

LC 28 Titre : Cinétique Electrochimique

Présentée par : Eloïse MESTRE

Correcteur : N. LEVY

Date : 27/03/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

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

Cette leçon est l'occasion de comprendre et de quantifier pourquoi des réactions d'oxydoréduction n'ont pas lieu par blocage cinétique. On a travaillé sur la notion de fem jusqu'à là ; on ajoute maintenant l'intensité i qui est une mesure de la vitesse de réaction. Une fois cette première notion, il vient naturel de présenter comment on l'obtient expérimentalement (montage à 3 électrodes – courbe i - E) puis les facteurs qui influencent ces courbes (transfert de charge / transfert de matière) . Enfin on finira par une application/utilisation de ces courbes i - E : une électrolyse me semble tout à fait pertinent.

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

Afin d'éviter les « redites », j'enlèverai le 2) du I pour n'en parler que dans le II. Cela donne le plan suivant :

I. Autour de la vitesse de réaction

1. lien entre i et v
2. tracé de courbe i - E

II. Allure des courbes i - E

1. Limite par transfert de charge (couples lents / rapides)
2. Limite par transfert de matière (diffusion)
3. Exemples : cas du solvant et/ou cas de plusieurs espèces électroactives

III Application : synthèse de l'eau de Javel

Les choix d'exemples et d'expériences sont les bons. Au niveau application, l'intérêt de la synthèse de l'eau de Javel (outre l'aspect démonstratif de l'utilisation des courbes i - E) est de pouvoir quantifier la mesure par l'obtention d'un rendement faradique

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

La leçon présentée est (très) complète. De mon point de vue, je traiterais le lien entre i et v à la façon du Dunod sans rentrer dans les détails des courants anodiques / cathodiques au niveau du I.1. mais plutôt l'évoquer visuellement sur les courbes i - E proposées.

Un point expérimental que l'on rappelle régulièrement : Penser à bien agiter pour le tracé des courbes courant-potentiel, surtout ne jamais ajouter des points sur une courbe déjà tracée (la surface de l'électrode peu avoir été modifiée entre temps) mais plutôt refaire une nouvelle courbe dans des conditions un peu différentes (concentration, matériau d'électrode, etc). Lors du tracé « en direct » ne pas lire les valeurs point par point (aucun intérêt) mais plutôt tracer rapidement quelques points intéressants (exemple valeur du courant pour E° , valeur de plateau, ...) pour pouvoir commenter l'allure.

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

Expérience 1 : clou en fer dans solution acide aérée

bonne manip introductive qui montre que tout ne se résume pas à la thermodynamique

Expérience 2 : tracé des courbes i-E couples Fe(III)/Fe(II)

Expérience, à mon avis, incontournable. Ne pas oublier l'agitation (voir ci-dessus) et que les valeurs du potentiel se font par rapport à l'ECS.

Expérience 3 : synthèse de l'eau de javel

C'est à mon sens l'expérience qui se prête le mieux (elle est de plus quantitative).

Veillez à bien être au point sur la partie du dosage indirect ; vous aurez des questions sur ce point !

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

« Un élève, apprenti-chimiste, se blesse à domicile en réalisant une expérience de chimie »

-Rappeler que le laboratoire est un lieu à règles de sécurité et également un lieu pré-professionnalisant. À ce titre, le domicile n'en est pas un.

-Selon la gravité, il conviendra d'organiser une séance de vie de classe ; les élèves auront très certainement à parler du traumatisme que cela a créé.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Biblio : En plus du Dunod Tout-en-un et du Cachau (RedOx), le Sarazin-Verdaguer est un bon ouvrage à consulter sur la notion. Pour plus d'informations, vous avez le Miomandre – Electrochimie qui va au-delà de votre programme.

Manip : ce qui concerne la corrosion peut bien entendu entrer dans le sujet mais sachant que vous avez une leçon spécifique sur ce point, j'ouvrirais plutôt la conclusion sur la corrosion et n'utiliserais les manip' de corrosion que pour la leçon en question.

