



DNS8 – Courbes courant-potentiel

1 - Fonctionnement d'une batterie à flux redox à base de vanadium

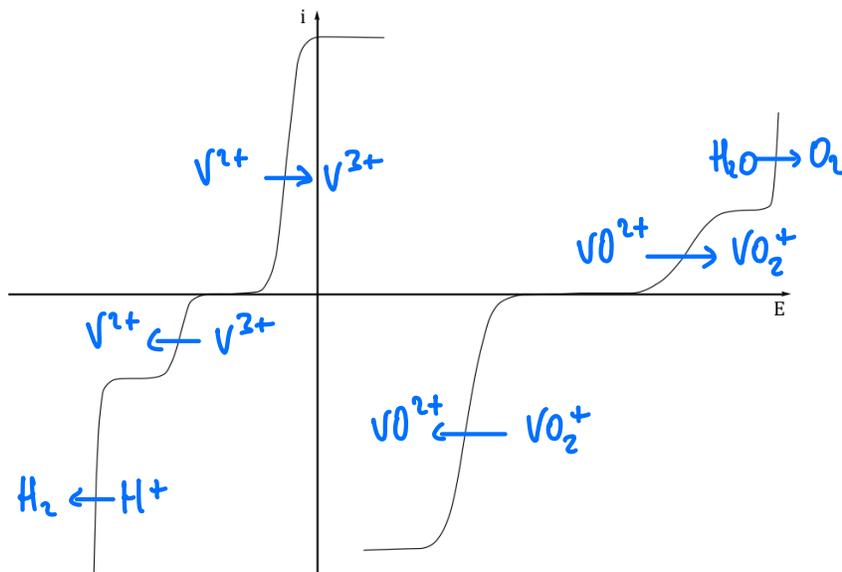
① Flottage à 3 électrodes.

- Electrode de travail
- Electrode de référence
- Contre-électrode

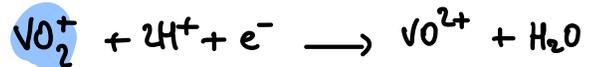
} mesure E_{ET}

} mesure i et variation du potentiel de l'électrode de travail grâce à 1 générateur

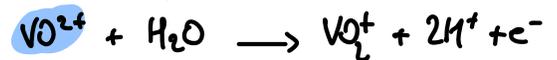
② $E^0(VO_2^+/VO^{2+}) > E^0(V^{3+}/V^{2+})$



On note l'existence de courants limites de diffusion lors du processus à l'électrode nécessite la diffusion d'un soluté jusqu'à la surface de l'électrode. C'est le cas par les réductions :



et par les oxydations :



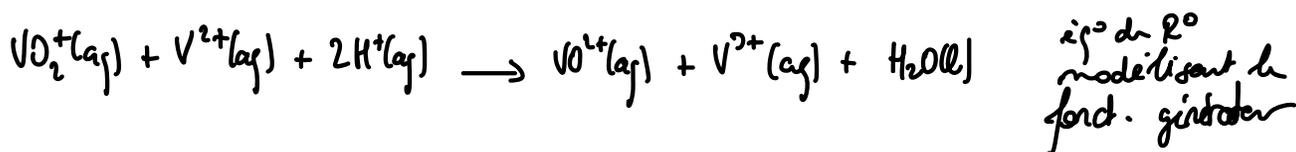
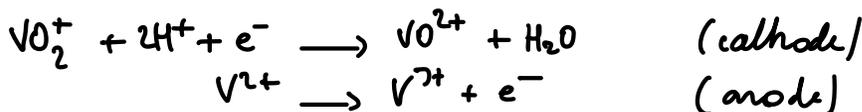
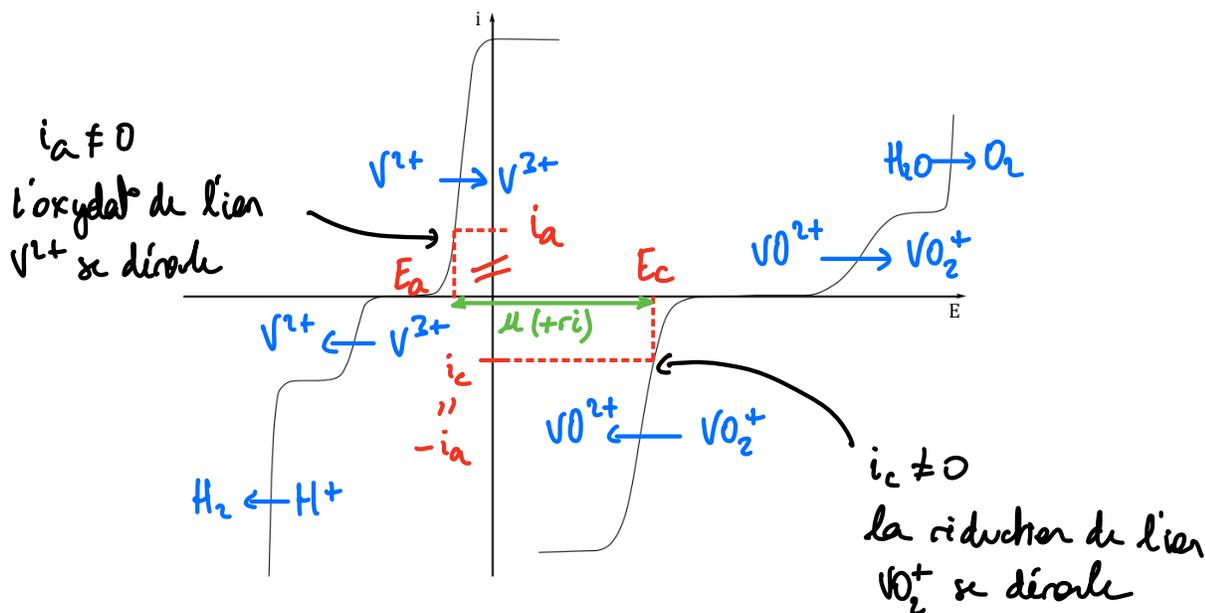
● espèce diffusante.

