



DNS8 – Courbes courant-potentiel

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

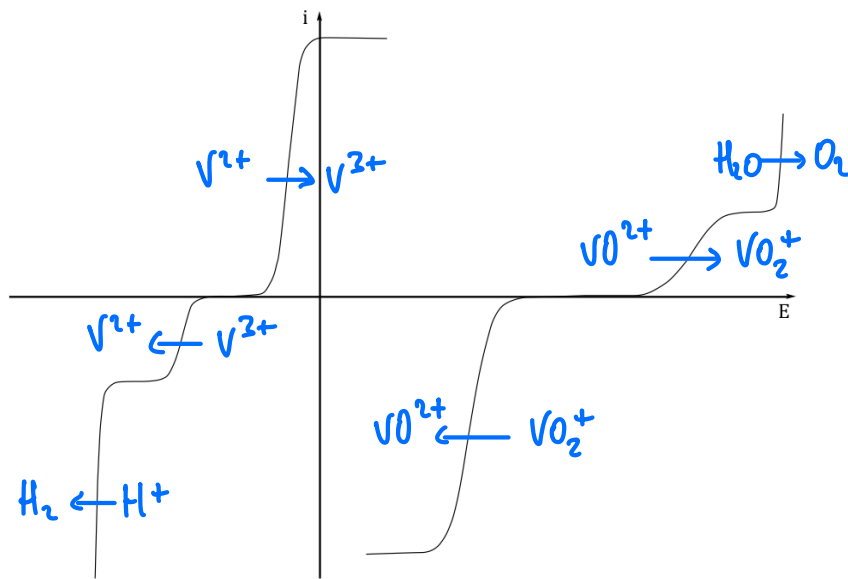
① Flottage à 3 électrodes.

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

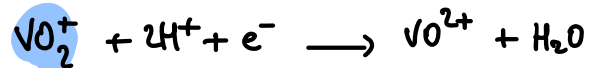
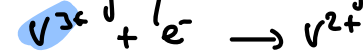
} mesure  $E_{ET}$

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

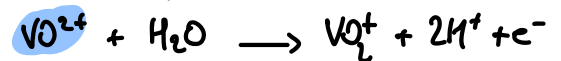
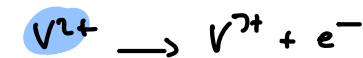
②  $E^{\circ}(VO_2^+/VO^{2+}) > E^{\circ}(V^{3+}/V^{2+})$



On note l'existence de courants limites de diffusion lors- le 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 :



