LC 10 Titre : Capteurs éléctrochimiques

Présentée par :

Correcteur : date :

**Compte rendu leçon élève**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Bibliographie de la leçon :** | | | |
| **Titre** | **Auteurs** | **Editeur (année)** | **ISBN** |
| **[1]** ~~Des expériences de la famille redox, Cachau, De Boeck, 2ième édition~~ **~~[Non disponible]~~** |  |  |  |
| **[2]** Physique Chimie Terminale S Sirius (Nathan)  https://adistance.manuelnumerique.com/recherche/?niveau=Lyc%C3%A9e&classe=Terminale&matiere=Physique-Chimie&marque=Nathan&type=Manuel+num%C3%A9rique |  |  |  |
| **[3]** Techniques expérimentales en chimie, Anne-Sophie Bernard, Dunod |  |  |  |
| **[4]** simulation dosage conductimetrique  <https://vivonslessciences.editions-hatier.fr/ressources/Physique-Chimie/tle/micromega_pcts_titrage_conduc/titrage_conduc.html> |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

|  |
| --- |
| **Plan détaillé** |
| Niveau choisi pour la leçon : Terminale STL, SPCL    Remarque : Relire qq pages de la fiche 8 du livre de A-S avant la leçon, électrode de première espèce, etc p. 55-62 [3]  Le plan se base sur celui de Jules  Prérequis :  Titrage, dosage par étalonnage  Réaction d’oxydoréduction, couple redox, potentiel associé à un couple red-ox  Loi d’Ohm   1. Capteur potentiométrique : les électrodes 2. Cellule conductimétrique   **Introduction**  L'intérêt de connaître les concentrations d'espèces chimiques est multiple.  - Pollution est un enjeu majeur societé  - contrôle de qualité  - d’où la necessité de catpeurs éléctrochimiques  Que ce soit une entreprise de traitement des eaux qui veut s'assurer que la qualité de l'eau est bonne. Ou même encore un industriel pharmaceutique qui veut s'assurer que la concentration de son produit est bien celle indiquée à l'utilisateur.  Prenons l'exemple de l'analyse de la qualité de l'eau, et de sa concentration en ion ferreux (Fe2+).  **Diapo : Introduction**  **Définition capteur électrochimique**: Capteur reliant la concentration d’une espèce en solution à une grandeur électrique (se baser sur le diapo).  Transition : Quelles grandeurs électriques peut-on mesurer ? Une différence de potentiel (c’est la potentiométrie), ou bien une résistance (c’est la conductimétrie).  Commençons par nous intéresser à la potentiométrie.  Rq : savoir comment on mesure une resistance et comment on mesure une ddp.  **I** **Capteur potentiométrique : les électrodes**  **I.1) Potentiel d’éléctrode ; définition et mesures**  On commence par définir les outils qui forment le capteur, commençant par l’électrode. Nous utilisons des électrodes pour accéder à des différences de potentiel.  **Définition d’une électrode : une électrode est un système constitué par les deux membres d’un couple oxydant/réducteur et éventuellement d’un conducteur. [3]**  On confond souvent l’électrode et le métal employé  **Exemples d’électrodes :**   * **Électrode au cuivre (couple Cu2+/Cu):**   **Cu2+(aq) + 2e- = Cu(s)**   * **Électrode de platine + Fe3+/Fe2+** *(cet exemple permet de justifier la partie "et éventuellement d’un conducteur" de la définition)* **:**   **Fe3+(aq) + e- = Fe2+(aq)**  (tout ceci est dans [3] p. 55)  Comment mesurer le potentiel d'une électrode ?  On ne peut pas connaitre sa valeur absolue. En physique on ne sait mesurer qu'une différence de potentiel grâce à un voltmètre.  Afin de connaître le potentiel de l'électrode étudié on a donc besoin d'une deuxième électrode dont la valeur est fixée et connue. **Cette deuxième électrode est l'électrode de référence**.  On mesure ainsi le potentiel par rapport à une électrode de référence, ici l’ECS (électrode au calomel saturé).  *Rq :On montrera plus tard pourquoi son potentiel est fixé et connu. En fait, on a deux bornes avec une différence de potentiels, on a en réalité une pile (mais on n’étudiera pas la formation des piles dans cette leçon, le savoir pour les questions*).  