

LC 10 Titre : Capteurs électrochimiques

Présentée par : Léa Chibani

Correcteur : Hugo Bessone

Date : 28 / 11 / 19

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Extraits du BO de T^{ale} STL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>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.</p> <p>Classement des oxydants et des réducteurs : échelles de potentiels, échelles de potentiels standards, relation entre différence des potentiels standards et caractère plus ou moins favorisé d'une transformation. Électrode spécifique, dosages par capteurs électrochimiques. Analyse en temps réel pour prévenir toutes pollutions et limiter les risques.</p>	<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. - Comparer les pouvoirs oxydants (les pouvoirs réducteurs) d'espèces chimiques à l'aide d'une échelle de potentiels d'électrode. - Prévoir le caractère favorisé d'une transformation à l'aide d'une échelle de potentiels standards. - Identifier une électrode à un « capteur électrochimique » spécifique d'une espèce chimique. - Relier le potentiel d'une électrode spécifique d'une espèce chimique à sa concentration. - Concevoir et mettre en œuvre un protocole de dosage par étalonnage d'une espèce chimique à l'aide d'un capteur électrochimique. - Extraire des informations pour illustrer des applications historiques, actuelles et en développement des capteurs électrochimiques, notamment dans le cadre de mesures environnementales : mesures de traces d'éléments, dosage de gaz (polluants, sources de pollution), analyse en temps réel et transmission des données pour contrôle et régulation.

Dosage par étalonnage

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Conductimétrie : conductance, conductivité, conductivité ionique molaire.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Proposer un protocole pour identifier les paramètres d'influence sur la conductance. - Utiliser un conductimètre pour mesurer la conductivité d'une solution. - Concevoir un protocole et le mettre en œuvre pour comparer qualitativement des conductivités ioniques molaires d'anions et de cations : confronter les classements expérimentaux obtenus à ceux issus des tables de données. - Concevoir un protocole et le mettre en œuvre pour déterminer la concentration d'une solution inconnue par comparaison à une gamme d'étalonnage.

Dosage par titrage

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Réactions support de titrage : précipitation (suivi par conductimétrie).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Proposer et réaliser un protocole de titrage mettant en jeu une réaction de précipitation suivie par conductimétrie. - Interpréter qualitativement l'allure de la courbe de titrage par suivi conductimétrique en utilisant des tables de conductivités ioniques molaires et en déduire le volume à l'équivalence du titrage.

Dans cette leçon il faut aborder deux capteurs différents : la cellule conductimétrique et le capteur potentiométrique. A priori il n'y a pas de « réaction chimique » mise en jeu dans le fonctionnement de la cellule conductimétrique donc l'appellation « capteur électrochimique » peut sembler étrange, mais les rapports du jury mettent en évidence que ces deux capteurs doivent être exploités dans cette leçon.

Les deux lois d'intérêt viennent de deux scientifiques : Nernst (chimiste allemand, fin des années 1880) et Kohlrausch (physicien allemand, milieu des années 1870).

Il faut être très rigoureux dans la présentation de ces lois, et connaître leurs limites et les approximations nécessaires. La « loi de Kohlrausch » peut désigner deux lois différentes (qui sont liées : la relation entre la conductivité et les conductivités molaires et concentrations des espèces en solution ; ou la relation entre conductivité molaire d'un ion, sa conductivité molaire à dilution infinie et sa concentration).

Il faut donc présenter les capteurs, leur fonctionnement, leur limites, et s'attarder sur les notions de conductimétrie et de potentiel.

Ces différents éléments correspondent à des points des BO de T^{ale} STL. Les BO citent souvent dans les « capacités exigibles » des manipulations qui sont souvent indispensables dans vos leçons donc il est impératif de les lire.

Ici il s'agit notamment de vérifier la loi de Nernst et de réaliser un dosage potentiométrique par étalonnage.

Il est également important de contextualiser cette leçon en explicitant l'intérêt de ces capteurs dans différents domaines concrets, comme par exemple des technique d'analyse ou de contrôle dans l'alimentaire ou la santé.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Plan proposé :

I. La cellule conductimétrique

1) *Conductivité électrique d'une solution*

2) *Cellule conductimétrique*

→ Nitrate de plomb, conductivité d'une solution et influence de la concentration

3) *Loi de Kohlrausch*

II. Capteur potentiométrique

1) *Définitions*

→ Couple Fe(II) / Fe(III), démonstration de la loi de Nernst

2) *Loi de Nernst*

→ Titrage prévu mais non montré (potentiométrie)

Le plan convient très bien à la leçon, ainsi que les expériences choisies.

