

LC n° 49 Titre : Les produits désinfectants et antiseptiques

Niveau : 1ère ST2S

Elément imposé : Mettre en oeuvre un protocole de dilution d'un produit désinfectant ou antiseptique

Présentée par : Adrien DANGREMONT DI CRESCENZO

Correcteur.ice : Nicolas LEVY

Date : 28/05/2025

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
PC pour la santé (livre 1ère ST2S)		Nathan 2019	
Des expériences de la famille Red-Ox	Cachau-Herreillat	De Beck	

Introduction pédagogique

Niveau choisi pour la leçon : 1ère ST2S

Pré-requis :

- Réactions acido-basiques
- Notion de pH
- Pictogrammes de sécurité

Objectifs :

- Identifier un oxydant et un réducteur
- Etablir une équation de réaction d'oxydoréduction à partir des demi-équations
- Comprendre le fonctionnement des produits antiseptiques/désinfectants et les risques associés

Cours Précédent : Cours sur les réactions acido-basiques à travers les produits ménagers

Cours Suivant : TP sur la dilution d'un produit antiseptique/désinfectant

Evaluation : Exercices d'applications sur différents cas concrets

Difficultés :

- Confusion entre oxydant/réducteur et oxydation/réduction. Solution : Utilisation d'un code couleur pour bien les distinguer
- Ecriture des réactions d'oxydoréduction. Solution : Utilisation de plusieurs exemples pour montrer différents cas.

Problématique : Comment agissent les désinfectants et les antiseptiques ?**I. Reactions d'oxydo-reduction****1. Couple oxydant/reducteur**

Oxydant : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons

Réducteur : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons

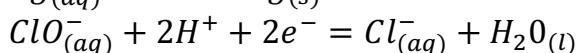
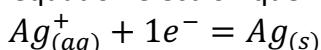
Ils peuvent former un couple qu'on représente sous la forme de oxydant/réducteur.

Ex : $Ag_{(s)}^+$ / $Ag_{(s)}$ et $ClO_{(aq)}^-$ / $Cl_{(aq)}^-$ et $MnO_{4(aq)}^-$ / $Mn_{(aq)}^{2+}$

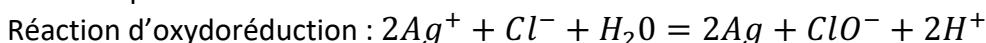
2. Réactions d'oxydoréduction

Prenons les 2 premiers couple de l'exemple précédent.

L'oxydant du 1er couple réagit avec le réducteur du 2nd. Pour avoir la réaction, on passe par une demi équation électronique :



Il ne faut pas avoir des électrons dans la réaction finale donc on double la 1ère demi équation.



Pour le 1er couple : $Ag_{(aq)}^+ + 1e^- = Ag_{(s)}$

Aller dans le sens direct = réduction par contre le sens inverse = oxydation.

Donc dans la réaction d'oxydoréduction, Ag^+ a été réduit et Cl^- a été oxydé.

Alors, l'oxydant capte des électrons et on dit qu'il est réduit. Cela correspond à une réaction de réduction. Par contre, le réducteur cède des électrons il est donc oxydé. C'est une réaction d'oxydation.

II. Antiseptiques et désinfectants**1. Propriétés oxydantes**

Antiseptique : agissent sur des tissus vivants (on s'en sert pour les plaies)

Désinfectant : agissent sur les objets inertes (désinfecter surface ou outils médecin)

Les 2 attaquent les micro-organismes : bactéries / les virus / les champignons / les spores grâce à leurs pouvoirs oxydants.

3 moyens d'action :

- Ils vont détruire les protéines de la membrane
- Inhiber l'action de certaines enzymes
- Réagir avec l'ADN/ARN

Ce qui tue le micro-organisme ou ralentir ses effets

Puisqu'ils ont une action sur les molécules biologiques, donc ils pourraient être dangereux pour nous aussi ..

2. Précautions d'usage

Pour qu'ils puissent attaquer les micro-organisme mais pas pour nous, on dilue l'antiseptique.

Ex : eau de Javel.

En regardant la fiche de sécurité de l'eau de Javel concentré, on voit pictogramme corrosif et que c'est dangereux pour les poissons dans l'eau.

Sur la boîte d'eau de Javel, c'est marqué que pour les surfaces, il faut diluer 100mL dans 5L d'eau :

$$C_f V_f = C_m V_m$$

Avec $C_m = 100\text{mL}$, $C_f = 5\text{L}$ donc $C_f = \frac{1}{50} C_i$

Pour les canalisations, c'est marqué 200mL dans 1L d'eau : $C_f = \frac{1}{5} C_i$

Expérience : Diluer le Javel concentré

Protocole de dilution par 50

- $V_m = 2\text{mL}$ donc $V_f = 50\text{mL}$
- Prélever la solution à diluer par une pipette jaugée
- Verser dans la fiole jaugée
- Compléter jusqu'au trait de jauge
- Homogénéiser la solution en agitant

Sur la bouteille c'est marqué que la concentration est 3.6CA (% chlore actif) :

$$C_i = [ClO^-] = 1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$$

Alors $C_f = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$

Même si on a dilué, il faut quand même porter des gants pour ne pas avoir des irritations de peau.

Autre danger c'est leur propriété oxydante.

Eau de Javel + produit détartrant : produit dégagement gazeux de $Cl_{2(g)}$ qui est un gaz mortel !

Alors mélanger les produits ménagers est dangereux ..

Conclusion

On a vu ce qu'était un couple oxyda-réduction et la réaction d'oxyda-réduction. C'est une réaction qui se trouve dans la vie de tous les jours. L'eau oxygénée et la bétadine fonctionnent pareillement.

Expérience 1 - Titre : Dilution du Javel concentré

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport au mode opératoire:

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : Prendre 2mL du Javel concentré par la pipette jaugée / Diluer 50 fois dans une fiole jaugée

Durée de la manip :

Questions posées et réponses proposées

Q : Qu'est-ce que tu feras pendant le TP du Cours suivant ?

R : vérifier les gestes que j'ai présenté en cours + appliquer le calcul de dilution.

Q : Dans le protocole de dilution il y a un problème

R : Faire un angle 45° / Homogénéiser avant d'arriver au trait de jauge (sans retourner la fiole) / Je ne devrais pas remplir la fiole par le bécher directement et il vaut mieux utiliser un entonnoir.

Il faut lire le bouquin d'Anne-Sophie - Nathan pour le protocole détaillé

Q : C'est quoi le chlore actif ? Comment le relier à la concentration ?

R : pourcentage qui représente la masse de Cl_2 dégagée en utilisant 100g de Javel. Donc
 $\%CA = \frac{m_{Cl_2}}{100g} : ClO^- + 2H^+ + Cl^- = Cl_2 + H_2O$. Donc par Cl_2 on remonte à $[ClO^-]$

Q : Comment faire les mesures d'incertitude pour cette dilution ?

R : Il y a 2 facteurs : C_i par le fabricant / incertitudes dues à la verrerie (fiole et pipette). La pipette est à $(2 \pm 0.01)mL$ et la fiole est à $(100 \pm 0.1)mL$ et je suppose qu'il n'y a pas

d'incertitude sur C_i . Par la propagation d'incertitude : $\Delta C_f = C_f \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{pip}}{V_{pip}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{fiole}}{V_{fiole}}\right)^2}$

C'est expliqué dans le bouquin d'Anne-Sophie - Nathan

Q : C'est quoi la différence entre incertitude et incertitude-type ? Pk il y a parfois Δ et parfois u ?

R : Il y a un facteur $1/\sqrt{3}$ entre les 2.

C'est expliqué dans le bouquin d'Anne-Sophie - Nathan

Q : Quel type d'incertitude pourrait-on évaluer ici ? Quel est l'incertitude type A et B ?

R : C'est une incertitude de type B. Type A est une incertitude statistique.

C'est expliqué dans le bouquin d'Anne-Sophie - Nathan

Q : Dakin contient ions permanganate .. quel est le degré d'oxydation ? C'est associé à quel couple ?

R : $MnO_4^- : n(Mn) + 4n(O) = -I$ donc $n(Mn) = +VII$. Le couple MnO_4^- / Mn^{2+}

Q : Configuration électronique du manganèse et en ion ? Expliquer les différents Nb quantique. Ils sont relié comment entre eux ?

R : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ donc en ion il se termine par $4s^0 3d^5$ car la case 5 de d est favorable donc stable. Nombre quantique principal n qui appartient aux entiers naturels. Le secondaire est L.

Q : Proposer un protocole pour faire un contrôle de qualité pour l'eau de Javel ou le Dakin.

R : Dosage spectrophotométrique du Dakin car il est coloré. On mesure l'absorbance ce qui nous donne la concentration des ions permanganate par la loi Beer-Lambert. On étalonne d'abord avec plusieurs solutions connues et on obtient une droite d'étalement. Beer-Lambert : $A = \epsilon lc$. Coefficient d'extinction molaire dépend du solvant et de la température.

Le Jury pourrait aussi poser des questions sur Diagramme dismutation Chlore / diagramme intensité potentiel pour comment fabriquer eau Javel (électrolyse)

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

Question posée : Naturellement tu tutoies les élèves. Un élève te demande (dans le respect de l'égalité) de les vouvoyer comme eux ils te vouvoie ou bien qu'ils te tutoient eux ..

Réponse proposée : J'ai l'habitude de le faire naturellement mais je comprends son point de vue. Je peux donc le vouvoyer lui personnellement. Par contre, je trouve ça bizarre de vouvoyer 1 seul élève .. mais je vais voir s'il y a d'autres dans la classe à qui ça leur dérange.

Commentaires du correcteur : Pas de réponse unique .. c'est compliqué .. si vraiment il tient à ça donc ok on le vouvoie .. Il faut aussi parler avec l'équipe pédagogique

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

À ce niveau (ST2S), il faut être extrêmement vigilant sur les unités, le protocole (précis) de la dilution et sa mise en place.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Il convient de se préparer sur les incertitudes et aussi le « classique » autour de l'eau de Javel pour les questions : **synthèse par électrolyse et titrage par iodométrie.**

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Autres traitements possibles :

Proposition de bibliographie supplémentaire : Le Cachau Redox ou le livre de Morgane pour se préparer sur les questions autour de l'eau de Javel // Le livre d'Anne-Sophie pour le protocole de la dilution.

LC n° 35 Titre : Oxydoréduction

Niveau : STL, SPCL

Elément imposé : Tracer une courbe de titrage potentiométrique et déterminer le volume à l'équivalence à l'aide d'un tableur

Présentée par : Constant AUCLAIR

Correcteur.ice : Nicolas LEVY

Date : 12.05.2025

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
L'épreuve orale du CAPES de chimie, Sciences Sup, Florence Porteu-de- Buchère,	Porteu de Buchère		
Site de l'académie de Montpellier			
<i>Supprimez les lignes inutiles</i>			

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : STL SPCL

Introduction pédagogique

Contexte pédagogique :

Oxydo-réduction

Réaction d'oxydo-réduction.

Tests d'identification.

Électrode de référence :
électrode standard à hydrogène (ESH).

Potentiel, potentiel standard.

Relation de Nernst.

Quotient de réaction,
constante d'équilibre.

Blocage cinétique.

Titrages redox directs et indirects.

Capacités expérimentales :

- Déterminer la concentration d'une solution inconnue en mettant en œuvre un protocole de titrage direct ou indirect :
 - avec changement de couleur ;
 - potentiométrique.

Capacités numériques :

- Tracer une courbe de titrage potentiométrique et déterminer le volume à l'équivalence à l'aide d'un tableur.

Composition des systèmes chimiques => Synthèses chimiques

Objectifs :

- Savoir différencier oxydant et réducteur
- Savoir écrire et équilibrer une réaction d'oxydoréduction
- Savoir mettre en œuvre un protocole de titrage potentiométrique

Difficultés/Remédiations :

- Equilibrer les réactions et demi-équations => Méthode générale en plusieurs étapes
- Confusion oxydant/réducteur => Code couleur

Choix :

Prérequis : équations chimiques, titrage

Introduction

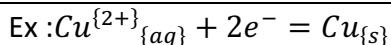
Problématique : Comment mesurer la quantité de vitamine C dans un comprimé ?

I- Oxydants et réducteurs

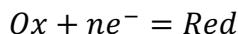
A. Définitions

Un oxydant (ox) est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.
Un réducteur (red) est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.

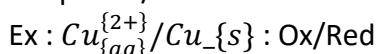
Parallèle avec les réactions acide/base



B. Couples et demi-équations redox

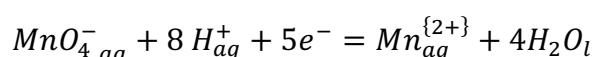
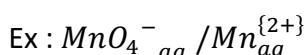


Couple Ox/Red

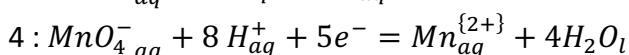
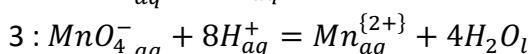
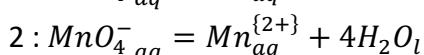
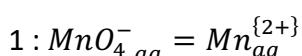


$Ox + ne^- = Red$: réduction

$Red = Ox + ne^-$: oxydation



Méthode : demi-équations redox :



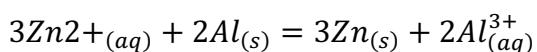
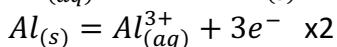
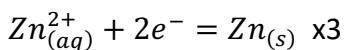
II-Equation d'oxydoréduction

A. Définition

Dans une réaction d'oxydoréduction, les réactifs sont un oxydant et un réducteur de deux couples différents. Un transfert d'électrons s'établit entre les deux réactifs.

Ex : les ions Zn^{2+}_{aq} peuvent réagir avec l'aluminium Al_s

Couples : $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$ et $Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}$



III- Applications au titrage potentiométrique

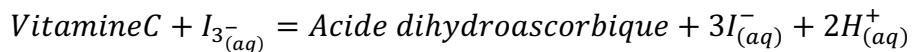
A. Notion de potentiel

On ne peut mesurer que des différences de potentiel. On note E le potentiel qui s'exprime en Volt ou mV.

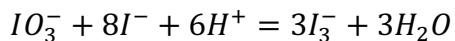
Electrode de référence : Electrode Standard à Hydrogène (ESH)

ESH : fil de platine au contact d'une solution de H^+ dans laquelle barbote du $H_{2(g)}$. Par convention, son potentiel est fixé à 0V.

B.Titrage potentiométrique



Réaction de titrage :



Présentation de l'expérience : titrage potentiométrique de la vitamine C par iodométrie.

Ajout de thiodène pour faire en même temps le titrage colorimétrique.

Calcul numérique de la dérivée pour trouver le volume à l'équivalence.

Calcul du rendement et des incertitudes par la méthode de Monte-Carlo.

Conclusion

Expérience 1 - Titre : Titrage de la vitamine C par iodométrie

Référence complète : L'épreuve orale du CAPES de chimie,

Sciences Sup, Florence Porteu-de- Buchère,

Équation chimique et but de la manip : Titrer la vitamine C présente dans un comprimé de vitamine C en retour par iodométrie.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : On a rajouté un suivi potentiométrique en plus du suivi colorimétrique.

Commentaire éventuel : Pas la mieux adaptée. On aurait pu faire plus simplement un titrage potentiométrique direct comme par exemple (MnO_4^-/Fe^{2+})

Phase présentée au jury : le titrage et l'exploitation

Durée de la manip : 4min en étant un peu court niveau timing

Questions posées et réponses proposées

Question posée :

Qu'est-ce que le degré d'oxydation ?

Réponse proposée :

Représente la charge qui serait attribuée à l'élément si l'on rompait les liaisons

Question posée :

Quel est le nom de l'ion IO_3^- ?

Réponse proposée :

Ion iodate

Question posée :

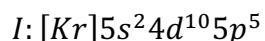
Quel est son degré d'oxydation ?

Réponse proposée :

Degré d'oxydation de l'iode dans l'iodate : +V

Question posée :

Quelle est la configuration électronique de l'iode ?

Réponse proposée :**Question posée :**

Qu'est-ce qu'une électrode de 1^{ère} espèce, de seconde espèce ?

Réponse proposée :

1^{ère} espèce : métal faisant partie du couple dans solution

2nd espèce : métal dans une solution comportant un contre-ions

3^e espèce : métal inerte trempant dans une solution contenant oxydant et réducteur.

Question posée :

Quelle est la réaction de titrage ?

Réponse proposée :

On forme I_3^- en ajoutant IO_3^- dans le milieu contenant I^-

Or tant qu'il reste de la vitamine C dans le milieu, celle-ci sera oxydée par l'ion iodate.

Après l'équivalence, l'ion iodate reste en solution, la couleur noire (caractéristique du diiode) apparaît et persiste.

Question posée :

Que peut-on dire de la hauteur du saut dans la courbe ?

Réponse proposée :

La hauteur du saut est liée à la différence des potentiels

Question posée :

Qu'est-ce qu'un titrage indirect ?

Réponse proposée :

On titre une espèce après que celle-ci a réagi avec l'espèce dont on veut connaître la concentration.

Question posée :

Qu'est-ce qu'une dismutation ?

Réponse proposée :

C'est lorsqu'une espèce est à la fois oxydant et réducteur de deux couples. Elle réagit alors sur elle-même pour former l'oxydant et le réducteur des couples correspondant.

Question posée :

Pourquoi avoir utiliser des gants ?

Réponse proposée :

Car l'acide chlorhydrique est concentré à 1mol/L.

Question posée :

Quelle erreur avez-vous faite ?

Réponse proposée :

Ne pas utiliser les gants en tapant à l'ordi. Avoir une main gantée et l'autre pas.

Commentaires du correcteur :

Attention à ce que l'effort de pédagogie n'empiète pas sur le niveau ou le contenu de la leçon.

Commencer par lancer le titrage avant d'introduire le potentiel de Nernst pour avoir le temps de traiter l'élément imposé. Puis exploiter la relation de Nernst pour expliquer la vague dans la courbe de titrage. Exploiter aussi les demi et double équivalence pour retrouver les potentiels standards.

Ne pas choisir cette manip. Ou garder à l'esprit que $I_3^- = I_2 + I^-$. D'un point de vue pédagogique, il vaut mieux raisonner avec I_2 directement.

On aurait pu mettre I_2 en excès pour faire l'iodométrie classique.

Au vu de l'élément imposé, il aurait été mieux de faire un titrage potentiométrique direct (MnO_4^- / Fe^{2+})

Si l'élément imposé est titrage indirect, alors on peut présenter l'iodométrie.