Les processus d'oxydation et de réduction de l'eau ne font pas intervenir

③ l'existence de potentiels seuils attendus de caractère lent des systèmes correspondant à chaque demi-pile.

④ Dans un générateur, la transformation est spontanée.

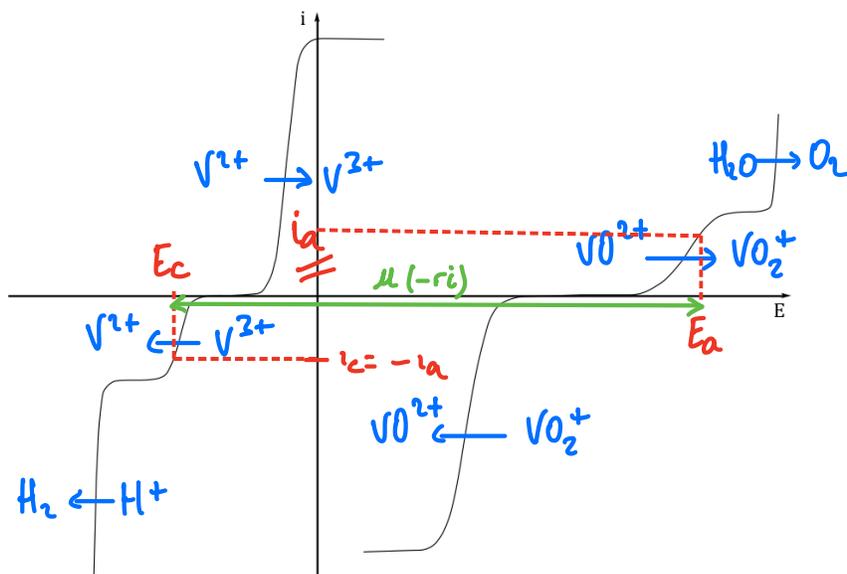
lors du fonctionnement, les deux demi-piles sont parcourues par un courant égal en valeur absolue et non nul.



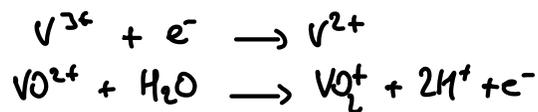
La construction graphique sur-solime la tension délivrée car elle ne tient pas compte de la chute ohmique, d'où la notation $\mu(+ri)$.

⑤ Cette fois, la question traite de la charge de l'accumulateur

Il y a électrolyse. Les deux compartiments restent parcourus par le même courant en valeur absolue. Le générateur impose une différence de potentiel entre les compartiments. La transformation mesurée n'est pas la transformation favorable.



Cette fois, à l'anode, se produit l'oxydation de VO_2^+ , et à la cathode, la réduction de V^{3+} .



La construction graphique sous-solime la tenir à appliquer car elle ne tient pas compte de la chute ohmique, d'où la notation $u(-ri)$.

⑥ L'évolution des potentiels à courant nul ou sans date marginale, mais les courants limites de diffusion sont très dépendants de la concentration des espèces.