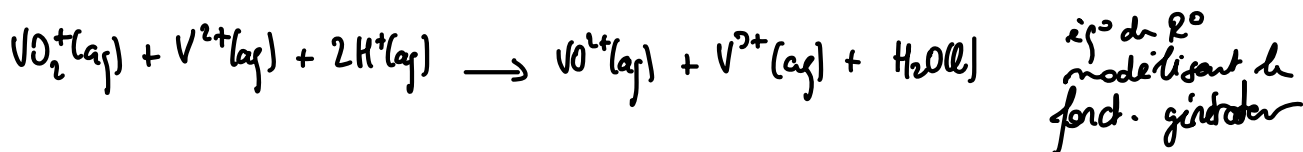
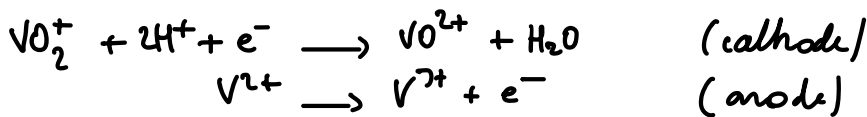
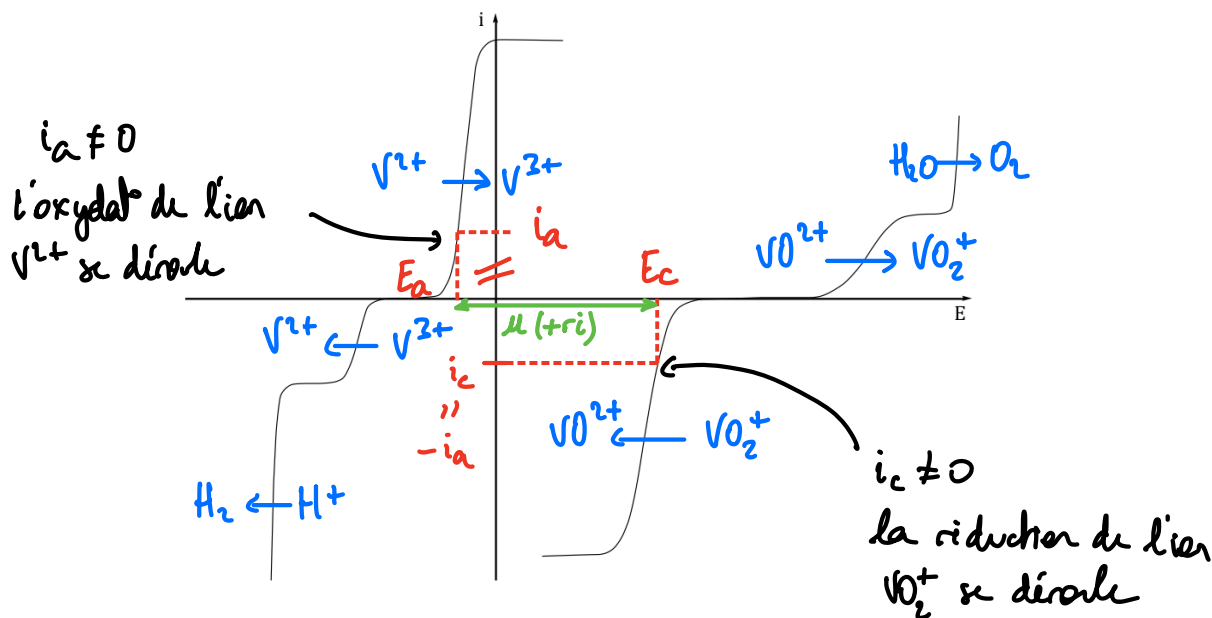
● espèce diffusante.

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.

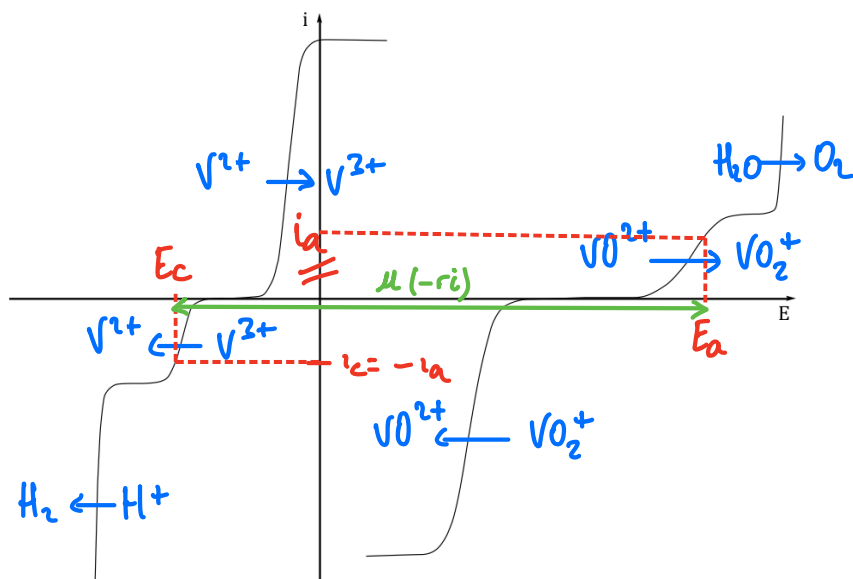
lors du fonctionnement, les deux demi-piles sont parcourues par un courant égal en valeur absolue et non nul.