Diapo : potentiel au Zn et au Cu  Dire que on pourrait faire ces mesures devant les élèves. Connaitre les potentiels pour ces couples :  https://www.lachimie.fr/solutions/oxydoreduction/table-potentiel-standard.php  0,342 V pour cu/cu2+ équimolaire  -0,76 V pour Zn/Zn2+ à 0,1 mol/L  **∆Emesuré = ECu2+/Cu - EECS = +0,100 V => ECu2+/Cu = ∆Emesuré  +EECS**  **De même EZn2+/Zn=  -1,03 V**  Potentiel ECS : E = 0,2412 V à 25  Écrire la formule pour l’un des éléctrodes ainsi que la valeur à laquelle on peut s’attendre. On reviendra quand on aura présenté les différentes électrodes.  Par cette manipulation nous avant fait de la potentiométrie :  **Potentiométrie : Technique analytique visant à mesurer la différence de potentiel entre une électrode indicatrice (ou de travail) et une électrode de référence, plongées dans la solution à étudier. [3 p. 55]**  Pour pouvoir déterminer quel est le potentiel à l’électrode de travail, il faut connaitre celui de l’électrode de référence, nous allons donc voir quelque électrodes de références couramment utilisées. S’appuyer sur le calcul fait à l’instant.  Diapo: Electrodes de référence : [3 p. 55]   * ***ECS – Electrode à calomel saturé :***   *Elle est constituée d’un corps interne qui contient une couche de calomel Hg2Cl2 (s) surmontée de mercure liquide Hg (l)*  *Le contact électrique avec le circuit extérieur est assuré par un fil de platine plongeant dans le mercure. L’ensemble est immergé dans une solution aqueuse de chlorure de potassium (KCl) saturée contenue dans le corps externe de l’électrode. Des bouchons poreux assurent la jonction entre le calomel et la solution interne d’une part, et entre la solution interne et l’électrolyte étudié d’autre part.*  *Le couple oxydant/réducteur mis en jeu est Hg2Cl2 (s)/Hg(l) et la demi-équation :*  *Hg2Cl2 (s) +2 e− = 2Hg(l) +2Cl−(aq)*  *Son potentiel à 25°C est environ* E = 0,24 V  *L’ECS est de moins en moins utilisée (mercure), et remplacée par exemple par une électrode au chlorure d’argent.*   * ***Electrode à chlorure d’argent***   *fil d’argent recouvert d’une fine couche de chlorure d’argent solide plongeant dans une solution de chlorure d’argent aqueux et de chlorure de potassium. Couple :AgCl(s) / Ag(s)*  *Demi-équation : AgCl(s) + 1e- = Ag (s) + Cl- (aq)*  *Potentiel : E=0,22 V à 25°C*   * ***L’electrode à L'ESH*** *:*   *L’E.S.H. est constituée d’un fil de platine platiné plongeant dans une solution acide à pH = 0 dans laquelle barbote du dihydrogène à la pression P◦ = 1 bar.*  *Le couple oxydant/réducteur mis en jeu est H+(aq)/H2 (g). Les deux espèces sont dans leur état standard. C’est une électrode hypothétique pour laquelle EE.S.H. = E◦(H+(aq)/H2 (g)) = 0 V quelle que soit T . Elle constitue l’origine des potentiels standard.*  Rq : L'ESH, la réalisation expérimentale est l’ENH, qui doit prendre en compte les coefficients d’activité - voir Wikipédia ESH et ENH pour plus de détails.  Rq. Si on a pas le temps dans la repette, presenter que le ESH et le ECS  Transition via l'expérience 1 : Diluer les solutions en rajoutant de l'eau. On constate que si l’on dilue le milieu, le potentiel change. Experience pas possible, mais la dire à l’oral. En particulier du au fait qu’on a précisé les concentrations avant !  **I.2) Influence de la concentration sur le potentiel d’électrode**  Parler brièvement de l’experience :  Vérification de la loi de Nernst pour le couple Fe3+/Fe2+  *On acidifie les solutions pour éviter la précipitation des différents hydroxydes (pH < 2)*  *Le sel de Mohr (ou alun de fer (II)) est une solution de Fe 2+(aq) moins sensible à l’oxydation par le dioxygène que le sulfate de fer (II) modélise notre eau souterraine que l'on souhaite étudier.*  Eventuellement regarder brievement les diagrammes E-pH de la lecon 23 pour savoir quelle doit être le pH de la solution de fer pour éviter la précipitation.  Fe2+ et Fe3+ ne réagissent pas entre eux ! (*même si on peut avoir des choses droles avec l’oxygène dans l’eau mais pour une experience rapide ça devrait le faire. Ce sont des reactions parasites*)  On trace en log pour obtenir une droite de pente +0.06 (*oxydant sur reducteur*).  