C'est super d'avoir un python.

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

Un groupe censé travailler en îlot refuse de travailler ensemble, que faites vous ?

Je cherche à comprendre la raison de ce refus de travailler. En fonction de la réponse apportée, je peux faire le choix de former de nouveaux groupes pour continuer la séance, ou insister. Je regarde si c'est quelque chose de récurrent ou bien simplement dans ma matière.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

De façon générale, veillez à ce que l'élément imposé intervienne dans les 20-25 minutes de l'exposé. Ici l'expérience est « venue » trop tardivement pour pouvoir réaliser une manipulation quantitative bien présentée.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :Remarques sur les manipulations :

Un choix pédagogique sur les manipulations s'impose ; ici la manipulation choisie est trop complexe.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Veillez à mieux équilibrer la leçon au niveau des notions abordées.

Autres traitements possibles :Proposition de bibliographie supplémentaire :

LC n°37 Titre : Energie chimique

Niveau : Terminale STI2D

Elément imposé : Exploiter les principales caractéristiques des piles ou accumulateurs (tension à vide, capacité, énergies massique et volumique, nombre de cycles de charge et décharge) pour les utiliser dans des applications spécifiques

Présentée par : Gustave MOREL

Correcteur.ice : Nicolas LEVY

Date :13/02/2025

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Physique-Chimie Terminale STI2D	Julien Barthes et associé.e.s	Hachette technique	978-2-01-710039-3
<i>Supprimez les lignes inutiles</i>			

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon :

Terminale STI2D

Introduction pédagogique

Objectifs :

- Distinguer une pile d'un accumulateur
- Calculer l'énergie totale stockée dans une batterie d'accumulateurs ou d'une pile à partir des caractéristiques tension et quantité d'électricité stockée.
- Exploiter les principales caractéristiques des piles ou accumulateurs (tension à vide, capacité, énergies massique et volumique, nombre de cycles de charge et décharge) pour les utiliser dans des applications spécifiques

Difficultés	Remédiations
Lieu des réactions et sens du courant	Faire des schémas clairs d'un accumulateur
Vocabulaire spécifique et abus de langage du quotidien (piles rechargeables, batterie)	Définitions claires et explicatives

Choix :
Enseignement spiralaire : remobiliser la compétence (Identifier l'oxydant et le réducteur mis en jeu dans une pile ou un accumulateur à partir de la polarité de la pile ou des couples oxydant/réducteurs utilisés)

Introduction :
Problématique : Comment fonctionne et comment dimensionner la batterie d'une voiture électrique ?

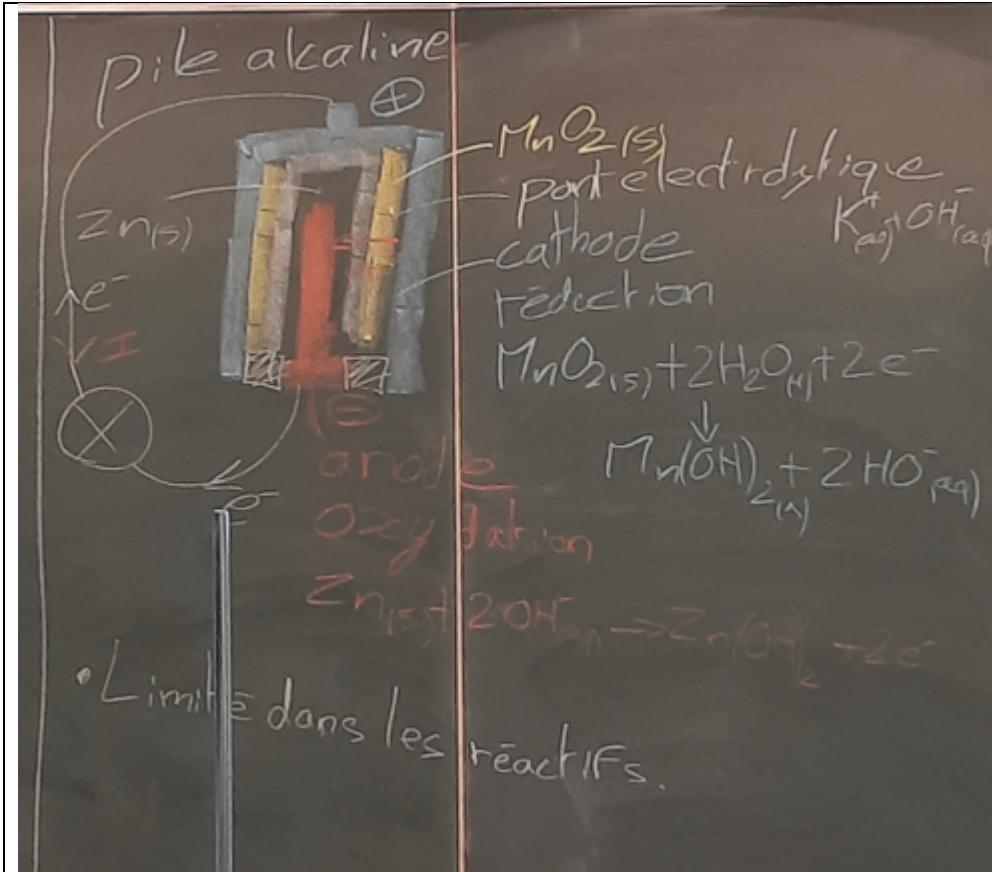
I- Fonctionnement des piles et accumulateurs

1. La pile

C'est un convertisseur qui permet de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique

- Processus irréversible
- Gouverné par une réaction d'oxydoréduction

Présentation au tableau de la pile alcaline

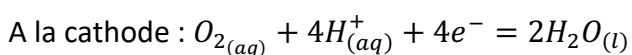
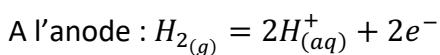
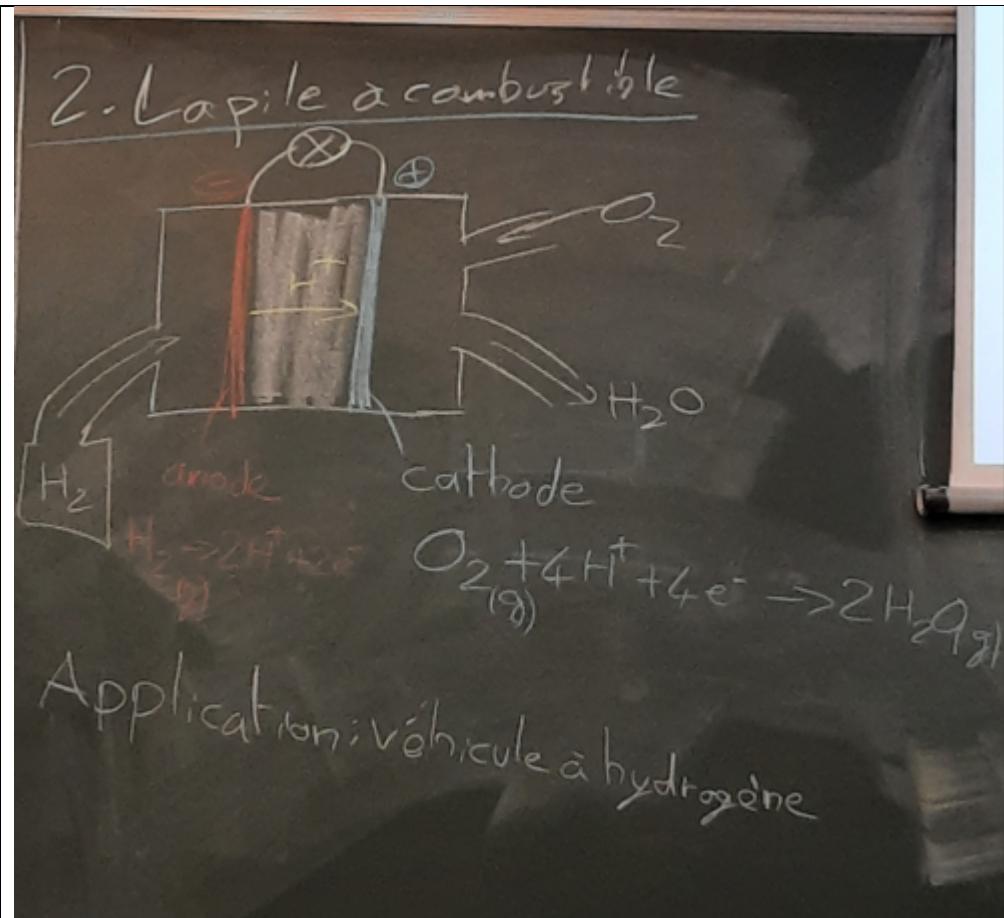


L'anode est toujours le lieu de l'oxydation : $Zn_{(s)} + 2OH_{(aq)}^- \rightarrow Zn(OH)_{2(aq)} + 2e^-$

La cathode est le lieu de la réduction : $MnO_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} + 2e^- = Mn(OH)_{2(aq)} + 2OH_{(aq)}^-$

La pile est limitée par les réactifs

2. La pile à combustible



Au niveau de l'anode, on produit des électrons qui sont consommés à la cathode. Comme précédemment, il y a un pont électrolytique pour pouvoir permettre le passage des ions H^+

Une application possible de la pile à combustible : les véhicules à hydrogène.

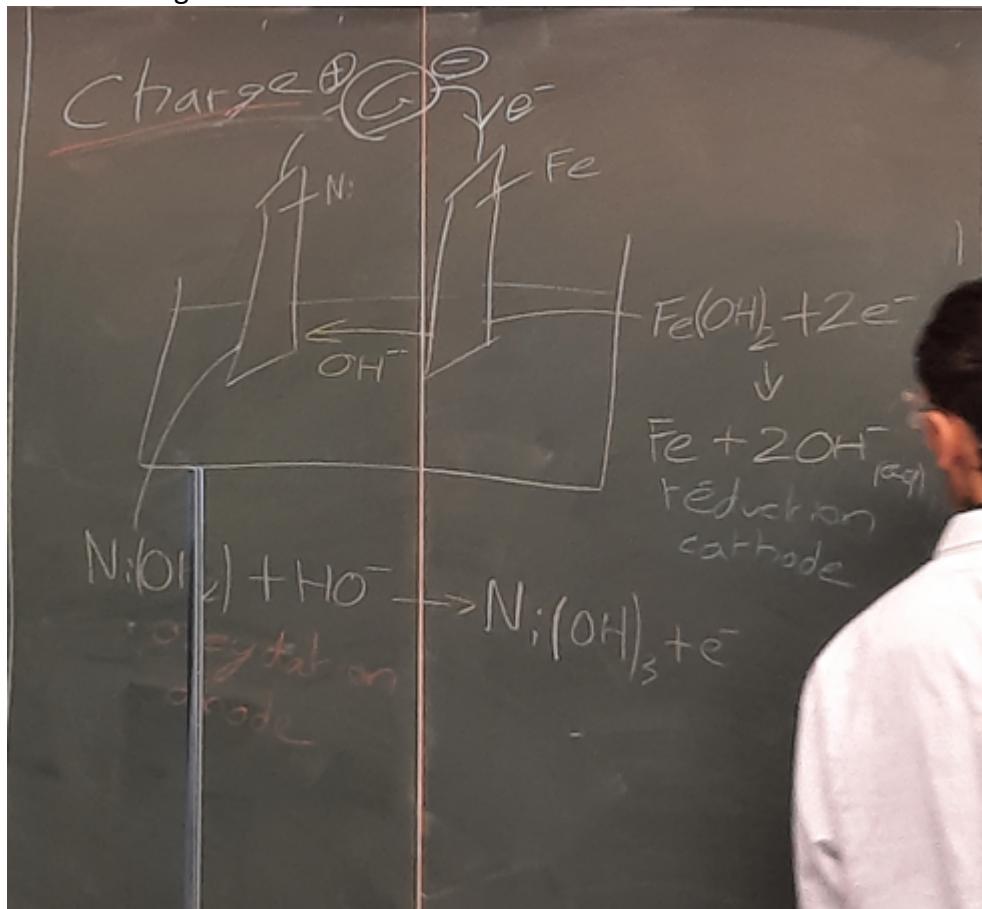
3. L'accumulateur

L'accumulateur est réversible.

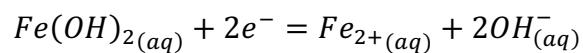
On appelle communément batterie un ensemble d'accumulateurs.

Présentation de l'expérience : accumulateur Fe-Ni (on en met deux en série)

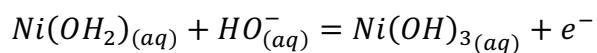
- Lors de la charge :



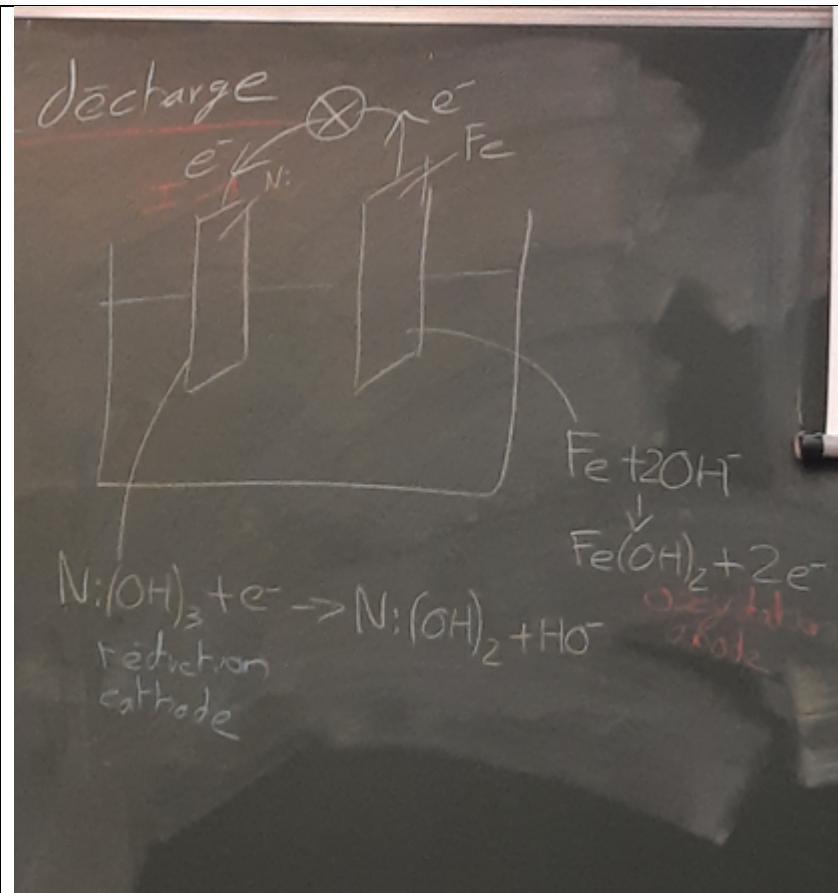
Le générateur impose un courant qui force la réaction à la cathode (lieu de la réduction) :



Et donc à l'anode (oxydation) :



- Lors de la décharge :



Ce sont les réactions inverses qui ont lieu : on a une inversion du courant et cathode et anodes sont inversées par rapport à la situation précédente. La diode s'allume !

Comment peut-on quantifier la charge de notre accumulateur ? C'est lié à la quantité d'électrons et donc de réactifs -> lien avec la partie suivante.

II- Caractéristiques des convertisseurs électrochimiques

1. Capacité

La capacité est liée au nombre d'électrons dans la réaction d'oxydoréduction

$$Q = n_e \times F$$

Q : capacité (en coulombs)

n_e : nombre de moles d'électrons (mol)

F : constante de Faraday (C/mol) $F = N_a \times e$

La capacité s'exprime aussi :

$$Q = I \times \Delta t$$

I : intensité en ampères (A)

Δt : durée de fonctionnement (h)

Q en Ah que l'on peut convertir en coulombs : 1 Ah = 3600 As = 3600 C

2. Energie électrique

Energie stockée dans une pile ou une batterie

$$E = Q \times U$$

Q : Ah

U : tension nominale en volts (V)

E en W.h (attention confusion avec km/h dans le langage courant)

Application : $Q = 105$ mAh ; $U=1,55$ V ; $P=15$ microW

$$P = \frac{E}{\Delta t}$$

$$\text{d'où } \Delta t = \frac{E}{P} = \frac{Q \times U}{P} = 108050 \text{ h} = 10 \text{ ans}$$

Dans la pratique, par exemple pour construire une batterie de voiture ou dans un téléphone, on doit prendre en compte des critères liés à la masse ou au volume :

$$Em = \frac{E}{m} \text{ en Wh/kg}$$

$$Ev = \frac{E}{V} \text{ en Wh/m}^3$$

3. Batterie de voiture électrique

Energie consommée par une voiture = 160 Wh/km

Pour une autonomie de 300km : $E = 160 \times 300 = 48000$ Wh

En dehors de l'énergie, il faut prendre en compte d'autres paramètres : durée de vie, vitesse des cycles, environnemental (toxicité du plomb, lithium)

Conclusion

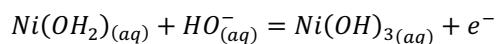
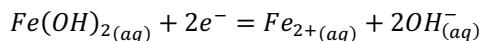
La prochaine fois on pourra voir la pile à combustible

Activité documentaire de comparaison des véhicules thermiques, électriques et à hydrogène

Expérience 1 - Titre : Accumulateur nickel-fer

Référence complète : Physique-Chimie Terminale STI2D, Hachette technique

Équation chimique et but de la manip :



Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Mettre deux accumulateurs en série, contrôler l'alimentation en tension (entre 4 et 6V pour deux accumulateurs en série), rajouter une diode pour le circuit de décharge (avec deux accumulateurs, elle s'allume).

Commentaire éventuel : La manip est vraiment bien à faire

Phase présentée au jury : Charge, décharge

Durée de la manip : En préparation elle se fait vite si on a bien compris ce qui se passe. En présentation entre 5min et 15 min selon le temps qu'on souhaite y consacrer.

Questions posées et réponses proposées

En prérequis, vous parlez de la pile Daniell : qu'est-ce que c'est la pile Daniell ?

C'est une des piles les plus simples avec une électrode de cuivre dans une solution de Cu^{2+} , et dans un autre bêcher relié par un pont salin, une de zinc dans une solution de Zn^{2+} .

Comment écrire la fem de la pile ?

