

MSP 18 : Capteurs électrochimiques ; électrodes ; potentiel d'électrode

Sujet	Elaborer une séquence pédagogique sur « Capteurs électrochimiques ; électrodes ; potentiel d'électrode ».
Thème	-
Niveau	Terminale STL/SPCL
Contexte	4h/semaine STL +10h SPCL

Prérequis : 1^{ère} STL/SPCL :

Réactions d'oxydo-réduction et transferts d'électrons	<ul style="list-style-type: none"> - Définir les termes suivant : oxydant, réducteur, oxydation, réduction, couple oxydant/réducteur. - Écrire une réaction d'oxydoréduction, les couples oxydant/réducteur étant donnés.
---	---

Terminale STL/SPCL :

Transformation chimique et transfert d'énergie sous forme électrique. Piles, accumulateurs, piles à combustible.	<ul style="list-style-type: none"> - Citer les caractéristiques des piles et leurs évolutions technologiques. - Identifier l'oxydant et le réducteur mis en jeu dans une pile à partir de la polarité de la pile ou des couples oxydant/réducteur. - Écrire les équations des réactions aux électrodes. - Expliquer le fonctionnement d'une pile, d'un accumulateur, d'une pile à combustible. - Utiliser le modèle de la réaction pour prévoir la quantité d'électricité totale disponible dans une pile. - Associer charge et décharge d'un accumulateur à des transferts et conversions d'énergie. - Définir les conditions d'utilisation optimales d'une batterie d'accumulateurs : l'énergie disponible, le courant de charge optimum et le courant de décharge maximal.
---	--

Attendus de fin de Terminale :

Notions et contenus	Capacités exigibles	Repères pour la formation
Électrode. Potentiel d'électrode : électrode standard à hydrogène, électrode de référence, relation de Nernst, potentiel standard. Le potentiel d'électrode, un outil de prévision : - polarité et tension à vide (fem) des piles, - sens spontané d'évolution d'un système, siège d'une réaction d'oxydo-réduction.	<ul style="list-style-type: none"> - Identifier, dans une pile, une électrode comme un système constitué par les deux membres d'un couple oxydant/réducteur et éventuellement d'un conducteur. - Relier le potentiel d'électrode à la tension à vide de la pile constituée par l'électrode et l'électrode standard à hydrogène (ESH). - Concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer un potentiel d'électrode à l'aide d'électrodes de référence. - Déterminer expérimentalement les paramètres d'influence sur un potentiel d'électrode. - Concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer ou vérifier la relation entre le potentiel d'électrode et les concentrations des constituants du couple. - Écrire la relation de Nernst pour un couple donné. - Utiliser la relation de Nernst pour déterminer un potentiel d'électrode. - Prévoir, à l'aide des potentiels d'électrode, la polarité d'une pile, sa tension à vide (fem) et son évolution lors de son fonctionnement et valider expérimentalement ces prévisions. - Prévoir le sens spontané d'évolution lors d'une transformation rédox à l'aide des potentiels d'électrode des couples mis en jeu et confronter expérimentalement le modèle. - Interpréter l'absence de l'évolution prévue pour un système en termes de blocage cinétique. 	<p>En lien avec les enseignements de physique-chimie STI2D-STL et de CBSV, l'élève doit savoir que les réactions mises en jeu dans une pile sont spontanées.</p> <p>À partir de la mesure de l'intensité du courant et/ou de la tension aux bornes de la pile et d'informations éventuelles sur les couples mis en jeu, l'élève sait indiquer :</p> <ul style="list-style-type: none"> - le sens de circulation des électrons dans le circuit ; - l'électrode où se produit la réduction ; - l'électrode où se produit l'oxydation ; - les réactions aux électrodes ; - le sens de circulation des porteurs de charges au sein de la pile. <p>L'élève sait exploiter des données de potentiels des couples rédox pour trouver le sens de l'évolution d'un système et donc les réactions associées ; on n'abordera pas les problèmes de cinétique.</p> <p>La loi de Nernst est rappelée dans sa formulation générique et l'élève sait l'appliquer à tout couple fourni.</p> <p>L'élève relie le caractère possible (respectivement favorisé) d'une transformation d'oxydoréduction à la comparaison à la valeur zéro de la valeur de la différence de potentiels des couples considérés (respectivement de potentiels standard).</p>

Temps 1 : Rappels sur les piles

Activité expérimentale : Piles Cuivre-Zinc, Cuivre-Argent (Séquence 17 SPCL)

1. Rappels sur les piles

Une pile est constituée de deux électrodes et d'un pont salin qui assure la conduction du courant entre les deux électrodes.