LC 28 Titre : Cinétique électrochimique

Présentée par : Mestres Eloïse

Correcteur : N. Levy

date : 27/03/2020

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
• Chimie tout-en-un Dunot MP/PT/PSI			
• H-prépa chimie MP/MP*			
• http://www.appersolaire.org/Pages/Fiches/Ballons/Preconisations%20d%20installation%20ballon%20ECS%20face%20a%20la%20corrosion%20galvanique/index.pdf			

Plan détaillé
<p><u>LC 28: Cinétique électrochimique</u></p> <p><u>Niveau</u>: CPGE</p> <p><u>Prérequis</u>: Thermodynamique de l'oxydoréduction / piles / diagrammes E-pH / Cinétique chimique</p> <p>I - Vitesse de réaction électrochimique</p> <p>II - Courbe intensité-potentiel à une électrode</p> <p>III - Application</p>

LC 28: Cinétique électrochimique

Niveau: CPGE

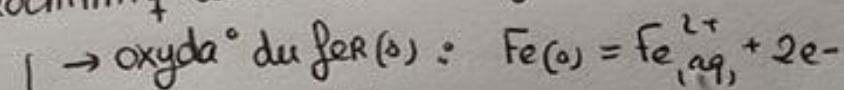
Prérequis: Thermodynamique de l'oxydoréduction / piles / diagrammes E-pH / Cinétique chimique

- I - Vitesse de réaction électrochimique
- II - Courbe intensité-potentiel à une électrode
- III - Application

Intro: ~ Slide

• Expérience 1: Clou en fer dans eau acidifiée aérée (O_2)

\Rightarrow Réac° électrochimiq où le clou est siège:



diag E-pH \Rightarrow réac° électrochim $Fe(s)/O_2(aq)$, ΔG° possible
mais non observée expérimentalement \Rightarrow blocage cinétique que
 $i = f(E)$ pourrait nous expliquer

I - Vitesse de réac° électrochim

1) Définition

Réaction électrochimique = Réaction d'oxydoréduction se déroulant à la surface d'une électrode métallique et où les électrons formés appartiennent à cette dernière.

\swarrow vitesse volumique de réaction \longrightarrow vitesse surfacique de réaction

Pour l'oxydation du fer : $v_a = \frac{1}{A} \frac{dn(\text{Fe}^{2+})}{dt} = \frac{1}{2A} \frac{dn(e^-)}{dt}$
 vitesse anodique \nearrow nombre d'e-

car les e- étant chargé, une varia^o de leur q^{te} de matière \Rightarrow varia^o de charge : $dq = F dn(e^-) = |q_e| N_A dn(e^-)$

$1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}$

alors $v_a = \frac{1}{2AF} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{2AF} i_a = \frac{1}{2F} j_a$ \leftarrow courant surfacique anodique
 \uparrow intensité anodique

Pour la réduction de l'eau : $v_c = -\frac{1}{2A} \frac{dn(\text{H}_2\text{O})}{dt} = -\frac{1}{2A} \frac{dn(e^-)}{dt}$

de même $v_c = -\frac{1}{2AF} i_c = -\frac{1}{2F} j_c$ \leftarrow courant surfacique cathodique
 vitesse cathodique \nearrow courant cathodique

La vitesse globale de la réaction d'oxydo-réduction est

$$v = v_a - v_c = \frac{1}{2AF} (i_a + i_c) = \frac{1}{2AF} i$$

où $i = i_a + i_c$ est l'intensité globale, elle reflète la vitesse globale de réaction.
 i_a est positive par convention
 i_c — négative \longrightarrow } $i = 0 \Rightarrow$ l'oxydation et la réduction vont à la même vitesse.

Dans le cas général $v = \frac{1}{nAF} i$ où n est le nombre total d'électrons échangés.