Diapo : Potentiel électrode Fe3+/Fe2+  On veut tracer la courbe du potentiel en fonction du rapport des concentrations des deux espèces.  Or :    Donc on trace le rapport du volume initial en Fe3+ et du volume versé de Fe2+ en fonction de la ddp mesurée. En préparation on a déjà fait quelques points .     * Faire la courbe en préparation, n’ajouter qu’un point face au jury * Tracer la courbe E en fonction de [Fe3+]/[Fe2+] . Ce n’est pas beau ; tracer en fonction du logarithme. On obtient une droite !   *Rq : Incertitudes :*  *Volume initial, volume lu dans la burette, erreur du a la conception de la burette, incertitude numerique du voltmètre, réaction parasite si on prend trop de temps.*  Cette relation permet de retrouver la loi de Nernst ( Prix Nobel 1920) :    C’est une relation simplifiée à 298K, la formule plus générale est :    où n = nb d’électrons échangés lors de la réaction. ATTENTION, LAISSER LE 0.06 ET PRECISER QUE C’EST VALABLE À 25 DEGRÉS. LA FORMULE COMPLÈTE EST HOIRS PROGRAMME. Voir CR pour les approximations autres.  Rq. Relire le lien entre potentiel standard et enthalpie libre de reaction (cours/PC\* tout en un) pour répodre aux questions.  On peut retourner sur les éléctrodes de référence et sur les difference de potentiel mesuré si on a des choses à dire interessantes, mais plutôt parler d’applications.  **I.3) Capteur potentiométriques : application**  Preciser que le capteur c’est l’association d’une éléctrode de mesure et d’une éléctrode de référence + voltmètre ou instrument pour mésurer la ddp.  Diapo : Analyse chimique d'une eau souterraine  Ne pas y passer plus d'1minute. Mais ça donne un peu de panache, et il y a moyen d'avoir des questions sur cette contextualisation. En plus ça plaira à l'inspecteur de voir un peu de "pédagogie".  **Contextualisation :** *Comme nous le disions en introduction, le contrôle de la qualité de l'eau requiert de déterminer des concentrations.*  *Plaçons nous à la place d'une industrie de traitement des eaux qui souhaite récupérer de l'eau via un forage. L'eau souterraine contient beaucoup de fer (dissolution des roches et minerais). Il faut donc traiter (déferrisation) l'eau. Dans les eaux souterraines, l'absence d'oxygène fait que le fer reste en solution sous la forme d'ions ferreux. Avant de décider le procédé du traitement des eaux, l'analyse de la qualité de l'eau que l'on va traiter est nécessaire.*  Rq : *Le fer est présent dans l'eau sous trois formes : le fer ferreux Fe2+, le fer ferrique Fe3+ et le fer complexé à des matières organiques et minérales. Dans les eaux bien aérées, le fer ferreux est oxydé en fer ferrique qui précipite sous forme d'hydroxyde Fe(OH)3. Dans les eaux souterraines, au contraire, l'absence d'oxygène fait que le fer reste en solution.*  ***Réglementation*** *: Arrêté en 2007 dans le code de la Santé Publique, fixe comme référence une concentration en fer qui ne doit pas dépasser* ***0,2 mg/L. Soit si il n'y a que du Fe2+, une concentration de 3,6.10-6 mol/L.*** *Le fer est bénéfique pour la santé, il en faut car il permet au globule rouge de transporter le dioxygène mais point trop n'en faut (Problème canalisation, goûts pas top, éventuels rôle cancer du colon ... )*  ***Couleur du Sel de Mohr/Alun ferrique:*** *noter que Fe2+ est vert pale en solution et Fe3+ est jaune/orange. Mais à de très faibles concentrations comme c est le cas pour l'eau, ce n'est pas ces ions qui donne la couleur à la solution mais la forme oxydée sous forme d'hydroxyde Fe(OH)3*  ***Travail intéressant : http://hmf.enseeiht.fr/travaux/bei/beiere/content/2012-g03/phase-1-traitement-des-eaux-du-forage***  ***Traitement des eaux ferreuses :*** [*https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/traitement-des-eaux-potables/traitements-specifiques/elimination-du-fer*](https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/traitement-des-eaux-potables/traitements-specifiques/elimination-du-fer)***. Lire brièvement, on trouve un diagramme potentiel pH pour le Fer, mais c’est long donc lire en diagonal seulement.