



DNS8 – Courbes courant-potentiel

1 – Fonctionnement d'une batterie à flux rédox à base de vanadium (Mines 2023)

(Extrait remanié du sujet qui fait suite à l'étude du diagramme potentiel-pH du vanadium proposée au DS3)

Un accumulateur est créée en associant deux compartiments de même volume, reliés électriquement par une membrane semi-perméable, l'un contenant les espèces du couple $\text{VO}_2^+(\text{aq})/\text{VO}^{2+}(\text{aq})$, l'autre, celles du couple $\text{V}^{3+}(\text{aq})/\text{V}^{2+}(\text{aq})$. Les deux compartiments sont maintenus à pH nul. Chacun contient une électrode en carbone. Des courbes courant-potentiel ont été enregistrées indépendamment à l'aide d'un montage à trois électrodes dans chaque compartiment au cours d'une charge de la batterie (Figure 1). D'après les données de potentiels standard tabulées à 298 K, $E^\circ(\text{VO}_2^+(\text{aq})/\text{VO}^{2+}(\text{aq})) > E^\circ(\text{V}^{3+}(\text{aq})/\text{V}^{2+}(\text{aq}))$.

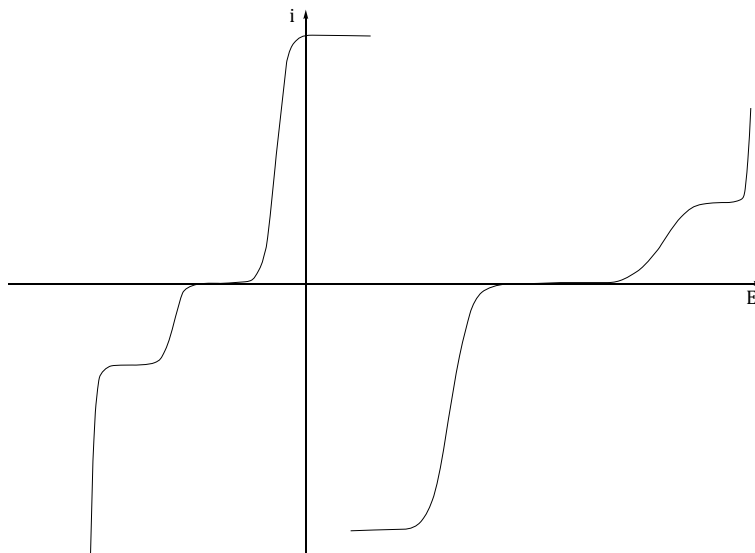


Figure 1 – Courbes (i-E) acquises dans chacun des deux compartiments au cours d'une charge de la batterie.

1. Schématiser et annoter le montage expérimental permettant d'enregistrer ce type de courbes.
2. Sur la figure A1 (annexe), indiquer les réactions électrochimiques aux électrodes. Justifier la présence ou l'absence de paliers.
3. Qualifier la nature rapide ou lente des systèmes correspondant à chaque demi-piles.
4. Dans le cas où l'accumulateur est utilisé en tant que générateur, attribuer les rôles d'anode et la cathode à partir d'une construction dont on justifiera le principe sur la figure A1. Écrire l'équation de réaction modélisant le fonctionnement en tant que pile.
5. Sur une construction réalisée sur la figure A2 en annexe, montrer sur un exemple la relation entre tension aux bornes du générateur et courant débité par le générateur.
6. Préciser l'évolution qualitative des courbes $i-E$ avec le temps lors de la charge de l'accumulateur. Des schémas serviront utilement à étayer le propos et à clarifier le raisonnement.

7. Après l'avoir définie, indiquer si les constructions réalisées en annexe tiennent compte de la chute ohmique.

Une analyse usuelle des batteries est la chronopotentiométrie. Dans cette technique, le système est soumis à un cycle charge/décharge. Durant le cycle, le courant est maintenu constant en valeur absolue à la fois pendant la charge et pendant la décharge. Si le courant est suffisamment faible, les potentiels d'électrode peuvent être exprimés grâce à la relation de Nernst. La Figure 2 donne un exemple idéal de courbe pour une charge et une décharge.

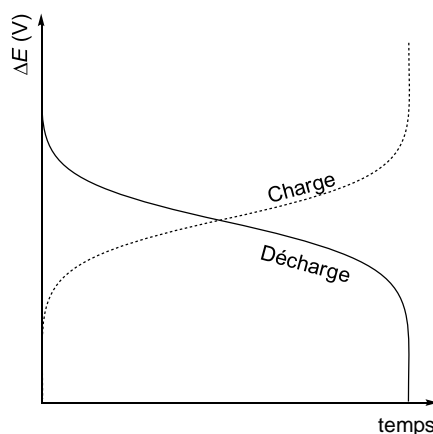


Figure 2 – Courbes chronopotentiométriques idéales pour une charge et une décharge.