Il y a néanmoins eu un problème de temps et la dernière expérience n'a pas pu être montrée, hors elle est assez essentielle ici.

Il est possible de réorganiser le plan selon un fil conducteur abordant des mesures expérimentales (contrôle qualité, pollution de l'eau). Ici, à l'oral, la

pollution de l'eau par le plomb a été prise comme exemple récurrent, ce qui était très appréciable.

Le dosage est probablement l'une des meilleures opportunités pour discuter des incertitudes (cas très classique), donc le mettre à la fin peut être embêtant si vous venez à manquer de temps, ce qui a été le cas ici.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Les concepts peuvent sembler simples mais il faut être très rigoureux en les présentant, notamment dans le cas du potentiel.

Il faut être clair sur le fait que seule une différence de potentiel a un sens, et que les potentiels sont tous donnés par rapport à une électrode de référence (l'ESH, qu'il faut également connaître).

Les demi-équations n'ont pas de sens physique par elles-mêmes, il faut un deuxième couple pour qu'une réaction ait lieu.

L'équation de Nernst doit être écrite dans le cadre du Lycée, sans forcément prendre en compte les activités, mais il faut connaître les approximations et hypothèses (dilution pour le passage activité → concentration ; température de 25°C pour le « 0.06 » ; potentiels de jonctions négligés ; le potentiel standard dépend de la température et de l'électrode de référence).

Note : Il est indispensable de toujours évoquer les incertitudes et les sources d'erreur dans ce type de leçon sur l'instrumentation. Il faut mener au moins un calcul d'incertitudes jusqu'au bout et le commenter.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Conductivité d'une solution et influence de la concentration

Il s'agit d'ajouter dans une solution saline cette même solution concentrée pour faire varier sa concentration en relevant les valeurs de la conductivité pour montrer qu'il y a une variation. Cette manipulation est assez qualitative mais convient très bien et est l'occasion d'insister un peu sur la précision du capteur utilisé (le conductimètre) et sur son fonctionnement.

On pourrait également essayer de montrer l'influence de la température ici.

Expérience 2 : Démonstration de la loi de Nernst

La relation entre potentiel et concentration est démontrée ici, l'enjeu est plus dans la clarté du discours et la rigueur de la présentation que dans la manipulation elle-même où on fait simplement varier la concentration d'une solution comprenant un couple d'oxydant – réducteur.

La discussion sur les incertitudes est un peu plus complexe puisqu'il s'agit d'un *fit*.

La manipulation est à mon sens essentielle dans cette leçon.

Expérience 3 : Dosage potentiométrique

Cette expérience n'a pas pu être réalisée par manque de temps, il s'agit d'un dosage potentiométrique, manipulation très classique mais parfaitement adaptée à la leçon qui permet de discuter notamment des incertitudes et des différentes sources d'erreur.

Ne pas oublier de prendre en compte l'influence du choix de la méthode de détermination de fin de titrage dans cette étude.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Question posée :

Un parent d'élève débarque en classe pendant votre cours pour demander des comptes quant à la note de son enfant, divisée par 2 pour cause de tricherie. Comment réagissez-vous ? Et que pensez-vous de la sanction ?

Éléments de réponse :

- Une sanction face à la triche est essentielle
- Les sanctions relatives aux notes, suite à des écarts de comportement, n'ont pas lieu d'être
- Il n'est pas normal qu'un parent d'élève puisse arriver en classe pendant un cours
- Le cours ne doit pas être interrompu, un rendez-vous doit être pris ensuite

Propositions de manipulations - Bibliographie :

Tous les dosages potentiométriques et conductimétriques sont possibles ici.

Vous pouvez également réaliser des suivis cinétiques (ex : hydrolyse du chlorure de tertiobutyle suivie par conductimétrie).

LC 10 Titre : Capteurs électrochimiques

Présentée par : Léa Chibani

Correcteur : Hugo Bessone

date : 28/11/19

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Techniques expérimentales en chimie	ASB	DUNOD	
Des expériences de la famille redox	De Boeck		
Physique Chimie Terminale S		Sirius	