C'est la différence des potentiels écrit grâce à la relation de Nernst :

$$E(Zn/Zn^{2+}) = E(Zn/Zn^{2+})^\circ + \frac{0,06}{2} \log([Zn^{2+}]/c^\circ)$$

Dans quel cas peut-on avoir la fem égale à la différence des potentiels standards ?

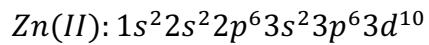
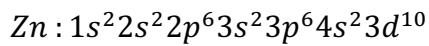
Si les concentrations en Zn^{2+} et Cu^{2+} sont égales.

Vous avez présenté la pile alcaline, qui est l'oxydant ? quel est son degré d'oxydation ?

$Zn(OH)_2$, de degrés d'oxydation 2

Comment peut-on avoir l'oxydation à la cathode ?

C'est impossible

Comment écrire la configuration électronique du zinc et de zn 2+ ?

On vide toujours la couche s avant la d lors de la configuration électronique d'un ion

Le zinc n'est pas un métal de transition (sa couche d est remplie)

Qu'est-ce que 1, 2, 3 ?

Numéro de la couche

Et s et p ?

Numéro de la sous-couche

Comment on les trouve ?

A partir d'un calcul quantique, on résout l'équation de Shrödinger en séparant partie radiale et angulaire, lorsque l'on fait ça, ces nombres apparaissent lors de la résolution.

Pourquoi avez-vous choisi l'accumulateur fer nickel ?

Pour ne pas faire un accumulateur au plomb d'une part, d'autre part il existe des piles au nickel

Quel est l'autre intérêt ?

On peut présenter l'intérêt de construire une batterie en se rendant compte qu'un seul accumulateur ne permet pas d'obtenir une tension suffisante pour alimenter

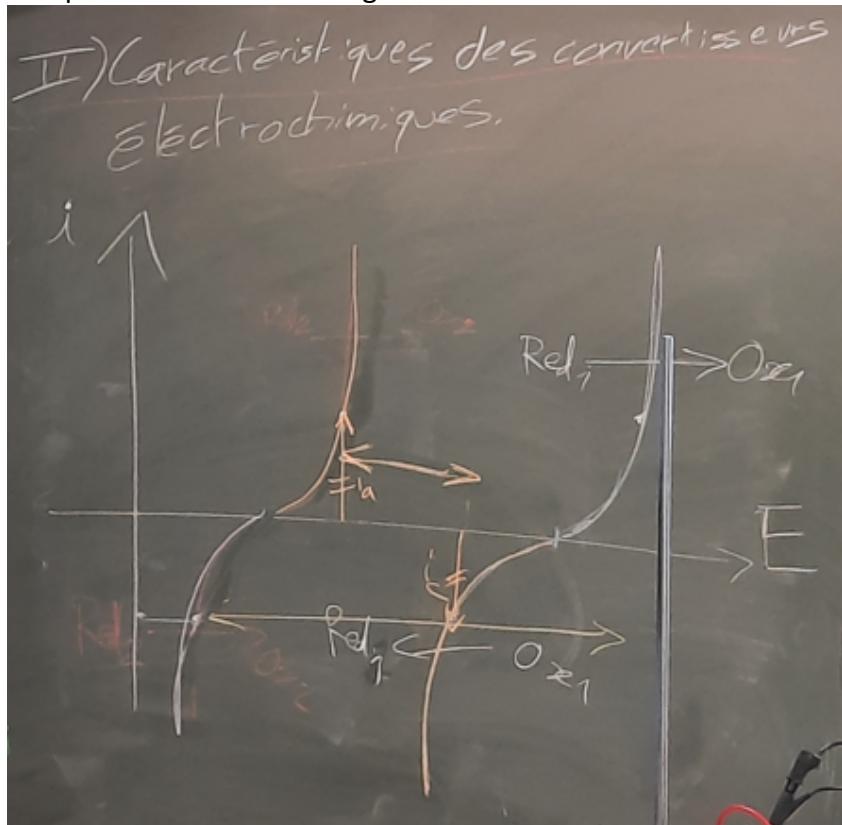
C'est aussi un des premiers accumulateurs historiques fait par Edison pour aller dans les mines etc... car il est très robuste.

Comment appelle-t-on Ni(OH)₃ ?

Trihydroxyde de nickel

Est-ce que vous pouvez expliquer le fonctionnement d'un accumulateur à partir des courbes intensité-potentiel ?

Lors de la charge, ou de la décharge, on obtient le courant de sorte que le courant anodique soit égal au courant cathodique, on peut alors lire la fem en abscisse. Il faut donc fournir une tension plus importante lors de la charge du fait des surtensions et des résistances internes que la tension récupérée lors de la décharge.



Qu'est-ce que cela change de contrôler le générateur en courant ou en tension ?

Si on se place à intensité imposée, lors de la charge, on va consommer du réducteur, la courbe i - E va s'affaisser et le palier de diffusion va finir par passer sous l'intensité imposé. On va alors faire l'hydrolyse de l'eau, on perd donc de l'énergie, et on risque une explosion. Donc on évite cela si on se place à tension imposée ; mais là c'est l'intensité qui chute et donc la cinétique qui est modifiée.

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

Question posée : Deux délégués, viennent te voir pour te dire qu'un.e élève a des problèmes d'addiction sévère

Réponse proposée : Je les remercie de m'en avoir tenu averti. Je suis obligé de prévenir ma direction, je vais en discuter avec l'élève, voir si cette addiction est lié à un contexte familial, je vais en parler à la médecine scolaire.
D'abord la direction, puis l'élève, puis les parents.

Commentaires du correcteur :

Ne jamais aller voir l'élève seul. Voir d'abord avec la direction et la médecine scolaire ce qu'il convient de faire avant de penser à voir l'élève en question.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Une très bonne leçon

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Bien se préparer sur les pré-requis

Remarques sur les manipulations :

Ajout expérimental de la pile Daniell à monter intégralement ; cela permet d'avoir un geste expérimental plus complet.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Nourrir le discours avec du contexte historique ; notamment sur l'expérience de l'accumulateur Fe/Ni

Autres traitements possibles :

Proposition de bibliographie supplémentaire :

LC - C5

Oxydants et réducteurs

Niveau: Tle Sp^e 4

Prérequis: • bases d'électricité
• réactions d'oxydo-réduction

Élément: réaliser une pile imposée

- Intros péda:
- transfert spontané
 & transfert forcé
 - objectifs:
 - modéliser pile
 - caractéristiques pile
 - notion stockage Energie conversion
 - avant: titrage par Ox/Red
après: électrolyse
Nernst (dans le supérieur)
 - évaluation: TP noté
 - difficultés:
 - concepts Y et X
 - peu visualisation
(→ schémas)

Intros: • Éléments:
(1'30") facile à transporter
difficile à stocker

- ↳ bananes
- ↳ piles

- Réaction RedOx = transfert charge
 - ↳ on peut en tirer de l'énergie électrique

Rappels :

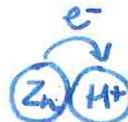
- (7) • demi - équation : $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$
- capté cède
- ↓ réduction
↑ oxydation
- ex: $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ $2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$
- $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$
- $Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + Red_1$
- où sont les électrons ? comment les capturer ?

I] Fonctionnement d'une pile

A) Création d'un courant électrique

Comment récupérer un courant à partir d'une pile ?

① transfert direct



possible de proposer de s'approcher pour voir (l'instinct à l'œil nu)

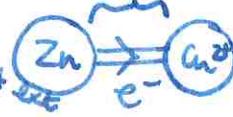


→ pas exploitable

circuit

e-

② séparation transfert via circuit

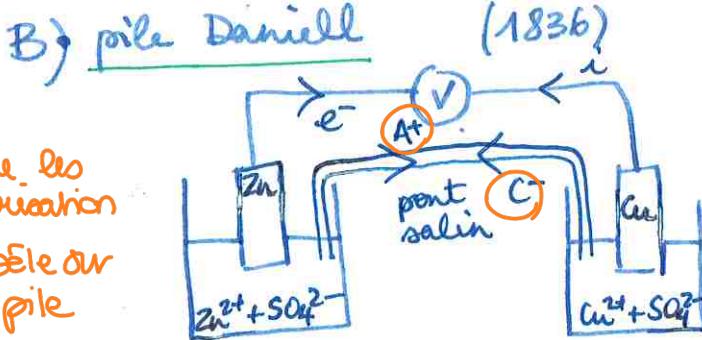


→ pile Daniell

les schémas ne sont pas les plus courants mais peuvent être à avoir (concevoir plusieurs type de terminale)

EXPÉRIENCE: $(H^+ + Cl^-) (1 \text{ mol} \cdot L^{-1})$ + plaque Zinc

→ observation $H_2(g)$



Nature des polarisation de pôle sur la pile

D'autre que du autre A^+ et C^- via les K^+ et NO_3^- qui sont les ions présents.



Oxydation



Réduction

EXPÉRIENCE :

- réalisation de la pile
 - ① pas de tension sans pont salin
 - ② tension avec pont salin : 1,044 V
- inversion fils : tension inversée
→ borne \oplus et borne \ominus , sur le schéma
- pont salin
 - fermer le circuit électrique
 - garantir l'électroneutralité des solutions
- amimation :
 - perte Zn
 - grossissement électrode Cu
 - pont salin (mouvement K^+, NO_3^-)

II] caractéristiques d'une pile

(24')

A) Tension à vide E_0

Déf: tension mesurée lorsque la pile ne débite pas

→ mesure : $E_0 = 1,044 \text{ V}$

→ calcul z-score → valeur de 3,1
(Python)

B) Capacité électrique Q_{\max}

(31')

Déf: charge maximale que la pile peut délivrer durant toute sa durée de vie (\rightarrow équilibre)

$$Q_{\max} = Ne$$

$$Q_{\max} = ne \text{ c/Vs e}$$

F constante de Faraday.

ex: $n_e = l n_{Cu^{2+}}$

$$n_e = 2 Cu^{2+} \cdot V_{Cu^{2+}}$$

→ calcul Q_{\max} (Python): $Q_{\max} = 1,9 \cdot 10^3 C$

→ comparaison à la valeur d'une pile du commerce: $900 mAh = 3,2 \cdot 10^3 C$

C) Choix des Ox et Red

→ classification périodique de Mendeleïev

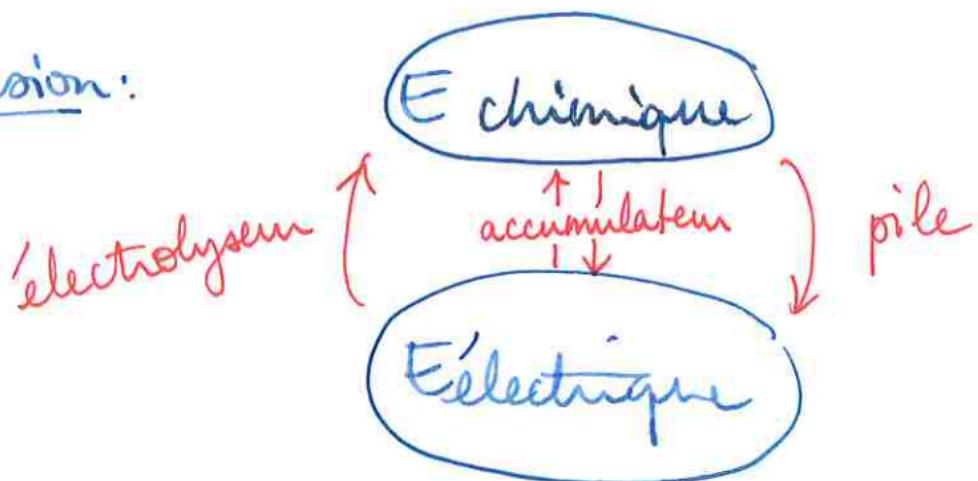


↳ configuration du gaz noble le plus proche

↳ à gauche du tableau: céder \Rightarrow réducteurs
- droite: capter \Rightarrow oxydants

- oxydants usuels: O_2 , ClO^- (eau javel), Cl_2
- réducteurs usuels: H_2 , Zn, Na, Li

Conclusion:



Questions examinatrice :

① où trouver les concentrations maximales / limites de danger
↳ fiches de sécurité (FDS Fiche de données de sécurité)

② pourquoi avoir fait une pile Daniell ?
→ essort des télégraphes
→ pile Volta
↳ Daniell amélioration de Volta

③ pourquoi utiliser un gel pour le pont salin ? → percher

↳ liquide : gare pas / mais laisse passer les ions
d'autres méthodes que le pont salin ? | papier imbibé
membrane poreuse

↳ pourquoi "pont salin" ? NO_3^- et K^+ donne $\underline{\text{KNO}_3}$
sel

④ qu'est-ce que la couche de zinc ? naïre sur l'électrode de Zinc

→ précipité $ZnSO_4$ sur l'électrode
 Zn métallique sur l'électrode

⑤ quelle est la différence entre pile, batterie et accumulateur?

→ pile : sens fonctionnement opposé à électrolyseur
→ accumulateur : deux sens d'accumulation

⑥ est-ce qu'on utilise les piles Daniell en vrai ?

↳ non : liquide $\oplus \Delta E^\circ$ petits Piles alcalines

⑦ pourquoi le Cu et le Zn sont des bons réducteurs/oxydants ?

↳ attention : relatif !

↳ Cu^{2+} et Zn^{2+} stables car sous-couche ~~vide~~ vide

⑧ comment conserve-t-on le Li ou Na ? dans l'huile

↳ Réagit violemment avec l'eau

⑨ Li ou Na plus réactifs ? ~~Li > Na~~ Réactivité augmente en descendant dans la colonne

⑩ Cl_2 : utilisation ? → gaz montante

⑪ action des antioxydants ? "cathode sacrificielle" biologique

↳ & réduisent à la place

⑫ qu'est-ce que la corrosion ? $Fe \rightarrow Fe_2O_3$

↳ anode sacrificielle en Zn pour éviter que la coque en Fe ne s'oxyde

↳ 3% du PIB mondial perdu à cause de ça

↳ métaux nobles

VALEURS RÉPU :

Un groupe d'élèves vous informe qu'un élève est harcelé, que faites-vous ?

→ communiquer avec - direction

- CPE

- médecin / psych EN

- collègues

→ agir vite

LC n°3 Titre : Oxydants et réducteurs

Niveau : Terminale générale

Elément imposé : Réaliser une pile

Présentée par : Hubert Coste

Correcteur.ice : Lise BOUTENEGRE

Date : 10/10/24

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Physique-Chimie Terminale Spécialité		Hachette (2020)	
Tout en un Chimie PCSI		Dunod (2022)	

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

Question posée : Un groupe d'élève vous informent qu'un élève est harcelé, que faites-vous ?

Réponse proposée : Discuter avec les étudiants pour voir ce qu'ils décrivent, en parler avec l'équipe pédagogique pour voir comment cela se passe dans les autres enseignements puis à la direction pour que des choses soient mises en place.

Commentaires du correcteur :

Dans ce genre de cas il faut souligner l'importance d'agir vite et de ne pas agir seul. En effet, il faut discuter avec l'équipe pédagogique et aussi faire remonter le problème de manière à ce qu'un plan puisse être mis en place mettant en jeu le psychologue scolaire et le CPE.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Choisir de traiter 4 points du BO était bien adapté au vu du temps de la leçon. Le point précédent « Transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydo-réduction » pourrait être traitée en plus ce qui permettrait de s'attarder plus sur la notion d'oxydants et de réducteurs qui est le titre de la leçon.

L'élément imposé a été bien traité avec le choix de la Pile Daniell qui est une pile classique et historique.

C'est une bonne chose d'ouvrir sur l'électrolyse et l'accumulateur ce qui permet d'introduire les différents types de systèmes électrochimiques.

On évite les moyens mnémotechniques dans les leçons ainsi que les abréviations au tableau, surtout dans la problématique.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :**Demi-pile VS pile**

Une **pile** est un dispositif chimique susceptible de fournir de l'énergie électrique (circulation d'électrons) à un circuit extérieur. Elle est constituée de deux demi-piles contenant les deux membres d'un couple oxydant-réducteur. Dans de nombreuses situations, il est nécessaire de séparer physiquement les espèces chimiques des deux demi-piles. Chaque **demi-pile** est constituée alors d'une cellule **distincte** dont la communication est assurée par **une circulation d'ions** (pont ionique ou pont salin).

Dans le cas de la pile Daniell, les couples oxydants-réducteurs Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn sont séparés, il n'y a pas d'interface entre la lame de zinc et la solution d'ions cuivre. L'échange électronique a lieu entre l'électrode de zinc et la solution d'ions cuivre (II) mais pour se faire cet échange oblige une circulation d'électrons à travers le circuit cela permet de canaliser le flux d'énergie. Les électrons transportent alors une énergie exploitable sous forme de courant électrique.

Il aurait été possible pour montrer l'existence d'une réaction de plonger une lame de zinc dans un bécher de solution de cuivre. Cela aurait permis d'être plus cohérent qu'en faisant l'expérience introductory en plongeant l'électrode de zinc dans du HCl.

Pont salin

Il existe différents types de ponts salins :

- KNO_3 : Ce choix est adapté quand on risque d'avoir des réactions parasites entre les ions Cl^- et les espèces ioniques mises en jeu dans la pile.
- K_2SO_4 ou Na_2SO_4 : On les utilise en choisissant si on préfère des ions sodium ou potassium
- NaCl : Les ions chlorures peuvent parfois réagir avec les espèces en solution pour former des précipités, dans ce cas ce n'est pas un choix adapté.



On peut utiliser pour faire la jonction un pont salin fait d'un papier imbibé (peu onéreux), d'un gel d'agar agar ou d'un bêcher dont deux compartiments sont séparés par une membrane (plus onéreux).

Fonctionnement du voltmètre et tension « à vide »

Pour mesurer la tension « à vide » d'une pile, il faut que les deux compartiments soient reliés par un pont salin. Celui-ci permet d'assurer la circulation des électrons et donc que le système chimique étudié devienne une pile.

Dans tous les cas de mesure de tension en électrochimie il faut qu'il y ait une circulation de porteur de charge possible entre les deux électrodes (via le pont salin dans une pile) ou via le fritté dans les électrodes de référence. Il faut donc que les électrodes de référence soient plongées dans la solution.

Types d'électrodes

Il existe différents types d'électrodes :

- **Electrode de 1^{ère} espèce** : Il s'agit d'une demi-pile constituée d'une électrode métallique au contact de l'un de ses ions en solution ou bien d'une électrode de gaz engageant un gaz au contact d'un ion correspondant à une forme oxydée ou réduite du gaz.
- **Electrode de 2^e espèce** : Il s'agit d'une demi-pile faisant intervenir la succession suivante : métal/composé peu soluble (précipité) contenant un cation du métal de l'électrode/solution contenant l'anion du précipité. Dans cette catégorie on trouve l'ECS ou l'électrode au chlorure d'argent.



