

Devoir Maison d'électrochimie

1. Préambule

1. Proposer une définition de l'électrochimie.
2. Donner le nom de l'inventeur de la première pile électrique, ainsi que l'année de sa publication.
3. Donner l'année de la réalisation de la première électrolyse et le nom des personnes qui l'ont réalisé. Qu'ont-ils réussi à montrer grâce à cette électrolyse ?
4. Citer trois prix Nobel associés à l'électrochimie.
5. Citer un procédé de synthèse industrielle utilisant l'électrochimie. Le présenter en quelques lignes à l'aide d'un schéma et de courbes intensité-potentiel. Donner le tonnage annuel de la production du composé produit.

2. Etude de la réactivité de systèmes biologiques par catalyse redox *D'après*

ENS Ulm 2018

De nombreuses protéines catalysant des réactions d'oxydo-réduction sont impliquées dans des processus biochimiques fondamentaux comme la respiration ou la photosynthèse. Cependant, l'étude des propriétés redox de ces objets complexes est difficile car le transfert d'électron direct entre une protéine donnée et une électrode peut être extrêmement lent. Ceci rend impossible la mesure directe d'une courbe courant-potentiel caractérisant le couple redox étudié. Cette difficulté peut être surmontée en utilisant la catalyse redox qui introduit un second système redox servant de médiateur.

Cette partie s'intéresse à la caractérisation des propriétés redox de la protéine *centrine humaine* qui est impliquée dans les mécanismes de division cellulaire et possède une activité antioxydante. On notera le couple redox de cette protéine $\text{Prot}^+/\text{Prot}$. Le système médiateur choisi pour la catalyse redox est le couple $\text{Os}(\text{bipyridine})_3^{3+} / \text{Os}(\text{bipyridine})_3^{2+}$ (noté $\text{M}_{\text{ox}}/\text{M}_{\text{red}}$), de potentiel standard E_M° . Les structures de ces systèmes sont représentées sur la **figure 1**.

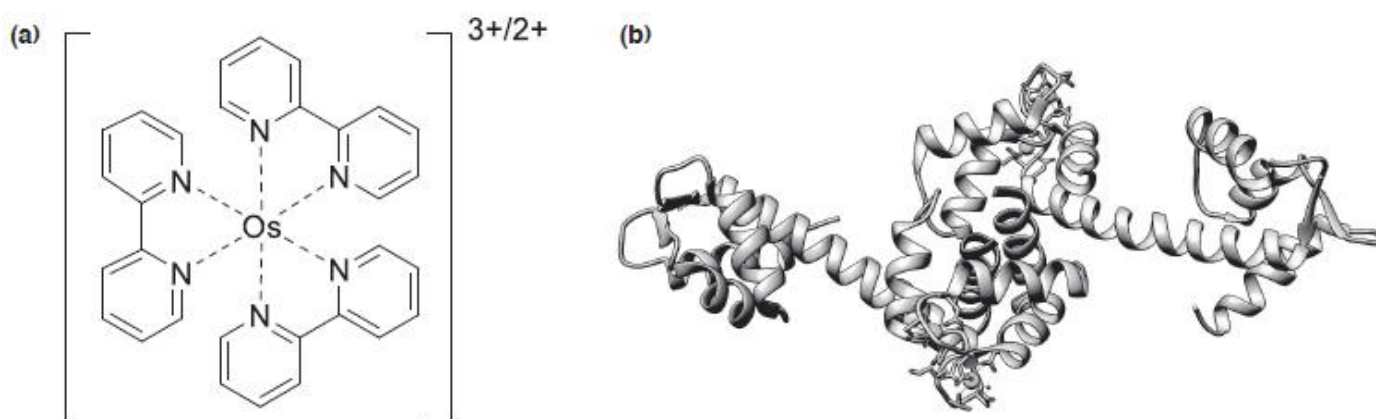


Figure 1 – (a) Structure du complexe médiateur $\text{Os}(\text{bipyridine})_3^{3+} / \text{Os}(\text{bipyridine})_3^{2+}$; (b) Représentation schématisée de la structure de la protéine *centrine humaine*.

Données et conditions de l'étude

On se place dans toute cette partie dans des conditions stationnaires. On admet qu'il est possible de raisonner à une seule dimension sans perte de généralité, en ne considérant que la distance x à l'électrode, avec $x = 0$ correspondant à la surface de l'électrode (voir **figure 2**). La couche de diffusion désigne la zone d'épaisseur δ_{diff} au voisinage de l'électrode où les concentrations diffèrent de celles dans le reste de la solution. On désigne par D_X et $J_X(x)$ le coefficient de diffusion et le flux en x de l'espèce X (où X peut être M_{red} , M_{ox} , Prot ou Prot^+). On note T la température et S la surface de l'électrode.

Suivant la convention usuelle, les courants d'oxydation sont positifs et tous les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

- $S = 1 \text{ mm}^2$
- $D_{M_{\text{red}}} = D_{M_{\text{ox}}} = D_{\text{Prot}} = D_{\text{Prot}^+} = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (sauf aux questions **27** et **28**)
- $F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- $T = 298 \text{ K}$
- $E^\circ(M_{\text{ox}}/M_{\text{red}}) = E_M^\circ = 0,62 \text{ V}$

Tous les coefficients d'activité seront pris égaux à 1.

2.1 – Etude du médiateur seul

On se concentre dans cette sous-partie sur les propriétés du médiateur au voisinage de l'électrode en l'absence de protéine. L'objectif de cette sous-partie est de relier le potentiel de l'électrode au courant qui la traverse, ainsi que de déterminer les flux des espèces M_{red} et M_{ox} à proximité de l'électrode. On se placera dans le cas du transfert **uniélectronique** indiqué sur la **figure 2**.

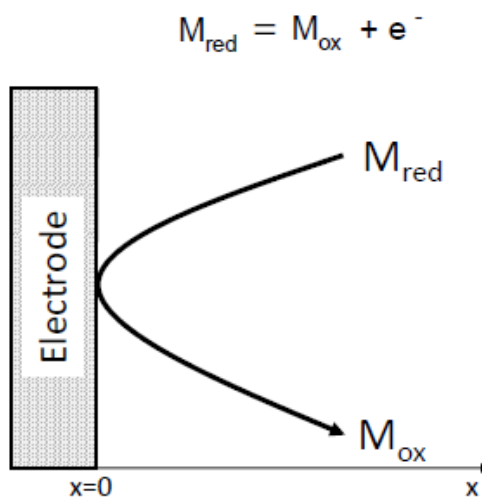


Figure 2 – Représentation schématique de l'oxydation de M_{red} sur l'électrode.

On prépare une solution aqueuse de nitrate de potassium KNO_3 de concentration $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, à laquelle on ajoute une quantité de médiateur sous forme réduite conduisant à une concentration $[M_{\text{red}}] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Aucun médiateur oxydé n'est introduit. On note $[M_{\text{ox}}]_s$, $[M_{\text{red}}]_s$ les concentrations de M_{ox} et M_{red} en solution loin de l'électrode, et $[M_{\text{ox}}]_{\text{el}}$, $[M_{\text{red}}]_{\text{el}}$ les concentrations de M_{ox} et M_{red} à la surface de l'électrode. On mesure la courbe courant-potential du système considéré sur une première électrode pour laquelle le système $M_{\text{ox}}/M_{\text{red}}$ est rapide.

Le résultat est représenté sur la **figure 3**.