2) Phénomènes influençant la vitesse de réaction électrochimique
il faut → réactifs à l'électrode (transport de matière)
→ ils échangent des e^- à la surface (transfert de charge)

~ slide

a) Transport de matière

- diffusion (effet d'une hétérogénéité de potentiel chimique)
- migration (effet du champ EH sur les particules chargées)
- convection (effet d'un mvt d'ens du fluide)

OR : → agitaⁿ soluⁿ, viscosité de l'eau ⇒ couche de diffusion

immobile près de l'électrode : couche de Nernst

→ soluⁿ contient des ions (électrolyte support) ⇒ effet du champ sur les réactifs est faible et n'explique pas l'apport de ces derniers à l'électrode

⇒ Dans la couche de Nernst : seulement diffusion !

b) Transfert de charge

↳ propre cinétique qui dépend :

- du potentiel appliqué à l'électrode
- du réarrangement structuraux qui engendrent le transfert
- la nature de l'électrode

~ transi : i & v et v dépend du potentiel à l'électrode

⇒ tracer la courbe liant les deux : $i = f(E)$

3) Tracé des courbes intensité-potentiel ~ Slide

Nécessité du montage à 3 électrodes :

→ mesure de la ddp entre électrode de travail et électrode de ref à potentiel connu et constant.

→ Si un courant traverse l'électrode de ref, son potentiel varie

→ pour que le courant issu de l'électrode de travail circule tout de même, on ferme le circuit avec une contre-électrode

→ le voltmètre mesure ddp Travail-Ref tout en bloquant le courant (impédance d'entrée élevée)

→ générateur impose la ddp contre électrode - Travail et l'ampère mètre mesure le courant

• Expérience 2 : Tracé de $i = f(E)$ PR :

- seul Fe^{2+} seul
- seul Fe^{3+} seul
- seul Fe^{2+} et Fe^{3+}

→ \exists 1 potentiel $E = E_{\text{équilibre}}$ tel que $i = 0$.

Ici espèces d'un même couple ox/red \Rightarrow potentiel de Nernst (mesure et vérification expérimentale)

~ transi° : On va mtn expliquer la forme de ces courbes

II - Courbes $i = f(E)$ à une électrode

1) Limitation du transfert de charge ~ Slide

→ Sys $\bar{c} Fe^{2+}/Fe^{3+}$, cad 1 seule val^{re} de potentiel tel $i = 0 \Rightarrow$ Système Rapides \Rightarrow ≠ limité par transf charge

→ sys ai il existe une plage de potentiel telle que $i=0$
⇒ système lent, limite par le transf de charge

- Si il faut $E > E_{eq}$ pour observer un courant
⇒ surtension anodique $\eta_a > 0$
- ————— $E < E_{eq}$ —————
⇒ surtension cathodique $\eta_c < 0$

Les val^{re} de η_a/η_c , le caractère lent/rapide dépendent des espèces et de l'électrode ~ cas de l'eau

2) Limite^o par transport de matière ~ slide

⇒ palier = palier de diffusion

• Dans couche de Nernst d'épaisseur δ : diffu^o ⇒ loi de Fick

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

concentra^o volumiq molaire de l'espèce

coefficient de diffu^o de l'espèce

vecteur densité volumiq molaire de courant de MATIÈRE

OR $i \propto j_m$ par $i = \frac{j_m A}{n_e \cdot F}$ et si profil de concentration

linéaire ds δ :

$$i = \frac{n_e \cdot F A D (C_{ox}^{elec} - C_{ox}^{sol})}{\delta} = - \frac{n_e \cdot F A D (C_{red}^{sol} - C_{red}^{elec})}{\delta}$$

Pour oxyda^o: - forma^o d'oxydant à l'électrode

$$(C_{ox}^{elec} > C_{ox}^{sol})$$

• consumma^o de red^o à l'électrode

$$(C_{red}^{sol} < C_{red}^{elec})$$

} $i > 0$ OK

→ Relation de diffusion \leftrightarrow concentra^o nulle de l'espèce à l'électrode

$$\Rightarrow \begin{cases} i_{ap} = \frac{n_e \cdot F \cdot A \cdot D \cdot C_{red}^{ad}}{\delta} > 0 \text{ et const} \\ i_{cp} = -\frac{n_e \cdot F \cdot A \cdot D \cdot C_{ox}^{ad}}{\delta} < 0 \text{ et const} \end{cases}$$

3 2 cas où \neq relation de diffusion :

- qd l'électrode participe au couple ox/red de la réac^o
- qd le solvant participe

Rq : Les sys lent dominé par transf de charge ne le sont que sur des gammes de potentiels limitée. Au delà 3 limita^o par transport de matière.