(Source : lachimie.fr)

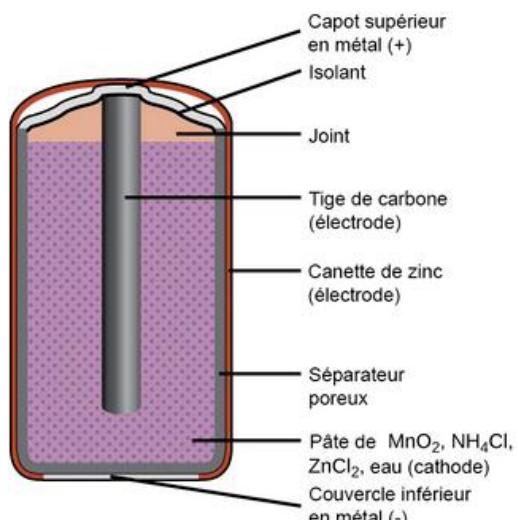
- **Electrode de 3^e espèce** : Elles sont constituées d'un métal inerte (platine) trempant dans une solution contenant simultanément les versions oxydées et réduites d'un couple.

Constitution des piles du commerce

Les piles AA (LR6) ou AAA (LR3) sont des types de piles alcalines qu'on utilise dans de nombreux appareils. En général, elles sont constituées de :

- Electrode négative (anode) : L'électrode négative est généralement constituée de zinc en forme de poudre ou de film. Le zinc est l'élément chimique utilisé pour l'oxydation dans la réaction électrochimique qui se produit à l'intérieur de la pile.
- Electrode positive (cathode) : L'électrode positive est généralement constituée d'une pâte de dioxyde de manganèse (MnO_2) mélangée à des agents liants et conducteurs. Le dioxyde de manganèse est l'élément chimique utilisé pour la réduction dans la réaction électrochimique.
- Electrolyte : Entre les électrodes, il y a un électrolyte alcalin, généralement une solution d'hydroxyde de potassium. L'électrolyte facilite la conduction des ions entre les électrodes tout en maintenant l'équilibre des charges.
- Enveloppe métallique : les piles AA et AAA sont généralement enfermées dans une enveloppe en métal, souvent de l'acier qui permet de protéger mais aussi de faire le contact électrique.
- Isolation : A l'intérieur de la pile, il y a une isolation pour éviter les courts-circuits entre les électrodes.

La première pile largement utilisée a été la pile **Leclanché** du nom de son inventeur Georges Leclanché, c'est elle qui est à l'origine de la forme cylindrique des piles. La réaction qui a lieu à l'anode est l'oxydation du zinc métallique dont est constitué le corps de la pile. Un ensemble de réactions complexes a lieu à la surface de l'électrode de graphite. Cet ensemble commence par la réduction des ions ammonium. Cela forme du NH_3 et du H_2 gazeux qui sont consommés respectivement par les ions Zn^{2+} et par le manganèse MnO_2 . Ces réactions permettent de produire une tension de 1,5V qui va cependant diminuer au cours de l'utilisation jusqu'à environ 0,8V.



(Source : Wikipédia)

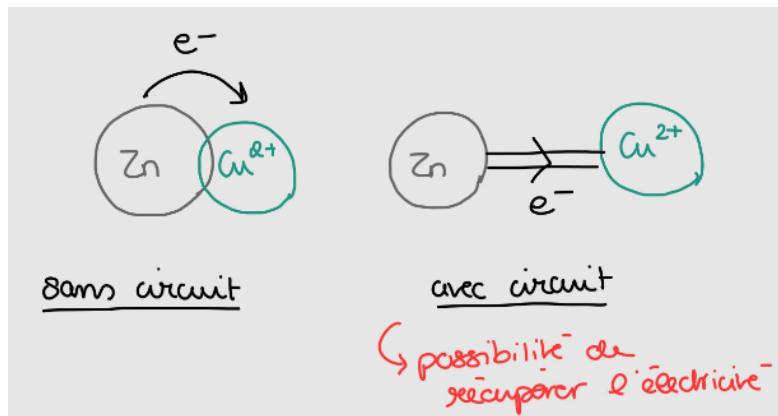
Remarques sur les manipulations :

Il faut faire attention à bien manipuler avec **des lunettes** (toujours) et **des gants** quand nécessaire. Pour savoir quand il est nécessaire de mettre ou non des gants vous devez consulter les FDS (Fiche de Données de Sécurité) sur lesquelles sont indiqués les précautions à prendre pour quelles concentrations. Il est important quand vous manipulez des solutions (ici HCl à 1M) de savoir si ces solutions présentent un danger pour vous ou vos étudiants.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Le rappel sur l'oxydoréduction avec la petite expérience introductory aurait pu être fait sur le système zinc cuivre également ce qui aurait permis de gagner en cohérence.

Les schémas du début gagneraient aussi en clarté en choisissant le même système. Cela permettrait de mettre en évidence l'intérêt d'un circuit pour obtenir une circulation d'électrons et donc de récupérer le courant produit.

**Réactivité des alcalins**

Les alcalins réagissent violemment avec l'eau (car ce sont de puissants réducteurs). La réactivité des alcalins augmente lorsqu'on descend dans la colonne. On utilise le lithium couramment, vous pouvez vous renseigner sur ces propriétés grâce à un dossier Culture science chimie :

<https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/electrochimie/le-stockage-de-l-energie-electrochimique-en-technologie>

Proposition de bibliographie supplémentaire :

Ne pas se limiter à des livres niveau lycée mais feuilleter aussi des livres niveau prépa (Tout en un ou autre) ainsi que des livres d'électrochimie (Verchier par exemple).

Le livre **Chimie³** est une source d'exemples riches avec des encadrés pour chaque chapitre. Dans le cas de cette leçon il y a le Chapitre 17 : Electrochimie. Dans lequel on trouve un encadré sur les cellules électrochimiques.

N'hésitez pas à regarder les anciens CR, certains points de celui de l'an dernier ont été repris ici.

Culture science chimie :

- <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/electrochimie/stockage-de-l-energie-evolution-des-batteries-12>
- <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/electrochimie/stockage-de-l-energie-evolution-des-batteries-22>

LC n° 45 Titre : Électrolyse, électrosynthèse

Niveau : Terminale STL SPCL

Elément imposé : Réaliser une électrolyse à anode soluble

Présentée par : Anouk Perreau

Correcteur.ice : Manon Leconte

Date : 06/02/2025

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Document d'accompagnement pédagogique Tle STL SPCL Chimie et développement durable - Ch. 5 – Aspects Macroscopiques			
Épreuves orales de chimie	F. Porteu-de Buchère	Dunod	978-2-10-080090-2

Plan détaillé
<p>Niveau choisi pour la leçon : Tle STL SPCL</p> <p>Introduction pédagogique</p> <p>Objectifs : Connaître le principe de fonctionnement d'un électrolyseur Réaliser une électrolyse à anode soluble</p> <p>Difficultés : Confusion entre l'électrolyseur et la pile -> Schéma clair de l'électrolyseur avec le sens du courant Stœchiométrie</p> <p>Introduction</p> <p>Importance du cuivre dans l'industrie, mais il faut qu'il soit le plus pur possible (par exemple pour l'électronique).</p> <p>Comment est-il possible de purifier le cuivre grâce à l'électrolyse ?</p> <p>I- L'électrolyse, une synthèse forcée</p> <p>A- Principe</p>

Une électrolyse est une réaction qui ne se fait pas spontanément dans le sens direct. Elle n'est pas thermodynamiquement favorisée et nécessite donc un apport d'énergie qui se fait sous la forme d'énergie électrique.

Pour cela, on utilise un électrolyseur.

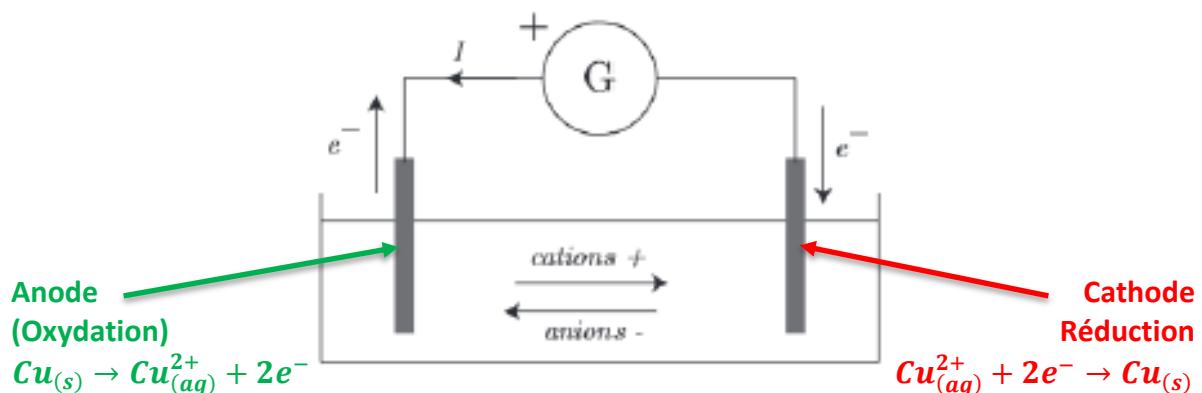
B- Électrolyseur

Illustration expérimentale avec le lancement de l'exp. 1, puis explications :

On utilise un montage à 2 électrodes

- ➔ L'anode où se produit l'oxydation
- ➔ La cathode où se produit la réduction

Un générateur impose la direction du courant et le sens de déplacement des électrons.



II- Bilan de matière sur l'électrolyse et rendement

A- Notion de rendement

Déf : le rendement d'une synthèse, noté η , est défini comme le rapport de la quantité de matière de produit obtenu expérimentalement $n_{obtenue}$ et la quantité de matière $n_{théorique}$ qui aurait été obtenue si la réaction avait été totale :

$$\eta = \frac{n_{obtenue}}{n_{théorique}} * 100$$

Comme $n = \frac{m}{M}$, le rendement peut également s'exprimer en fonction des masses :

$$\eta = \frac{m_{obtenue}}{m_{théorique}} * 100$$

Rq : On peut calculer le rendement à chaque étape d'une synthèse.

B- Bilan de matière sur l'électrolyseur

On veut déterminer les quantités théoriques de produits pouvant être formés.

Quantité Q d'électricité : $Q = I * \Delta t$ avec I : intensité du courant (A) et Δt : durée de l'électrolyse (s)

On peut aussi exprimer Q à partir de la quantité de matière d'électrons échangés au cours de la transformation : $Q = n(e^-) \cdot F$ avec $n(e^-)$: quantité de matière d'électrons échangés (mol) et F : constante de Faraday ($= 96\,500\,C \cdot mol^{-1}$)

Application à l'expérience : On stoppe l'électrolyse et on pèse la lame de cuivre.

On mesure : $I = 184.8\,mA$ et $\Delta m_{Cu} = 0.05\,g$ pour $\Delta t = 14min20s$

Discussion sur les incertitudes : $u(I) = 0.2\,mA$ et $u(\Delta m_{Cu}) = 0.001\,g$

Propagation des incertitudes sur Python.

$$n(e^-)_{théorique} = \frac{I \Delta t}{F} = (1.65 \pm 0.002) * 10^{-3}\,mol$$

$$n(e^-)_{obtenue} = 2n(Cu_{(s)})_{consommé} = 2 \frac{\Delta m_{Cu}}{M_{Cu}} = (1.57 \pm 0.03) * 10^{-3}\,mol$$

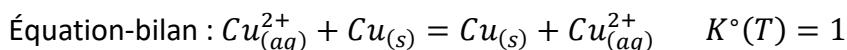
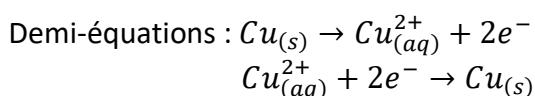
On calcule le rendement : $\eta = \frac{n_{obtenue}}{n_{théorique}} = 95.6\%$

III- Optimisation du rendement d'une synthèse

A- Importance de la notion d'équilibre

Pour une transformation chimique, l'état final peut faire coexister les réactifs et les produits. Cet état, appelé état d'équilibre, est caractérisé par une constante d'équilibre qui dépend uniquement de la température.

Ex : pour la réaction d'électrolyse réalisée :



B- Quotient réactionnel et évolution spontanée

On regarde le quotient réactionnel (à un instant quelconque).

La valeur du quotient réactionnel Q_r permet de prédire le sens d'évolution.

- $Q_r < K^\circ$: sens direct = consommation des réactifs et formation des produits

- $Q_r > K^\circ$: sens indirect = consommation des produits et formations de réactifs
- $Q_r = K^\circ$: le système n'évolue plus à l'état macroscopique ; l'état d'équilibre est atteint

Ici, $Q_r = 1 = K^\circ$

C- Amélioration du rendement

Pour améliorer le rendement, on peut faire évoluer le système dans le sens direct en jouant sur plusieurs paramètres qui influent sur la valeur de Q_r ou sur l'équilibre :

- La température (si la réaction n'est pas athermique)
- Ajout d'un excès de réactif
- Élimination d'un produit au fur et à mesure (ex : montage Dean-Stark qu'on verra plus tard)
- Changement de l'un des réactifs au profit d'un dérivé plus réactif

Ici, c'est la différence de potentiel qui impose le sens de la réaction.

Conclusion

Expérience 1 - Titre : Étude quantitative d'une électrolyse à anode soluble

Référence complète : Épreuves orales de chimie (Dunod, 4^{ème} édition), ch.5, p.192

Équation chimique et but de la manip : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Cu}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$

But : réaliser l'électrolyse d'un barreau de cuivre pour le purifier.

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel : Lancer la manip au début de la leçon : pour avoir une différence de masse de cuivre significative, il faut attendre un peu.

Phase présentée au jury : Toute l'expérience (lancement au début de la leçon, puis exploitation des résultats en partie II)

Durée de la manip : lancement : ~ 2min ; réaction : ~ 15min ; Exploitation : ~ 5 min

Questions posées et réponses proposées

Q : Mettre en regard (schéma au tableau) une pile et un électrolyseur (avec pas le même couple impliqué pour l'oxydant et le réducteur).

R : Pile Daniell / version électrolyseur

Q : Cas d'une pile, que contient le pont salin ? Condition sur les ions ?

R : Ça ne doit pas être les ions d'un des couples de la pile.

Q : Pour la pile Daniell, que faut-il mettre dans le bêcher avec l'électrode de zinc ? Pourquoi est-ce que ça ne débite pas si on ne met que de l'eau ?

R : Il faut des ions dans la solution pour assurer le transport de charges.

Q : Électrolyseur : comment faire pour s'assurer que la réaction ne se fasse pas dans l'autre sens ?

R : Séparer les électrodes dans deux bêchers différents, reliés par un pont salin

Q : Pourquoi avoir choisi un bêcher aussi grand ? Est-ce que la surface d'immersion des électrodes joue sur l'électrolyse ?

R : Bécher grand pour pouvoir mettre facilement les deux électrodes. La surface joue sur la cinétique de la réaction.

Q : Ici, vaut-il mieux avoir une grande ou une petite surface de cuivre immergée ?

R : Pour la cinétique, il vaut mieux avoir une plus grande surface.

Q : Pourquoi n'y a-t-il pas de problème ici à tout mettre dans le même bêcher ?

R : Dans les deux cas, on a le même couple.

Q : Aurait-on pu/dû agiter ici ?

R : Ca ne devrait pas changer grand-chose ici car il n'y a pas de réaction spontanée à empêcher ou de réactifs éloignés à mettre en présence.

Q : Dans l'industrie, quelle électrode est utilisée pour récupérer le cuivre ? Pourquoi ? Si on avait mis une électrode de fer ?

R : Électrode de cuivre. Le fer s'oxyderait. Le cuivre formé n'adhère pas au graphite.

Q : Pourquoi y a-t-il une difficulté en plus pour les élèves en introduisant le rendement comme masse obtenue / masse théorique ?

R : Le rendement en masse n'est valable que pour une purification. Si on réalise une synthèse, il faut un rendement en quantité de matière.

Q : Calcul d'incertitudes : sur quelle formule s'est-on basé pour faire la propagation des incertitudes ?

R : Formule de propagation sur un quotient puis développement limité.

Q : Quel est le biais lié à l'expérience sur la détermination de la quantité de matière obtenue ? Est-ce que la masse obtenue est la masse perdue sur l'anode ?

R : Ici, il aurait fallu plutôt chercher à récupérer le dépôt de cuivre formé pour avoir la masse effectivement récupérable.

Q : Comment améliorer l'expérience pour prendre cela en compte ?

R : Filtrer la solution finale ou peser la cathode avant et après électroraffinage.

Q : Outil d'électrochimie pour discuter de la cinétique ? Dessiner la courbe pour le couple du cuivre.

R : Courbes intensité-potentiel. Il s'agit d'un couple rapide => allure de la courbe

Q : Est-ce que la phase ((aq), (s)) a une allure sur la courbe i-E du système ?

R : Les composés en solution sont limités par la diffusion au voisinage de l'électrode. On observe donc des paliers de diffusion au cours de leur transformation. En revanche, les composés solides ou le solvant ne sont pas limités par le transport de matière. On observe donc une exponentielle divergente sur la courbe intensité-potentiel.

Q : Pourquoi y a-t-il des plateaux ? Y a-t-il un problème de diffusion quand on étudie l'oxydation du cuivre solide ?

R : Limitation cinétique. Pas de problème de diffusion => pas de plateau côté oxydation

Q : Qu'est-ce qu'un système électrochimique ?

R : Couple Ox/Red + électrode

Q : Comment est modifiée la courbe si on modifie l'électrode ?

R : On peut passer d'un système rapide à un système lent (décalage de la courbe vers la gauche ou vers la droite)

Q : Pour améliorer le rendement, il faut une condition thermodynamique. Laquelle ?

R : Il faut calculer la variance pour voir si on peut modifier un des paramètres.

Q : Qu'entendez-vous par dérivé + réactif ? Parle-t-on de cinétique ou de thermodynamique ?

R : Plutôt une question de cinétique.

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

Question posée : Des parents d'élèves viennent vous voir pour vous demander de donner des cours particuliers à leur enfant. Comment réagissez-vous ? Et si l'élève ne fait pas partie de vos classes ?