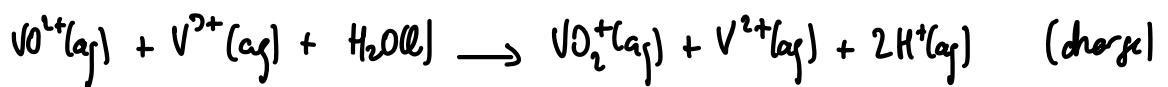
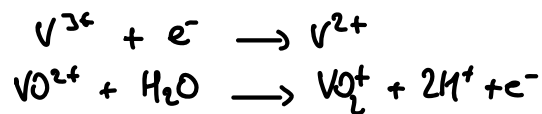
La construction graphique sur-solime la tension délivrée car elle ne tient pas compte de la chute ohmique, d'où la notation  $U(+ri)$ .

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  $V^{3+}$ .

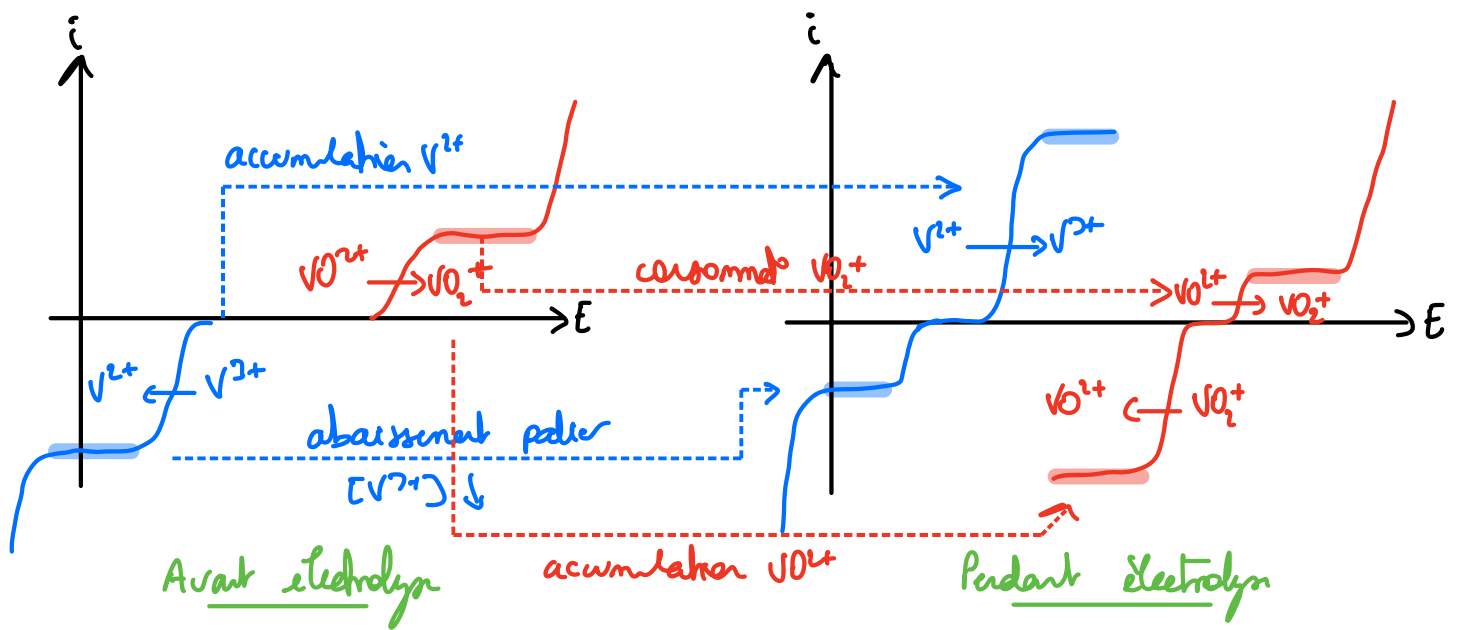


La construction graphique sous-estime la tension à appliquer car elle ne tient pas compte de la chute ohmique, d'où la notation  $\mu(-ri)$ .