~ trans : et si plusieurs espèces redox en sol^o ?

3) Cas de plusieurs espèces électroactives

experimentalement : $i_{mes} = \sum$ des contribu^o de chq réac^o électrochimiq qui peuvent se dérouler

~ Slide dosage des ions nitrates NO_3^- par Fe^{2+} juste avant équivalence $\rightarrow i_f(E) = \sum$ des courbes indépendantes

\Rightarrow Paramètre important : domaine d'inertie électrochim du solvant

Si varia^o du potentiel trop importante \Rightarrow oxyde^o de H_2O et les réduc^o de H_3O^+

intensité des réac^o en dehors des limites du solvant si indésirables.

Ce domaine dépend des électrodes (η_{ox} dépend des électrodes)

espèce électroactive \rightarrow savagère d'oxyd^o et de réduc^o est comprise entre les deux mues du solvant

\sim trans: nous avons appris à reconnaître les courbes $i=f(E)$, appliquons les à des situa^o concrètes.

III - Applica^o

1) Retaire et explication de la 1^{ère} expérience

\sim Slide : $i=f(E)$

\rightarrow On en fer = cathode et anode $\Rightarrow i_a = -i_c$ lors de la Réac^o électrochimique.

Réac^o électrochim ss si \exists un potentiel = potentiel mixte

tg $i=0$. \Rightarrow oxyda^o du fer par $H_2O(l)$, OK!
 \rightarrow potentiel de corrosion

\Rightarrow oxyda^o du fer par $O_2(aq)$: Non car \exists toute une plage de potentiel tg $i=0 \Rightarrow E_{mix}$ non défini
 \Rightarrow blochage cinétique

\sim trans: ajout d'une électrode + imposant une cdp on peut forcer la réac^o \Rightarrow Electrolyse

2) Electrolyse, courbe $i=f(E)$ à 2 électrodes

2 électrodes \Rightarrow 1 ai \exists oxyda^o et l'autre \exists Réduc^o

\uparrow
Reliées par circuit électrig.

\neq accumula^o d' e^- ds circuit $\Rightarrow e^-$ produits et consommés à la m^ê vitesse $\Rightarrow i_a = |i_c|$

électrolyse préparative = électrolyse par formation des espèces chimiques

↳ utilisé industriellement par formation de Cl_2 et d'eau de Javel (ClO^-_{aq})

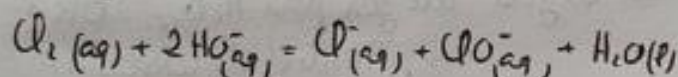
• Expérience 3 (à l'aide d'un ^{enregistreur} potentiostat) : électrolyse de l'eau salée

• sur l'anode ^{en graphite} : oxydation Cl^-_{aq} : $2\text{Cl}^-_{\text{aq}} = \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2e^-$

• sur la cathode en fer : réduction eau : $2\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} + 2e^- = \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-_{\text{aq}}$

sys (Cl_2/Cl^- / graphite) lent \rightarrow on impose une ddp aux bornes des électrodes afin d'obtenir un courant de 0,5 A et d'effectuer la réaction électrochimique.