Au début de l'électrolyse, la pile se décharge. On peut supposer que les concentrations de ions VO_2^+ et V^{2+} sont très faibles. Leur contribution n'est pas prise en compte de la trace.

Au même que l'électrolyse se déroule, ces ions s'accumulent : des paliers de diffusion apparaissent sur les courbes. Parallèlement, les ions VO_2^+ et V^{3+} sont consommés. Les paliers de diffusion se rapprochent de l'axe des abscisses.

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{(NO_2^+/NO_2)} - E_{(V^{2+}/V^{3+})} \\ &= E_{(NO_2^+/NO_2)}^{\circ} - E_{(V^{2+}/V^{3+})}^{\circ} + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{[NO_2^+][H^+]^2}{[NO_2^+][e^-]^2} \times \frac{[V^{2+}]}{[V^{3+}]} \right) \\ &= E_{(NO_2^+/NO_2)}^{\circ} - E_{(V^{2+}/V^{3+})}^{\circ} + \frac{2RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{I \Delta t / VF}{C_0 - I \Delta t / VF} \right) - 2 \frac{RT \ln 10}{F} pH \end{aligned}$$

$$\Delta E = E_{(NO_2^+/NO_2)}^{\circ} - E_{(V^{2+}/V^{3+})}^{\circ} - \frac{2RT \ln 10}{F} \left[\log \left(\frac{C_0 VF}{I \Delta t} - 1 \right) + pH \right]$$

quand Δt augmente, $\frac{C_0 VF}{I \Delta t} \downarrow \Rightarrow - \frac{2RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{C_0 VF}{I \Delta t} - 1 \right) \uparrow$
 $\Rightarrow \Delta E \uparrow$.

⑨ Par analogie, lors de la décharge,

$$[V^{2+}] = C_0 - \frac{I \Delta t}{VF}$$

$$[V^{3+}] = \frac{I \Delta t}{VF}$$

$$[NO_2^+] = C_0 - \frac{I \Delta t}{VF}$$

$$[NO_2^+] = \frac{I \Delta t}{VF}$$

$$\Delta E = E_{(NO_2^+/NO_2)} - E_{(V^{2+}/V^{3+})} = \dots$$

$$\Delta E = E_{(NO_2^+/NO_2)}^{\circ} - E_{(V^{2+}/V^{3+})}^{\circ} + \frac{2RT \ln 10}{F} \left[\log \left(\frac{C_0 VF}{I \Delta t} - 1 \right) - pH \right]$$

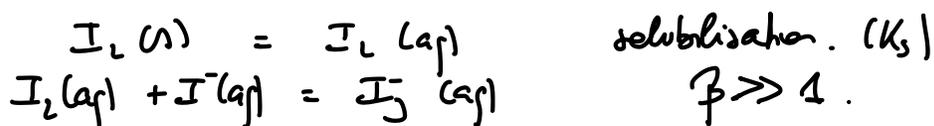
Cette fois, ΔE est une fonction croissante de t .

⑩ la symétrie des représentations est cohérente avec les expressions précédentes par de expériences en milieu tamponné.

2- Méthodes électrochimiques de suivi de titrage

(11) le diiode, apolaire, n'est très peu soluble dans l'eau.

En présence d'ion iodure I^- , la solubilité du diiode n'est augmentée par formation d'ion triiodure I_3^- .



En présence d'un grand excès d'ion iodure, le diiode n'est pratiquement transformé en ion triiodure.

(12) Soit C_1 la concentration initiale d'ion iodure avant le début du titrage et C_0 , celle du "diiode" avant le début du titrage.



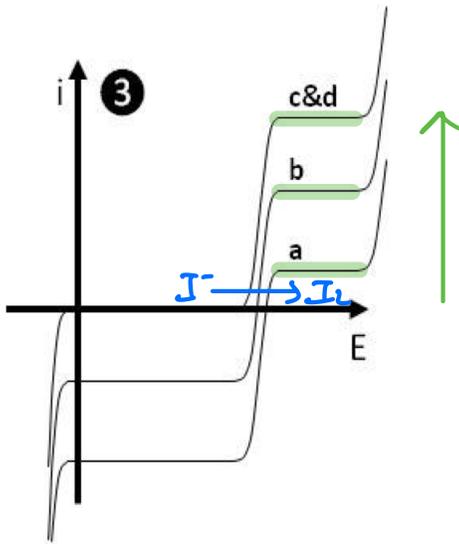
	qt mat I^-	qt mat I_2	
$V=0$	$C_1 V_0$	$C_2 V_0$	a
$V = V_{eq}/2$	$(C_1 + C_2) V_0$	$\frac{1}{2} C_2 V_0$	b
$V = V_{eq}$	$(C_1 + 2C_2) V_0$	ϵ	} c = d
$V > V_{eq}$	$(C_1 + 2C_2) V_0$	ϵ	

existence d'un courant limite de diffusion qui croît jusqu'à l'équivalence (oxydat° de $I^- \rightarrow i > 0$)

existence d'un courant limite de diffusion pour $i < 0$ qui diminue jusqu'à l'équivalence