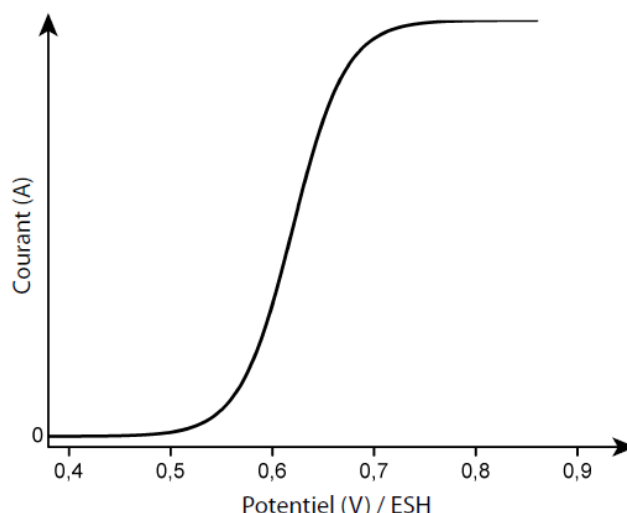


Figure 3 – Courbe courant-potential d'une solution contenant M_{red} à la concentration $[M_{\text{red}}] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

6. Comment procéder expérimentalement pour tracer des courbes courant-potential stationnaires ? Donner une explication précise mais concise et un schéma du montage utilisé.
7. Justifier la forme de la courbe et décrire ses différentes parties. *On expliquera pourquoi le courant ne devient significatif qu'au voisinage du potentiel standard du couple $M_{\text{ox}}/M_{\text{red}}$. On précisera l'origine du palier observé aux potentiels les plus élevés.*
8. Reproduire la **figure 3** et tracer, en veillant à bien la distinguer, la courbe courant-potential de la même solution avec une deuxième électrode sur laquelle le système $M_{\text{ox}}/M_{\text{red}}$ est lent.
9. Citer les différents modes de transport de la matière à prendre en compte dans une expérience d'électrochimie.
10. KNO_3 est appelé électrolyte support. Définir ce terme. Quel est son intérêt ? Donner la distinction entre électrolyte fort et électrolyte faible.
11. Expliquer à l'aide d'un schéma le fonctionnement de l'électrode standard à hydrogène. Citer une autre électrode de référence couramment utilisée en électrochimie et la décrire très brièvement.

Dans la suite, on se place dans le cadre simplifié du modèle de Nernst qui considère que la solution est homogène au-delà de la distance δ_{diff} et que pour des distances $0 \leq x \leq \delta_{\text{diff}}$ seule la diffusion intervient ; celle-ci peut être prise en compte à l'aide de la loi de Fick.

12. Donner la loi de Fick reliant le flux J_X d'une espèce X au gradient de sa concentration. Justifier que l'on ne considère que l'intervention de la diffusion dans la zone $0 \leq x \leq \delta_{\text{diff}}$.
13. Ecrire le principe de conservation de la matière, appliqué à un système que l'on précisera et en déduire l'expression de la seconde loi de Fick (équation reliant les dérivées partielles de la concentration en fonction de la concentration C_X de l'espèce X, du coefficient de diffusion D_X , du temps t et de la coordonnée d'espace x). *Cette loi, qui ne sera pas utilisée pour la suite, est très importante pour décrire la chronoampérométrie ou la voltamétrie cyclique qui sont abordées en partie 4.*

- 14.** Justifier que dans le modèle de Nernst les profils de concentration selon la distance à l'électrode sont des portions de droites.
- 15.** Tracer les profils de concentrations de M_{ox} et M_{red} en fonction de x lorsque le potentiel est de 0,80 V, en distinguant clairement les deux espèces.
- 16.** Comment peut-on faire le lien entre la vitesse de la réaction et l'intensité du courant dans le cas d'un échange à n électrons ?

Dans le cas étudié ici, la vitesse v de la réaction électrochimique peut s'exprimer :

$$v = -\frac{I}{F \cdot S} = J_{M_{red}}(x = 0)$$

- 17.** Indiquer quelle relation est vérifiée entre les flux M_{red} et M_{ox} en justifiant son origine. En déduire une relation entre $[M_{red}]_s$ et $[M_{red}]_{el}$ et $[M_{ox}]_{el}$.

Le courant limite d'oxydation $I^{l,ox}$ est donné par :

$$I^{l,ox} = \frac{F \cdot S \cdot D_{M_{red}} [M_{red}]_s}{\delta_{diff}}$$

- 18.** Déterminer la valeur numérique du courant limite d'oxydation pour une couche de diffusion d'épaisseur $\delta_{diff} = 5 \mu m$. Déterminer le courant limite de réduction $I^{l,red}$ dans ces mêmes conditions.

On se place maintenant à un potentiel de 0,67 V. On rappelle que le système M_{ox}/M_{red} est rapide sur l'électrode utilisée (la loi de Nernst est vérifiée en $x = 0$).

- 19.** Calculer la valeur du rapport $[M_{ox}]_{el}/[M_{red}]_{el}$ à $E = 0,67$ V. En déduire les valeurs des concentrations $[M_{ox}]_{el}$ et $[M_{red}]_{el}$ à ce potentiel.
- 20.** Calculer le courant au potentiel $E = 0,67$ V.

2.2 Etude de la catalyse redox

Après avoir relié le courant au potentiel d'électrode pour le médiateur seul dans la sous-partie précédente, cette sous-partie s'intéresse au processus de catalyse redox en présence de la protéine et du médiateur, représenté **figure 4**.

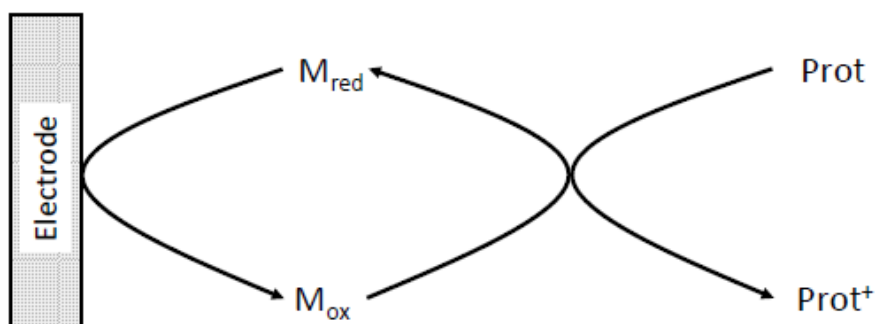
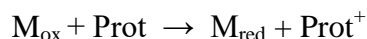


Figure 4 – Schéma du principe de la catalyse redox

La réaction entre la protéine et le médiateur



est considérée comme quantitative et instantanée par rapport aux autres processus. L'oxydation directe de Prot à l'électrode peut être négligée car sa cinétique est extrêmement lente. Au contraire, le couple M_{ox}/M_{red} est un système rapide.

On prépare une solution contenant M_{red} à la concentration $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, et Prot à la concentration $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Ni $Prot^+$ ni M_{ox} ne sont introduits en solution.

On s'intéresse aux concentrations locales des différentes espèces en solution. On rappelle que comme dans la sous-partie précédente, les concentrations ne dépendent que de la distance x à l'électrode. La **figure 5** présente les profils de concentration des quatre espèces impliquées dans la catalyse redox pour un potentiel d'électrodes correspondant au palier d'oxydation. La zone $0 \leq x \leq \delta_R$ est la couche de réaction. On cherche à comprendre ces profils.

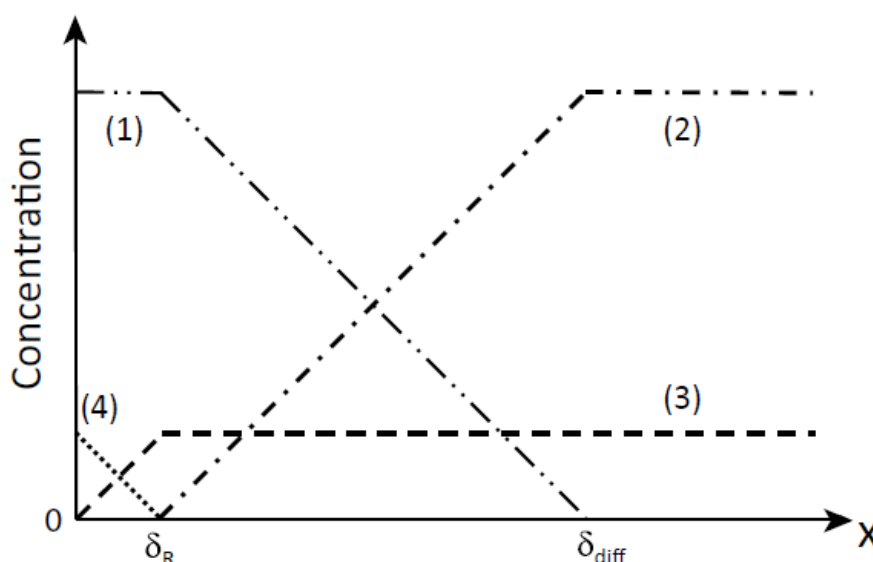


Figure 5 – Profils de concentration de M_{red} , M_{ox} , Prot et $Prot^+$ selon la distance x à l'électrode.