Réponse proposée : Discuter avec les parents pour voir si les difficultés de l'élève peuvent être partagées par le reste de la classe. Si c'est un de nos élèves, il ne faut pas faire de cours particuliers pour ne pas créer une relation différente avec lui par rapport aux autres. Aussi une question d'équité vis-à-vis des autres élèves dont les parents ne peuvent pas payer des cours particuliers.

Commentaires du correcteur : Attention au vocabulaire : ici égalité plutôt qu'équité. Il peut y avoir en revanche au niveau de l'établissement des stages d'approfondissement auxquels on peut être amené à participer.

Même si légalement, il n'y a pas d'interdiction de faire des cours particuliers à un élève de son établissement, ça peut poser des problèmes vis-à-vis des autres élèves ou vis-à-vis de ses collègues. Par contre, pas de problème si c'est pour un élève d'un autre établissement (il faut faire une demande de cumul etc.)

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Si Anouk propose une leçon intéressante, le fait que la majeure partie de la leçon ne corresponde pas au titre (Electrolyse, électrosynthèse) sera lourdement pénalisé le jour J. Il fallait ici se limiter au premier encart du BO et présenter davantage d'expériences.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

La partie du BO qui correspond à la leçon est donné ci-dessous :

Électrolyse, électrosynthèse. Applications courantes. Rendement faradique.	<ul style="list-style-type: none"> - Donner le principe d'une électrolyse. - Représenter un électrolyseur en précisant la polarité, le nom de chaque électrode, le sens de déplacement des électrons, du courant. - Prévoir les réactions se déroulant aux électrodes et écrire les équations correspondantes, les couples redox impliqués étant connus. - Calculer le rendement faradique d'une électrolyse. - Citer quelques applications courantes des électrolyses et montrer que certaines permettent le recyclage de matériaux. <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Réaliser expérimentalement et interpréter des électrolyses, dont celle de l'eau. - Réaliser une électrolyse à anode soluble et calculer son rendement.
---	---

Les élèves de STL-SPCL ont déjà défini les potentiels de Nernst dans la séquence précédente sur l'oxydoréduction. Il est donc possible de rendre cette leçon un peu plus quantitative en discutant de ce qui est possible et impossible au regard de la thermodynamique. Ainsi, vous pouvez étudier un électrolyseur avec plusieurs couples redox mis en jeu et discuter de la faisabilité du procédé.

Pour introduire le concept d'électrolyse, il est plus évident de commencer avec un exemple faisant intervenir deux couples. On peut réaliser l'électrolyse de l'eau (qui est explicitement au programme) ou étudier la pile Daniell en mode électrolyseur (qui a probablement été vue dans la séquence Oxydoréduction).

Il ne faut pas oublier de conclure proprement la leçon pour laisser un *a priori* positif au jury. Pour cela, pensez à construire une diapositive avec le bilan de ce que vous avez abordé pendant la leçon (sous forme d'un diagramme ou d'une carte mentale plutôt que de bullet points) et un petit exemple pour ouvrir sur autre chose.

Proposition de plan :

I- L'électrolyse, une réaction forcée

- Présentation d'un électrolyseur

Définition de l'électrolyseur, schéma

- Comparaison des fonctionnements pile et électrolyseur

Comparaison des schémas, réaliser l'expérience sur la pile Daniell, discuter des potentiels de Nernst

II- Etude de l'électroraffinage du cuivre**Lancer l'électrolyse**

- a. Montage expérimental

Représenter le schéma au tableau

- b. Bilan de matière de l'électrolyse

Loi de Faraday. Calculer la quantité de matière théorique de cuivre formée

- c. Calcul du rendement faradique

Arrêter l'électrolyse. Calculer le rendement faradiqueRemarques sur le contenu scientifique de la leçon :

L'électroraffinage du cuivre est nécessaire pour des applications en électronique. Il faut en effet un métal de pureté supérieure à 99,5 % pour maximiser la conductivité du matériau.

Le choix de la cathode est difficile car il faut trouver un métal qui soit inerte vis-à-vis de la réaction et sur lequel on peut facilement récupérer le cuivre par grattage. On proscrit donc l'utilisation de fer pour la première raison et celle de platine pour la seconde. Le choix le plus simple reste d'utiliser du cuivre (même impur).

Remarques sur les manipulations :

Pour être plus rigoureux dans la conduite de l'électroraffinage du cuivre, il faut peser la cathode avant et après électrolyse. En effet, des ions cuivre(II) produits par l'anode ne se retrouvent pas sur la cathode car ils évoluent en Cu(OH)₂ ou en CuO. Pour éviter ces pertes, il est conseillé de se placer en milieu acide (pH vers 1).

La tension à appliquer est très faible : il n'y a pas de tension thermodynamique car on étudie le même couple à l'anode et à la cathode et les surtensions anodique et cathodique sont inférieures à 0,10 V. La seule limitation est due à la chute ohmique que l'on peut réduire en rapprochant les électrodes. Dans l'industrie, la tension imposée vaut 0,28 V seulement ! Néanmoins, dans le cadre d'une leçon niveau STL-SPCL, il vaut mieux imposer un courant plutôt qu'une tension car le courant apparaît dans l'expression du rendement faradique. On choisira un courant assez faible pour limiter l'oxydation ou la réduction de l'eau qui sont des réactions parasites.

Il faut de plus que la surface immergée des électrodes soit grande pour accélérer l'électrolyse. Il faut tout de même trouver un compromis pour que la variation de masse de cuivre sur la cathode soit détectable sur la balance.

Proposition de bibliographie supplémentaire :

Pour réviser l'électrochimie, je vous conseille le livre :

- Verchier, Lemaitre. *De l'oxydoréduction à l'électrochimie*. Ed. ellipses

Pour aller plus loin :

- Miomandre, Sadki, Audebert, Méallet-Renault. *Electrochimie – Des concepts aux applications*. Ed. Dunod

Des informations industrielles sur le raffinage du cuivre :

- L'élémentarium, fiche du cuivre
- « Une vie de cuivre ». BUP. 1997, 91, n°790-791, 9-34

- « Pyrométaux et électroaffinage du cuivre ». *Techniques de l'ingénieur*. Réf. M2241 V1

D'autres exemples d'électrolyse :

- Electrosynthèse de l'eau de Javel (Cachau. Des expériences de la famille RedOx. Ed. de Boeck. p. 337)
- Electrodéposition de zinc sur du cuivre (Girard. *Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre !* Ed. de Boeck. P.)
- Electrodéposition de cobalt sur du zinc (Martinand-Lurin et Grüber. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*. Ed. de Boeck. P. 97)
- Electrozingage (Manuel Tale Générale Spé PC Ch.8 p. 234 et suivantes)

LC n°26 Titre : **Conversion d'énergie électrique en énergie chimique**

Niveau : PSI

Élément imposé : Étudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques

Présentée par : Alexandre Cipriani

Correctrice : Lucie Marpaux

Date : 28/03/2025

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Épreuves orales de chimie	Porteau-de Buchère	Dunod	
Chimie PSI PSI*	Gréalias et Tejedor	Tec&Doc	
Chimie PSI PSI*	Fosset et al.	Dunod	

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : PSI

Introduction pédagogique

Objectifs : Présenter le fonctionnement de l'électrolyseur et des accumulateurs

Pré-requis : courbes i-E, piles, enthalpie libre standard

Difficultés : lecture des courbes i-E, confusion entre pile et électrolyseur

Introduction

Au cours précédent, on a parlé des piles qui permettent de transformer l'énergie chimique en électrique. Peut-on faire l'inverse ?

Problématique : comment les courbes i-E permettent-elles d'étudier des aspects du recyclage de cuivre et la recharge des batteries ?

I – Le recyclage du cuivre

Début de l'électrolyse.

1) Principe de l'électrolyse

Pour la pile, la différence de potentiel apparaît spontanément. Ici, on doit l'imposer pour que la réaction se fasse.

Présentation de l'expérience.

Les couples utilisés ne réagissent pas spontanément.

Il faut donc utiliser un générateur.

On observe un dépôt sur l'électrode de graphite, c'est donc que la réaction est bien en train de se passer.

2) Quelle tension doit-on imposer ?

On doit d'abord vaincre la différence de potentiel de Nernst puis éventuellement les surtensions et enfin la résistance interne du circuit.

3) Procédé à anode soluble

Schéma du montage. Polarité, réaction à l'anode et à la cathode. On détruit l'électrode avec des imperfections et on forme du cuivre pur.

On va mesurer la masse de l'électrode de cuivre avant et après l'électrolyse.

On fait un bilan de charge pour faire le lien entre la charge et l'avancement de la réaction.

On obtient l'expression du rendement faradique.

Arrêt de l'électrolyse.

On va maintenant peser la plaque.

On peut filtrer le dépôt obtenu mais cela prend un peu de temps.

Programme Python :

On rentre la masse mesurée et le temps de l'électrolyse et le programme calcule le rendement faradique. On obtient un rendement de 90 %.

4) Gestion des impuretés

On imagine qu'on a une électrode impure composée de cuivre, plomb et argent. J'aimerais uniquement récupérer le cuivre. On utilise les courbes i-E pour lister les réactions possibles à l'anode et à la cathode. Ici, le plomb et le cuivre peuvent se réduire à l'anode mais pas l'argent. A la cathode, le cuivre et l'argent peuvent se réduire mais l'argent n'est pas présent en solution. Il y a donc uniquement le cuivre qui est formé sur la cathode.

II – Accumulateur au plomb

1) Principe

Un accumulateur est une pile rechargeable.

L'accumulateur au plomb utilise du sulfate de plomb et du dioxyde de plomb.

On commence par décrire le fonctionnement en pile, lors de la phase de décharge.

On calcule la constante de réaction et on constate que la réaction est effectivement thermodynamiquement favorable.

En phase de charge, on a le fonctionnement inverse.

On regarde les courbes i-E et on constate qu'on va devoir imposer une tension supérieure à celle que fournit l'accumulateur en phase de décharge.

2) Intérêts et inconvénients

Avantages : pas cher, simple (solide => résistance faible => chute ohmique faible), longévité

Inconvénients : plomb toxique, électrolyte corrosif

Conclusion

L'oxydoréduction c'est super, on peut faire des piles et des électrolyseurs. Dans le prochain chapitre on s'intéressera à la corrosion.

Expérience 1 - Titre : électrolyse à anode soluble

Référence complète : Porteau-de Buchère, page 192

Équation chimique et but de la manip : calculer le rendement faradique d'une électrolyse

Modification par rapport au mode opératoire décrit : aucune

Commentaire éventuel : Attention, si on mesure la masse perdue par l'électrode de cuivre on peut trouver un rendement supérieur à 1.

Phase présentée au jury : Tout !

Durée de la manip : 16 minutes d'électrolyse.

Questions posées et réponses proposées

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

Question posée : Comment on choisit la tension et l'intensité ?

Réponse proposée : Cela dépend de ce qu'on branche sur la pile.

Question posée : Pourquoi faire cette séance à la fin de l'année ?

Réponse proposée : Car elle nécessite des notions de cinétique et thermochimie qu'on voit pendant l'année.

Question posée : Que peut-on faire pour éviter la corrosion ?

Réponse proposée : On éviter le contact avec la passivation ou on utilise une anode sacrificielle.

Question posée : Qu'est-ce que vous mettriez dans le DS de fin de séquence ?

Réponse proposée : Probablement un sujet sur des aspects actuels de l'électrochimie.

Question posée : Que contient l'électrolyte ?

Réponse proposée : Du sulfate de cuivre.

Question posée : Pourquoi il est bleu ?

Réponse proposée : Car il forme un complexe avec l'eau.

Question posée : Pourquoi on utilise une électrode en graphite ?

Réponse proposée : Car le métal s'en décolle bien.

Question posée : Pourquoi les courants anodique et cathodique doivent être égaux ?

Réponse proposée : Circuit en série donc il faut une unique intensité.

Question posée : Pourquoi on a intérêt à utiliser une tension élevée ?

Réponse proposée : Pour que la réaction se fasse plus vite.

Question posée : Comment vous avez récupéré le cuivre déposé ?

Réponse proposée : On l'a filtré et placé à l'étuve.

Question posée : Est-ce que les élèves avaient déjà vu le bilan de charge ?

Réponse proposée : Oui quand on a fait les courbes i-E.

Question posée : Unité de la constante de Faraday ?

Réponse proposée : Elle est en C/mol.

Question posée : A-t-on besoin des gants pour cette expérience ?

Réponse proposée : Cela aurait été mieux.

Question posée : Comment les manipulations impactent le rendement faradique ?

Réponse proposée : Chaque manipulation induit des pertes et diminuent le rendement.

Question posée : Ici, est-ce qu'on a surestimé le rendement ou sous-estimé ?

Réponse proposée : Probablement **surestimé (sous-estimé car on regarde la masse perdue)** s'il restait de l'eau sur la plaque de cuivre.

Question posée : Incertitudes principales ?

Réponse proposée : J'ai considéré celles sur la masse et la courant.

Question posée : Plateau sur les courbes i-E ?

Réponse proposée : Plateau de diffusion, limitation du transfert de masse.

Question posée : Courbe i-E totale du système ?

Réponse proposée : Le cuivre réagit jusqu'au mur du solvant.

Question posée : Pourquoi les tensions de la pile et l'accumulateur sont différentes ?

Réponse proposée : C'est à cause des surtensions et de la résistance interne.

Question posée : Par quoi peut-on remplacer les accumulateurs au plomb ?

Réponse proposée : Par des batteries lithium-ions.

Question posée : Maladie causée par l'exposition au plomb ?

Réponse proposée : C'est le saturnisme.

Question posée : Quel volume horaire devant des vrais élèves pour cette leçon ?

Réponse proposée : Entre 2h et 4h.

Question posée : Comment en trouve le lien entre la variation d'enthalpie libre et le travail électrique ?

Réponse proposée : On utilise le second principe.

Question posée : Quel est l'intérêt du programme Python ?

Réponse proposée : Cela permet aux élèves de bien suivre les étapes du calcul.

Question posée : Est-ce que les élèves sont capables de faire ce genre de programme ?

Réponse proposée : Normalement oui.

Question posée : D'où vient la valeur attendue de 90 % ?

Réponse proposée : Elle vient du protocole expérimental.

Question posée : Comment on pourrait vérifier que le dépôt obtenu est bien du cuivre ?

Réponse proposée : On pourrait l'oxyder avec de l'acide nitrique.

Question VDLR :

Comment pourriez-vous mettre en œuvre le concept de liberté en physique-chimie ?

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

C'est une très bonne leçon, le contenu scientifique est maitrisé et la leçon est présentée de manière pédagogique. L'élément imposé est traité, le niveau proposé est cohérent et le plan est bon.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Le contenu scientifique de la leçon est maitrisé pour la majeure partie. La partie tension à imposer doit être revue pour que ce soit plus clair, il faudrait la renommer tension à vide et expliquer qu'il faut imposer une tension plus importante que celle-ci pour avoir un courant non nul. De même, dans la partie gestion des impuretés il faudrait soit enlever le platine soit le prendre mieux en compte dans les explications. Les petites erreurs et imprécisions sont corrigées lors des questions.

Remarques sur les manipulations :

La manipulation est bonne : la description du montage est claire, l'explication de la manipulation est claire. Cette manipulation est bonne dans ce contexte car elle est visuelle.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

L'introduction pédagogique est très bonne. Le rapport entre ce qui est écrit et projeté est bon. Des retours fréquents sur le montage sont faits ce qui est très bien et permet de garder l'attention. C'est très bien.

Autres traitements possibles :1) Accumulateur

- Fonctionnement en pile
- Fonctionnement en électrolyseur

2) Ecart à l'idéalité et optimisation

- Les processus non faradiques
- caractéristique des piles

Proposition de bibliographie supplémentaire :

- Linden — Fosset PC/PC* — Miomandre — Sarrazin (accumulateur Pb)

LC n° 30 Titre : Générateurs électrochimiques

Niveau : PSI

Présentée par : Romain Taureau

Correcteur.ice : Nicolas Levy

Date : 22/03/2024

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie, tout en un (PSI)	Fosset	Dunod	
Chimie (PSI)	Demolliens	Nathan	
Chimie (PSI)	Grecias	TEC&DOC	
<i>Supprimez les lignes inutiles</i>			

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : PSI

Introduction pédagogique

Objectifs :

Difficultés : Comprendre le fonctionnement d'une pile (anode, cathode), Lier les notions d'oxydoréduction et de thermodynamique.

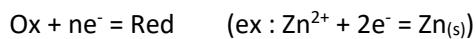
Choix :

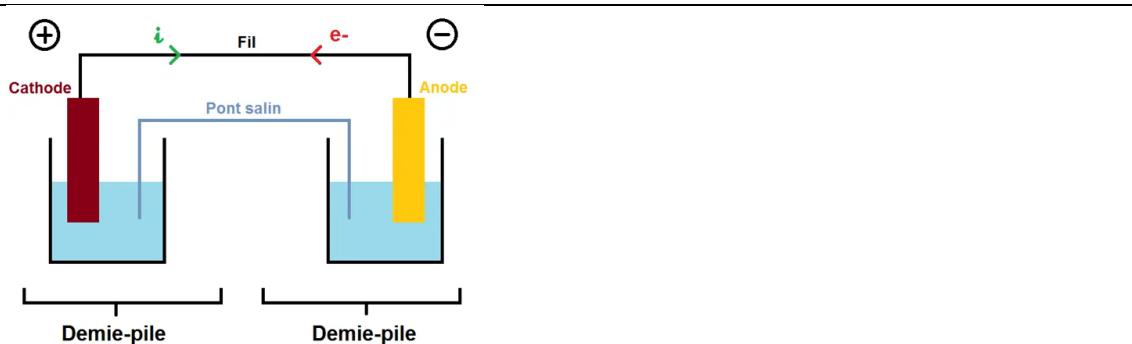
Introduction

I- Principe de fonctionnement d'une pile

1/ Générateur électrochimique et pile Daniell

Définition : Système capable de fournir une énergie sous forme électrique à partir d'un transfert d'électrons.





Tension à vide : $e = E_+ - E_-$ et E_{+-} définit par la formule de Nernst

2/ Influence des paramètres sur e

Influence de la température : $\Delta e = RT/nF * \ln(C1/C2) \sim 10^{-4}$ pour une variation de 1 degré.

Influence de la concentration (Mesures à C_{Zn} 1M et C_{Cu} à 0.1, 0.01, 0.001 puis C_{Zn} 0.1M et C_{Cu} à 0.001)

-> Geste expérimental : Dilution par 100 et mesure de e pour une pile Daniell.