Exemple : une pile Daniell qui fait intervenir les couples du cuivre et du zinc :

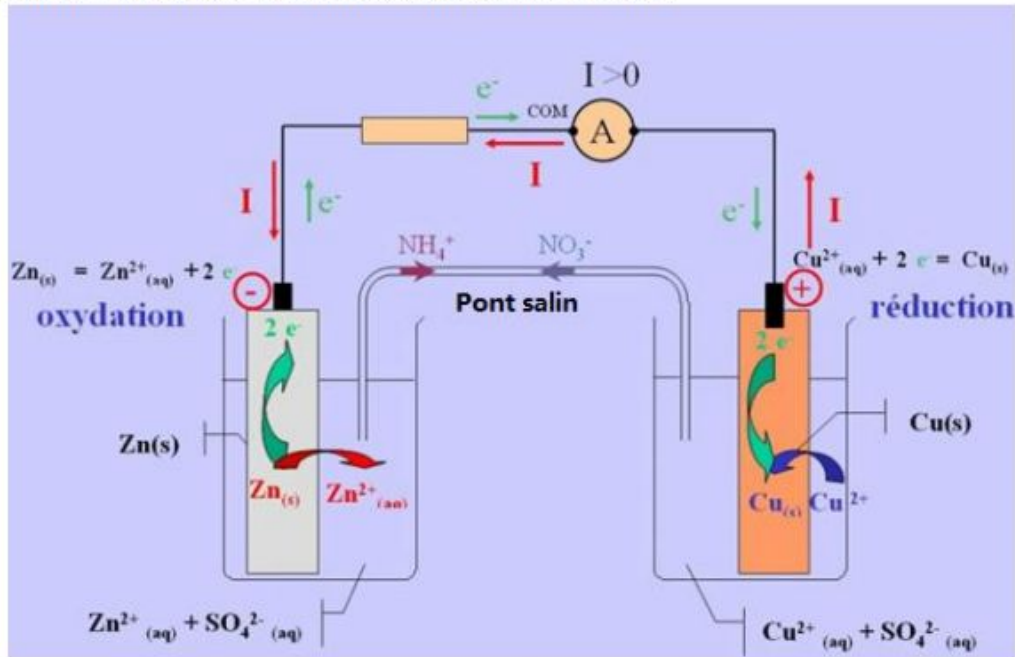
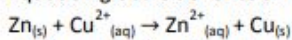


Schéma d'une pile Daniell

Source : <http://litchimie.weebly.com>

Equation globale de fonctionnement de la pile Daniell :



A l'électrode de cuivre a lieu une réduction : c'est la cathode.

Le courant électrique est dû au déplacement des électrons dans les fils de connexion et au déplacement des ions dans les solutions et le pont salin.

Le courant circule, dans les fils de connexion, de la cathode vers l'anode : la cathode est le pôle + de la pile et l'anode le pôle -.

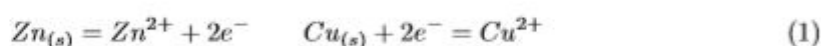
La tension électrique mesurée aux bornes des électrodes de la pile est la force électromotrice ou f.e.m. aussi appelée tension à vide.

- **Pile Daniell** : Schéma, principe et illustration en directe. Explication du sens de l'intensité et du sens des électrons qui circulent de l'anode vers la cathode. Lame de Zn et lame de Cu. On peut mettre un ampèremètre et une résistance pour montrer le sens du courant ou on peut juste mettre un voltmètre et montrer la tension délivrée par la pile.



Le pont salin (solution ionique gélifiée, KCl ou nitrate de potassium KNO_3) entre les deux compartiments permet d'assurer la fermeture le circuit électrique.

Par convention on représente la pile : pôle - || pôle + . Dans ce cas on a : $Zn^{2+} | Zn || Cu^{2+} | Cu$. Les deux demi-équations sont :



Equation de la pile :



Ce qui donne lieu aux deux équations de Nernst :

$$E_{Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{1} \quad (3)$$

$$E_{Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{1} \quad (4)$$

Où $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ et $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34$.

$$E = E_{cathode} - E_{anode} = 1,1V \quad (5)$$

Réaliser la pile Daniel et expliquer comment aboutir à partir de la valeur de l'ampèremètre au sens de parcours des électrons et donc à l'écriture des demi-équations pour arriver à l'équation de la pile. Déterminer qui est la borne + et la borne -. Faire la pile Cuivre-Argent et voir que la polarité va changer. Ne pas introduire la notion de potentiel d'électrode pour le moment.