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : Terminale STL, SPCL</p> <p>Prérequis :</p> <ul style="list-style-type: none">• Titration, dosage par étalonnage• Réaction d'oxydoréduction, couple redox, potentiel associé à un couple red-ox• Loi d'Ohm <p>Introduction :</p> <p>La pollution est un enjeu majeur dans notre société. Elle peut être la conséquence de rejets industriels ou d'accidents dangereux. Par exemple, lors de l'incendie de la cathédrale Notre Dame de Paris, le plomb dans le toit s'est répandu dans l'air et l'eau du quartier. Or le plomb est très toxique, il provoque le saturnisme. Il est donc capital de mesurer et contrôler la teneur en plomb d'une eau polluée, nous allons présenter comment le faire avec des capteurs électrochimiques.</p> <p>Définition : capteur électrochimique : relie la concentration d'une espèce en solution à une grandeur électrique.</p> <p>Définition : solution ionique : pouvant conduire le courant électrique par le déplacement d'ions dissous</p> <p><i>Slides : incendie de Notre Dame ; rappel de la loi d'Ohm appliqué à une solution</i></p>

I] Capteur conductimétrique

A) Conductivité électrique d'une solution

Définition : capacité de la solution à conduire le courant électrique, en siemens par mètres ($\text{Ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$) notée σ

B) Cellule conductimétrique

{2 plaques métalliques + Ohmmètre} = mesure de la conductance de la portion de solution entre les deux plaques $G=1/R$.

Étalonnage du conductimètre avec une solution de conductivité connue : $\sigma=kG$, avec k : constante de cellule en m^{-1}

Expérience 1 : mise en valeur expérimentale du lien entre conductivité et concentration dans des solutions de nitrate de plomb (II), σ_1 , σ_2 , σ_3

C) Loi de Kohlrausch

$$\sigma = \lambda^\circ(\text{Pb}^{2+})[\text{Pb}^{2+}] + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-)[\text{SO}_4^{2-}]$$

λ° : conductivité ionique molaire en $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$

D) Application au dosage par étalonnage

Expérience 2 : Droite d'étalonnage réalisée en préparation pour des solutions de nitrate de plomb(II)

$$\sigma_{\text{mesuré}} \rightarrow [\text{Pb}^{2+}]$$

La concentration est supérieure à la norme sanitaire, la solution est trop polluée pour être utilisée.

II] Capteur potentiométrique

A) Définition

Un voltmètre mesure une **différence de potentiel** entre une électrode de travail et une électrode de référence

Une électrode est l'association d'un métal conducteur et d'une solution en présence des deux membres d'un couple redox

Le potentiel électrique d'une électrode de référence est constant tandis que le potentiel de l'électrode de travail dépend de la concentration en ion réducteur et/ou oxydant dans la solution

Exemples d'électrodes de travail

- Zn(s) trempant dans une solution de sulfate de zinc
- Pt(s) trempant dans une solution contenant des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}

Exemples d'électrodes de référence

- Electrode standard à hydrogène (sur slide), $E_{\text{ESH}}=0 \text{ V}$ par définition
- Electrode au calomel saturé (sur slide), $E_{\text{ECS}}=0.244 \text{ V}$ à 25°C

B) Relation de Nernst

Expérience 3 : Vérification de la loi de Nernst pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$$\Delta E = f(\log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]))$$

On remarque que f est une fonction affine

Relation de Nernst :

$$E\{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}\} = E^0\{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}\} + 0.06 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$$

C) Titrage potentiométrique

Expérience 4 : titrage de Fe^{2+} par des ions Ce^{4+}

Courbe de titrage réalisée en préparation

Conclusion :

Ouvrir sur les sondes pH métriques (membrane sélective aux ions H^+)

Questions posées

Quelles autres méthodes de dosages existent ?

Qu'est-ce que la méthode de Gran ?

Que doivent savoir des élèves de terminale sur l'oxydoréduction ?

Quelle est la définition d'un oxydant ? et d'un réducteur ?

Dans le couple fer 2 fer 3 , qui est l'oxydant ?

Y a-t-il une différence de méthode entre la conductimétrie et la potentiométrie ?

De quoi dépend la conductivité molaire ? Autre relation du nom de Kohlrausch

Comment marche un conductimètre ? Le courant est-il alternatif ? Quel est l'ordre de grandeur de la différence de potentiel appliquée ? Quels sont les effets gênants évités par ce choix de fréquence et d'amplitude ? Qu'est ce qu'une électrolyse ?

En quoi sont faites les deux plaques de la cellule conductimétrique ? pourquoi ?

Fallait-il porter des gants pour manipuler les solutions de nitrate de plomb(II) ?

Quel problèmes y a t ils avec votre burette de nitrate de Cerium(IV) ?

Fallait-il insister lourdement sur les évaluations et calculs d'incertitude dans cette leçon ?

La conductivité dépend-elle de la température ? Peut-on le montrer expérimentalement ?

Dans votre définition d'une électrode, que veut dire « le métal est en solution » ?

Donnez les définitions et des exemples des trois types d'électrodes ?