⇒ Faisceau de courbes (3)

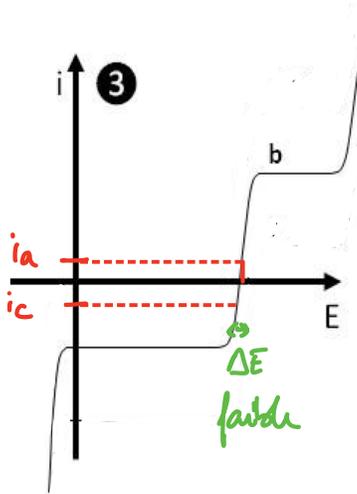
⑬ [A] $i_{lim} = f(v)$.



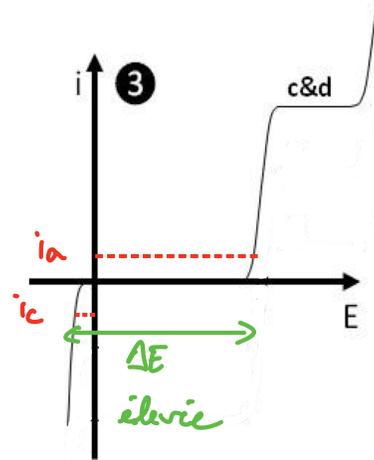
I_{lim} croît de manière affine jusqu'à l'équivalence puis comm de croître (si la dilution induite par l'introduction de la solution titrant est négligeable).

⇒ Courbe ①

⑭ [B] $\Delta E = f(v)$ par un micro-courant imposé ($i_a = -i_c$).



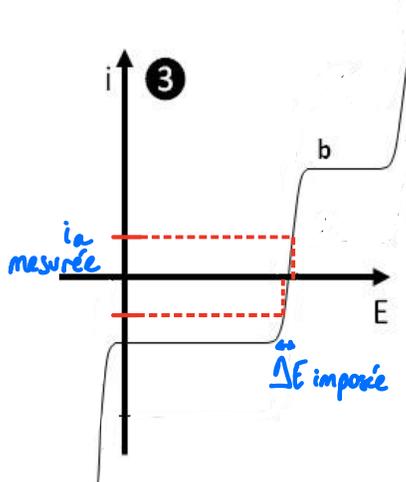
Avant l'équivalence



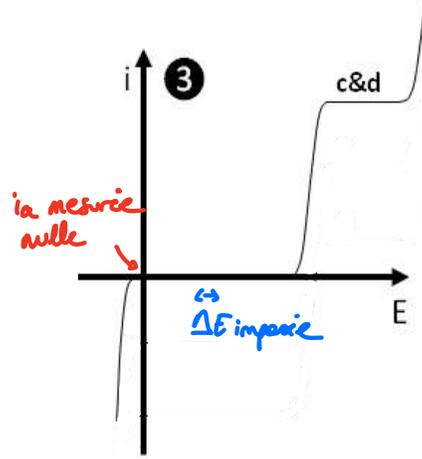
Après l'équivalence

Courbe ②

⑮ [C] $i = f(v)$ par une faible tdp imposée. Δ il faut tps $i_a = -i_c$.



Avant l'équivalence



Après l'équivalence

Courbe ③

(condoser pas indente)

(14) la détection de l'équivalence nécessite une identification nette de V_{eq} .

Méthode A : courbe a priori constituée de 2 parties affines
(ilim de conc° puis ilim = 0 si l'on a une correction de la dilution ou que le volume de titrant resté est négligeable devant le volume titré)

→ détermination aisée et assez précise.

Méthode B : A priori, l'équivalence conduit à 1 nette variation de ΔE .

→ paraît acceptable.

Méthode C : le courant reste d'abord faible puis deviant
ral. Les variations sont-elles suffisantes pour
nettement détecter V_{eq} ?

En colorimétrie, la détection de l'équivalence se fait à la goutte près
(1/20^{ème} de millilitre).

Difficile par les méthodes électrochimiques présentées ici de faire mieux...