TE : Identifier dans une pile, une électrode, comme étant un système constitué par les deux membres d'un couple oxydant/réducteur et éventuellement d'un conducteur.

Temps 2 : Electrodes de référence et potentiel d'électrode

2. Notion de potentiel d'électrode

2.1. Mesure d'un potentiel

L'association entre un métal noté M et l'ion M^{n+} en solution constitue une électrode.

Chaque électrode met en jeu un couple redox dont le potentiel d'électrode, noté E, est déterminé.

Le potentiel d'électrode ne peut pas être mesuré directement : la différence de potentiels est mesurée entre l'électrode de mesure et une autre électrode dont le potentiel est connu et constant, dite électrode de référence.

Le potentiel d'électrode E d'un couple redox correspond à la différence de potentiels entre l'électrode et l'électrode standard à hydrogène (ESH).

Le potentiel standard noté E° est mesuré dans les conditions standard ($P = 1,0$ bar et concentrations égales à 1 mol.L^{-1})

Quelques électrodes de référence et valeur de leur potentiel à 25°C :

- Electrode standard à hydrogène (ESH) : 0,00 V
- Electrode au calomel saturé (ECS) : 0,2444 V
- Electrode au sulfate mercurieux saturé : 0,656 V

Activité documentaire : Un exemple d'électrode de référence : L'ESH (pas de ressources)

TE : Définition de l'électrode de référence ESH qui permet d'introduire le potentiel d'électrode. Définition de l'électrode au calomel saturé. (cf annexe).

4.1. Potentiel d'électrode et force électromotrice d'une pile

Les polarités d'une pile sont liées aux potentiels d'électrode de chaque demi-pile.

La connaissance de la valeur des potentiels d'électrode (par détermination expérimentale ou par calcul grâce à la relation de Nernst) va nous permettre d'attribuer une polarité à chaque électrode selon la convention suivante :

- L'électrode de plus haut potentiel, noté E^+ , sera le pôle positif de la pile.
- L'électrode de potentiel le plus faible, noté E^- , sera le pôle négatif de la pile.

La force électromotrice (f.e.m.) de la pile est définie comme la différence de potentiels entre le pôle positif et pôle négatif :

$$\text{f.e.m.} = E^+ - E^-$$

Par conséquent, la f.e.m. d'une pile est toujours positive.

Remarque : le potentiel d'électrode d'un couple est en fait la f.e.m d'une pile constituée de l'électrode de ce couple et de l'électrode standard à hydrogène (ESH).

Activité expérimentale : Paramètres d'influence sur un potentiel d'électrode (pas de ressources)

III Influence de la concentration sur la fem d'une pile :

1°) Etude qualitative :

Reprendre la pile cuivre/zinc du II. Verser lentement de la solution de soude dans le bécher contenant la solution de sulfate de cuivre II.

Après chaque ajout, mesurer la force électromotrice de la pile.

Comment évolue la force électromotrice ?

Écrire la réaction de précipitation. Conclure.

2°) Etude quantitative

On veut étudier l'influence de la concentration en ions zinc II sur la fem d'une pile Daniell Zn-Cu. Pour cela, on réalise 4 piles Daniell en utilisant 4 solutions de sulfate de zinc de concentrations: $C_1 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, $C_3 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_4 = 0,0010 \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration de la solution de sulfate de cuivre II ne change pas : $C_{\text{Cu}} = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

On mesure chaque fois la fem de la pile ainsi réalisée.

$[\text{Zn}^{2+}] (\text{mol.L}^{-1})$	0,0010	0,010	0,10	1,00
$[\text{Cu}^{2+}] (\text{mol.L}^{-1})$	1,0	1,0	1,0	1,0
fem en V				
Q_{r}				
Log Q_{r}				

1°) Donner l'équation de fonctionnement de la pile.

2°) Donner l'expression du quotient de réaction. En déduire la valeur du quotient de réaction dans l'état initial pour chaque cas étudié. Compléter le tableau.

3°) Déterminer la valeur de E° , fem de la pile lorsque les deux cations métalliques des couples mises en jeu possèdent la même concentration $C = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

4°) Tracer E en fonction de $\log Q_{\text{r}}$. Que représente l'ordonnée à l'origine ? Modéliser la droite obtenue pour en obtenir l'équation.

5°) Comparer le résultat obtenu à l'équation de Nernst. Conclure.

TE : Définition de la fem d'une pile et de la ddp comme la différence de deux potentiels d'électrode. Bien expliquer que les activités réalisées modifient la fem de la pile car elles modifient le potentiel d'électrode du cuivre. Les facteurs d'influences sont la concentration et la température.