21. Attribuer à chaque courbe de la **figure 5** l'espèce chimique correspondante.
22. Justifier l'évolution des profils de concentrations de $Prot^+$ et Prot.
23. Relier les flux de M_{red} et M_{ox} lorsque x tend vers δ_R par valeurs inférieures à ceux de Prot et $Prot^+$ lorsque x tend vers δ_R par valeurs supérieures. Justifier les relations trouvées.
24. En déduire une relation permettant de déterminer la position de δ_R par rapport à δ_{diff} .
25. Comparer le courant limite d'oxydation dans le système avec médiateur et protéine à celui déterminé à la **question 18** en présence du médiateur seul (*cette question peut être traitée qualitativement sans avoir abordé la question précédente*).
26. Déterminer la valeur numérique du courant limite d'oxydation $I^{l,ox}$ lorsque $\delta_{diff} = 5 \text{ } \mu\text{m}$. Justifier le terme de « catalyse redox » qui qualifie de tels processus.

27. En pratique, le coefficient de diffusion des protéines est beaucoup plus faible que celui du médiateur redox. Justifier cette différence dans le cas de la *centrine humaine* et du complexe $\text{Os}(\text{bipy})_3^{2+}$.

28. Préciser comment seront modifiés la position de δ_R et le courant limite d'oxydation $I^{1,ox}$. Déterminer les valeurs numériques de δ_R et $I^{1,ox}$ et tracer les profils de concentration dans le cas où $D_{Prot} = D_{Prot^+} = 0,1 D_{M_{red}} = 0,1 D_{M_{ox}}$.

29. On souhaite construire un biocapteur électrochimique permettant de détecter la *centrine humaine* dans le milieu cellulaire, en présence de nombreuses autres espèces redox. Identifier les problèmes auxquels va se heurter le système proposé ci-dessus, et proposer des solutions pour les résoudre (une réponse d'une dizaine de lignes est attendue).

3. Etude d'une cellule photovoltaïque à colorant *D'après ENS Ulm 2018*

Les panneaux photovoltaïques actuellement commercialisés utilisent majoritairement une technologie à base de silicium, qui joue le rôle de matériau semi-conducteur. Ces panneaux présentent un bon rendement mais leur fabrication requiert une quantité d'énergie très importante.

Une alternative consiste à utiliser des cellules à colorants, découvertes et développées par l'équipe de Michael Grätzel (EPFL, Lausanne). Ces cellules photovoltaïques sont fondées sur une approche s'inspirant très fortement de la photosynthèse. Un schéma simplifié de leur constitution est représenté **figure 6**.

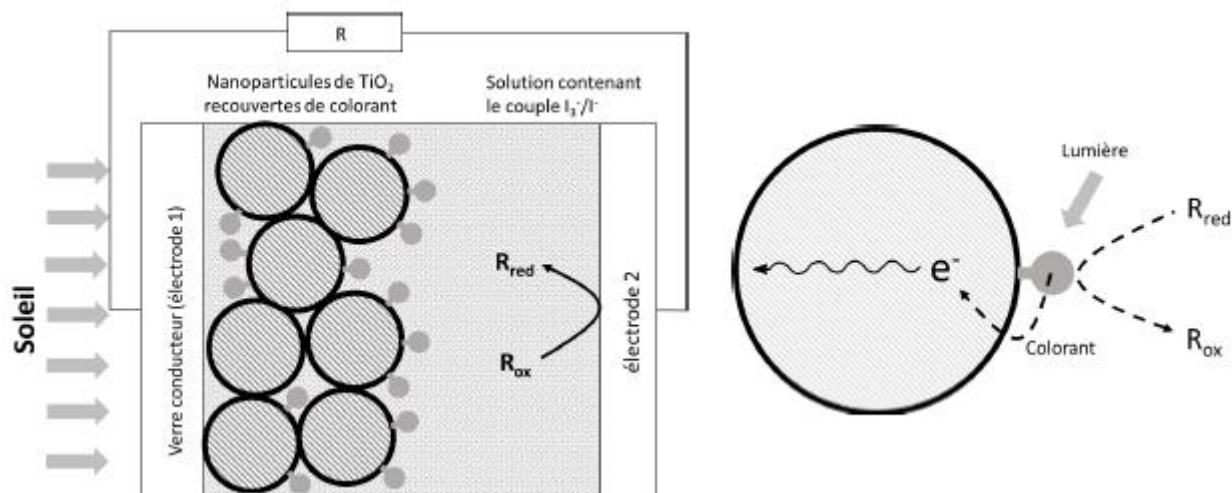


Figure 6 – Schéma simplifié d'une cellule photovoltaïque à colorant. A gauche : dispositif global. A droite : zoom sur une nanoparticule modifiée par un colorant et mécanisme de génération du courant.

Un colorant est fixé sur des nanoparticules de semi-conducteur tel que le dioxyde de titane. Ces nanoparticules sont déposées sur l'électrode 1 transparente. Le colorant excité par la lumière transfère un électron vers un niveau électronique vacant du dioxyde de titane TiO_2 . Pour régénérer le colorant, un couple redox R_{ox}/R_{red} introduit dans la solution intervient : R_{ox} est réduit sur l'électrode 2.

Cette partie a pour objectif d'étudier le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à colorant en plusieurs étapes. La première sous-partie est une étude de différents composants de la cellule. Une deuxième sous-partie s'intéressera à la description du transfert d'électrons entre le colorant et les autres constituants de la cellule. Enfin une troisième sous-partie s'intéressera au rendement énergétique d'une telle cellule photovoltaïque.

Pour simplifier l'étude, on considèrera que tous les réactifs sont dans les conditions standard.

On pourra utiliser les données suivantes :

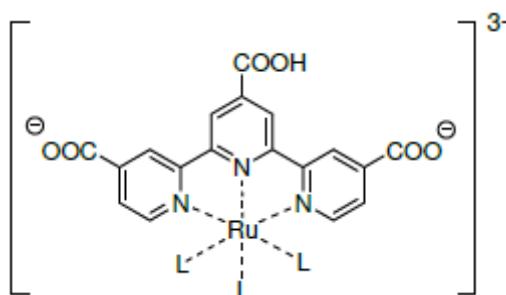
- $F = 96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$
- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $e = 1,602.10^{-19} \text{ C}$
- $T = 298 \text{ K}$

Les coefficients d'activité seront considérés égaux à 1.

30. Donner le sens du passage du courant dans le circuit électrique constitué de la cellule photovoltaïque et de la résistance (voir **figure 6**). Identifier l'anode et la cathode de la cellule photovoltaïque.

3.1 Etude des composants de la cellule à colorant

Le composant central d'une cellule photovoltaïque à colorant est un composé coloré. Un exemple de colorant utilisé est le complexe **C** suivant :



où L désigne le ligand thiocyanate SCN^- . Ce ligand peut se lier au métal par l'atome de soufre ou d'azote.

31. Proposer une ou des structure(s) de Lewis possible(s) pour l'ion thiocyanate SCN^- . Cet ion n'est pas cyclique et l'atome de carbone est l'atome central.

Dans le cas du complexe **C**, on assiste à une coordination par l'atome d'azote.

Un autre composant important de la cellule est le matériau semi-conducteur sur lequel est déposé le colorant. Dans la cellule étudiée, il s'agit du dioxyde de titane TiO_2 .

32. Le titane a pour numéro atomique $Z = 22$. Déterminer la configuration électronique à l'état fondamental du titane et en déduire son degré d'oxydation dans le dioxyde de titane. On énoncera correctement les règles utilisées pour établir la configuration électronique.

La **figure 7** représente l'efficacité de la cellule à colorant en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident avec et sans le colorant.