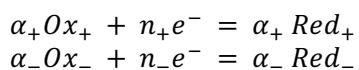
Influence du couple (ordre des tensions à vide : Ag/Zn > Cu/Zn > Cu/Fe > Ag/Cu > Fe/Zn)

II- Thermodynamique d'une pile

1/ Premier principe et irréversibilité

Démonstration $dU = -Pext.dV + \delta Q + edq$

2/ Réaction d'oxydoréduction



$$e = E_+ - E_-$$

Evolution isobare, isotherme : $dG = \Delta_r G^\circ d\xi = (\Delta_r C + RT \ln(Q))d\xi = edq$ donc $\Delta_r G^\circ = n_- n_+ F \frac{de^\circ}{dT}$

Conclusion

Expérience 1 - Titre : Pile Daniell

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip : Montrer l'influence de la concentration des réactifs sur la tension à vide

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : Montage et mesure de la tension à vide de la pile

Durée de la manip : 2 min

Expérience 2 - 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 :

Questions posées et réponses proposées

- Comment faire comprendre aux élèves quel pôle est la cathode et l'anode ? Pourquoi le Zn est l'anode ici ?
 - o Faire la règle du gamma avec les couples mis en jeu.
- Pourquoi faire le choix de rester dans un cadre formel ?
 - o Car ces notions sont déjà abordées dans les classes précédentes
- Comment fabrique-t-on un pont salin ?
 - o AgarAgar imbibé de KNO₃. KNO₃ choisi pour ne pas qu'il réagisse car il n'est pas électroactif et K⁺ et NO₃⁻ ont la même mobilité.
- Comment marche un pont salin ?
 - o Il permet de conduire les ions libérés à la cathode vers l'anode. Et surtout d'assurer l'électroneutralité de la solution (cf. livre Techniques Exp)
- Pourquoi ne pas montrer le montage de la pile Daniell ?
 - o Pas pertinent de le montrer → et pourtant, cela aurait été un plus compte tenu du peu d'expérience
- Pourquoi utiliser des gants ?
 - o Car marqué sur toxique sur l'étiquette des produits via les pictogrammes. Pas utile ici car les réactifs sont très dilués. Attention à ne pas surutiliser les gants.
- Démonstration de $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$?
 - o Cf. cours
- Comment éviter les formalismes de la thermodynamique pour un élève ayant des difficultés ?
 - o Contextualiser les notions présentées, mettre des exemples.
- Comment ça se relie aux courbes i-E ?
 - o $fem = e^\circ = \Delta E_{th} - Ri - \Delta\eta$ Avec R la chute ohmique
- Comment déterminer la résistance interne d'une pile à partir des courbes i-E ?
 - o Utiliser la caractéristique courant tension de la pile.
- Quel protocole pour déterminer la caractéristique d'une pile ?
 - o Tracer U en fonction de i avec un rhéostat.
- Suite de question typiques : Comment les choses changent pour un électrolyseur ? Pour les électrodes et les courbes i-E.

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

- **Question posée :** Comment promouvoir les sciences dans le supérieur auprès des élèves ?

Réponse proposée : Privilégier les expériences avec des résultats visuels en cours ou en TP ou avec des clubs où les élèves peuvent développer un projet professionnel. Organiser des sorties culturelles de visite de cité des sciences, rencontre avec des chercheurs, des ingénieurs...

Commentaires du correcteur : Un bon échange ; éléments de réponse adéquat avec la question

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

De façon générale, ne pas aller trop dans le formalisme quand il n'est pas maîtrisé. On peut traiter cette leçon avec différents niveaux de contenus.

Remarques sur les manipulations :

Faire plus de manipulation que juste la dilution. Réaliser le montage de la pile.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Faire attention à contextualiser et ne pas utiliser le formalisme.

Autres traitements possibles :

Proposition de bibliographie supplémentaire : L'ouvrage PC chez DeBoeck (ancien programme mais sur cette partie ok) peut être moins formel pour aborder ce chapitre.

LC n° 24 Titre : Corrosion humide des métaux

Niveau : PSI

Présentée par : Alex JACQUESSON

Correcteur.ice : Lucie MARPAUX

Date : 14/03/2024

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie PC/PC*		Dunod	
Chimie PC/PC*		Ellipses	
Chimie PSI		Nathan	
L'oxydoréduction, concepts et expériences	Sarrazin, Verdaguer	Ellipses	

Plan détaillé

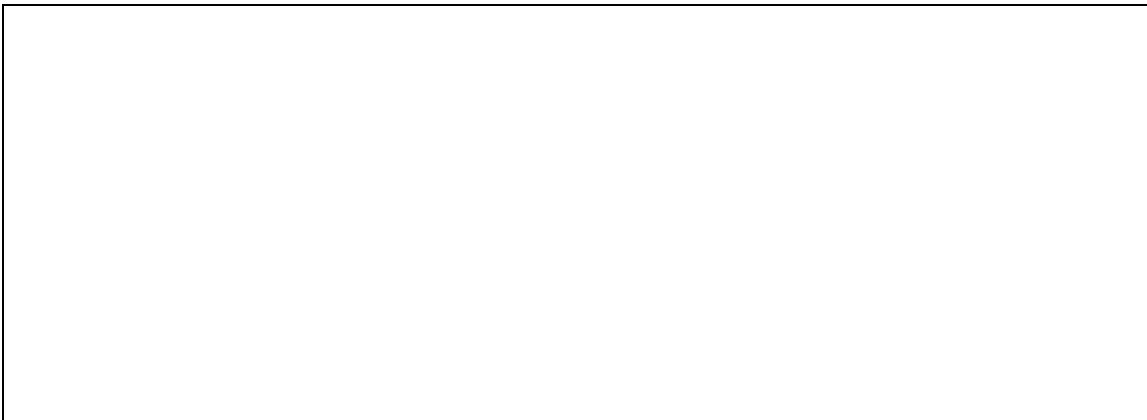
Introduction

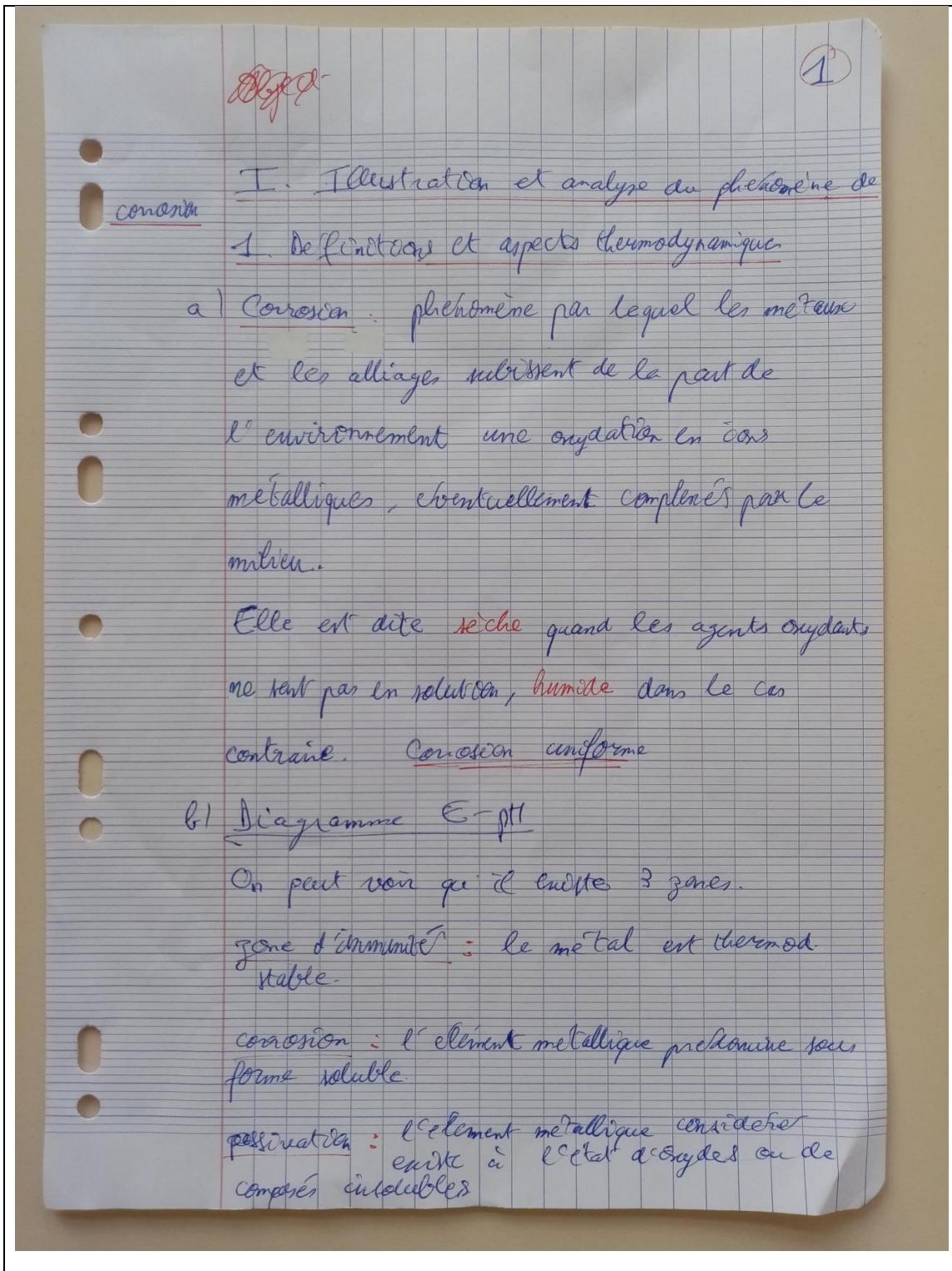
Intro pédagogique : Cette leçon traîne dans le 1^{er} thème Aspects thermodynamiques et cinétiques de l'électrochimie. Je place cette leçon en fin d'année et à la suite du cours que nous avons suivi sur l'étude des réactions d'oxydoréduction.

C'est donc naturellement que je m'appuierai sur les notions de courants d'Ehresberg dans ce cours ainsi que des notions vues en 1^{re} année, les diag-E-pH.

Nous essaierons de comprendre dans un 1^{er} temps le phénomène en lui-même, ses conséquences.

Enfin nous nous intéresserons à des méthodes de protection puisque la corrosion constitue un enjeu majeur de société en terme de coût.





(2)

2. Grandeur relatives à la corrosion

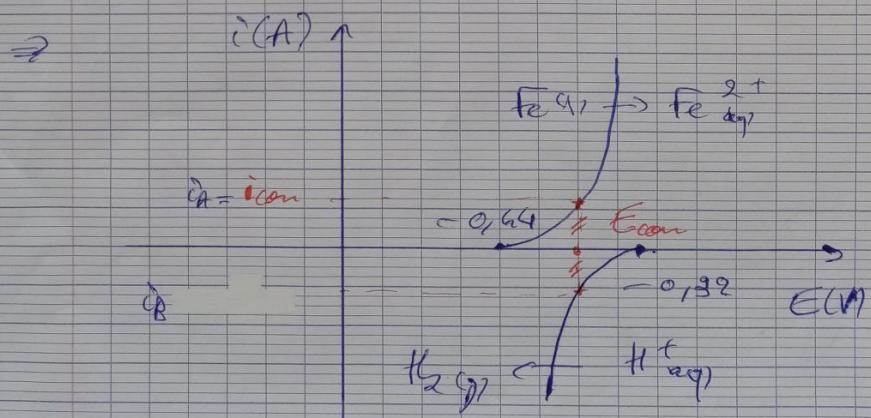
On se propose d'étudier le cas du fer dont le E° est $E^\circ = -0,44V$.

On considère une solution d'HCl à $pH = 1$.

De plus, la tension cathodique à vide de la réduction du fer sur le proton est

$$\eta_c = -0,26V. \text{ Comme } 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$$

$$\begin{aligned} \text{à } 25^\circ C, E_{\text{potent}} &= E^\circ - \frac{0,059}{2} \log ((H^+)^2) + \eta_c \\ &= E^\circ - 0,059 \text{ pH} + \eta_c \\ &= -0,32V. \end{aligned}$$



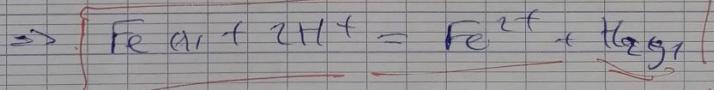
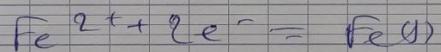
(3)

On recallise présentement la corrosion bimétale uniforme d'un métal qui nécessite :

- un conducteur électronique (le métal)
- un conducteur ionique (l'électrolyte)

On identifie un point de fonctionnement du système là où $i_B = -i_A$ et $E = E_{cor}$.

Il s'agit d'une réaction d'oxydoreduction spontanée traduit par l'équation :



N'accompagne d'un dégagement gazeux.

corrosion uniforme : l'intégralité d'une pièce métallique est corrodée de façon parfaitement homogène sur toute sa surface.

4

! Il est important de bien comprendre qu'il n'y a pas de circulation d'électrons dans la pièce métallique. La réduction engagée est un transfert direct des électrons du réducteur (metal) vers l'oxydant (l'eau).

3. Vitesse de corrosion et facteurs aggravant
Lorsque le métal est corrodié, il est le siège d'une oxydation : $\text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$.
La lame du métal joue le rôle d'anode et la vitesse de corrosion est mesurée par la valeur du courant i_{cor} :

$$i_{\text{cor}} = \frac{i_{\text{cor}}}{nFS} \approx \text{mol m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Rémarque : $v_{\text{cor}} \propto i_{\text{cor}}$ qui parcourent le métal corrodié.

⇒ Consequence : pour un écorce, v_{cor} d'autant plus grande que la surface du conducteur métallique est faible.

5.

(On a parle) de corrosion uniforme mais il s'agit d'une situation plutôt rare.
corrosion localisée → plus courant
Experimentalement, on observe des facteurs aggravant la corrosion :

→ présence d'ions en forte concentration → les embruns marins présentent des Ions ioniques dissous comme Na^+ et Cl^- ou encore la pollution atmosphérique renforçant ce caractère aggravant.

→ dans ce cas de corrosion localisé, la corrosion va avoir lieu dans le zone la moins aérée, c'est ce que l'on va voir juste après.

On essayerait comprendre comment s'effacent des effets de la corrosion.

6

II. Méthode de protection

La corrosion étant un phénomène qui affecte les propriétés mécaniques du matériau, on cherche à l'éviter. Différentes méthodes de protection ont été développées et parmi elles, la méthode de l'anode sacrificielle.

1. Anode sacrificielle

J'ai à ma disposition un ensemble de boîte de pétro dans lesquelles j'ai dispersé un clou dans une solution aqueuse de chlorure de sodium ainsi qu'un indicateur coloré, la phénolphthaleine et l'hémacyanoferrate (III).
On peut faire plusieurs remarques :

- ① coloration bleu et rose sur les clous sans zinc
- ② coloration uniquement rose sur les clous avec zinc.

⚠ $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2$

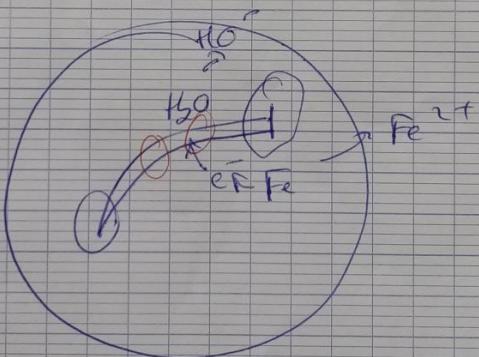
7

Interprétation :

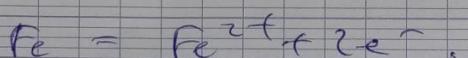
La coloration bleue apparaît dans le régime où le métal a été travaillé (zone de coulée, pointe, tête du clou), due au fil de pusse.

La coloration rose indique la formation d'ion hydroxyde.

agar-agar → limite la convection, ce qui permet de bien identifier dans quelles régions sont produites les différentes espèces.



Cette expérience montre que le Fe est oxydé par l'eau :



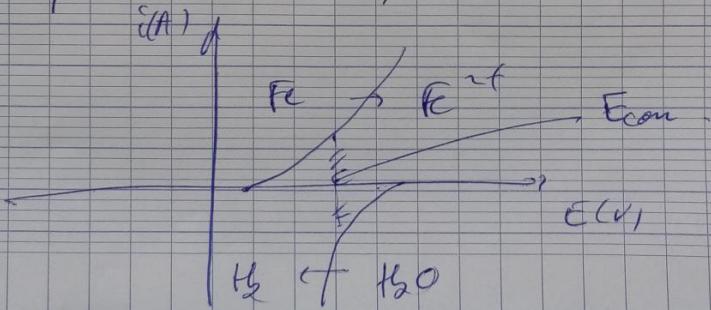
⑧

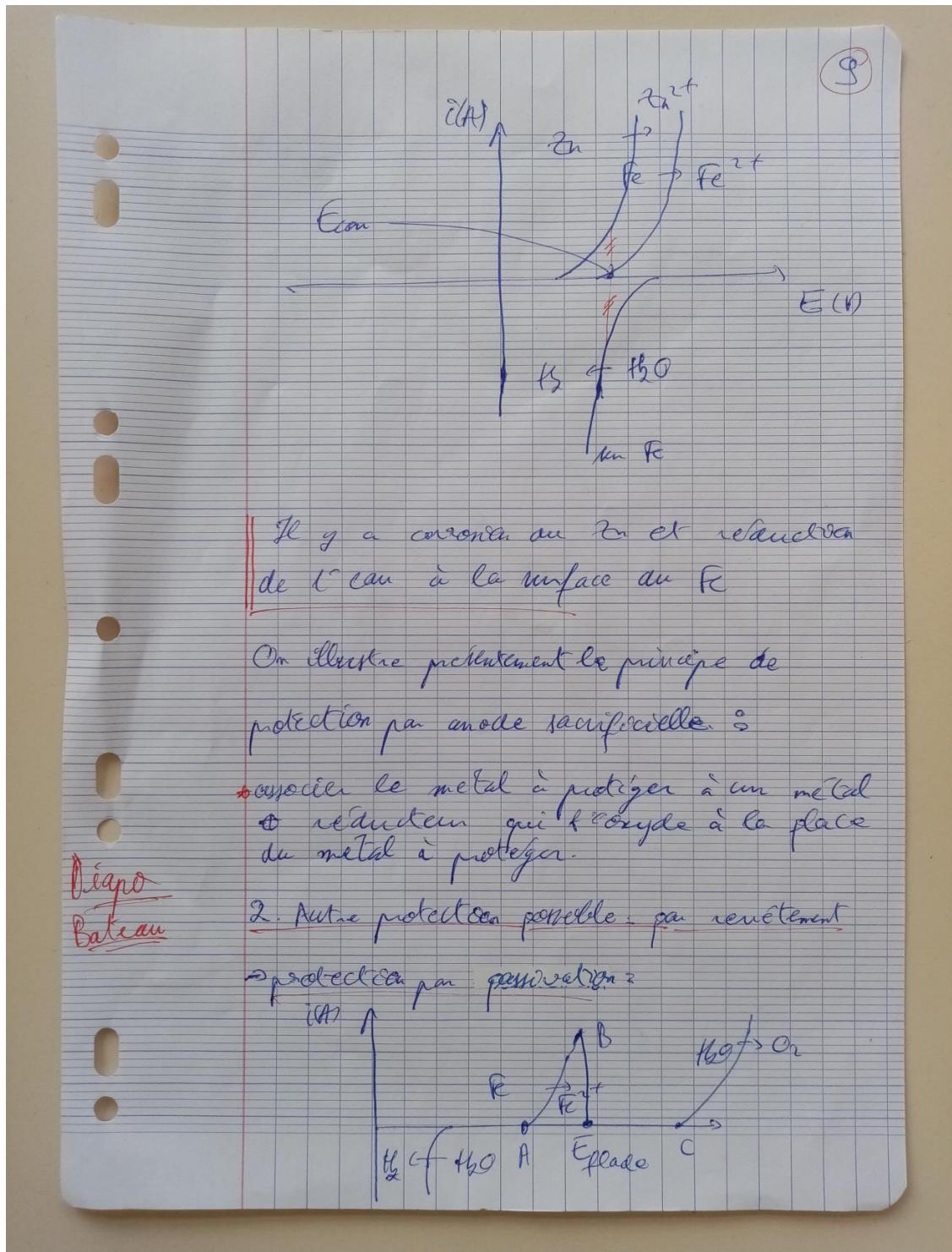
Ainsi l'électrode métallique se comporte par endroits comme une anode : là où le métal a été fragilisé par un travail mécanique et les ions Fe(II) produits par l'oxydation du métal apparaissent à ces endroits.