***  Expérience 3 : Titrage potentiométrique des ions Fe2+ par les ions Ce4+ **(surtout [3] page 59 et un peu [1] p.131 et pour l'explication théorique plus détaillée [4] p.170)**   * On a besoin d'une solution commerciale de sulfate de cérium à 0,1 mol/L dans H2SO4 à 1 mol/L * Et d'une solution de sel de Mohr à 5.10-2 mol.L-1. 20 mL * On peut rajouter de l'eau pour que les électrodes trempent ça ne change rien **[4] p.170** * Commencer le dosage avant l’entrée du jury (mais pas trop tôt), s’arrêter avant l’équivalence. Resserrer les points autour de l'équivalence. Devant le jury prendre un point. * Bien tracer les incertitudes   Rq : Une eau souterraine non potable peut avoir une concentration max de 50mg/L soit [Fe2+]< 10-3 mol.L-1  Si on veut que ça colle il faut revoir les concentrations, essayer avec [Fe2+]=5.10-4 mol/L et une solution de cérium à 0,001 mol/L. Sinon supprimer la partie réglementation du diapo.  Attention à bien vérifier les concentrations sur le diapo !!  Diapo : Titrage potentiométrique des ions ferreux 2 slides  *En tout point du dosage (sauf en Vversé=0), la solution contient les deux couples redox et un équilibre électrochimique s'établit entre la solution et l'électrode de mesure :*  *Egalité des potentiels de Nernst :*  E = E{Fe3+/Fe2+}= E°{Fe3+/Fe2+}+0.06  E = E{Ce3+/Ce2+}= E°{Ce4+/Ce3+}+0.06  Il faut expliquer pourquoi on a un saut de potentiel avec le tableau d'avancement du diaporama. En prenant l'exemple du couple Ce4+/Ce3+ on comprend bien pourquoi il y a un saut à l'équivalence. (on change de réactif limitant, avant l’équivalence c’est le fer qui fixe le potentiel et après l’équivalence c’est le Cs qui fixe le potentiel. Comme les deux potentiels standard sont différents, on un saut)  Expérimentalement on détermine donc l'équivalence par méthode de la dérivée en repérant le maximum de cette fonction.  *Conclure:*   * *Sur la qualité de l'eau si on a pris des concentrations cohérentes.* * *Dans tous les cas dire qu'on a mis au point une méthode permettant de déterminer la concentration en ions ferreux à partir du capteur que nous venions de construire.*   *Il y a énormément à dire sur cette manip, je pense qu'il faut savoir tout ce qu'on peut dire mais ne pas le dire pour un niveau Lycée :*  *Notamment :*   * *A l'équivalence, xéq =V0.C0 = Véq.C, [Fe2+]=[Ce4+] et [Fe3+]=[Ce3+]*   *D'où Eéq = [E°{Fe3+/Fe2+}+ E°{Ce3+/Ce2+} ]/2*   * ***Ce n'est pas l'objet de cette expérience, mais nous pourrions déterminer le potentiel standard du couple Fe3+/Fe2+ en se plaçant à la demi-équivalence****. En réalité on ne trouve pas exactement cette valeur, les potentiels sont abaissées pcq il y a complexation des différents ions par les ions sulfates.* * *A 2 Véq on trouve le potentiel du couple Ce4+/Ce3+. En réalité on ne trouve pas cette valeur car il y a un potentiel mixte. Notion de potentiel mixte expliquée dans le [4] p.192 + [3] : "Les ions Ce4+ et l'eau imposent un potentiel mixte "*   Pas la peine de tout détailler, discuter seulement de l’application, le tableau d’avancement et la forme de la courbe. On peut reperer deux points d’intêret pour ces couple qui sont les démi équivalences. La courbe fait beaucoup penser à une courbe de pH métrie. C’est normal car la pH métrie est de la potentiométrie avec une éléctrode en verre qui est une éléctrode spécifique. **Voir [3 p. 56 et 67]** pour comprendre comment ça fonctionne. SI il y a le temps, on peut parler plus en détail de ceci. Si non se contenter de dire qu’il existe des éléctrodes spécifiques et l’éléctrode de verre permet justement de laisser passer que les ions H+. L’étalonage est nécessaire du au fait qu’on donne directement le pH en fonction de la différence de potentiel.  Finalement, pour un niveau Lycée ne pas parler des potentiels standard dans la manip, ce n’est pas le but.    **Def :** **conductivité, σ** de la solution comme étant : **la capacité d’une solution à conduire l’électricité.