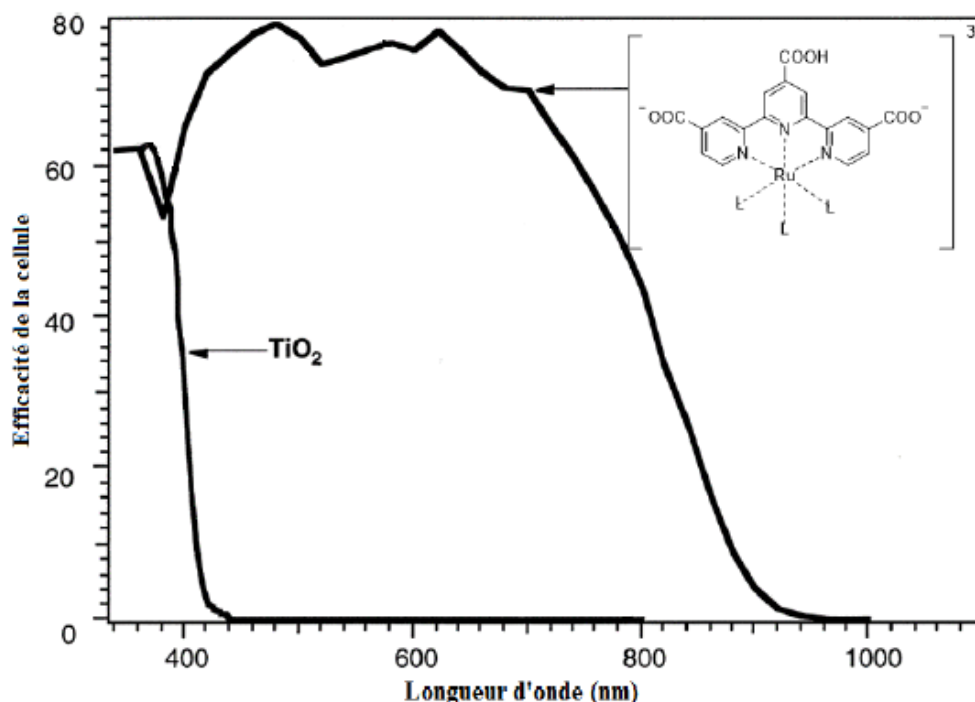


Figure 7 – Efficacité de la cellule photovoltaïque en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident avec et sans colorant (d'après M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1788).

33. En lien avec la question précédent, proposer une explication au fait qu'un colorant est nécessaire pour faire fonctionner la cellule photovoltaïque. Quelles caractéristiques le colorant idéal doit-il posséder ?

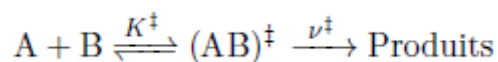
34. Quel groupe fonctionnel du complexe **C** permet son accroche à la surface du dioxyde de titane ? Décrire l'(les) interaction(s) mise(s) en jeu.

3.2 Vitesse de transfert d'électron, modèle de Marcus simplifié

Cette sous-partie théorique a pour objectif de donner quelques clés afin d'optimiser le fonctionnement de la cellule à colorant. On s'intéresse ici à la théorie du transfert d'électron élaborée par Rudolf Marcus en 1956, pour laquelle ce dernier a reçu le prix Nobel en 1992. L'application de cette théorie fera l'objet de la sous-partie 3.3.

Théorie de l'état de transition

Le schéma utilisé pour établir la théorie de Marcus provient de la théorie de l'état de transition et est présenté ci-après :



On considèrera les propositions suivantes :

- Les réactifs A et B sont en pseudo-équilibre avec une espèce appelée complexe activé et notée $(AB)^\ddagger$.
- K^\ddagger , constante de ce pseudo-équilibre entre A, B et $(AB)^\ddagger$, peut être manipulée comme une constante d'équilibre classique, associée à l'enthalpie libre molaire standard d'activation $\Delta^\ddagger G^\circ$.
- ν^\ddagger est la constante de vitesse associée à l'étape $(AB)^\ddagger \rightarrow \text{Produits}$.

35. Donner la relation entre K^\ddagger et $\Delta^\ddagger G^\circ$.

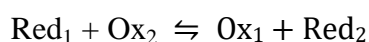
36. Montrer, en expliquant les hypothèses effectuées, que la vitesse v d'apparition des produits en fonction des concentrations $[A]$ et $[B]$ peut s'écrire de la façon suivante :

$$v = k[A][B] \quad \text{avec} \quad k = \frac{v^\ddagger}{c^\circ} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}\right) \quad \text{où } c^\circ \text{ est la concentration standard.}$$

Théorie de Marcus

Le transfert d'électron entre le colorant et les autres composants de la cellule photovoltaïque occasionne une modification structurale du centre redox et de son environnement proche (solvant). Le modèle élaboré par Marcus permet d'évaluer la barrière d'activation en fonction de ces modifications structurales ainsi que de l'enthalpie libre molaire standard de réaction.

On considère pour la suite le transfert d'un **unique** électron d'une entité Red_1 vers une entité Ox_2 voisine suivant la réaction :



On associe à cette réaction l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$.

Le système composé des réactifs $\text{Red}_1\text{-Ox}_2$ sera noté système **A** et le système composé des produits $\text{Ox}_1\text{-Red}_2$ sera noté système **B**.

On admettra que suivant la coordonnée réactionnelle x (sans dimension), les enthalpies libres molaires des systèmes **A** et **B** varient de façon harmonique comme représenté sur la **figure 8**.

$$G_A(x) = G_A^{eq} + \lambda x^2 \quad \text{et} \quad G_B(x) = G_B^{eq} + \lambda(x-1)^2$$

$x = 0$ correspond à la position d'équilibre du système **A** des réactifs $\text{Red}_1\text{-Ox}_2$; $x = 1$ correspond à la position d'équilibre du système **B** des produits $\text{Ox}_1\text{-Red}_2$.

λ est l'énergie de réorganisation.

Le complexe activé est situé à la coordonnée x^\ddagger où les enthalpies libres molaires du système **A** et du système **B** sont égales.

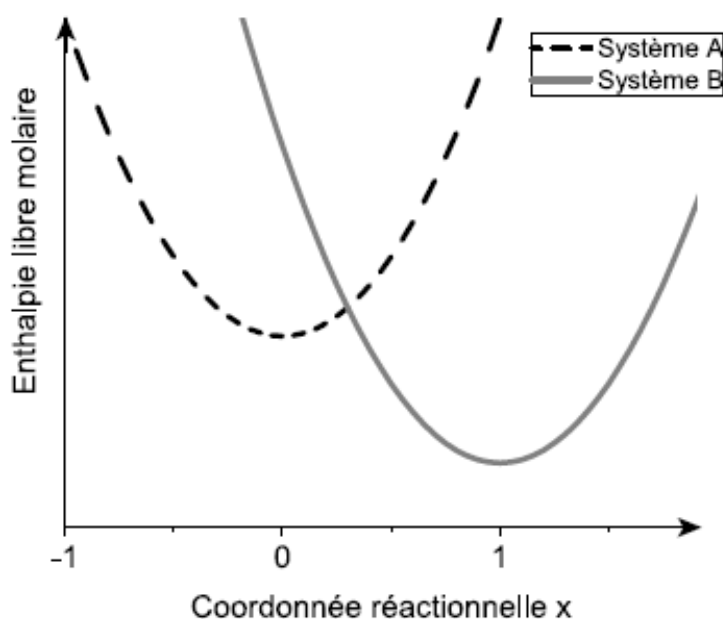


Figure 8 – Enthalpies libres molaires G_A du système des réactifs **A** et G_B du système des produits **B**.

