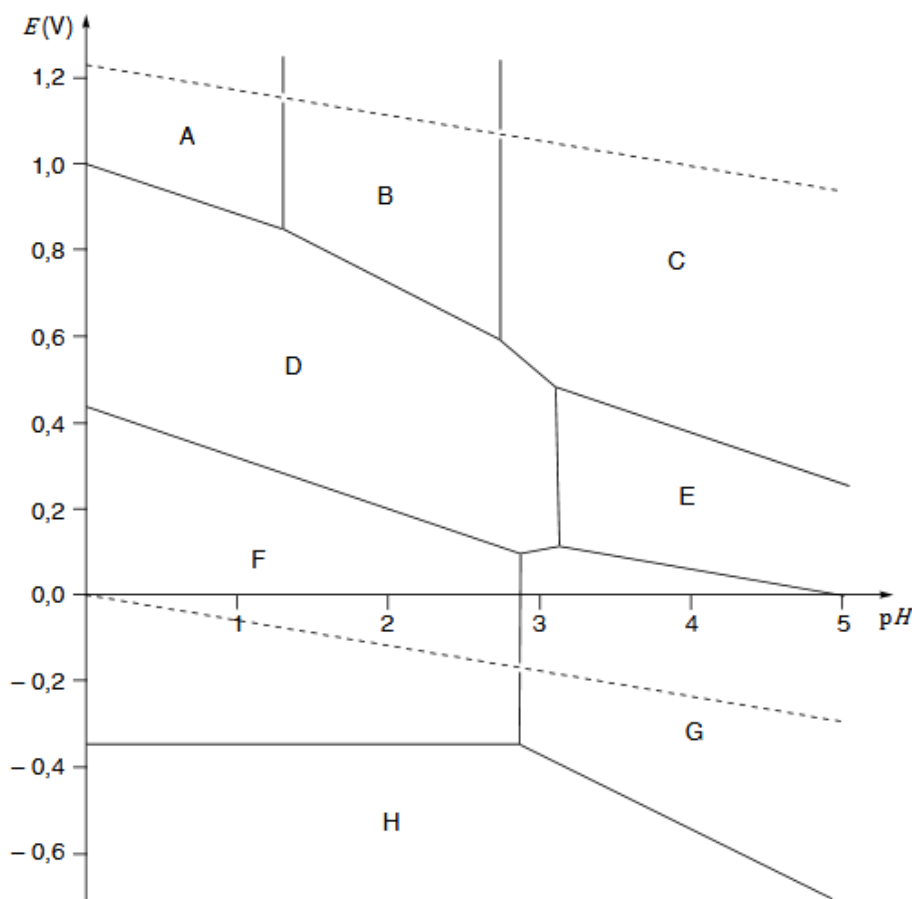


Ex 1 : Utilisation du vanadium dans un système de stockage de l'énergie

Le vanadium, élément métallique de numéro atomique $Z = 23$, est traditionnellement utilisé dans des alliages métalliques à hautes performances. Depuis les travaux pionniers de Maria Skyllas-Kazacos dans les années 1980, d'intenses recherches ont été menées pour mettre à profit les propriétés d'oxydo-réduction de cet élément pour des applications dans l'énergie, qui commencent à déboucher sur des systèmes commerciaux. Cette partie va mettre en lumière ces propriétés et introduire le principe des Batteries à Flux Rédox (RFB pour l'acronyme anglo-saxon), nouvelle méthode de stockage de l'énergie.

Thermodynamique électrochimique du vanadium en solution aqueuse

Le diagramme potentiel-pH (E-pH) partiel du vanadium en solution aqueuse à 298 K possède huit domaines attribués à certaines espèces parmi : VO_2^+ , VO^{2+} , $\text{V}(\text{s})$, V^{2+} , V^{3+} , $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$, $\text{VO}(\text{s})$, $\text{V}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ et $\text{V}_2\text{O}_4(\text{s})$ (Figure 1).



Conventions de tracé : pour des équilibres entre deux espèces dissoutes, les concentrations sont égales ; la concentration totale en élément vanadium dissous est de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (en pointillés figurent les droites de l'eau).

Figure 1. Diagramme E-pH partiel du vanadium en solution aqueuse.

- 1- Identifier les nombres d'oxydation des espèces du vanadium considérées.
- 2- Attribuer chaque zone du diagramme à une espèce, en justifiant pourquoi deux d'entre elles n'apparaissent pas dans le diagramme.
- 3- Calculer l'équation de la frontière entre les zones D et G.