8. En supposant un rendement faradique de 100 % lors de la charge de l'accumulateur, exprimer les concentrations des différentes espèces en fonction du courant imposé, du temps et du volume du compartiment. Les concentrations initiales des solutés VO^{2+} et V^{3+} sont notées C_0 avant le début de la charge, celles des solutés $\text{VO}_2^+(\text{aq})$ et $\text{V}^{2+}(\text{aq})$ sont initialement nulles. En déduire l'expression de la différence de potentiel ΔE lors de la charge en fonction des potentiels standard, du courant appliqué, du temps écoulé et de la concentration C_0 .
9. Exprimer de façon analogue les concentrations des différentes espèces lors de la décharge. En déduire l'expression de la différence de potentiel ΔE pendant la décharge en fonction des potentiels standard, du courant appliqué, du temps écoulé et de la concentration C_0 .
10. Confronter les prévisions des questions 8 et 9 aux courbes de la figure 2.

2 – Méthodes électrochimiques de suivi de titrage (ENS Lyon 2021)

Les méthodes électrochimiques présentent divers avantages par rapport aux méthodes purement chimiques, par exemple en termes de coût et d'automatisation. On peut par exemple suivre le même titrage à l'aide d'un montage à 2 ou 3 électrodes. Pour comprendre ces différentes méthodes de suivi, il est utile de procéder à un titrage chimique et de tracer des courbes courant-potentiel à différents stades du titrage.

L'étude est menée sur l'exemple du titrage du diiode I_2 par l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, son oxydant conjugué, sont électroinactifs à l'intérieur du domaine d'inertie électrochimique de l'eau. Les systèmes I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ sur électrode de platine sont considérés rapides.

11. Les solutions aqueuses de diiode dont la concentration est supérieure à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont préparées par dissolution de diiode solide dans une solution d'iodure de potassium. Justifier cette méthode de préparation.

Dans la suite du problème, il sera considéré que la solution de diiode titrée contient l'ion iodure avant tout ajout de la solution de thiosulfate de sodium.

12. En explicitant votre démarche, identifier le faisceau de courbes courant–potentiel correspondant au titrage d’une solution du diiode par l’ion thiosulfate de sodium parmi les quatre propositions de la figure 3. Pour ce faisceau, faire correspondre ses courbes constitutives (a, b, c et d) à un des quatre stades suivants du titrage :

$$V = 0 \quad ; \quad V = \frac{V_{eq}}{2} \quad ; \quad V = V_{eq} \quad ; \quad V > V_{eq}$$

où V est le volume de titrant versé. Les réponses devront être argumentées.

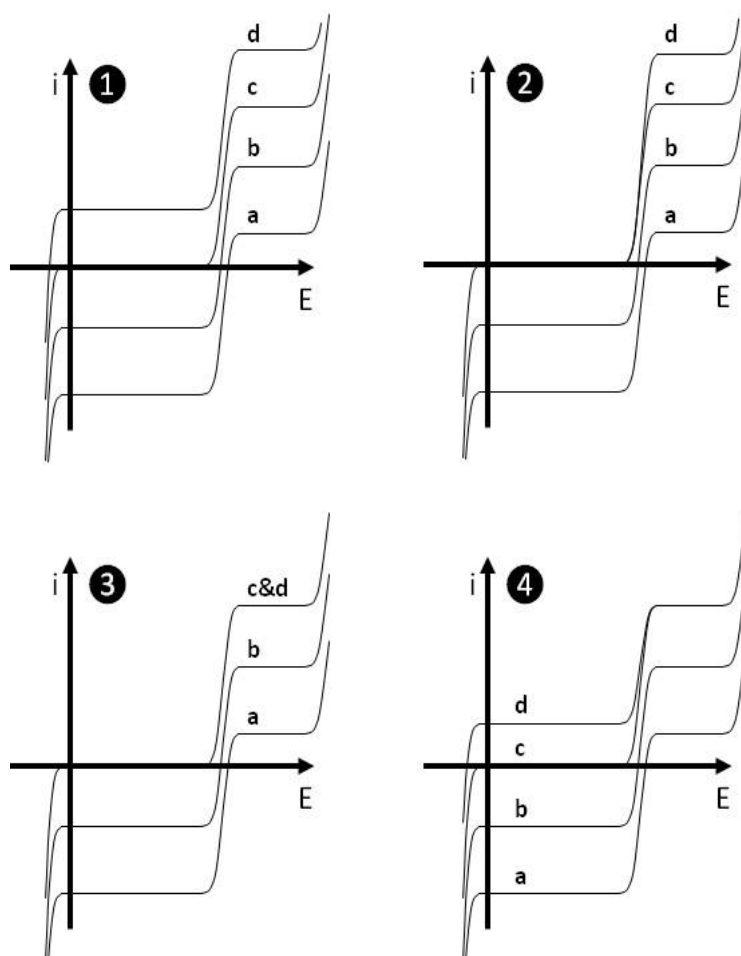


Figure 3 – Faisceaux de courbes courant–potentiel à attribuer pour la question 12

13. Associer à chacune des expériences (A, B, C) décrites ci-dessous, l’une des courbes de suivi présentées à la figure 4. La réponse devra être argumentée à l’aide de constructions graphiques réalisées sur des reproductions du faisceau de courbes courant-potentiel retenu à la question précédente.

