

# LC8-Plans

marielucaspsi3

April 2022

Titrages : ne montrer que deux méthodes sur les quatre et se ramener à l'espèce qui marche pour les élèves : Fe/Ce ou I<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Titration stationnaire : ampérométrie à potentiel imposé

Ex de Fe/Ce : titrage des nitrates d'un engrais

Exemple: Synthèse de l'eau de Javel

Nernst pour la démontrer : Fe II, Fe III et H<sup>+</sup> H<sub>2</sub>

**Biblio** Cours de Vincent : ici

*Générateurs électrochimiques*, Mayé

*Linden's Handbook of Batteries*, Linden

*Chimie tout-en-un PCSI*, Fosset

*Chimie tout-en-un PC/PC\**, Fosset

*Chimie analytique*, Skoog

*Analyse chimique : méthodes et techniques expérimentales*, Rouessac

*Electrochimie*, Miomandre

*Electrochemistry : principles, methods, and applications*, Evans

*Electrochimie*, Lefrou

*De l'oxydoréduction à l'électrochimie*

## Contents

1	Capteurs électrochimiques	2
2	Méthodes stationnaires en électrochimie	2
3	Méthodes non stationnaires en électrochimie	3
4	Cinétique électrochimique	3
5	Techniques électrochimiques d'analyse	4
6	Description thermodynamique du transfert électronique	4
7	Thermodynamique red/ox en solution aqueuse	5

<b>8 Phénomènes de corrosion</b>	<b>5</b>
<b>9 Diagramme d'ellingham</b>	<b>6</b>
<b>10 Oxydoréduction dans la matière vivante</b>	<b>6</b>
<b>11 Accumulateurs</b>	<b>6</b>
<b>12 Electrolyses et électrolyseurs</b>	<b>6</b>

## 1 Capteurs électrochimiques

Electrode de Verre, électrode indicatrice, électrode de clarke Skoog, Ash p779, leçon Manon, Miomandre chap15

Niveau L3 (électrode de Clarke)

1. Capteurs potentiométriques (ACnov-dec 2004, 280-281, Fabry)
  - (a) L'électrode spécifique
  - (b) Equation de Nikolski
  - (c) Un exemple courant : l'électrode de verre
2. Capteurs ampérométriques ('Actualité Chimique N°279 - octobre 2004, Fabry)
  - (a) Senseur à oxygène de Clark (Skoog p681)
  - (b) Capteur à glucose (Mio p346, TI RE108 V1)

## 2 Méthodes stationnaires en électrochimie

Electrode tournante Cours Vincent Chap4, 2, Mio chap9, rouessac chap 20, skoog principes

Manip : Martinand-Lurin (p. 106)

Contexte : courbes  $i=f(E)$  : pallier de diffusion

1. Voltampérométrie stationnaire (Mio)
  - (a) Principe de la voltampérométrie
  - (b) Electrode tournante
  - (c) Ultra micro électrode
2. Utilisations et intérêt
  - (a) Détermination de coefficients de diffusion d'espèces électroactives (Vincent)  
Equation de Levich
  - (b) Titrages ampérométrique à potentiel imposé (Skoog Principes chap25)
  - (c) Sondage d'espèces en milieu bio

### 3 Méthodes non stationnaires en électrochimie

Voltamétrie cyclique Miomandre chap10, BUP ferrocène Aronica ici, cours Vincent

1. Chronoampérométrie
  - (a) Loi de Cottrell
  - (b) Détermination d'un coefficient de diffusion (BUP)
2. Voltampérométrie cyclique
  - (a) Principe
  - (b) Applications de la volta cyclique à la détermination de constante de complexation (Grub p118)

### 4 Cinétique électrochimique

Modèle de Butler Volmer L3 Intro : on a vu la thermo, mais on sait que ClO-présent dans les bouteilles malgré sa non stabilité. Raison : blocage cinétique.

Positionnement de l'intensité comme mesure de la cinétique :  $dq/dt$  : vitesse du transfert de charge.

La cinétique dépend du *transfert de masse* et du *transfert de charge*. en solution *Schéma à l'électrode*

1. Cinétique limitée par le transfert électronique (Vincent, Mio p77)
  - (a) Importance du potentiel dans la cinétique
  - (b) Modèle de Butler-Volmer  
Aspect énergétique de l'électron, répercussion partielle sur l'état de transition, équation d'Eyring, loi de vitesse du premier ordre
  - (c) Tracé des courbes  $i=f(E)$   
(voir Py Manon), droites de Tafel  
  
Mais courbes  $i=f(E)$  pas pareil loin :
2. Cinétique limitée par le transfert de matière (Mio chap 5, vincent)
  - (a) Différents modes de transport de matière
  - (b) Modèle conducto-diffusif de Nernst
  - (c) Allure des palliers de diffusion (Manon)
  - (d) Sonde à O<sub>2</sub> Clark