En augmentant le pH d'une solution, initialement très acide ($\text{pH} = 0$), de l'espèce prépondérante en A (Figure 1) un début de précipitation est observé à $\text{pH} = 1,28$.

- 4- Écrire une équation-bilan possible pour la dissolution de ce précipité quand le pH diminue et calculer la constante d'équilibre de la réaction associée (on considèrera que la concentration totale en élément vanadium dissous est de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
- 5- Calculer le potentiel standard du couple $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})/\text{VO}^{2+}$.
- 6- Combien de dismutation présente ce diagramme ? en donner les équations.
- 7- Quels sont les domaines de corrosion et de passivation du vanadium ?

La variété des nombres d'oxydation du vanadium rend possible des applications dans des systèmes de batteries, et en particulier des batteries à flux rédox (RFB). Le principe est le suivant : deux réservoirs

contiennent des solutions où des espèces appartenant à deux couples rédox distincts sont présentes (Figure 2). Le transfert électronique se fait par l'intermédiaire d'électrodes, généralement en carbone, et une membrane semi-perméable fait la connexion électrique entre les deux compartiments, en étant perméable à des ions comme H^+ . Dans le cas du vanadium, les deux compartiments sont occupés par les couples V^{+V}/V^{+IV} et V^{+III}/V^{+II} en milieu fortement acide.

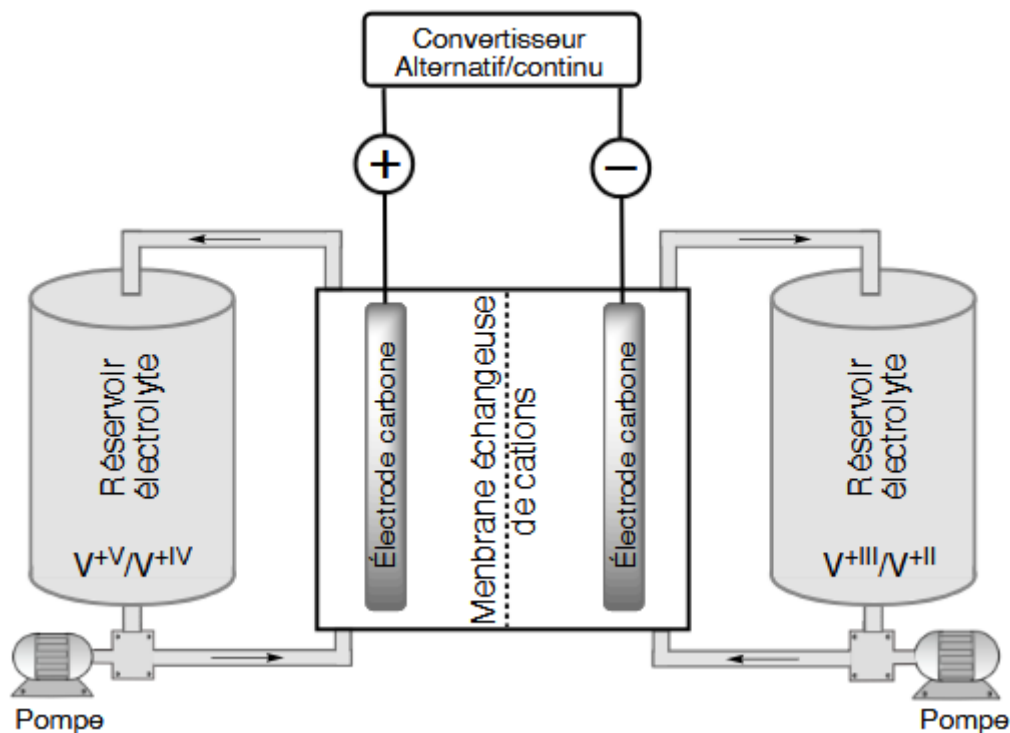


Figure 2. Schéma de principe d'une batterie à flux rédox.

- 8- Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction se produisant dans la batterie, en supposant que les espèces prédominantes sont les mêmes que précédemment (Figure 1, on se placera dans le sens producteur d'énergie). D'après le diagramme E-pH (Figure 1) à quelle réaction parasite pourrait-on s'attendre ?

En fait, cette réaction parasite ne se produit que marginalement, pour des raisons cinétiques.