En milieu basique : Cl_2 se dissout en ClO^- et Cl^- formant ainsi de l'eau de Javel :



• expérience 4 : titrage de ClO^-_{aq} ($\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ titré par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

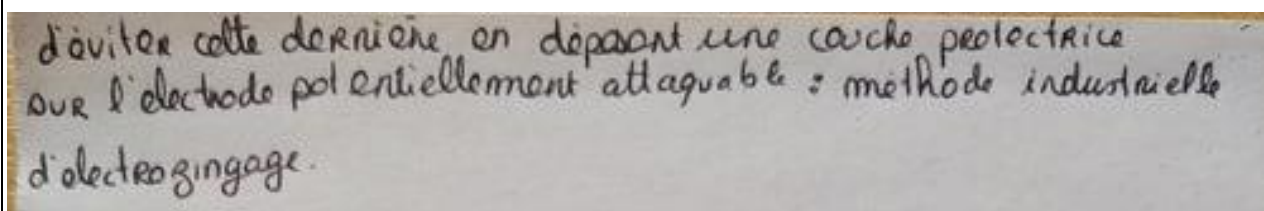
\rightarrow concentration $C = [\text{ClO}^-]$ et $n(\text{ClO}^-)$

\rightarrow Rendement Faradique : $R_f = \frac{\text{nb d'e}^- \text{ ayant servi à la synthèse}}{\text{nb d'e}^- \text{ ayant circulé}}$

$$\text{ou } n_{e^-}^{\text{circ}} = \frac{I \Delta t}{F}$$

$$\text{et } \frac{n_{e^-}^{\text{utilisés}}}{2} = n(\text{ClO}^-) \Rightarrow R_f = \frac{2 F n(\text{ClO}^-)}{I \Delta t}$$

CP : Les courbes $i = f(E)$ ont mis en évidence le phénomène de corrosion : oxydation d'un métal par l'eau. L'électrolyse permet



d'éviter cette dernière en déposant une couche protectrice sur l'électrode pol. essentiellement attaquable : méthode industrielle d'électrozingage.

Questions posées

Question 4 : Tu nous sors une vitesse anodique puis cathodique. Pourquoi la vitesse c'est la différence des 2 ?

Question 5 : Quel est l'intérêt de présenter la vitesse globale d'une réaction d'oxydoréduction ?

Question 6 : Ça vient de quelle référence ce 1/ ?

Question 7 : Tu nous as parlé que de la diffusion. Pourquoi on ne présente jamais la migration ?

Question 7 bis : La migration c'est seulement lorsqu'il y a un champ électrique

Question 8 : C'est quoi un électrolyte support

Question 9 : Tu as des exemples d'électrolytes supports ?

Question 10 : On ajoute quoi dans une expérience à 3 électrodes pour s'affranchir de la migration ?

Question 11 : Pourquoi on ajoute plutôt du KNO_3 que du KCl ou du NaCl ?

Question 12 : L'électrolyte support on l'ajoute en quelle quantité par rapport à ce qu'on veut observer ?

Question 13 : Peux tu nous remonter le montage à 3 électrodes ?

Question 14 : Pourquoi on mesure la bonne tension/intensité avec ce montage ?

Question 15 : Tu nous as parlé de diffusion, de la migration ... Et la convection ?

Question 16 : A propos de l'expérience, tu as mis quoi comme

Question 17 : quelles hypothèses faut il faire pour supposer que la hauteur du palier de diffusion n'est proportionnelle qu'à la concentration ?

Question 18 : Est ce que le coefficient de diffusion est le même pour Fe^{2+} et Fe^{3+} ? De quoi dépend un coefficient de diffusion essentiellement ?

Question 19 : Il n'y a que dans le cas du mur du solvant qu'on peut avoir un mur infini ?

Question 20 : Tu as voulu faire un titrage de l'eau de javel que tu as synthétisé. Quelles précautions faut-il prendre avec des élèves ?

Question 21 : Tu peux nous expliquer ta réaction de titrage des ions hypochlorite ?

Commentaires

Leçon de très haut niveau de chimie mais de trop haut niveau .