37. Justifier l'utilisation de variations harmoniques pour les enthalpies libres molaires.
38. Justifier la relation suivante : $\Delta_r G^\circ = G_B^{eq} - G_A^{eq}$.
39. Donner la relation entre $\Delta_r G^\circ$ et les potentiels standard respectifs E_1° et E_2° des couples redox Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 .
40. Recopier la **figure 8** et faire apparaître les grandeurs x^\ddagger , $\Delta^\ddagger G^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ et λ .
41. Exprimer x^\ddagger d'une part et $\Delta^\ddagger G^\circ$ d'autre part en fonction de $\Delta_r G^\circ$ et λ . Ces deux relations sont appelées *relations* de Marcus.
42. Calculer la dérivée de $\Delta^\ddagger G^\circ$ en fonction de $\Delta_r G^\circ$.
43. Tracer sur la copie le graphe représentant $\ln(k)$ en fonction de $\Delta_r G^\circ$.
44. A partir de la courbe représentée à la **question 43**, identifier une valeur particulière de $\Delta_r G^\circ$ qui délimite deux zones :
- Une première zone appelée *région normale*, où plus une réaction est thermodynamiquement favorable, plus sa cinétique est rapide ;
 - Une deuxième zone appelée *région inverse* de Marcus.
45. Recopier à nouveau le graphique **figure 8** sur votre copie. Superposer sur ce graphique les courbes 1, 2, 4 et 5 correspondant au système **B** dans les cas suivants :
- Courbe 1 : $\Delta_r G_1^\circ > 0$
 - Courbe 2 : $\Delta_r G_2^\circ = 0$
 - Courbe 3 : système **B** représenté sur la **figure 8**.
 - Courbe 4 : $\Delta_r G_4^\circ < 0$ et $\Delta^\ddagger G^\circ = 0$
 - Courbe 5 : $\Delta_r G_5^\circ < \Delta_r G_4^\circ$
- On précise que ces nouvelles courbes ont la même courbure et la même coordonnée réactionnelle à l'équilibre que la courbe 3 du système B.
46. A partir des **questions 44 et 45**, faire le lien entre l'évolution de la thermodynamique et de la cinétique de la réaction dans la zone *région normale* et dans la zone *région inverse*. Que vaut l'enthalpie libre d'activation pour la valeur particulière de $\Delta_r G^\circ$ qui délimite ces deux zones ?
47. Tracer sur la copie le graphe $x^\ddagger = f(\Delta_r G^\circ)$. En se limitant à la *région normale*, mettre en lumière une similitude entre l'évolution de x^\ddagger et celle prédite par le postulat de Hammond.

3.3 Application à la cellule photovoltaïque à colorant

Il est possible de répondre qualitativement à certaines questions de cette sous-partie sans avoir répondu à celles de la sous partie 3.2.

De nombreux paramètres affectent le rendement d'une cellule à colorant. Un schéma cinétique simplifié est donné **figure 9**.

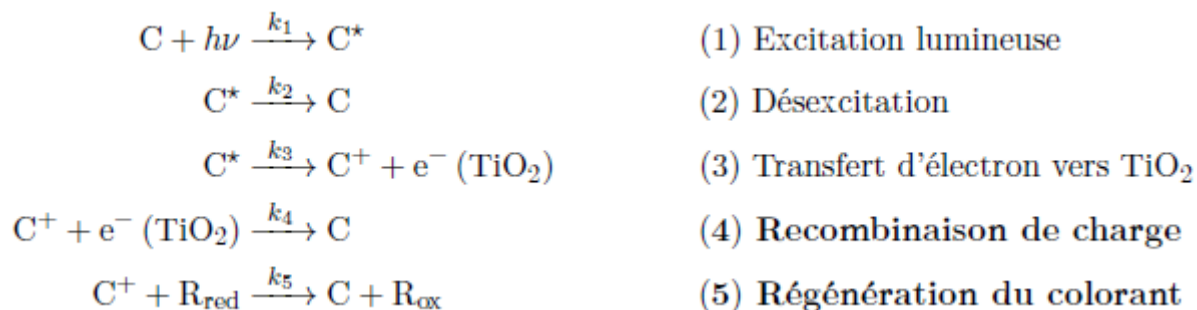


Figure 9 – Schéma cinétique de fonctionnement de la cellule à colorant.

Suite à l'absorption d'un photon (étape (1)), il peut se produire soit une désexcitation (étape (2)) soit un transfert d'électron vers un niveau vacant du dioxyde de titane TiO_2 (étape (3)).

Dans cette sous-partie, nous nous intéresserons à la compétition entre la recombinaison de charge (étape (4)) qui redonne le colorant initial mais sans extraire l'électron vers le circuit extérieur, et la régénération du colorant par transfert d'électron avec le médiateur redox R_{red} (étape (5)) qui est la réaction souhaitée.

Les potentiels standard de plusieurs médiateurs redox sont donnés dans le **Tableau 1**. Pour tous les couples indiqués, **un seul électron** est transféré entre la forme oxydée et la forme réduite.

On considèrera que la nanoparticule de dioxyde de titane ayant accepté un électron ($e^-(\text{TiO}_2)$) est un système redox de potentiel standard $E^\circ (\text{TiO}_2 / \text{TiO}_{2,\text{red}}) = E_T^\circ = -0,50 \text{ V}$.

Système Redox	Potentiel standard E° par rapport à l'ESH
$\text{TiO}_2 / \text{TiO}_{2,\text{red}}$	$E_T^\circ = -0,50 \text{ V}$
$R_{1,\text{ox}} / R_{1,\text{red}}$	$E_1^\circ = -0,29 \text{ V}$
$R_{2,\text{ox}} / R_{2,\text{red}}$	$E_2^\circ = 0,02 \text{ V}$
$R_{3,\text{ox}} / R_{3,\text{red}}$	$E_3^\circ = 0,12 \text{ V}$
$R_{4,\text{ox}} / R_{4,\text{red}}$	$E_4^\circ = 1,05 \text{ V}$
C^+ / C	$E_C^\circ = 1,05 \text{ V}$

Tableau 1 – Potentiels standard des différents couples redox étudiés.

48. Calculer l'enthalpie libre molaire standard $\Delta_r G^\circ$ de chacune des cinq réactions de transfert d'électron possibles entre C^+ et les différents réducteurs (incluant $\text{TiO}_{2,\text{red}}$).

On supposera pour la suite que toutes les réactions considérées possèdent la même énergie de réorganisation $\lambda = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et la même valeur de $\nu^\ddagger = 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Les courbes des enthalpies libres molaires des réactifs et des produits pour la recombinaison ainsi que pour la régénération avec les différents médiateurs sont représentées **figure 10**.