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.



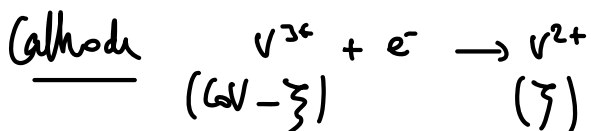
⑦ Les constructions ne tiennent pas compte de la chute ohmique car cette tension correspond à un effet résistif associé au passage du courant à travers les milieux séparant l'anode et la cathode.

Or, les courbes  $i-E$  prises sont représentées par des enregistrements indépendants, l'un avec l'anode plongeant dans l'électrolyte, l'autre avec la cathode plongeant dans l'électrolyte.

⑧ Initialement, avant le début de la charge,  $[V^{3+}] = [VO^{2+}] = C_0$   
 $[V^{2+}] = [VO_2^+] = 0$

Si le rendement faradique est de 100%, cela signifie que l'intégralité des  $e^-$  mis en circulation par le générateur est utilisé par les processus cités.

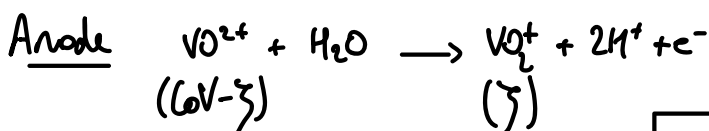
Dans tous les cas, la qt de matière d' $e^-$  débitée, s'écrit :  $n_{e^-}^{\text{débitée}} = \frac{I\Delta t}{F}$ .



$$n_{e^-}^{\text{débitée}} = \xi = \frac{I\Delta t}{F}$$

$$[V^{3+}] = C_0 - \frac{I\Delta t}{VF}$$

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



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

$$[VO_2^+] = \frac{I\Delta t}{VF}$$

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

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

quand  $\Delta t$  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,

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

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

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

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

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

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

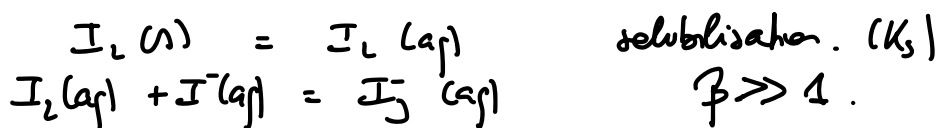
Cette fois,  $\Delta E$  est une fonction croissante de  $t$ .

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

## 2- Méthodes électrochimiques de suivi de titrage

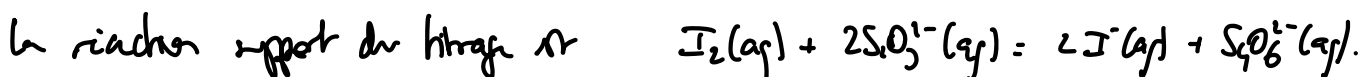
(11) le diiode, apolaire, n'est très peu soluble dans l'eau.

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



En présence d'un grand excès d'ion iodure, le diiode est intégralement 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.