- A. Le potentiel de l’électrode de travail est imposé grâce à un montage à 3 électrodes de telle manière que le courant traversant l’électrode soit égal au courant limite de diffusion de l’ion iodure. La courbe de suivi est obtenue en reportant la valeur du courant traversant cette électrode en fonction du volume de titrant versé.
- B. Dans le bécher de titrage sont installées deux électrodes de platine. Un courant faible et constant est imposé entre ces électrodes à l’aide d’un générateur. La courbe de suivi est obtenue en reportant la différence de potentiel entre ces deux électrodes en fonction du volume de titrant versé.
- C. Dans le bécher de titrage sont installées deux électrodes de platine. Une différence de potentiel constante est maintenue entre ces électrodes tout au long du titrage grâce à un générateur. La courbe de suivi est obtenue en reportant l’intensité traversant l’anode en fonction du volume de titrant versé.

14. Comparer la précision de la détermination du volume à l'équivalence à l'aide de ces différentes méthodes.

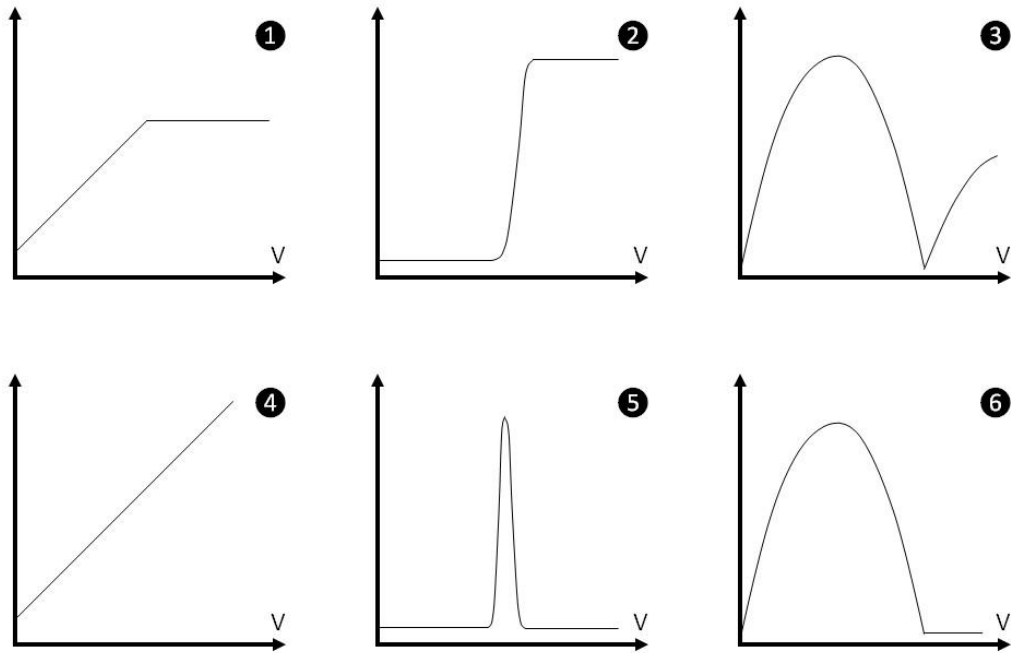
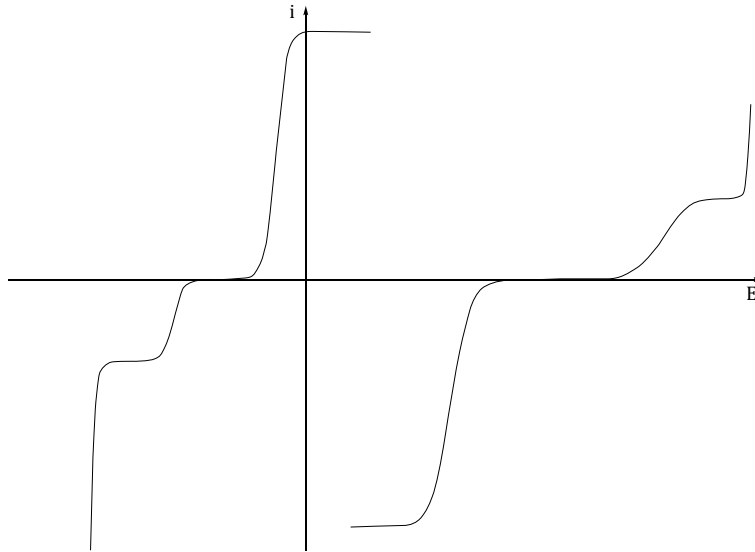


Figure 4 – Courbes de dosage à identifier et attribuer pour la question 13

A1 Schéma à annoter pour rendre compte du fonctionnement en mode PILE



A2 Schéma à annoter pour rendre compte du fonctionnement en mode CHARGE