**  La conductivité de la solution est reliée à la conductance G par : **G= (σ en S.m-1) (S/l est la constante de cellule). Et la conductance est l’inverse de la résistance.**  Presenter le capteur éléctrochimique que l’on peut utiliser pour remonter à cette grandeur.  Diapo : Deux plaques métalliques + Ohmètre  Pour connaitre exactement la conductivité de la solution, il est nécessaire de connaitre la constante de cellule qui dépend du capteur. Il faut donc étalonner l’appareil si on change la cellule conductimétrique.  On commence par montrer l’effet des ions quand on fait la mésure de conductimétrie avec la simulation.  <https://vivonslessciences.editions-hatier.fr/ressources/Physique-Chimie/tle/micromega_pcts_titrage_conduc/titrage_conduc.html>  Utiliser ammoniac et montrer la conductivité à V = 0 (faible car on a surtout du NH3 qui n’est pas une espèce ionique + NH4+ réaction avec l’eau).  Comparer à acide chloridrique qui est un acide fort et qui a une conductivité beaucoup plus elevée.  C’est les espèces chargées qui participent à la conductivité de la solution. Comment relier la conductivité et la présence des ions de manière quantitative ?    *Rq. [3] c’est TS specifique de Hachette 2012, on peut voir aussi dans le [2]*  Nous allons tracer en préparation la courbe d’étalonage du serum physiologique comme prévu, mais nous allons utiliser le logiciel de simulation.  La concentration de serum physiologique est de 9 g/L donc 0.159 mol/L. Pour utiliser le logiciel il faut diluer au moins 20 fois. Prendre toujours le point sans rajouter de la solution de nitrate d’argent dans la burette.  Ensuite nous allons tracer la courbe d’étalonage devant le jury (ou en préparation à voir combien de temps ça prend) en prenant 4-5 points et on trace la droite d’étalonage. On montre à l’occurrence qu’on a une relation linéaire avec la concentration.  Si on dilue 20 fois on doit trouver C = 0.0080 mol/L. Prendre étalons à 0.01, 0.008, 0.006 et 0.004.  Montrer la droite et énoncer la loi de Kohlrausch  **Enoncer la loi de Kohlrausch :**  **σ = λ°(Na+)[Na+]+ λ°(Cl-)[Cl-]** **où λ° : conductivité ionique molaire en S m2.mol-1**  Préciser que cette loi est valable pour des solutions pas très concentrées avec C < 0.01 mol/L  Analogue à la loi de Beer-Lambert,   * conductivité // absorbance * Coefficient d'extinction molaire // conductivité molaire ionique   Rq: La conductivité molaire ionique dépend elle même de la concentration, à concentration élevée, les interactions entre les ions gênent en effet leur déplacement ce qui diminue leur aptitude à conduire le courant.  Pour des valeurs de concentrations suffisamment faibles, l'influence de la concentration pourra être négligée (C<10-2 mol/L). Le ° stipule valeur extrapolée à dilution infinie. [4] p.403  On peut utiliser cette loi afin de déterminer via un dosage par étalonnage la concentration d'un sérum physiologique en NaCl dans la démarche d'un contrôle qualité.  Alors il faudrait :  - diluer la concentration en serum physiologique pour que la concentration ne soit pas trop élevée.  Montrer viodeo de dilution avec fiole jaugée <https://youtu.be/RvvL3Z7PSXQ?t=104> Montrer ~20 sec jusquà observer le menisque et commenter brièvement.  Puis dire que on peut utiliser cette solution diluée avec le conductimètre pour mesurer la conductivité.  Ensuite il n’y a plus qu’à utiliser notre droite d’étalonage (dire que c’est une droite d’étalonage) pour déterminer la concentration dans la solution diluée et remonter à la concentration de serum physiologique (on rappel 0.159 mol/L).  **Conclusion :**  2 types de capteurs électrochimiques, l'un pour des espèces oxydantes ou réductrices qui se base sur la relation de Nernst. L'autre pour des espèces chargées qui utilise la loi de Kohlrausch.  On peut ouvrir sur sonde lambda si on a le temps et on comprend ce que c’est. Sinon Ouvrir sur d’autres capteurs cette fois-ci physiques qui servent quand même à déterminer la concentration d’espèces comme les spectromètres (beer lambert, notamment en phase gazeuse). |
|  |