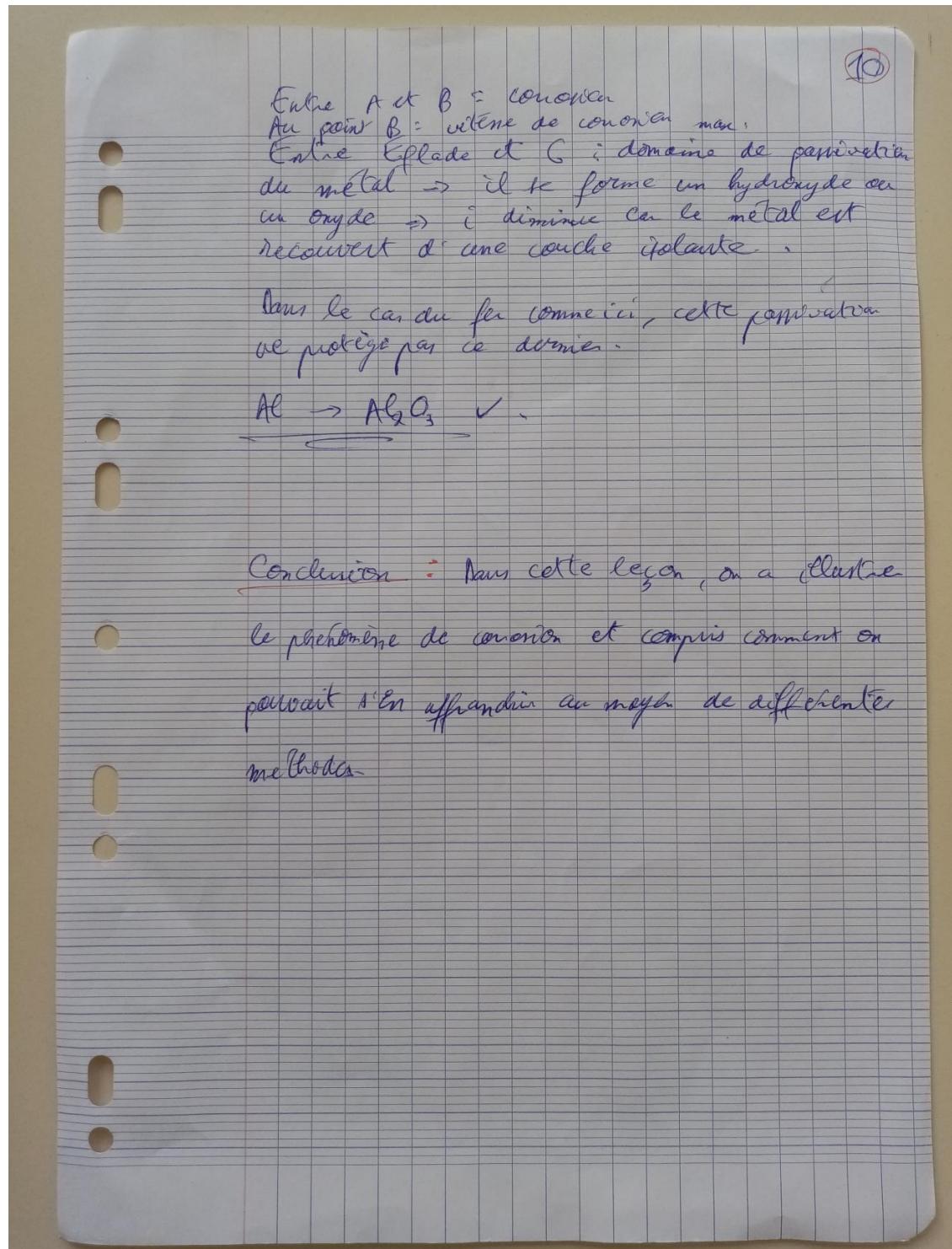
ailleurs, il se comporte comme une cathode, là où a lieu la réduction de l'eau en H₂g avec appariition d' $\text{OH}^- \Rightarrow \text{pH} \nearrow \Rightarrow$ apparition de la coloration rose.

⚠ Il est important de bien comprendre que tous les électrons émis lors de l'ON sont consommés par la réduction du solvant. \Rightarrow

cathodique = - anodique?







Expérience 1 - Titre : Protection cathodique par anode sacrificielle

Référence complète : Sarrazin, L'oxydoréduction, ellipses

Équation chimique et but de la manip : observer qu'il y a corrosion du clou, qui est en fer, et sa protection lorsqu'il est entouré d'un fil de zinc

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : présentation de différentes boîtes Pétri où l'on voit le clou corrodé lorsqu'il n'est pas entouré d'un fil de zinc, protégé lorsqu'il est entouré d'un fil de zinc.

Durée de la manip :

Questions posées et réponses proposées

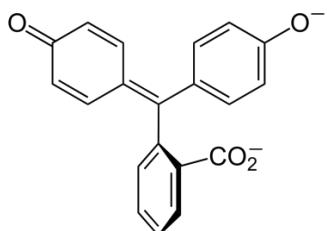
Pourquoi on tord le clou dans l'expérience ?

Sert à faire apparaître une zone « travaillée ». Cette zone sera alors plus susceptible de jouer le rôle de cathode (avec la réduction de l'eau en H₂)

Pourquoi tu utilises de la phénolphthaléine dans ton expérience ?

C'est un indicateur coloré qui devient rose en milieu basique, montre la présence d'ions HO⁻.

Une idée de sa structure ?



Structure en milieu basique, on observe un système conjugué étendu, responsable de la couleur rose.

Et pourquoi observe-t-on aussi une coloration bleue sur le clou ? Et d'où vient la couleur ?

Montre les parties du clou qui jouent le rôle d'anode où le fer est oxydé. Dans le protocole, on ajoute du ferricyanure lors de la préparation du gel d'agar agar afin qu'il y ait formation du complexe Hexacyanoferrate, de couleur bleue, après oxydation du fer.

La couleur vient des transitions électroniques entre les orbitales d du complexe.

Un exemple de revêtement anti-corrosion dont tu n'as pas parlé en leçon ?

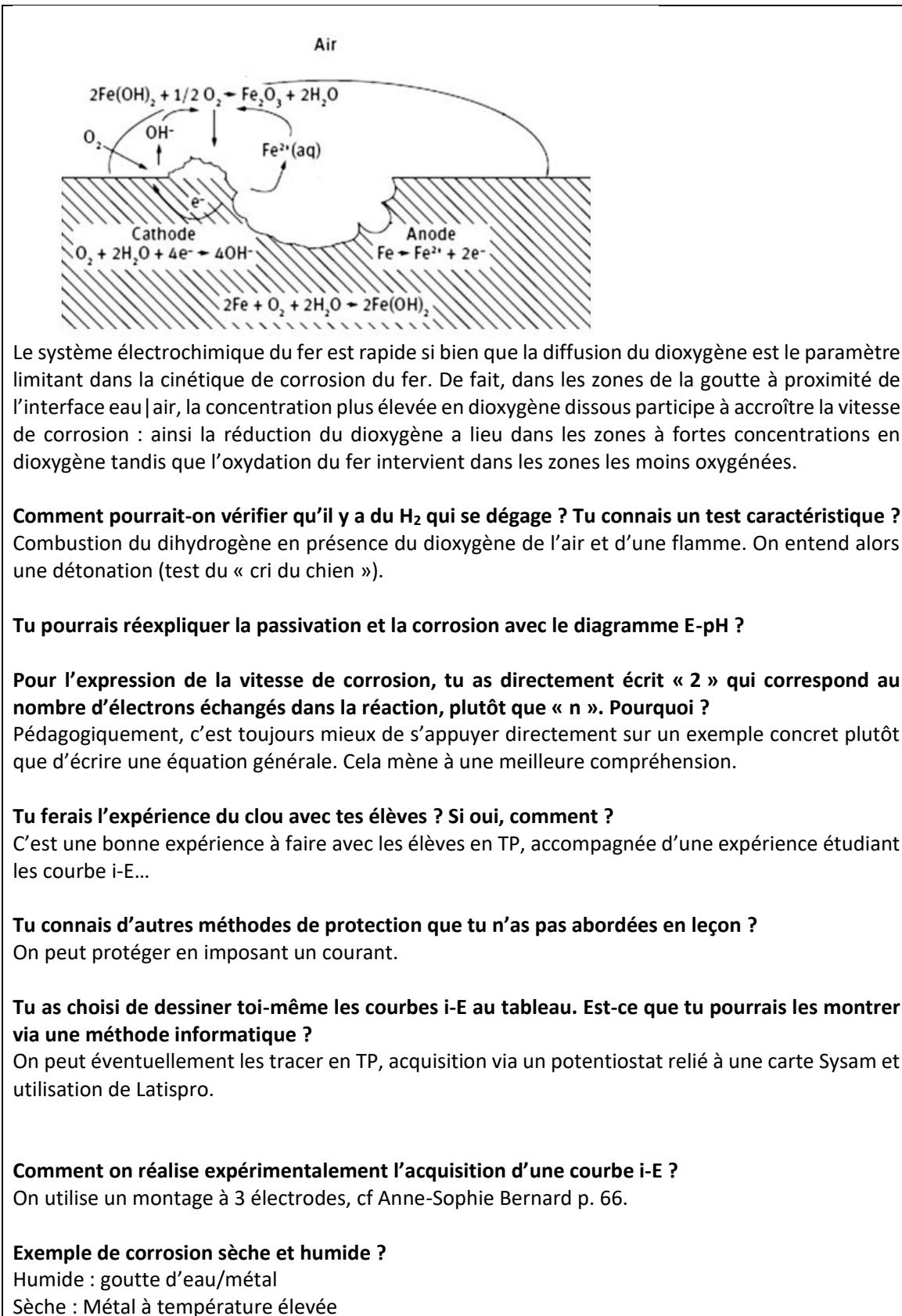
Peinture.

Comment appelle-t-on la zone où l'on observe l'oxydation du solvant sur un diagramme i-E ?

Mur du solvant.

Pourquoi la corrosion a-t-elle lieu préférentiellement dans les zones moins aérées ?

Exemple de la goutte d'Evans :



D'où provient le H+ dans le système ?

Autoprotolyse de l'eau

Pourquoi mettre l'exemple de la passivation du Fe si ne marche pas dans la vrai vie ?

Rester cohérent par rapport à l'utilisation du Fe depuis le début de la leçon.

Combien de temps passée sur chaque partie avec des vrais étudiants ?

Deux heures sur la partie I, deux heures sur la partie II.

Mode d'évaluation ?

Activité documentaire sur les bateaux.

Autre expérience possible ?

Tracer les courbes i-E.

Type de corrosion pour la statue de la liberté ?

Corrosion galvanique.

Coût de la corrosion ?

3 à 4% du PIB des pays industrialisés.

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

Question posée : Quels moyens mettre en place pour assurer l'égalité/équité entre les élèves ?

Réponse proposée :

Soutiens / TD : aller vers les élèves les plus en difficultés / Différenciation pédagogique

Commentaires du correcteur :

Bien définir directement les termes d'équité et d'égalité et dire lequel on favoriserait d'avantage et pourquoi. Puis parler de comment on compte mettre ça en pratique.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)
<p><u>Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :</u></p> <p>Une bonne leçon en termes de contenu. Le plan est cohérent et les parties bien équilibrées. L'élément imposé est traité même si la manipulation n'est pas exploitée quantitativement. Il faut absolument une manipulation quantitative (voir partie manipulation).</p> <p>Tu peux parler plus fort pour avoir plus de présence au tableau.</p>
<p><u>Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :</u></p> <p>Le contenu scientifique de la leçon est maitrisé. Cependant lors de la séance de question, on remarques des lacunes sur certaines notions que tu dois maitriser : Les tests caractéristiques de H₂ sont classiques, le montage à trois électrodes doit être retrouvé sans aide.</p> <p>C'est dommage de devoir revérifier l'équation H₂O/H₂ dans HO-. Même si tu as un peu de mal, refais-le pas à pas mais ne regarde pas tes notes pour le faire.</p>
<p><u>Remarques sur les manipulations :</u></p> <p>La manipulation n'est pas quantitative et tu ne l'avais pas faite ce qui ressortait dans les questions. Même lorsque c'est le technicien qui fait les manipulations, il est important de bien connaître le protocole !</p> <p>Pour faire une manipulation quantitative tu peux tracer un diagramme i-E ou tu peux utiliser la manipulation : Courbe d'Evans Fe/Zn (Fosset).</p>
<p><u>Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :</u></p> <p>Les choix pédagogiques et didactiques sont bien adaptés. L'exemple du bateau rouillé est un bon exemple qui parle à tout le monde. Un bilan est fait entre les parties ce qui permet aux élèves de comprendre ce qui est important et de se résigner.</p> <p>L'introduction pourrait être plus développée et il pourrait y avoir plus d'exemple concret (corrosion sèche et humide etc). Le début était un peu brouillon, et certaines transitions manquaient de fluidité (apparition du diagramme E-pH du fer sort un peu de nulle part...). Attention également à ce que tout ce qui soit projeté au tableau soit bien lisible.</p> <p>C'est bien de tracer une ou deux courbes i/E mais pas plus. En particulier pour le principe de l'anode sacrificielle : le projeter permettrait de rendre l'explication plus claire et le tracé plus juste.</p>
<p><u>Autres traitements possibles :</u></p> <p>Un autre traitement possible pour cette leçon est :</p> <p>I-Réactions de corrosion</p> <p>A) Considérations thermodynamiques Diagramme potentiel pH / Passivation...</p> <p>B) Considérations cinétiques</p>

Courbes i-E / potentiel et courant de corrosion/ Corrosion galvanique (Manip quantitative : Tracer d'une courbe i-E)

II- Protection contre la corrosion

- A) Courant imposé
- B) Passivation
- C) Anode sacrificielle
Mettre l'élément imposé avec les clous
- D) Revetement

Proposition de bibliographie supplémentaire :

Miomandre / H prépa "chimie des matériaux inorganiques" / Housecroft / Atkins

LC n° 27 Titre : Cinétique électrochimique

Niveau : PSI

Élément imposé : Tracer une courbe i-E

Présentée par : Constant Auclair

Correcteur.ice : Romain Sastourne Haletou

Date : 14 avril 2025

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Editeur (année)
Des expériences de la famille redox	Cachau	De Boeck
Chimie tout-en-un PSI	JBB <i>et al.</i>	Dunod

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : PSI

Introduction pédagogique

La leçon se place juste après l'étude des réactions redox. Nous allons parler des courbes i-E et entrevoir quelques applications directes de ces courbes.

Objectifs :

- comprendre la nécessité d'étudier la cinétique
- lier cinétique et courant
- connaître le montage à 3 électrodes
- exploiter une courbe i-E

Difficultés :

- montage à 3 électrodes
- notion de couche limite de diffusion

Introduction

On commence avec une petite expérience qualitative (cf. expérience n°1) : une réaction redox bloquée cinétiquement peut se produire sur du platine. Cela montre que l'on a intérêt à étudier la cinétique des réactions redox.

Problématique : Comment étudier la cinétique d'une réaction à l'aide d'une mesure de courant ?

I/ Cinétique électrochimique

1. Vitesse de réaction

On considère $Ox + n e^- = Red$. La vitesse de réaction s'exprime par $v = d\xi/dt = -1/n d(n_e)/dt$ avec $n_e = Q/F$, où F est la constante de Faraday. On peut alors faire apparaître l'intensité électrique :

$$i = -nFv$$

La vitesse de réaction, difficile expérimentalement à suivre, devient très facilement mesurable avec un milliampèremètre.

Par exemple, pour $i = -50 \text{ mA}$ et le couple Cu^{2+}/Cu , on a $v = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/s}$.

On peut aussi définir la densité de courant $j = i/S$, où S est la surface de l'électrode.
(il aurait été pertinent de traiter le sens de l'oxydation, où $i > 0$.)