Contenu juste et précis mais trop dense

Proposition de plan :

I- 1) tableau d'avancement d'une demi-équation, lien entre l'intensité et la vitesse

2) Comment on trace une courbe $i=f(E)$ / montage à 3 électrodes

II-

mélange du II - et du 2) du I- du plan précédent mais sinon même sous parties

en conclusion expliquer le blocage cinétique de l'expérience d'intro

III- faire seulement l'électrolyse (être au taquet sur les q° de titrage)

deux applications c'est trop

Expérience 1 - Titre : Clou de fer dans l'eau acide aéré

Référence complète : http://leroy.pe.free.fr/psi_new/tp/tp_corrosion.pdf

Équation chimique et but de la manip : mise en évidence d'un blocage cinétique

Expérience 2 - Titre : Courbe intensité-potentiel pour Fe^{3+}/Fe^{2+}

Référence complète : Des expériences de la famille Rédox, Danielle Cachau-Herreillat.

Équation chimique et but de la manip et Phase présentée au jury :

Montrer la courbe (système automatisé) en balayant les valeurs de potentiel d'intérêt. En préparation, prise précise de points : on a une courbe que l'on peut discuter, et où l'on a indiqué les oxydations et réductions. Bien préciser que l'on mesure par rapport à l'ECS!

Expérience 3 - Titre : électrolyse de l'eau salée, synthèse de l'eau de javel

Référence complète : Des expériences de la famille Rédox, Danielle Cachau-Herreillat. p264

Commentaire éventuel : sous hotte

Expérience 4- Titre : Titrage de ClO^-

Référence complète : Des expériences de la famille Rédox, Danielle Cachau-Herreillat p292

Équation chimique et but de la manip : titrage indirect : I^- en excé \rightarrow I_2 titré par thiosulfate

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

Question posée : Un de tes élèves a réalisé chez lui une des expériences que tu avais réalisé en travaux pratiques et s'est blessé. Comment gérer le retour en classe ?

Un élève a joué à l'apprenti chimiste chez lui et s'est blessé. Comment gérer le retour en classe ?

Réponse proposée :

La mise au point est elle faite avec tous les élèves ou séparément d'une part avec l'élève seul et d'autre part avec le reste de la classe.

Commentaires du correcteur :

LC 28 Titre : Cinétique électrochimique

Présentée par : Nathan Vaudry

Correcteur : Jennifer Dupont

Date : 22/05/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

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

En introduction, il faut prendre un exemple et poser une problématique : la thermodynamique n'explique pas cela, alors comment l'expliquer ? La manipulation proposée introductive portant sur l'oxydation du fer sans et avec fil de platine permet de bien faire cela, mais il faut donner des valeurs de potentiels standard E° pour montrer si la réaction est favorisée thermodynamiquement ou pas. Sinon, on peut aussi parler de la synthèse de l'eau de Javel avec les couples Ox/Red Cl_2/Cl^- , $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et Na^+/Na et montrer que la réaction la moins défavorisée thermodynamiquement est la réaction d'électrolyse de l'eau, alors qu'on veut faire la réaction $\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Il est indispensable ensuite de développer le lien entre vitesse totale de la réaction et intensité totale, et entre vitesses anodique/cathodique et intensités anodique/cathodique, en faisant attention à la convention des signes. On peut évoquer la densité de courant j .

Un tracé de courbe intensité-potentiel est indispensable : on peut utiliser ChimGéné pour simuler les courbes, tout en expliquant avec des images comment on aurait fait expérimentalement. Il faut bien écrire les concentrations choisies, car c'est grâce à cela qu'on calcule les potentiels d'équilibre. Il faut bien expliquer pourquoi on utilise un montage à trois électrodes. On peut sur ChimGéné simuler la partie anodique de la courbe en supposant par exemple que seul Fe^{2+} est présent en solution, puis la partie cathodique en supposant que seul Fe^{3+} est présent en solution, puis la somme des deux en supposant que les deux espèces sont présentes.

