballon !*

# Annexe B — Agir en fonctionnaire de l'état de manière éthique et responsable (Agreg 2013, Note 04/05)

## Avant-propos

Cette épreuve se déroule pendant l'épreuve de chimie. On tire le sujet de chimie dans la bibliothèque et à partir de ce moment on a précisément 4h pour préparer la leçon de chimie (50 min de présentation + 20 min de question) et l'épreuve agir (10 min de présentation + 10 min de questions).

Une légende raconte que l'on peut éventuellement choisir de commencer par présenter agir avant la leçon. Apparemment certains jury vous laisse choisir. Je pense que ça ne vaut pas le coup de commencer par l'épreuve agir.

Pour ma part j'ai choisi mes livres à la bibliothèque pour ma leçon de chimie, puis je suis parti dans la salle ou j'ai décidé de passer les 30 premières minutes à préparer agir, mais pas une de plus. J'ai consacré les 3h30 suivantes à la préparation de ma leçon de chimie.

Pendant la préparation d'agir, j'ai préparé un transparent et quelques notes avec les points importants que je voulais faire ressortir (cf. ci-après).

**Important :** Entre la fin des questions de la leçon de chimie et le début de l'épreuve agir, le jury délibère pendant 5-10 minutes et vous fait sortir de la salle. **Vous ne pouvez pas prendre vos notes en sortant de la salle pendant ce moment**, donc vous ne pourrez pas réviser ce que vous avez écrits pour l'épreuve agir. Par contre vous les retrouverez quand vous ré-entrerez dans la salle pour faire votre présentation.

## Ma présentation

### Introduction

J'ai annoncé le titre de l'épreuve et citer peut-être quelques autres compétences (sur les dix<sup>1</sup>) d'un enseignant.

Ensuite j'ai affiché le plan (c'est-à-dire le titre des mes trois parties) sur un transparent.

J'ai essayé de continuer sur un rythme assez soutenue comme pour la leçon de chimie, pour ne pas montrer qu'on ne sait pas quoi dire.

### 1 Analyse de la problématique : mots-clés

Définitions des mots du titre de l'épreuve : **fonctionnaire de l'état ; éthique ; responsable.**

1. j'ai dû judicieusement éviter d'énoncer celle en rapport avec la maîtrise de la langue française, comme vous le comprendrez en repérant les fautes d'orthographe dans ce que j'écris, qui n'ont pour but bien évidemment, que de parfaire votre maîtrise de la langue française!

**Transition :** Comment répondre à cette compétence au sein de la classe

## 2 Activités au sein de la classe

Description de comment agir en fonctionnaire de l'état au sein d'une classe : tenue vestimentaire non négligé ; respects de la vie privée des étudiants ; ne pas rester tout seul avec un étudiant dans une salle.

Proposition d'activité en utilisant les TICE : séance sur ordinateur pour faire de la recherche documentaire sur des sujets importants comme le recyclage des produits chimiques (j'étais tombé sur l'ancienne leçon : *Équilibre chimique : cas des couples acido-basique*) ; la pollution, les déchets nucléaires...

☞ *Bien faire attention à ne donner qu'un regard scientifique sur tous ces problèmes et pas d'avis personnel.*

## 3 Activités en dehors de la classe

Activités en faisant intervenir des partenaires extérieures ; ou faire des sorties dans des industries de produit chimiques...

☞ *Il faut savoir comment s'organiser une sortie à l'extérieur, comment avoir un budget, savoir si c'est une sortie obligatoire ou non, si non que faire des élèves qui ne (veulent) peuvent pas venir. A quels conseils (organismes) au sein de l'établissement il faut faire appel pour tout ça.*

## Conclusion

Je crois que j'ai conclu sur la problématique de notre XXI<sup>e</sup> siècle siècle, à savoir les problèmes énergétiques ce qui collent à la thématique des programmes des classes de 1<sup>ère</sup> et Terminale Scientifique. Merci, Bonsoir.

## Questions posées par le jury

➤ **Pourquoi on rajoute fonctionnaire de l'état ? Connaissez-vous d'autres fonctionnaires ?**

*La fonction publique territoriale, la fonction publique hospitalière.*

➤ **Citez des droits et des devoirs du fonctionnaire.**

➤ **De quoi est constitué le conseil d'administration (CA) ?**

➤ **Qu'est ce que le Conseil de la Vie Lycéenne (CVL) ? Où est-il utile ? Dans quels autres conseils les élèves peuvent-ils participer ? Des élèves délé-**

gués peuvent-ils être déçus de leurs postes ?

➔ Qui va-t-on voir si il y a un problème de drogues ?

➔ Peut-on renvoyer un élève qui est mal habillé ?

➔ Qu'est-ce qui régleme la tenue ?

➔ Quels concours de science existent ? Comment s'organise la fête de la science ? Vers quels professeurs se tourner pour permettre à des élèves de participer à la fête de la science ?

*La dernière question est une des seules dont je n'avais pas la réponse et dont je n'ai toujours par la réponse.*

➔ Où consulter des contacts pour faire intervenir des partenaires extérieurs ?

