

LC29. Cinétique électrochimique

Présentation : *Lauren Rose*

Correcteurs : *Guillaume George*

Appréciation générale

Le plan était adéquat (même si les titres de certaines parties auraient avantage à être modifiés), et les concepts sont maîtrisés. Les applications n'ont été abordés que très superficiellement par manque de temps ; il devrait cependant être possible de les aborder pendant la durée de la leçon ; elles sont importantes pour la contextualisation de la chimie, ce qui est un critère important pour le jury (et les élèves).

Par contre, la manière d'amener pédagogiquement et de présenter les concepts est problématique, et c'est dommage pour l'épreuve de "mineur" qu'est la chimie, où c'est justement une part non négligeable de l'évaluation.

Pour clore une discussion commencée pendant le retour, je reprends le rapport du jury 2017 :

"Lors des exposés, il est déconseillé d'utiliser des formules et des équations désincarnées (la dissolution de solide $CxAy$, des équations acide-base $A1 + B2 = B1 + A2$, d'oxydoréduction $Ox1 + Red2 = Red1 + Ox2$), pour être au plus près d'une chimie réelle et contextualisée"

On peut avoir un avis différent des membres du jury, mais comme l'agrégation est un concours de recrutement, mieux vaut aller dans leur sens ; vous aurez votre liberté pédagogique une fois en poste.

La présentation

Maîtrise des concepts clefs

C'est globalement bien.

La notion de potentiel mixte est toujours un peu compliquée à exprimer clairement. Si possible, l'éviter, si on veut éviter des questions sur le sujet. Sinon, il faut expliquer clairement pourquoi on voudrait que les courants anodiques et cathodiques soient égaux.

Présentation, organisation

Si le plan est bien et les concepts compris et abordés par Lauren, on peut regretter qu'il n'y ait pas une plus grande prise de conscience des enjeux pédagogiques, si ce n'est d'une leçon devant élèves, au moins d'une leçon devant jury en vue d'un recrutement pour un poste d'enseignant.

Quelques coquilles relevées, et pistes de remédiation :

- Se rendre compte que la phrase écrite n'a pas de sens, puis commenter "ça ne veut rien dire, mais vous avez compris"
 - >>> Prendre le temps de se relire, et de corriger ;
- Ecrire des équations désincarnées type " $Ox_1 + Red_2 = Red_1 + Ox_2$ " alors que le jury, dans ses rapports, les déconseille explicitement
 - >>> Choisir une réaction fil-rouge sur laquelle faire tous les développements. Vous pourrez alors généraliser le résultat dans une phase de conclusion de la partie.
- Définir δ comme étant la couche de diffusion, au lieu de l'épaisseur de la couche de diffusion
 - ! Il faut rester conscient que les phénomènes de transport de matière ont pu être vues il y a quelques semaines/mois par les élèves, et qui plus est dans une autre discipline. "Infiniment intelligents" signifient qu'ils ont compris la notion à l'instant où elle a été clairement explicitée, et non qu'ils savent la mobiliser après des semaines d'inutilisation et dans un contexte qui n'est pas complètement semblable.
 - >>> Être impeccablement juste dans ses définitions, et prendre 15 s pour remonter qu'on est dans un contexte qu'ils ont déjà vu en classe de physique.
- Faire un montage devant jury différent de celui projeté au tableau, pour gagner du temps
 - >>> OK pour utiliser deux électrodes de travail en préparation pour gagner du temps, mais faire le vrai montage à 3 électrodes devant le jury.

Plus subjectivement, je trouve que la présentation de Lauren aurait méritée :

- Une minute de plus sur l'établissement du lien intensité - vitesse de réaction
- De ne pas introduire directement la vitesse surfacique, mais uniquement la vitesse dans un premier temps. Puis dans un second temps, monter par une petite expérience (plaque de fer vs. limaille de fer dans HCl) que la vitesse semble proportionnelle à la surface, et définir alors la vitesse surfacique. NB.: dans les faits, c'est bien la vitesse de réaction qui nous intéresse, et on fait apparaître la densité surfacique de courant...
- De faire apparaître la loi de Fick bien plus tôt, juste après avoir introduit la couche de diffusion, et expliciter comment évolue le profile de concentration en fonction du temps pour expliquer le profil linéaire qui sera utiliser (en régime permanent), et le réutiliser pour expliquer la limitation par la diffusion.
- De ne pas parler de "sel de Mohr", mais de "solution de fer(II)"... surtout quand on ne sait pas pourquoi on utilise du sel de Mohr à la place, par exemple, de chlorure ferreux.
- Enfin, commenter pendant la leçon sur l'existence ou non d'un trait de jauge à la base d'une pipette me semble être un choix moins pertinent pour meubler un temps de pipetage que de donner des éléments de cultures, de repréciser un aspect du montage ou de la théorie. Au final, ce qui importe pour le jury, c'est que vous sachiez pipeter. S'il voudra revenir sur la raison qui vous a poussé à arrêter de vider une pipette, le jury le fera lors de l'entretien.