- 9- Exprimer la différence de potentiel entre les deux compartiments en fonction des potentiels standard, du pH et des concentrations des différentes espèces du vanadium. Préciser les facteurs susceptibles d'améliorer les performances de la pile.

Des mesures à différentes températures montrent un coefficient de température de la pile ($\frac{d\Delta E^\circ}{dT}$) de l'ordre de $1 \text{ mV}\cdot\text{K}^{-1}$.

- 10- Calculer, à 298 K, les valeurs de $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

À volume de réservoir constant, un des moyens de stocker plus d'énergie est d'augmenter la concentration en vanadium dissous. La plupart des systèmes commerciaux fonctionnent avec une solution aqueuse concentrée d'acide sulfurique, dans laquelle les espèces $VO_2SO_4^+$ (aq) et $VO_2SO_4^-$ peuvent être identifiées. Des études ont été menées afin de déterminer la solubilité des espèces de vanadium +IV et +V en solution sulfurique (Figure 3).

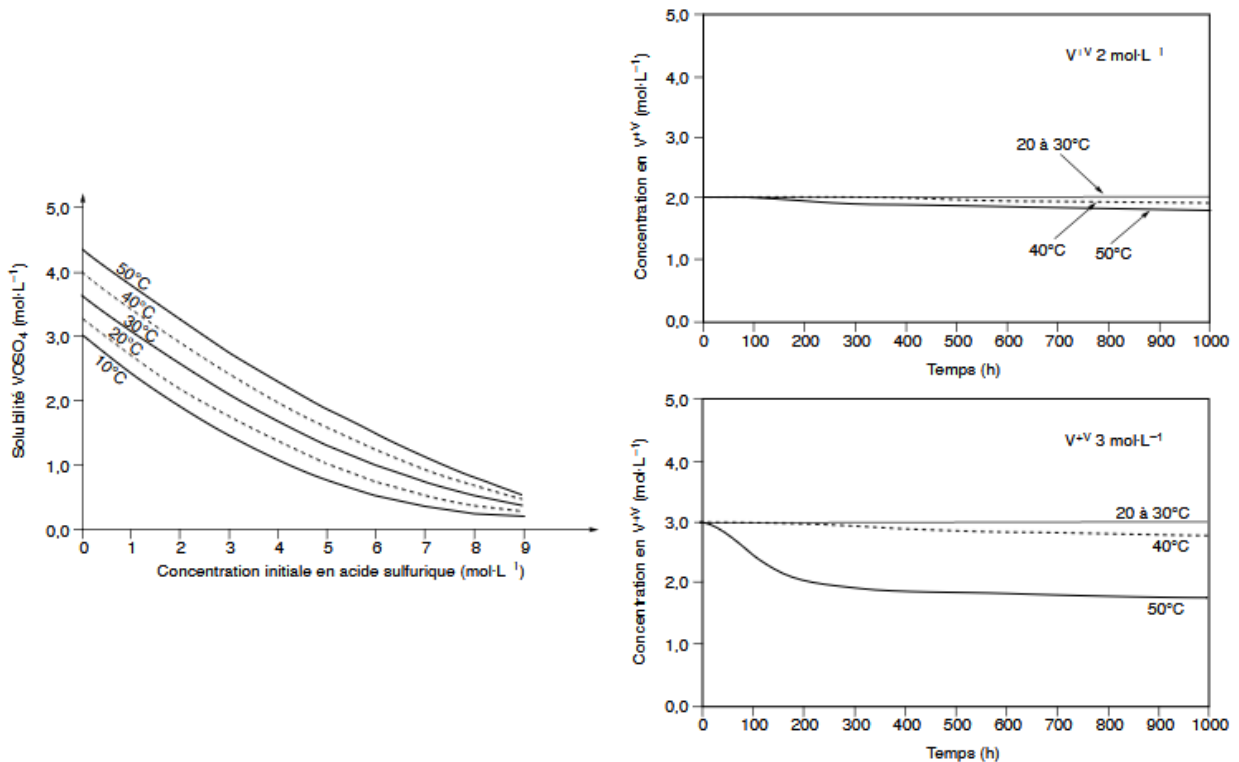


Figure 3. Étude des solubilités d'espèces de vanadium +IV (à gauche) et +V (à droite) en milieu aqueux sulfurique.