*Ah tiens... celle-là non plus j'avais pas la réponse.*

# Annexe C — Agir en fonctionnaire de l'état de manière éthique et responsable (Agreg 2014, Note 05/05)

J'ai annoncé le titre de l'épreuve et citer peut-être quelques autres compétences (sur les dix<sup>1</sup>) d'un enseignant.

Ensuite j'ai affiché le plan (c'est-à-dire le titre des mes trois parties) sur un transparent.

## 1 Analyse de la problématique : mots-clés

Définitions des mots du titre de l'épreuve : **fonctionnaire de l'état ; éthique ; responsable.**

**Fonctionnaire de l'état :** on a des droits (agent de l'état, outrage à agent, formation professionnelle tout au long de la vie) et des devoirs (se conformer aux décisions de notre supérieur hiérarchique ou devoir de signalement). Notre but est de faire fonctionner l'état à travers l'éducation.

**Éthique :** se rapporte aux valeurs morales.

**Responsable :** se rapporte à la législation : Code civil (se rapporte à tout le monde) + Code de l'éducation.

**Transition :** Comment répondre à cette compétence au sein de la classe ?

## 2 Activités au sein de la classe

- Dans toutes les activités proposés : Imposer un respect et un dialogue citoyen dans la classe (heure de vie de classe), organisation d'élection : **communication.**
- **Débat** sur des sujets importants
- **Recherche documentaire**
- Respects des règles de sécurité (blouse + gants) : **fiche de sécurité** avec le conseil d'enseignement.

## 3 Activités en dehors de la classe

- Traitement des déchets : influence le projet d'établissement sur les déchets dans la cour.
- Favoriser les élèves à participer à des jeux concours et à la vie citoyenne du lycée (CVL)
- Organiser des sorties scolaires (industrie, voyage) (validé par le chef d'établissement).

1. j'ai dû judicieusement éviter d'énoncer celle en rapport avec la maîtrise de la langue française, comme vous le comprendrez en repérant les fautes d'orthographe dans ce que j'écris, qui n'ont pour but bien évidemment, que de parfaire votre maîtrise de la langue française !

## Questions du jury

- 1<sup>er</sup> juré :

➔ **Pouvez-vous citer des droits et des devoirs propres à un fonctionnaire de l'état ? (Ceux que j'ai cités dans un premier temps n'avaient pas l'air d'être propres aux fonctionnaires de l'état.**

➔ **Que répondriez-vous à un élève qui vous dit la chimie ça pue et ça pollue ?**

➔ **Vous dites que vous voulez instaurer un respect et de la confiance avec les élèves que faire si un élève vient vous parler d'un problème grave en vous disant de ne pas en parler à votre supérieur hiérarchique mais que vous êtes obligés de le signaler (devoir de signalement) ? Comment peut-il vous faire confiance si vous ne pouvez pas respecter son souhait ?**

- 2<sup>ème</sup> juré :

➔ **Que répondre à votre chef d'établissement si il vous demande qu'est-ce que vous allez lui apporter en plus par rapport à un professeur certifié ?**

➔ **Vous avez dit, l'éthique peut se traduire par le fait de ne pas venir en short et en claquettes, de qui parlez-vous l'élève ou le professeur ?**

➔ **L'éducation nationale repense son système d'évaluation. Pouvez-vous en parler un peu et dire ce que vous en pensez et comment comptez-vous faire**

*On évalue + sur des compétences, j'ai dit comme savoir réaliser un dosage*

➔ **Vous êtes sûr que c'est une compétence ? N'est-ce pas une capacité ? Quelle serait la compétence alors ?**

*Oui c'est une capacité, j'ai répondu savoir mettre en oeuvre un protocole de dosage.*

## Remarques personnelles et conseils

→ Il faut absolument parler de la sécurité au laboratoire sans en parler pendant 10min (cf. Rapports du jury).

→ Je pense qu'il faut vraiment proposer des actions concrètes, pas trop théoriques.

→ Malheureusement (ou heureusement), la prestation que vous aurez fait durant la leçon de chimie influencera fortement le jury pour l'épreuve agir. Il est plus facile d'avoir une bonne note en leçon de chimie et une mauvaise à agir que l'inverse. Il existe quand même des gens qui ont eu 1/15 en leçon et 04/05 à agir (cf. Book 2014).

→ Il faut au moins aller voir une leçon de chimie avant la vôtre. Cela permet de se familiariser avec le contexte de l'épreuve et surtout d'entendre le type de questions posées aux candidats. Ma dernière question de leçon de chimie était la même que celle de la leçon que j'étais allé voir 1 jour plus tôt et à laquelle j'avais réfléchi.

→ **Concernant la forme** : j'ai affiché mon plan sur un transparent et écrit les mots-clés au tableau mais seulement pour la première partie et la deuxième partie car je manquais de temps pour la dernière partie. J'ai enlevé mes lunettes et gardé ma blouse (je pense que ça n'a pas d'impact sur le résultat).