Eléments de culture générale

Il y a sans doute moyen d'en ajouter. S'y prête particulièrement les aspects "application" (tonnage industriels du zinc, utilisation de la batteries au plomb dans les voitures, etc...)

Plan

Le plan présenté est le suivant :

- I. Cinétique électrochimique
 - A. Réaction électrochimique - vitesse de réaction

- B. Mécanisme de réaction
 - C. Obtention des courbes i-E
- II. Courbes intensité-potentiel
- A. Transfert électronique cinétiquement limitant
 - B. Transfert de matière cinétiquement limitant
 - C. Paramètres influents

L'esprit de ce plan est acceptable, mais on peut vouloir revoir certains intitulés de partie. Par exemple, avoir une sous-partie "Obtention des courbes i-E" en dehors de la partie "Courbes i-E" est un peu étrange. On pourrait appeler la sous-partie "Montage à 3 électrodes".

Un III. Application a été abordé, mais bien trop succinctement.

NB.: **il est possible d'aborder I. et II. en 25-30 min**, ce qui laisse du temps pour une ou deux applications.

Manipulations

Choix des expériences et des étapes de manipulations

Les choix sont bons.

On pourrait ne prendre que 1 ou 2 points pour le traçage de la courbe i-E pour gagner du temps.

La dépendance en surface de la vitesse de réaction peut être rapidement démontrée en comparant l'intensité de bullage quand on met une plaque de fer vs. de la limaille de fer.

On pourrait aussi ajouter en direct la courbe de réduction de l'eau sur fer sur la collection de courbe i-E qui démontre l'existence de surtensions.

Côté applications, on pourrait faire une batterie au plomb. Pendant la charge, on peut expliquer pourquoi une pile n'est pas rechargeable, et pourquoi une batterie au plomb l'est... voire montrer d'après le diagramme i-E que si on rechargeait une pile, on formerait H_2 par réduction de l'eau (danger, risque d'explosion). Puis décharge dans une ampoule ou un moteur. On peut rendre l'expérience quantitative en calculant l'énergie injectée dans la batterie, puis l'énergie restituée au récepteur choisi.

Maîtrise des gestes techniques

Rien à redire.

Pour les tests caractéristiques, on pourrait vouloir faire du zèle et montrer un tube témoin préparé en préparation, fait avec une solution contenant véritablement des ions $Fe(III)$, pour bien montrer la couleur prise par le test quand il est positif.

Autres manipulations possibles :

- Accumulateur au plomb : Daumarie, JFLM ou Sarrazin, au choix. On peut faire l'acquisition avec une galette Synchronie pour calculer un rendement. NB: faire deux cycles de

charge-décharge en préparation... l'accumulateur est plus performant après quelques utilisations.

L'entretien

Maîtrise des concepts annexes

Au vu des connaissances théoriques de Lauren, la discussion est rapidement allée sur des concepts plus complexe.

Attention cependant à maîtriser tous les aspects d'un montage, en particulier vous devez savoir pourquoi vous utilisez du sel de Mohr, et non du chlorure ferreux par exemple. Aussi, un "je ne sais pas" peut mieux valoir que d'essayer 3 différentes raisons inventées...

En ce qui concerne le fait que l'on observe 0,68 V comme potentiel standard pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ lors de l'expérience présentée, au lieu des 0,77 V tabulés, il s'agit bien d'une correction de type Debye-Hückel pour les coefficients d'activité qu'il faut prendre en compte. En effet :

$$E = E^0 + 0,06 \cdot \log \left(\frac{\gamma_{\text{ox}} C_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}} C_{\text{red}}} \right)$$

La loi simplifiée de Debye-Hückel donne

$$\gamma_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I}$$

Avec la force ionique I définie comme

$$I = \sum_{\text{ions } j} b_j z_j^2$$

Avec b_j les molalités (ie quantité de matière par unité de masse de solution, c'est à peu près la molarité dans une solution aqueuse pas trop concentrée ; l'avantage est que la molalité ne dépendant pas de la température).

Avec 0,05 M de Fe^{3+} , 0,15 M de Cl^- , 0,05 M de Fe^{2+} , 0,10 M de NH_4^+ et 0,10 M de SO_4^{2-} , on trouve :

$$I = 0,55 \text{ mol.kg}^{-1}$$

$$E = E^0 - 0,06 \times 0,5 \times \sqrt{0,55} \times (3^2 - 2^2) = 0,66 \text{ V}$$