Temps 3 : Relation de Nernst

Activité expérimentale : Vérification de la loi de Nernst (Séquence 17 SPCL)

Act exp. Variation de la concentration Electrode Ag et calomel saturé. Il a 5 béchers avec une solution d'Ag de 10^{-1} à 10^{-5} mol/L . Le but est d'arriver à l'éq de Nernst. Il faut dire aux élèves de calculer le log et voir s'il y a une tendance. Il a mis une allonge sur l'électrode de CS. Il met les deux électrodes dans chacune des 5 solutions et il mesure le potentiel.

Il trouve pour $c = 10^{-5}$ $\Delta E = 0,2580$, $c = 10^{-4}$ $\Delta E = 0,3280$... Il calcule E en additionnant la valeur du potentiel de l'électrode de CS. Il trace $E = f(\log c)$. On trouve une droite affine. Il donnera l'équation de Nernst à la fin et on regarde si les valeurs correspondent. Il fait tout ça sur regressi.

TE : Relation de Nernst.

Activité expérimentale : Démarche scientifique

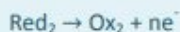
Pour la pile cuivre-fer prévoir la polarité et le sens d'évolution spontanée de la réaction à partir des potentiels d'électrode. Les valeurs des potentiels standards et des concentrations sont données.

4.2. Sens d'évolution de la réaction qui a lieu au sein d'une pile.

Les électrons sont libérés par l'électrode négative, et se déplacent vers l'électrode positive à l'extérieur de la pile dans le circuit électrique.

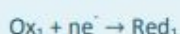
Au pôle – de la pile : il y a perte d'électron(s), ce qui correspond à une oxydation.

L'électrode qui est le siège d'une oxydation est nommée anode.



Au pôle + de la pile : Il y a gain d'électron(s), ce qui correspond à une réduction.

L'électrode qui est le siège d'une réduction est nommée la cathode.

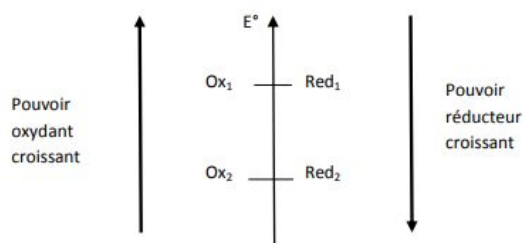


On en déduit le sens d'évolution spontané de la réaction d'oxydoréduction qui a lieu au sein de la pile.



(HS ? A partir de l'activité 1 de la séquence 17 du livre numérique SPCL et du document 2, réaliser les piles Cuivre-Zinc, Cuivre-Argent et Cuivre-Fer puis mesurer leur fem (attention il faut des concentrations égales pour toutes les piles) puis placer les couples oxydant/réducteur impliqués. Faire une interprétation par l'échelle de potentiels standards.)

Les couples redox sont classés sur un axe vertical en fonction de la valeur de leur potentiel d'électrode standard E° .



Le pouvoir oxydant des espèces augmente lorsqu'on se déplace sur l'axe du bas vers le haut.

Le pouvoir réducteur des espèces augmente lorsqu'on se déplace sur l'axe du haut vers le bas.

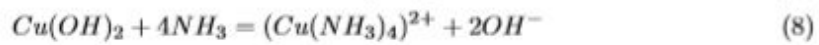
L'oxydant le plus fort Ox_1 va réagir spontanément avec le réducteur le plus fort Red_2 : la réaction est thermodynamiquement favorisée.

Remarque : Une réaction thermodynamiquement favorisée peut ne pas avoir lieu si sa vitesse est trop lente : il s'agit d'un blocage cinétique.

TE : Sens spontané d'évolution d'un système

Questions

- C'est quoi une électrode ? Syst constitué par...
- C'est quoi le potentiel d'une électrode ?
- Notion de différence de potentiel est au programme ? ou ils utilisent la notion de tension plutôt ?
- Compléter le schéma de la pile Daniell qu'il a fait au tableau (il n'a pas mis le pont salin, sens du courant, anode, cathode...).
- C'est quoi le grand E ? Le symbole ? Le potentiel de l'électrode. Il a écrit ΔE au lieu de $f.e.m.$. On peut mettre U plutôt dans le pont 1. / ΔE est une différence entre deux potentiels d'électrodes.
- Quand il met de l'ammoniac dans la solution de Cu^{2+} On a quoi ? On obtient une couleur bleu oscuro.



- L'ammoniac est une base forte ?
- Comment fonctionne l'ESH ? infiniment dilué et 1 mol/L c'est le paradoxe.