Il faut ensuite parler de couples lents/rapides. Attention ! Il faut bien préciser surtensions DE SEUIL ou surtensions à intensité décelable. Il faut aussi parler des courants limites de diffusion et bien expliquer quelles espèces peuvent donner lieu à ces courants limites (pas le solvant ou les électrodes). Ces courants limites sont expliqués par la loi de Fick dans le programme de PSI mais pas dans le programme de MP, on peut donc choisir de l'expliquer sans la loi de Fick pour gagner du temps. On peut aussi tracer des courbes sur ChimGéné pour montrer l'influence de la concentration.

On peut aussi expliquer l'additivité du courant en parlant des vagues successives et du mur du solvant.

Pour finir, il faut résoudre la problématique de départ, en listant bien les espèces qui pourraient se réduire ou s'oxyder, donc ce qui pourrait se passer à l'anode et à la cathode, et bien expliquer pourquoi on a telle ou telle réaction.

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

Plan proposé :

I. Vitesse de réaction électrochimique

1. Définition
2. Facteurs cinétiques
3. Obtention expérimentale de courbe intensité-potentiel

II. Analyse des courbes intensité-potentiel

1. Limitation par transfert de charge
2. Limitation par transfert de matière
3. Réaction avec plusieurs espèces

III. Applications

1. Point de fonctionnement d'une pile
2. Corrosion et potentiel mixte

L'expérience introductive portait sur l'oxydation du fer sans et avec fil de platine, et la problématique était : comment expliquer cela ? Mais la problématique a été résolue un peu trop vite et pas complètement, dans le II.1. Par ailleurs, il faut faire attention avec la limitation par transfert de charge et la limitation par transfert de matière. Dans la leçon, on a l'impression que soit un couple est limité par transfert de charge, soit il est limité par transfert de matière, alors qu'il peut être limité par les deux selon le potentiel appliqué (couple lent avec paliers de diffusion).

Par ailleurs, l'expérience sur le point de fonctionnement d'une pile n'a pas besoin des courbes courant-potentiel pour être expliqué, la thermodynamique suffit. Il serait plus prudent de remplacer cet exemple par un autre.

La corrosion et le potentiel mixte ont été traités trop vite à la fin et ce n'est pas forcément utile, ça mériterait d'être plus en ouverture. De plus, il faudrait définir ce qu'est la corrosion au préalable et au moins rapprocher la corrosion de l'expérience introductive. De mon point de vue, parler de la corrosion dans cette leçon est trop chronophage et pas nécessaire.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

- Il faut parler de courbes courant-potentiel et non intensité-potentiel (programme 2013).
- Donner des valeurs de potentiels standard pour les exemples, des valeurs de concentrations.
- Un couple lent peut être aussi limité par transport de matière.

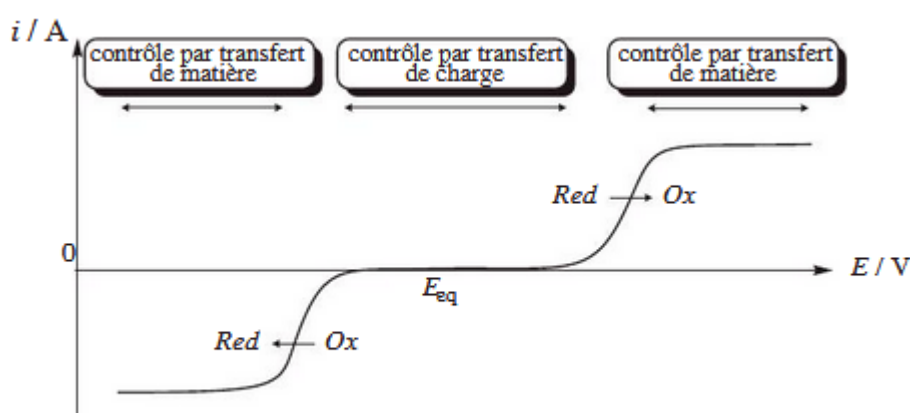


FIGURE 5.3 – Courbes intensité-potentiel : système lent

*Dunod chimie PC-PC**

- Même si on ne parle pas de la loi de Fick dans la leçon, être au point dessus pour les questions et parler de diffusion pour les espèces électroactives.
- Attention à bien dessiner les courbes courant-potentiel (pas la bonne concavité dans la leçon).
- Être au point sur l'ECS pour les questions : savoir ce que c'est, quels sont les couples impliqués et comment démontrer que le potentiel est bien fixé (relation de Nernst).
- Pour tracer les courbes courant-potentiel, il est important de lister les réactions qui peuvent se produire à l'anode ou à la cathode.