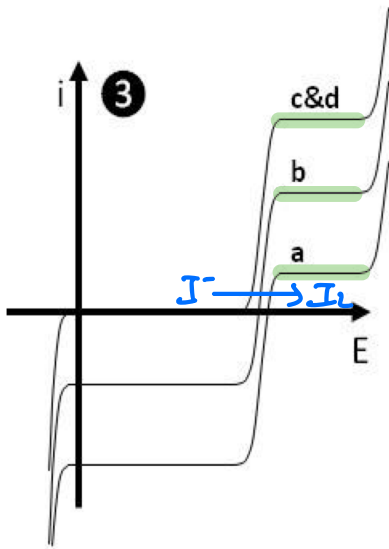
	qt mat $I^-$	qt mat $I_2$	
$V=0$	$C_1 V_0$	$C_2 V_0$	a
$V = V_{eq}/2$	$(C_1 + C_2) V_0$	$\frac{1}{2} C_2 V_0$	b
$V = V_{eq}$	$(C_1 + 2C_2) V_0$	$\varepsilon$	} c = d
$V > V_{eq}$	$(C_1 + 2C_2) V_0$	$\varepsilon$	

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)

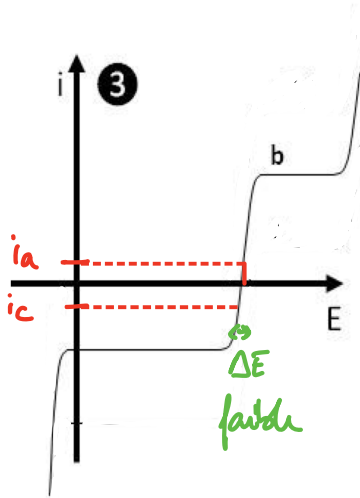
⑬ [A]  $i_{lim} = f(v)$ .



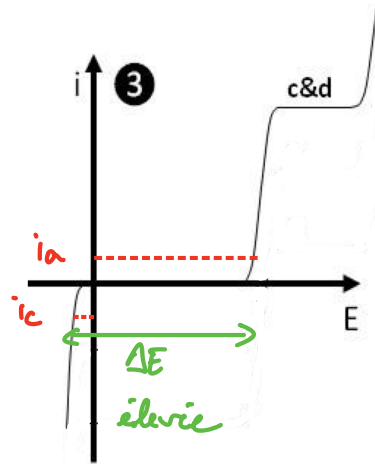
$I_{lim}$  croît de manière affine jusqu'à l'équivalence puis cesse de croître (si la dilution induite par l'introduction de la solution titrant est négligeable).

⇒ Courbe ①

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



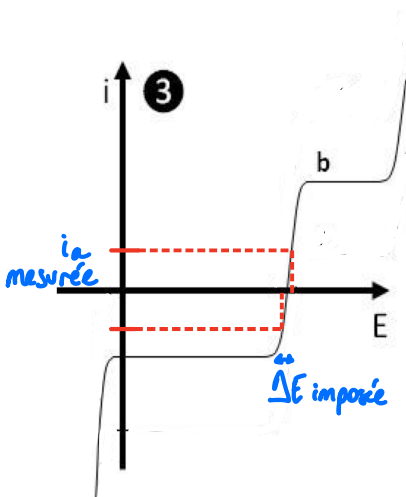
Avant l'équivalence



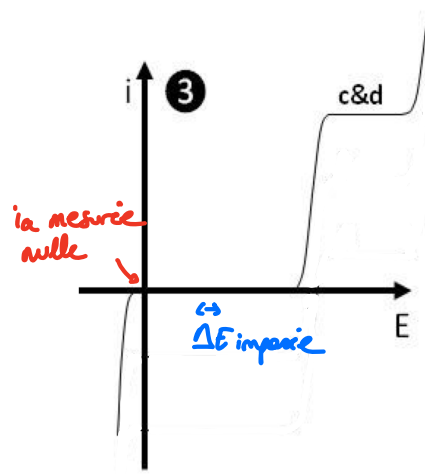
Après l'équivalence

Courbe ②

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



Avant l'équivalence



Après l'équivalence

Courbe ③

(condenser 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 = du si l'on a une  
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  $\Delta E$ .

→ paraît acceptable.

Méthode C : le courant reste d'abord faible puis deviant  
aut. 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<sup>ème</sup> de millilitre).

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