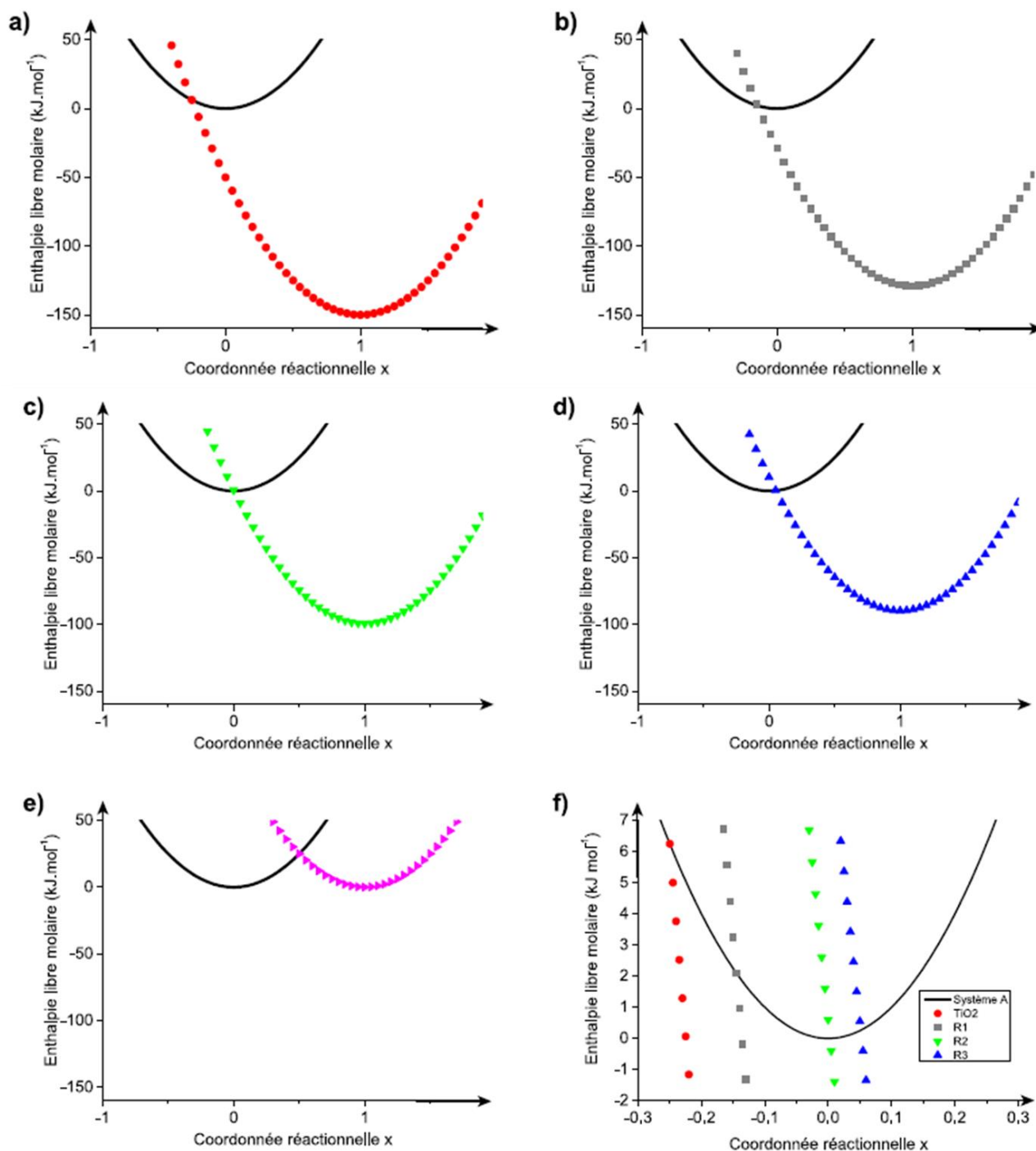


Figure 10 – Représentation des enthalpies libres molaires des réactifs (système **A**) et des produits (système **B**) pour un transfert d'électron entre le colorant oxydé C^+ et respectivement **a)** $TiO_{2,red}$; **b)** $R_{1,red}$; **c)** $R_{2,red}$; **d)** $R_{3,red}$; **e)** $R_{4,red}$. L'encart **f)** correspond à un zoom de la zone de croisement entre les systèmes **A** et **B** pour les médiateurs $R_{1,red}$, $R_{2,red}$, $R_{3,red}$ ainsi que pour la forme réduite du dioxyde de titane $TiO_{2,red}$.

49. Calculer la constante de vitesse k_4 de la recombinaison à l'aide de l'expression de k donnée à la **question 36** et de l'une des équations démontrées à la **question 41**. De même, calculer la constante de vitesse de la régénération k_5 pour les quatre médiateurs considérés. En déduire le médiateur fournissant le maximum de courant.

50. A partir des courbes de la **figure 10**, estimer quel médiateur fournira un maximum de courant. Justifier la réponse. *Cette question peut être traitée indépendamment des questions précédentes.*

51. Sachant que les deux seules voies d'évolution de C^+ considérées ici sont les étapes (4) et (5) de la figure 9, définir l'efficacité de la régénération de la cellule photovoltaïque (nombre compris entre 0 et 1) et calculer sa valeur pour les quatre médiateurs considérés.

52. En considérant que $k_2 \ll k_3$, calculer le courant obtenu pour chacun des médiateurs dans le cas d'une électrode de surface 1 cm^2 et pour un flux de photons absorbés de $10^{18} \text{ photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

On rappelle que toutes les espèces sont considérées dans leur état standard.

53. Pour chacun des médiateurs utilisés, quelle sera la tension aux bornes de la cellule photovoltaïque ?

54. Pour chacun des médiateurs utilisés, calculer la puissance de la cellule photovoltaïque. Commenter le résultat obtenu en comparaison avec celui des deux questions précédentes.

55. Résumer en cinq lignes environ les critères de choix du colorant et du médiateur servant à le régénérer.

56. Les rendements réels des cellules à colorant atteignent actuellement au maximum 13%, contre 25% pour les cellules au silicium. Quels autres paramètres doivent également être optimisés en vue d'une production industrielle de cellules photovoltaïques à colorant ?

4. Méthodes électrochimiques d'analyse

4.1 – Chronoampérométrie *Agrégation Externe 2001 Epreuve C*

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique d'analyse dans laquelle on impose soudainement à une électrode un potentiel différent du potentiel d'équilibre. Cela entraîne une modification brutale des concentrations et l'apparition d'un courant. La chronoampérométrie est la mesure de ce courant en fonction du temps et ceci fournit des informations sur les espèces électroactives mises en jeu lors de ce processus.

Pour une électrode de géométrie plane, lorsque le potentiel constant imposé à $t > 0$ est tel que la concentration en substance électroactive est nulle à la surface de l'électrode, la loi $i(t)$ est donnée par l'équation de Cottrell :

$$i(t) = \frac{nFAc_0D}{\sqrt{\pi Dt}}$$

n est le nombre d'électrons échangés à l'électrode, A est l'aire de l'électrode, D le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive et c_0 la concentration de l'espèce électroactive en solution, et F le nombre de Faraday.

57. On dispose des données $i(t)$. Comment vérifier la loi de Cottrell ?

58. Que doit-on savoir sur le système étudié pour déduire de la donnée de $i(t)$ le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ?

On étudie par cette méthode une solution contenant de l'hexacyanoferrate (II) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ de potassium en concentration $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en hexacyanoferrate (III) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

de potassium. L'électrolyte support ajouté est du nitrate de potassium en concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le potentiel standard du couple $\text{Fe(CN)}_6^{3-} / \text{Fe(CN)}_6^{4-}$ est, dans ces conditions, de $0,205 \text{ V/ECS}$. Le potentiel initial est le potentiel d'équilibre thermodynamique. En conséquence, pour $t < 0$, $j = 0$ (j est la densité de courant traversant l'électrode). A $t \geq 0$, on impose un potentiel de $0,500 \text{ V/ECS}$. La densité de courant j en fonction du temps est indiquée dans le tableau suivant :

$t \text{ (ms)}$	0,25	1	2	4	9	16	64
$j \text{ (A.m}^{-2}\text{)}$	110	55	43	27	18	14	6,6

59. La loi de Cottrell est-elle suivie ? Déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive.

Expérimentalement, la loi de Cottrell n'est plus suivie dans la plupart des cas pour des temps supérieurs à environ 20 s : le courant mesuré est toujours supérieur à celui attendu. On rappelle que la loi de Cottrell est obtenue en supposant que seule la diffusion de matière est responsable de l'apport de matière à l'électrode.

60.a) Donner l'unité du dénominateur $\sqrt{\pi D t}$ de la loi de Cottrell et sa signification physique.

b) En supposant un coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, donner l'ordre de grandeur de la distance parcourue par les molécules ou ions pendant 200 s par un processus de diffusion. Quel est le phénomène physique responsable de l'écart à la loi de Cottrell ?

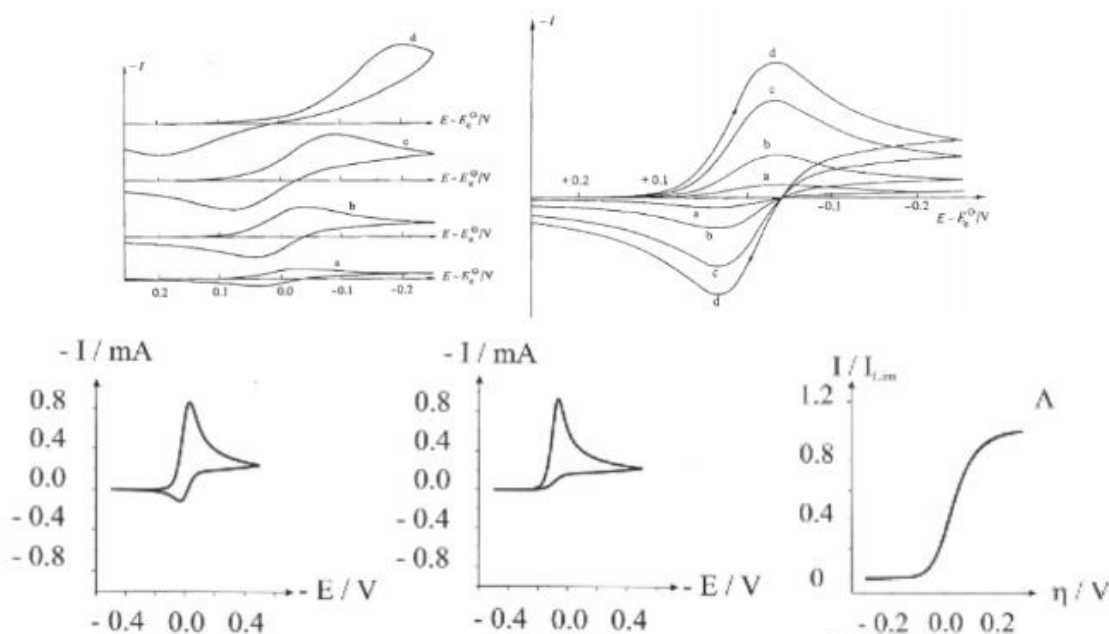
4.2 Voltamétrie cyclique *DM 2018 Pierre Adrien + Agrégation externe epreuve A 2003*