Quelle est la différence entre l'ESH et l'ENH ?

Que signifie l'activité en ion oxonium est de 1 et la concentration est de 1mol/L ?

Le potentiel de l'électrode au calomel saturé vaut-il toujours 0.244mV ?

Le potentiel de l'électrode standard à hydrogène vaut il 0V ?

Quelles sont les conditions d'application de la loi de Nernst ? Que sont n et F ?

La relation avec activité est-elle toujours vraie ? Et s'il y a plusieurs couples redox dans la solution ?

Ecrivez la formule de calcul d'incertitude de la concentration titrée en expérience 4 ?

Commentaires

Expérience 1 - Titre : Détermination du lien entre conductivité et concentration

Référence complète : protocole maison

Équation chimique et but de la manip :

Faire une gamme d'étalon pour un dosage par conductimétrie du nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Tableau :

1-Application au cas d'actualité de Notre Dame de Paris = taux de plomb anormal du à la toiture en plomb... + cas enfants avec taux anormal (savoir pour Rouen) ; Législation : seuil limite passé de 100 microg/L à 50 microg/L

Source : Ministère des solidarités et de la santé.

S0	$m=0,458\text{g}$ de PbNO_3 dans une fiole de 100mL	$C_0=1,38 \cdot 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$
S1	Dilution 5mL de S0 dans 50mL	$1,38 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$
S2	Dilution de 5mL de S0 dans 25mL	$2,76 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$
S3	$m=1,1\text{g}$ de PbNO_3 dans 100mL	$3,4 \cdot 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$
S4	$m=0,6\text{g}$ de PbNO_3 dans 100mL	$1,9 \cdot 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$

Phase présentée au jury :

Prendre deux solutions de concentration différentes et faire une simple mesure de conductimétrie. NE PAS OUBLIER LES INCERTITUDES dans cette leçon...

Pour montrer l'influence de la nature des ions qui contribuent à la conductivité : ajouter quelque mL d'une solution de NaCl à 1mol.L^{-1} dans l'un des deux béchers. On obtient 3 valeurs de conductivité différentes

Durée de la manip : 3min

Expérience 2 - Titre : Dosage par étalonnage du plomb dans un échantillon pour déterminer si cet échantillon est pollué.

Référence complète : Protocole maison (utiliser le tableau de l'expérience précédente)

Équation chimique et but de la manip :

Phase présentée au jury :

Mesure de la conductivité d'un échantillon de concentration inconnue. Reporter sur la droite d'étalonnage la conductivité et en déduire la concentration. NE PAS OUBLIER LES INCERTITUDES

Durée de la manip : 5min

Expérience 3 - Titre : Vérification de la loi de Nernst avec l'électrode Pt|Fe³⁺/Fe²⁺

Référence complète : Des expériences de la famille Red/Ox p227 2^{ème} édition

Équation chimique et but de la manip :

But de la manipulation : tracer $\Delta E = f(\log(R))$ et montrer que c'est une relation affine → loi de Nernst

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

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Prendre un point devant le jury

Durée de la manip : **5min**

Expérience 4 - Titre : Titrage des ions Fe²⁺ par Ce⁴⁺ (pas le temps de prendre un point mais présentation des résultats obtenus en préparation)

Référence complète : Techniques expérimentales en chimie organique, ASB Fiche **Potentiométrie**

Équation chimique et but de la manip :

Modifications par rapport au protocole proposé : la solution de cerium était trop concentrée ou mal dissoute, elle n'était pas homogène et des particules solides étaient en suspension, le volume à l'équivalence était du coup anormalement élevé.

Phase présentée au jury : courbe de titrage en préparation

Durée de la manip : **3min**

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

Question posée : Un parent d'élève vient dans votre cours car vous avez divisé la note de son enfant par deux pour tricherie, que faites-vous ?

Réponse proposée :

Je gère l'urgence : j'appelle un surveillant pour l'expulser de la salle de classe, c'est anormal qu'il ait réussi à rentrer dans l'établissement. Puis je gère la cause du problème : Je prends rendez vous avec le parent pour lui expliquer la gravité de la faute de son enfant (tricher à une épreuve d'un examen national entraîne un échec immédiat de l'examen et 5 ans d'interdiction de passer

un autre concours national). Pour le cas de son enfant, j'expliquerai au parent lors du rdv que la note ne sera pas prise en compte sur le bulletin (car un professeur ne doit jamais appliquer de sanction à l'élève au travers de ses notes). Cependant, si l'enfant récidive et triche à nouveau, il sera convoqué en conseil disciplinaire et risque blâme voire expulsion.

Commentaires du correcteur :