- 11- Discuter la nature des espèces de V^{+IV} et V^{+V} présentes dans une solution d'acide sulfurique, où $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- 12- Commenter l'influence des différents paramètres (Figure 3) et identifier des conditions optimales pour le fonctionnement d'une RFB à base de vanadium (des éléments issus de questions antérieures pourront également être évoqués).

Fonctionnement d'une batterie à flux rédox à base de vanadium

Deux compartiments, reliés électriquement par une membrane semi-perméable, sont considérés, contenant d'un côté $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$, et de l'autre $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$. Les électrodes sont dans les deux cas en carbone et les courbes intensité-potentiel (i - E) ont été enregistrées dans chacun des compartiments au cours d'une charge de la batterie (Figure 4).

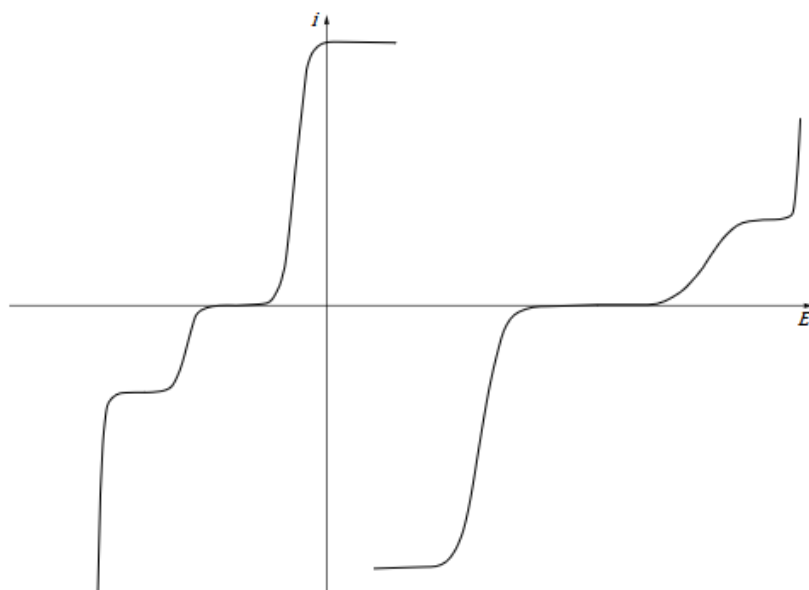


Figure 4. Courbes (i - E) acquises dans chacun des deux compartiments au cours d'une charge de la batterie.

- Redox2
- 13- Schématiser et annoter le montage expérimental permettant d'obtenir de telles courbes.
 - 14- Recopier les courbes de la Figure 4 en indiquant les différentes réactions d'oxydo-réductions qui peuvent se dérouler. Justifier la présence ou l'absence de paliers. Identifier l'anode et la cathode en mode pile.
 - 15- D'après les graphes (Figure 4), que peut-on dire sur la cinétique des couples du vanadium ?
 - 16- Dans le cas où la batterie fonctionne en mode charge, faire apparaître un exemple de tension et de courant aux bornes du montage. Préciser les évolutions qualitatives des courbes (i-E) avec le temps (des schémas pourront utilement étayer le propos).

Une des analyses usuelles pour suivre l'évolution du fonctionnement d'une batterie est la chronopotentiométrie, où le système est soumis à des cycles de charges/décharges. Durant chaque cycle, le courant est maintenu constant (il sera dans notre cas le même, en valeur absolue, entre charges et décharges). S'il est suffisamment faible, le comportement des couples rédox suit à chaque instant la relation de Nernst. Si les pertes sont négligeables, la Figure 5 donne un exemple pour une charge et une décharge.

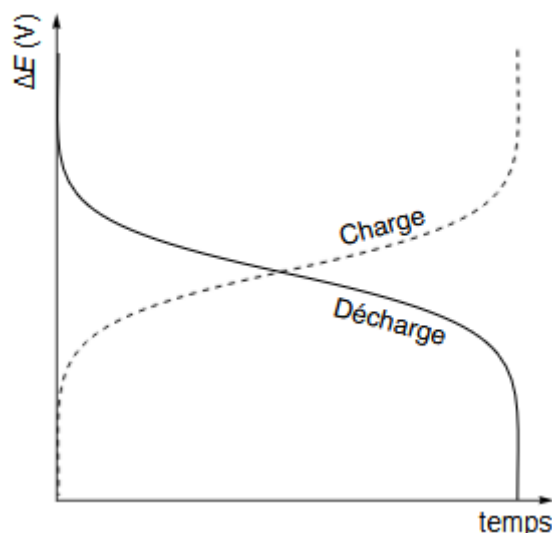


Figure 5. Courbes chronopotentiométriques pour une charge et une décharge.