61. Quels sont les intérêts de la voltamétrie cyclique par rapport à une technique stationnaire ?

62. De quels paramètres dépend le courant de pic observé en voltamétrie cyclique ?

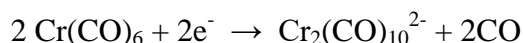
63. Indiquer l'allure de la courbe de concentration au voisinage de l'électrode en différents points d'un voltamogramme.

64. Indiquer parmi les voltamogrammes suivants, si les couples concernés sont rapides/lents, réversibles / non-réversibles et si la méthode utilisée est stationnaire ou non stationnaire.



Etude de l'hexacarbonyle de chrome (0)

On considère la réaction de réduction de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans l'acétonitrile réalisée sur électrode de platine. Cette réaction dont le bilan est :



est étudiée par voltamétrie cyclique avec une vitesse de balayage égale à 300 mV.s^{-1} .

Quatre expériences successives sont réalisées pour lesquelles les voltamogrammes obtenus sont schématiquement représentés sur la **figure 11**. La tension de l'électrode de platine (mesurée en volts) est représentée en abscisses et l'intensité du courant mesuré en ordonnées. Un seul cycle est représenté.

Attention aux conventions : les potentiels sont négatifs vers la droite, les pics du « dessus » correspondent à des réductions, ceux du « dessous » à des oxydations.

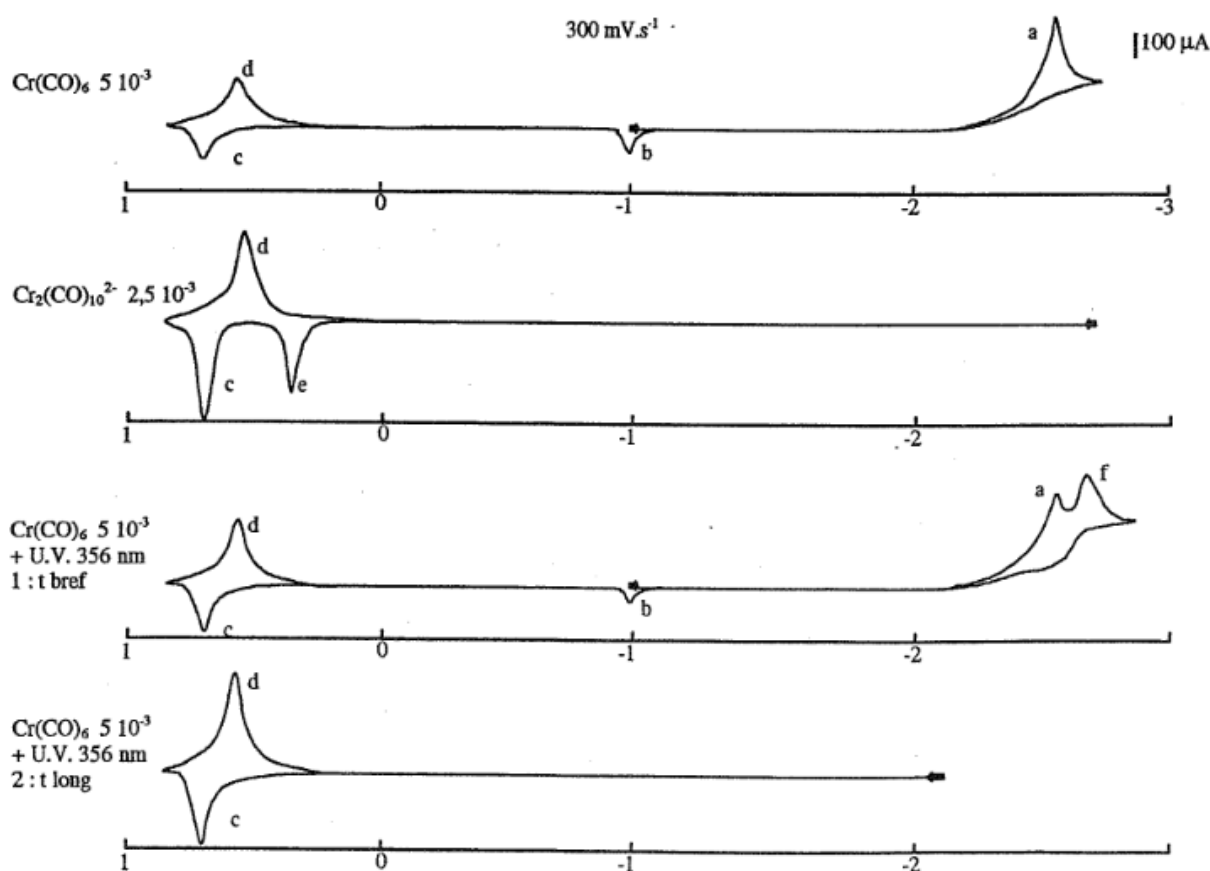


Figure 11 – Voltamogrammes de l'étude de l'hexacarbonyle de chrome (0)

On s'intéresse tout d'abord à la première expérience où l'on étudie une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On constate en reproduisant cette manipulation pour différentes vitesses de balayage et différentes concentrations que la vague de réduction (**a**) présente les caractéristiques suivantes :

- Courant de pic proportionnel à $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$
- Courant de pic proportionnel à la racine de la vitesse de balayage
- L'écart entre le potentiel de pic et de demi-pic vaut 56,5 mV.

65. Que peut-on en déduire au sujet de la réaction se produisant au pic (**a**).

66. Les pics (**b**), (**c**) et (**d**) ne sont pas observés si on limite la plage de potentiel avant -2V. Que peut-on en déduire ?

67. Dans la seconde expérience, on étudie une solution de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$ dans l'acétonitrile. A l'examen du voltamogramme obtenu, peut-on en déduire si $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$ avait été produit en quantité notable lors de la première expérience ?

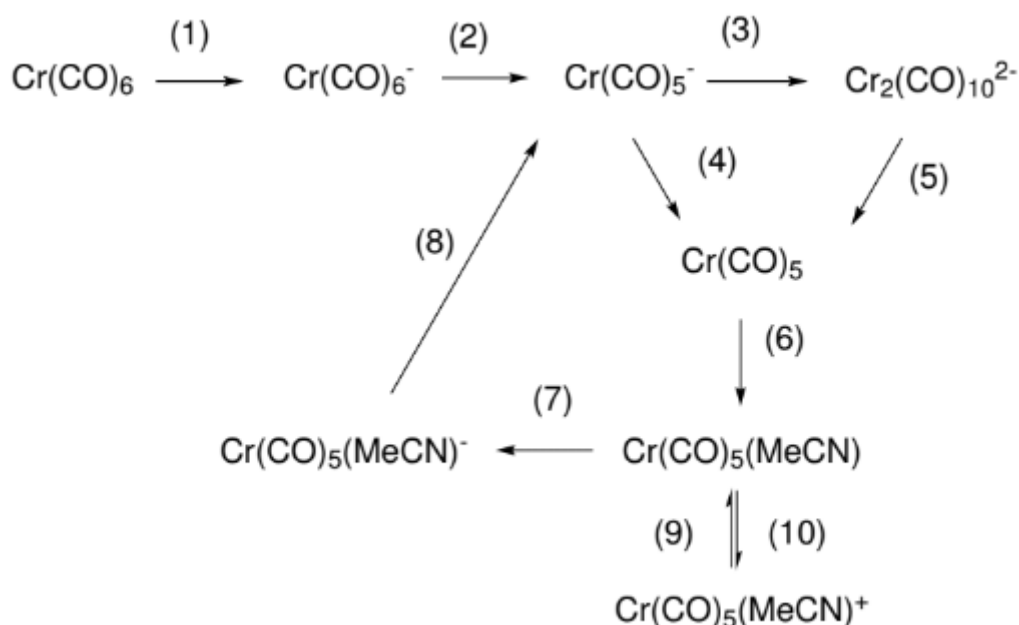
68. On sait par ailleurs que l'irradiation par UV d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans l'acétonitrile provoque la réaction :



Dans les expériences 3 et 4, on considère une solution $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans CH_3CN irradiée pendant un temps bref (expérience 3) ou long (expérience 4) par UV. Le pic (a), présent dans l'expérience 3, disparaît dans l'expérience 4.