|  |
| --- |
| **Questions posées** |
|  |
| **Commentaires** |
|  |

**Expérience 1** - **Titre :** Synthèse de la caséine

**Référence complète** : http://www.slampert.com/Activites%20pedagogiques/TPONC2.pdf

Équation chimique et but de la manip :

Extraction de la caséine du lait par précipitation

**Modification par rapport au mode opératoire décrit** :

Ajout de 10 mL d’acide acétique glacial dilué dix fois (grossièrement).

Simple lavage sur Büchner à l’eau distillée

**Phase présentée au jury** : Synthèse dans le lait, présentation du produit séché en préparation.

Commentaire éventuel : Ne pas faire le rendement massique.

On trouve une concentration énorme par rapport à la valeur tabulée ( il n’y a pas que la caséine qui précipite+ certainement encore de l’eau malgré passage à l’étuve).

Durée de la manip : 1 minute

**Expérience 2** - **Titre :** Synthèse d’un polymère, le polystyrène, par polyaddition

**Référence complète** : : JFLM 2 Chimie organique expérimentale p 105 (premier protocole, pas celui dans l’agar-agar)

<http://toulouse.udppc.asso.fr/images/pdf/Cahier_de_laboratoire_ONC_2013.pdf>

**Équation chimique et but de la manip** : Synthèse d’un polymère, le polystyrène, par polyaddition.

**Modification par rapport au mode opératoire décrit :**

Montage avec un ballon tricol sur lequel on monte un réfrigérant à air (pour ne pas perdre les vapeurs de styrène lors

de la phase d’ébullition). Ampoule de coulée avec 10 mL de toluène et un thermomètre (Température maintenue

autour de 80°C )

Commentaire éventuel : -Ne pas trop chauffer le ballon, sinon le styrène colle au fond du ballon

**- Bien laver le styrène avant de faire la synthèse (protocole olympiades)**

Durée de la manip : 8 min

**Expérience 3** - **Titre :** Polycondensation du Nylon

**Référence complète** : Le maréchal, La chimie experimentale 2 chimie organique p. 117

Équation chimique et but de la manip : Synthétiser du Nylon, voir le livre pour détails et syrtout voir fiche pour modifications.

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

**Expérience 4**- **Titre :**

**Référence complète** :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

**Expérience 5** - **Titre :**

**Référence complète** :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

|  |
| --- |
| **Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »** |
| **Question posée :**  **Réponse proposée :**  **Commentaires du correcteur :** |