Tracé final des courbes  $i=f(E)$  : superposition des deux

## 5 Techniques électrochimiques d'analyse

Pour chaque technique, Skoog principes, miomandre chap8, cours vincent Suivi  
potentio : Bup Fe/Ce

Voltamétrie cyclique BUP ferrocène Aronica ici

Etude de mécanismes réactionnels par électrochimie, Electrode à disque tournant

1. Allure des courbes courant tension au cours du titrage (tableau d'avancement et allure)
2. Potentiométrie
  - (a) Potentiométrie à courant nul
  - (b) Potentiométrie à courant imposée
3. Ampérométrie
  - (a) Ampérométrie à potentiel imposé
  - (b) Ampérométrie à différence de potentiel imposé
4. Coulométrie  
Titration de la vitamine C dans ce BUP
5. Electrogravimétrie  
Dosage de l'aspirine par électrogravimétrie (Alain p73)

## 6 Description thermodynamique du transfert électronique

Potentiel électrochimique/Accès aux grandeurs de réaction à partir de piles

Niveau L3 (potentiel électrochimique)

Cours Vincent partie 2, Mio chap3, Verchier B.2

1. Potentiel électrochimique
  - (a) Nécessité d'un potentiel électrochimique Démo cours Vincent, écrite chez Mélanie et Marion
  - (b) Critère d'équilibre électrochimique
  - (c) Introduction du potentiel électrochimique
2. Accès aux grandeurs de réaction à l'aide de Piles
  - (a) Du potentiel chimique à l'équation de Nernst : Accès à la fem
  - (b) Coefficient de température de la pile (Fosset p320)
  - (c) Constante d'équilibre (Fosset p321)

## 7 Thermodynamique red/ox en solution aqueuse

Mesure de potentiels, Electrodes de référence, titrage

Miomandre, fosset PCSI chap 15, Manip 17 grub : Titration des nitrates d'un engrais , Lefrou

1. Mise en place du titrage
  - (a) Equation support du titrage, expression de la constante d'équilibre
  - (b) Montage du suivi potentiométrique
2. Réalisation du titrage
  - (a) Suivi colorimétrique
  - (b) Suivi potentiométrique : variation de potentiel

## 8 Phénomènes de corrosion

Droites de Tafel/Diagramme d'Evans, aération différentielle, corrosion par piqûre, contact entre deux métaux, anode sacrificielle, aération différentielle

TI COR620 V2 : corrosion et protection des métaux en milieu marin

TI TBA1054 : corrosion de aciers

TI COR810 V1 : méthodes électrochimiques pour l'étude de la corrosion

Miomandre chap 12, Fosset PC chap

1. Phénomène de corrosion
  - (a) Etude thermodynamique de la corrosion
  - (b) Etude cinétique de la corrosion
    - Potentiel et courant de corrosion, droites de Tafel et d'Evans, temps de corrosion
2. Formes de corrosion
  - (a) Corrosion uniforme
  - (b) Corrosion galvanique
  - (c) Aération différentielle (goutte d'Evans)
3. Protection contre la corrosion
  - (a) Protection par revêtement
  - (b) (Protection par courant imposé) si le temps
  - (c) Protection par anode sacrificielle

## 9 Diagramme d'ellingham

Voir Marion et Mélanie, très bien

## 10 Oxydoréduction dans la matière vivante

Chaîne respiratoire / Systèmes photosynthétiques / Modulation du pouvoir rédox de l'élément fer dans le vivant

Voir leçon raphaël Attention, les grandeurs standards sont définies à  $\text{pH}=0$  donc on ne peut pas calculer de constante thermodynamique à  $\text{pH}=7$ .

## 11 Accumulateurs

Accumulateur Lithium-Ion *Linden's Handbook of batteries*

Voir leçon raphaël, super nickel

## 12 Electrolyses et électrolyseurs

Optimisation industrielle d'un processus électrolytique, Rendement faradique, Sélectivité des réactions électrochimiques, procédé chlore-soude, production de dihydrogène

Procédé chlore soude : Mio p320, TI J 4 804

Intro sur les tonnages, le monde : Page du dichlore de l'elementarium

1. Le procédé
  - (a) Présentation générale  
Schéma anode, cathode, réactions,
  - (b) Dispositif industriel
2. Caractéristiques de l'électrolyse
  - (a) Thermodynamique de l'électrolyse
  - (b) Allure des courbes courant-tension Surtensions et choix des électrodes
3. Aspect énergétique
  - (a) Rendement faradique
  - (b) Optimisation du procédé