Quel type de réaction peut-on proposer pour les pics (c) et (d) ?

69. On propose alors le schéma réactionnel suivant :



Associer à chaque oxydation ou réduction le pic correspondant dans les voltamogrammes et préciser le caractère lent ou rapide des autres réactions.

5. Dosage des ions cuivre (II) par iodométrie : suivi potentiométrique

Extrait de Capes 2010

La bouillie bordelaise est un fongicide découvert en 1880. Elle est constituée de 80% en masse de sulfate de cuivre pentahydraté et de 20% en masse de chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

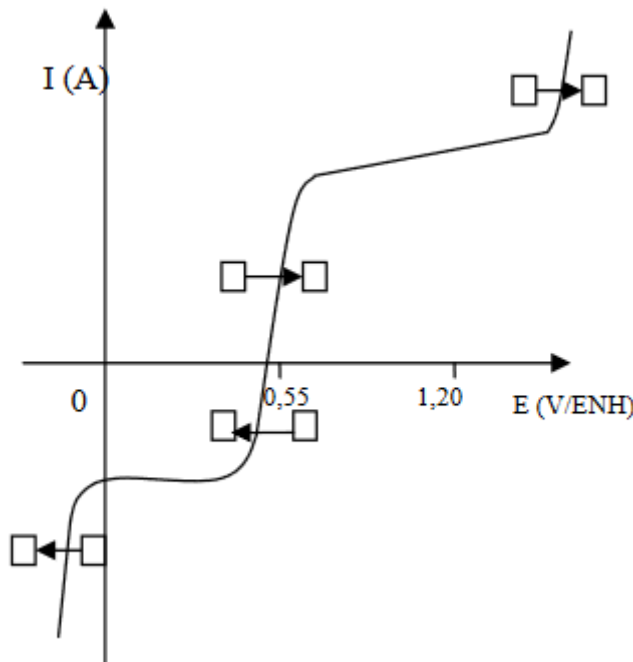
Le but de cette partie est de doser les ions cuivre (II) par iodométrie contenus dans ce fongicide.

Solution de diiode

On s'intéresse dans un premier temps à une solution de diiode. Pour rappel, une telle solution est préparée à partir d'une solution d'iodure de potassium et de cristaux de diiode, et que les espèces majoritaires en solutions sont K^+ , I^- , I_3^- . Dans la solution S étudiée, la concentration en ions triiodure $[\text{I}_3^-]$ vaut $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et celle des ions iodure $[\text{I}^-]$ vaut $0,60 \text{ mol.L}^{-1}$.

70. Dans les courbes intensité-potentiel de certains ouvrages, l'intensité est remplacée par la densité de courant j (en A.m^{-2}). Quel intérêt pratique y a-t-il à effectuer ce remplacement ?

71. Recopier l'allure de la courbe suivante sur votre copie et compléter chaque case avec les espèces électroactives correspondantes. Au regard de l'allure de la courbe, quels systèmes peuvent être considérés comme rapide ou lent dans ces conditions opératoires ?



72. De quels paramètres dépend la hauteur d'un palier ? Expliquer pourquoi des paliers ne sont pas observés dans les parties extrêmes gauche et droite de la courbe.

73. Déterminer d'un point de vue théorique le potentiel à courant nul de l'électrode de platine plongeant dans la solution S de diiode étudiée. Calculer sa valeur.

Réaction de titrage

On prépare une solution S_0 : dans une fiole jaugée de 1,00 L, on introduit 10,0 g de bouillie bordelaise ; et on complète la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. La solution obtenue n'est pas homogène. On filtre le mélange et on appelle S_0 le filtrat.

Dans un bécher, on introduit $V = 25,0$ mL de la solution S_0 . Ajouter 30 mL d'une solution d'iodure de potassium à $0,600 \text{ mol.L}^{-1}$. Attendre 10 minutes. On observe la formation d'un précipité.

On titre alors par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $1,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Quatre courbes intensité-potentiel sur électrode de platine ont été tracées pour différents volumes V de solution de thiosulfate de sodium versé au cours du titrage. Ces courbes sont représentées en **Annexe**.

Données : Potentiels standard à 298K

Couple	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$	I_3^-/I^-	Cu^{2+}/Cu	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	H^+/H_2	$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$
$E^\circ \text{ V/ESH}$	1,23	0,88	0,54	0,34	0,08	0,00	-0,94

74. Ecrire l'équation de la réaction se produisant dans le bécher avant l'ajout de thiosulfate, sachant qu'un précipité d'iodure de cuivre (I) se forme.

75. Après avoir déterminé les espèces électroactives prédominantes pour $V = 0$; $V < V_e$; $V = V_e$; $V > V_e$, justifier l'allure des courbes intensité-potentiel obtenus (*on justifiera la variation de la hauteur des paliers et l'apparition de nouvelle vague d'oxydation*) et préciser sur les courbes en **Annexe (à rendre avec la copie)** les réactions d'oxydation et de réduction.

On rappelle que les ions tétrathionate ($S_4O_6^{2-}$) ne sont pas électroactifs dans l'eau sur électrode de platine, que $CuI(s)$ n'intervient pas dans les courbes i - E et que le couple $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$ est très lent en oxydation sur électrode de platine.

Dosage potentiométrique à courant nul

76. Pour suivre le titrage redox, on mesure la différence de potentiel entre une électrode de platine et une électrode au calomel saturé, de façon à pouvoir tracer $\Delta E = f(V)$.

On observe qu'après l'équivalence, la différence de potentiel mesurée n'est pas stable. Le relevé de mesure n'est possible qu'avant l'équivalence. Expliquer pourquoi à l'aide des courbes i - E de l'**Annexe**.

Dosage potentiométrique à courant imposé

Pour suivre ce titrage, on introduit dans le bécher deux électrodes de platine dans lesquelles circule un courant très faible de l'ordre de $1\mu A$. L'une des électrodes joue donc le rôle d'anode et l'autre de cathode. On mesure ΔE en fonction du volume afin de tracer $\Delta E = f(V)$.

77. Indiquer sur la courbe $V = 0$ en **annexe** le courant anodique i_a et le courant cathodique i_c . On prendra comme échelle 3mm pour $1\mu A$. Pourquoi le courant imposé est-il si faible ?

A l'aide des courbes i - E présenté dans l'**annexe**, on souhaite prévoir l'allure de la courbe de titrage que l'expérimentateur devrait obtenir.

78. A partir des courbes i - E de l'**annexe**, déterminer dans chaque cas l'ordre de grandeur de ΔE , différence de potentiel mesurée entre l'anode et la cathode, pour un courant appliqué de $1\mu A$. Préciser le couple impliqué dans la réaction à l'anode et à la cathode.

Pour une meilleure présentation, on pourra recopier et compléter le tableau suivant :

	Couple impliqué à l'anode	Couple impliqué à la cathode	ΔE
$V = 0$			$\Delta E_0 =$
$V < V_{eq}$			$\Delta E_1 =$
$V = V_{eq}$			$\Delta E_E =$
$V > V_{eq}$			$\Delta E_2 =$

79. En déduire l'allure de la courbe de titrage $\Delta E = f(V)$ que l'on devrait obtenir.

80. Expliquer l'intérêt du suivi à courant imposé.

Annexe à rendre avec la copie