Plan proposé lors du debrief :

Intro : on veut produire de l'eau de Javel par électrolyse, mais la réaction la plus facile est l'électrolyse de l'eau. Comment faire ?

I. Courbes courant-potentiel

1. Vitesse et intensité

2. Allure

3. Interprétation cinétique

3.1. Réaction électrochimiques à la surface de l'électrode (systèmes lents/rapides)

3.2. Cas où le transport de matière est limitant

4. Additivité du courant (vagues successives et mur du solvant, tracer sur ChimGéné)

II. Application à la synthèse de l'eau de Javel

1. Choix de l'électrode (il faut une électrode sur laquelle la surtension de seuil du couple O_2/H_2O est élevée, bien dans le Chimie-tout-en-un PC)

2. Synthèse de l'eau de Javel (Cachau redox, on peut aussi parler du rendement faradique, le dosage des ions ClO^- est dans le Cachau redox aussi)

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

Expérience 1 : Réduction des ions $H^+_{(aq)}$ sur fer ou platine. Verser quelques gouttes d'acide chlorhydrique ($H^+_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$) à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ sur des clous en fer. Ajout d'un fil de platine sur l'un des 2 clous : apparition de bulles de gaz à la surface.

Manipulation intéressante en introduction mais pour l'expliquer, il faut bien montrer les courbes cathodiques sans oublier la courbe cathodique. Il faut bien préciser si la réduction des ions H^+ se fait sur platine ou sur fer lors de l'explication, car c'est ça qui change tout.

Expérience 2 : Tracé de la courbe i-E du couple $Fe(III)/Fe(II)$

Référence : Des expériences de la famille RedOx p 256

Manipulation classique et indispensable dans cette leçon. La tracer sur ChimGéné dans les conditions de cette année sans oublier d'expliquer comment on aurait fait expérimentalement avec le montage à trois électrodes.

Expérience 3 : Pile Daniell

Référence : Des expériences de la famille RedOx p 243

Objectif : déterminer le point de fonctionnement de la pile.

Cette expérience est bien expliquée par la thermodynamique seule, on n'a pas besoin de la cinétique pour la comprendre. Je pense qu'il vaut mieux enlever cette expérience.

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

Un parent, lors d'une réunion parent-professeur, vient vous voir pour vous dire que son enfant ne suivra pas votre cours sur l'énergie nucléaire. Que faites-vous ?

Ne pas être trop direct : il ne faut pas dire « que cela leur plaise ou non » ou quelque chose comme ça. Cela fait partie du cadre du programme, je n'en suis pas responsable. Votre enfant devra être évalué dessus. De plus lors des cours nous présentons uniquement la science, et donc des faits. Aucune action partisane. On peut aussi parler du règlement intérieur : les élèves se doivent d'aller en cours.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

- Synthèse de l'eau de Javel et dosage des ions hypochlorite par iodométrie/colorimétrie, Des expériences de la famille RedOx, Cachau, p 337 et 391
- Tracé de la courbe i-E du fer, Des expériences de la famille RedOx, Cachau

- Paliers de diffusion, Des expériences de la famille RedOx, Cachau, p 260
- Cinétique de l'attaque des métaux par un acide, L'oxydoréduction, Sarrazin p 287
- Courbe i-E de l'eau, Des expériences de la famille RedOx, Cachau, p 248
- Pour info (compliqué dans la leçon) : Dosage à courant imposé du sel de Mohr par permanganate de potassium, Fosset

- Chimie tout-en-un PC-PC*, Baudin
- Electrochimie, Miomandre (pour aller plus loin)