2. Visualisation de la cinétique

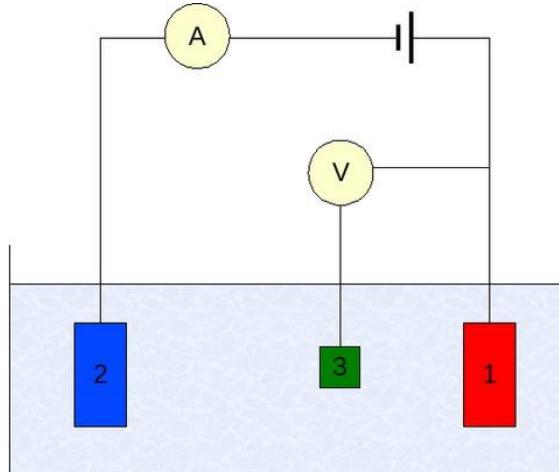
On va mesurer le courant i en fonction de la différence de potentiel E qu'on applique. La loi de Nernst s'applique quand on est à l'équilibre, c'est-à-dire à courant nul. Hors de ce cas, on est hors équilibre et on ne peut pas prévoir la valeur de i sans un modèle ultérieur.

Si $i = 0 : E = E_{Nernst}$

Si $E > E_{Nernst}$, on forme de l'oxydant. Si $E < E_{Nernst}$, on forme du réducteur.

3. Montage à trois électrodes

Regardons à présent comment tracer expérimentalement une courbe $i-E$ (image de Wikipédia : 1 est l'électrode de travail, 2 la contre-électrode et 3 l'électrode de référence).



Ce montage permet de mesurer à la fois i et E . On ne peut pas utiliser 2 électrodes, car l'électrode de référence n'a un potentiel constant que si elle n'est pas traversée par un courant.

Expérimentalement, on applique E et on mesure i .

II/ Lecture des courbes intensité-potentiel

1. Tracé expérimental

Tracé réalisé en direct sur LatisPro (le bêcher était déjà préparé). Le bêcher contient une solution d'ions Fe(III)/Fe(II). On obtient l'allure classique de la courbe : deux pentes raides proches de E_{Nernst} , puis des paliers. Il y a quatre observations essentielles :

1. Loin du potentiel de Nernst, on trouve des paliers de diffusion. La réaction redox est limitée par le transfert de masse : il se forme une couche limite de diffusion.
2. On observe aussi le mur du solvant : le solvant n'a pas de palier car il n'y a pas de problème de diffusion.
3. Proche du potentiel de Nernst, il y a la zone limitée par le transfert électronique. Il existe des couples lents (pas de surtension, ou très faible) et des couples rapides.
4. Si on a affaire au couple de l'électrode, il n'y a pas de limitation par transfert de masse. On n'observe pas de palier de diffusion.

2. Superposition

S'il y a plusieurs espèces électroactives en solution, on peut sommer les différentes contributions. (bof... on ne peut pas le faire aussi simplement je trouve)

Conclusion

Les courbes i-E sont extrêmement utiles pour comprendre le fonctionnement des piles et électrolyseurs.

Expérience 1 - Titre : Blocage cinétique de l'oxydation du zinc

Référence complète : internet

Équation chimique et but de la manip : Une plaque de zinc dans de l'acide sulfurique ne se fait pas oxyder alors que ce devrait être le cas thermodynamiquement par $Zn_{(s)} + 2 H^{+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_2(g)$. Par contre, lors du contact de la plaque avec un fil de platine, la réaction a lieu.

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel : Rapide et efficace. Expérience très adaptée pour créer une situation déclenchante.

Phase présentée au jury : Tout

Durée de la manip : environ 4 minutes

Expérience 2 - Titre : Tracé des courbes i-E du couple Fe(III)/Fe(II)

Référence complète : Cachau, Des expériences de la famille redox, p. 260

Équation chimique et but de la manip : Tracé de la courbe i-E du couple Fe(III)/Fe(II)

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel : Manon dit que l'ajout d'ions cyanure peut améliorer la qualité de l'expérience, mais cela n'a pas été fait ici, sans problème majeur. Le problème est que les complexes sont peut-être hors programme de PSI.

Il faudrait refaire les échelles car le potentiostat ne renvoie pas directement i et E. Toutefois, Constant n'a pas eu le temps de le faire en préparation.

Phase présentée au jury : Tracé de la courbe sur Latis Pro.

Durée de la manip : environ 4 minutes

Questions posées et réponses proposées

Tu as mis en prérequis « oxydoréduction », c'est-à-dire ?

J'entends les bases redox de prépa comme l'équation de Nernst ou l'écriture des demi-équations. Il faut en fait connaître la thermodynamique.

Comment calculer la constante de la réaction de l'expérience introductory ?

On trace l'échelle des E° et on applique la formule de Morgane : $K^\circ = 10^{-2/0,06\Delta E}$.

Comment font les étudiants de PSI qui ne connaissent pas la règle du gamma ?

Il faut écrire les équations de Nernst des deux couples et considérer que, à l'équilibre, le potentiel de la solution est identique pour les deux couples.

Peut-on faire cette expérience pour n'importe quel métal ?

Il faut d'abord que la réaction soit thermodynamiquement favorable.

Comment expliquer à un étudiant que l'intensité obtenue au I/1. est négative ?

C'est une simple question de conventions. Ici j'ai considéré le sens de la réduction : le signe est contraire (positif) pour l'oxydation.

Quelle surface représente S ? Est-ce mesurable facilement ?

Juste la surface immergée. Pour une électrode plane, c'est facile à mesurer. Par contre, celles du laboratoire sont plus compliquées mais elles doivent être notées dans les notices.

Réexplique le rôle de chaque électrode dans le montage à 3 électrodes.

L'électrode de travail est l'électrode d'intérêt. Le potentiel est mesuré par rapport à l'électrode de référence, qui ne doit pas être traversée par un courant, et les électrons circulent vers la contre-électrode.

Comment avoir une électrode de référence ?

On utilise des électrodes de seconde espèce qui sont saturées pour contrôler la concentration. Pour l'ECS, le potentiel ne dépend que de $[Cl^-]$, qui est fixe à cause de la saturation.

Pour l'ECS, quel est le couple redox en jeu ?

C'est Hg_2Cl_2/Hg ; les deux espèces sont solides.

Connais-tu une autre électrode de référence ?

Oui, $AgCl/Ag$.

Quel est l'intérêt de l'agitation ?

Si on agite pas, on ne se place pas en régime de diffusion stationnaire. Il n'y a pas une simple couche limite de diffusion. (on observe alors un canard, avec une limitation du transfert de masse qui redescend en $1/\sqrt{E}$.)

Connais-tu des autres méthodes pour agiter ?

Il existe des supports à électrodes qui tournent très vite.

Il y a d'autres choses dans le bécher ?

Oui, de l'acide sulfurique qui permet de bien observer H^+/H_2 .

Comment élargir la fenêtre entre les deux murs du solvant ?

Soit on change de solvant, soit on trouve des électrodes qui présentent de fortes surtensions.

Comment expliquer la couleur de la solution ?

Les ions Fe(III) ou Fe(II) forment un complexe avec l'eau.

Comment définir E_{Nernst} pour un couple lent ?

Effectivement, c'est compliqué à mesurer si on ne connaît pas d'avance sa valeur ou la valeur des surtensions. Je ne sais pas.

Dans quels cas n'observe-t-on pas les paliers de diffusion ?

Il y a deux cas : matériau de l'électrode qui réagit et solvant.

Quel est le D.O. de H_2 ? De H^+ ? de O dans H_2O ?

Respectivement : 0, +I et -II.

Quels sont les autres modes de transport qu'on peut observer ?

Il y en a 3 :

- diffusion (gradient de concentration)
- convection (gradient de température)
- migration (gradient de potentiel)

Comment définis-tu une surtension ?

C'est la différence entre le potentiel à intensité décelable et le potentiel de Nernst, positif pour l'anodique et négatif pour la cathodique.

De quoi dépend la hauteur du palier de diffusion ?

La hauteur est proportionnelle à la concentration, à la surface des électrodes, au nombre d'électrons échangés.

Comment retrouver la valeur de ce palier ?

Il faut partir de l'hypothèse de Nernst, selon laquelle la couche de diffusion est une droite, et appliquer la loi de Fick.

Au sujet des piles et électrolyseurs, que ferais-tu comme manipulations ?

La pile Daniell et l'électrolyse à anode soluble sont les exemples les plus simples à mettre en œuvre et à comprendre expérimentalement.

La corrosion est-elle au programme ? Est-elle pertinente ici ?

Oui, c'est au programme et c'est une très bonne application des courbes i-E.

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

Question posée : Un élève vient vous voir en classe et dit : « la Terre est immobile, la vérité est dans la religion », que répondez-vous ?

Réponse proposée : Déjà, la Terre est toujours immobile dans son référentiel. Il faut discuter avec l'élève et bien rappeler ce qu'est le consensus scientifique et la différence avec la religion. Je pense que ce serait très délicat, toutefois, de faire changer d'avis l'élève s'il a un avis très tranché, et si ce n'est qu'un cas isolé ce n'est pas très grave.

Commentaires du correcteur : Ok pour discuter avec l'élève et expliquer les différences. Avant de dire que ce n'est pas ton rôle de lui faire changer d'avis, essaye de proposer des solutions envisageables (faire venir un interlocuteur, montrer un film, expliquer par la démarche scientifique...) pour ne pas expédier la question trop rapidement.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Une très bonne leçon. L'introduction pédagogique pourrait être plus longue (1'30). Pour cela, n'hésitez pas à détailler plus les prérequis notamment la thermodynamique en oxydoréduction. Une difficulté à noter pour les étudiants est les conventions de signe dans ce chapitre.

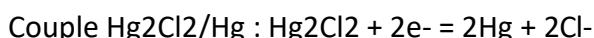
L'introduction avec une petite manip qualitative est très bien et permet de rentrer dans le sujet et de comprendre l'intérêt de ce que l'on fait après. On peut essayer de revenir sur la manip à la fin de la leçon avec des courbes i-E.

Le plan proposé est bon et permet de décrire toute la cinétique électrochimique. Attention à la dernière sous-partie sur la superposition de courbes i-E à revoir.

L'élément imposé est traité en traçant une courbe i-E. Cependant, il faut rendre ça quantitatif en calculant par exemple $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ et comparer à la valeur tabulée avec un Z-score.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

- Electrode au calomel saturé :



Le potentiel ne dépend que de la concentration en Cl^- . Une solution saturée de KCl permet de fixer cette concentration et donc le potentiel de l'électrode.

- Plateau de diffusion à partir de la loi de Fick :

loi de FICK :

$$\vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}}(c)$$

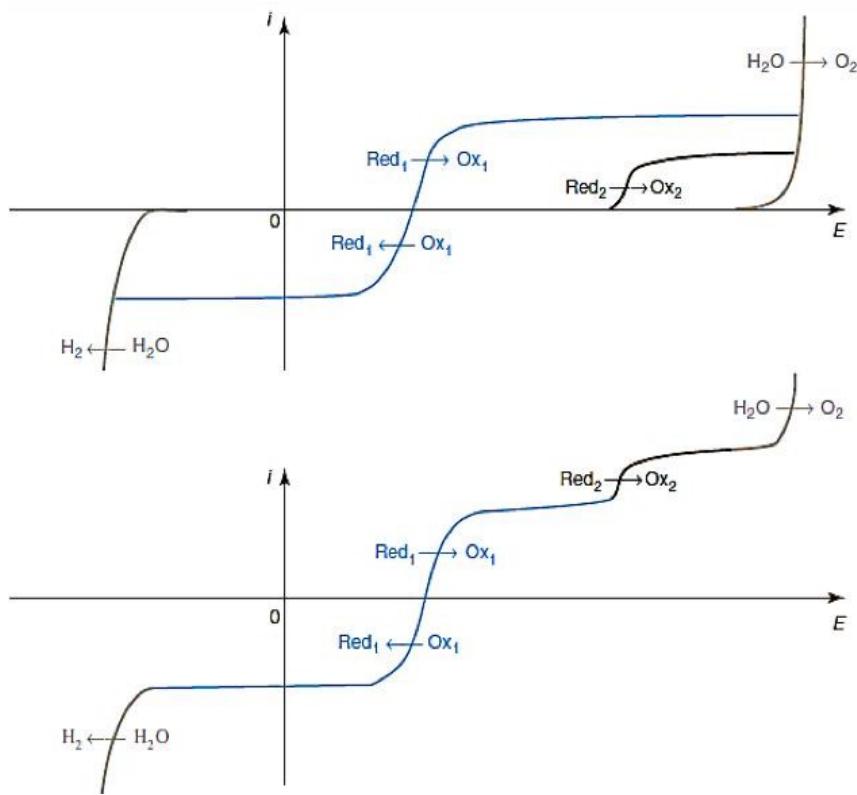
\vec{j} est le vecteur densité volumique molaire de courant de matière, D est le coefficient de diffusion de l'espèce et c sa concentration volumique molaire. Dans le cas simplifié où le **profil de concentration** dans la couche de NERNST est supposé linéaire, nous obtenons une relation simple entre le courant traversant l'électrode et les concentrations :

$$i = \frac{n\mathcal{F}AD_{Ox}(c_{Ox}^{\text{élec}} - c_{Ox}^{\text{sol}})}{\delta} = \frac{n\mathcal{F}AD_{Red}(c_{Red}^{\text{sol}} - c_{Red}^{\text{élec}})}{\delta}$$

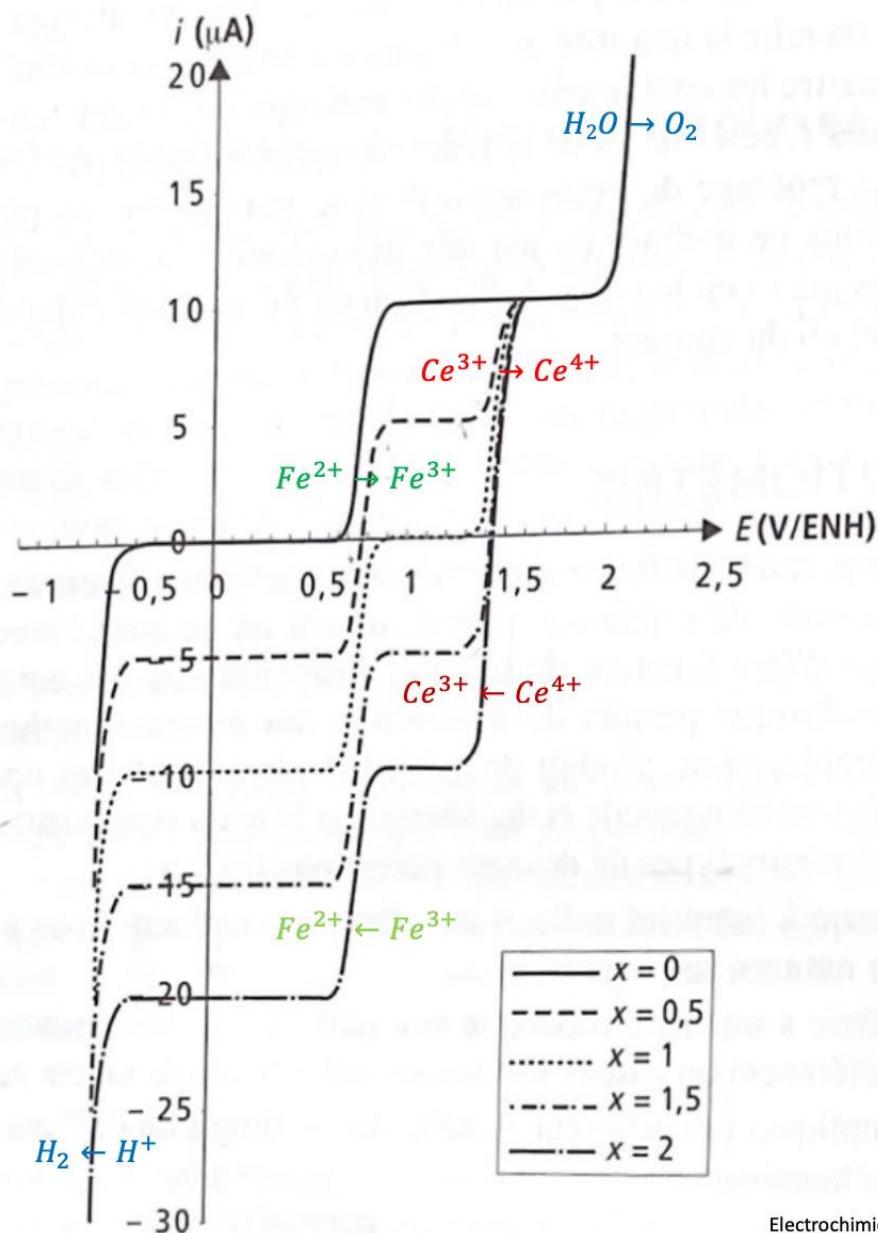
dans laquelle :

- n est le nombre d'électrons échangés dans l'équation-bilan à laquelle est associée l'intensité i ;
- A est l'aire de l'électrode de travail ;
- \mathcal{F} est la constante de FARADAY ;
- $c_{Ox}^{\text{élec}}$ est la concentration en oxydant au voisinage de l'électrode ;
- c_{Ox}^{sol} est la concentration d'oxydant en solution.

- Superposition de courbes i-E : l'intensité mesurée est la somme des intensités des différents couples, on parle de vagues successives.



Un des intérêts de faire la courbe totale est lors d'un dosage. Par exemple pour le dosage du fer par le cérium :



Au début on n'observe que l'oxydation du Fe^{2+} car il n'y a que ça dans le bécher. Avant l'équivalence on a transformé du fer donc on observe à la fois l'oxydation et la réduction ainsi que l'oxydation du Ce^{3+} formé. A l'équivalence, il n'y a plus de Fe^{2+} donc on n'observe uniquement la réduction du Fe^{3+} et l'oxydation du Ce^{3+} . Après l'équivalence, on accumule les ions Ce^{4+} dans le bécher donc on observe leur réduction également.

- Agitation pour tracer les courbes i-E

L'électrode tournante permet de se placer en régime stationnaire (et donc de ne pas faire de la voltampérométrie cyclique - courbe canard). Avec l'électrode tournante, on connaît la vitesse de rotation et la surface de l'électrode ce qui permet de remonter au coefficient de diffusion de l'espèce mise en jeu.

Remarques sur les manipulations :

La courbe i-E est bien tracée. Il faut maintenant rendre ça quantitatif avec la mesure de E° et comparer à une valeur tabulée.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

La manip d'introduction est une très bonne idée ! Les difficultés sont prises en compte. On peut plus détailler l'introduction pédagogique avec un mode d'évaluation par exemple. Les notations sont respectées et utilisées de la même façon au fur et à mesure de la leçon, ce qui rend plups agréable à suivre.

Autres traitements possibles

Le plan est bon. On peut revenir sur l'expérience du début avec les courbes i-E à la fin.