- Redox2
- 17- En assimilant les réactions d'oxydo-réductions dans les deux compartiments à de simples transferts monoélectroniques (donc à des réactions élémentaires), exprimer les concentrations des différentes espèces en fonction du courant appliqué, du temps écoulé et du volume du compartiment. On précisera si l'on est dans le cadre d'une charge ou d'une décharge. Les concentrations initiales en réactifs seront notées C_0 (les produits sont supposés absents à l'état initial).
 - 18- En déduire une relation entre la tension appliquée, les potentiels standard, le courant appliqué, le temps écoulé et C_0 . Confirmer les tendances de la Figure 5.

Données :

Annexe 1. Constantes usuelles et approximation de calculs.

Constante de Faraday : $F \approx 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Vitesse de la lumière : $c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

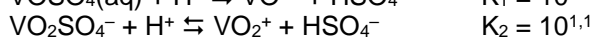
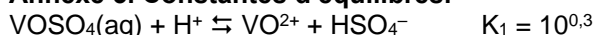
Constante de Planck : $h \approx 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Il sera considéré que $\frac{RT}{F} \times \ln x \approx 0,06 \times \log x$ à 298 K; $10^{-1,44} = 3,6 \cdot 10^{-2}$; $\log(3,6 \cdot 10^{-2}) = -1,4$; $\log(2) = 0,3$.

Annexe 2. Potentiels standards.

Couple	$V^{2+}/V_{(s)}$	V^{3+}/V^{2+}	$H^+/H_{2(g)}$	$VO^{2+}/V_2O_{3(s)}$	$V_2O_{4(s)}/V_2O_{3(s)}$	VO^{2+}/V^{3+}	VO_2^+/VO^{2+}	$O_{2(g)}/H_2O$
E^0 (V)	-1,13	-0,35	0,00	0,05	0,30	0,44	1,00	1,23

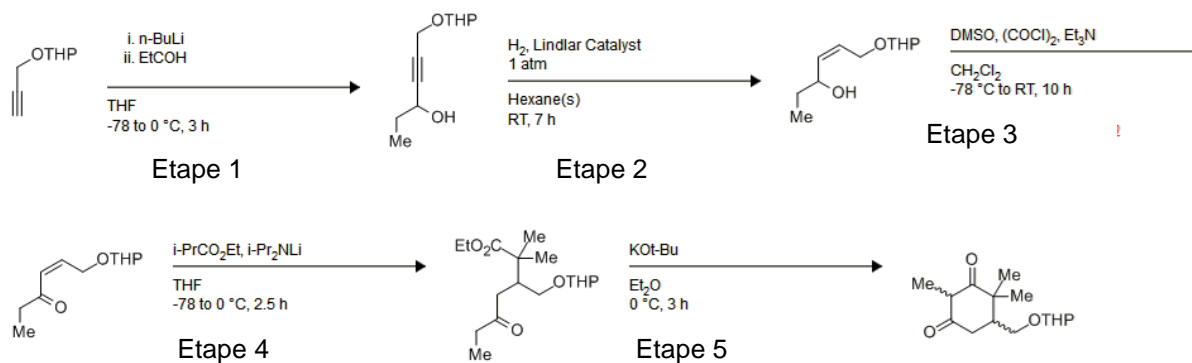
Annexe 3. Constantes d'équilibres.



Ex 2 : Le Taxol

Quelques étapes de la synthèse du TAXOL sont présentées ci-dessous.

19. Identifier en les nommant les fonctions modifiées dans chaque réactif et celle formées dans chaque produit. En déduire le type de réaction (oxydation, réduction, A/B, aldolisation, Diels Alder, Michael...)
20. Donner le mécanisme de l'étape 4 (on rappelle que i-Pr est le groupement isopropyle : $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
21. Proposer un mécanisme pour l'étape 5.



Ex 3 : Rétrosynthèse

22. Proposer une synthèse multiétapes pour former les composés suivant à partir de molécules organiques d'au plus 3 carbones, de toutes molécules inorganiques et solvant. Aucun mécanisme n'est demandé, seules les conditions opératoires et les molécules intermédiaires sont attendues.

