

TD 5 - Voltampérométrie cyclique

1 Mesure d'un coefficient de diffusion

On souhaite déterminer le coefficient de diffusion de $Fe(CN)_6^{3-}$, pour cela dans un premier temps on applique un échelon de potentiel à une solution de $Fe(CN)_6^{3-}$, ($c = 0,1 mol.L^{-1}$) dans KNO_3 $1 mol.L^{-1}$, on utilise une électrode de travail en Pt de diamètre 1 mm.

1.1 Loi de Cottrell

1. Tracer l'allure de l'intensité obtenue en fonction du temps. Quels sont les phénomènes à l'origine du courant observé ?

On rappelle l'expression de la loi de Cottrell :

$$I(t) = -nFSC_{red}^0 \sqrt{\frac{D_{red}}{\pi t}}$$

2. Donner la signification des différents paramètres de cette équation. Rappeler brièvement comment on arrive à cette loi.
3. Combien de paramètres peut-on déterminer expérimentalement à partir de cette seule loi ?

1.2 Voltampérométrie cyclique

On réalise alors une rampe de potentiel (CV) sur la même solution sur la même électrode.

4. Tracer l'allure de l'intensité obtenue en fonction du temps, puis en fonction du potentiel. Comment varie cette allure lorsque l'on augmente la vitesse de balayage ? Quels sont les phénomènes à l'origine du courant observé ?

On rappelle l'expression du courant de pic pour un couple rapide (Equation de Randles-Sevcik) :

$$i_{pc,CV} = -0.446nFSC_{red}^0 \sqrt{\frac{nFvD_{red}}{RT}}$$

5. Est-il possible de déterminer le coefficient de diffusion à l'aide de ces deux expériences ?

1.3 Electrodes tournantes

On se place alors sur électrode tournante (RDE), et on réalise des rampes de potentiel.

6. Tracer l'allure de l'intensité ainsi obtenue en fonction du potentiel, Quel est l'effet d'une augmentation de la vitesse de balayage ? de la vitesse de rotation de l'électrode ?

On rappelle l'expression du courant de plateau pour un couple rapide sur RDE :

$$i_{pc,RDE} = -0,620D^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}nFSC_{red}^0$$

7. Donner la signification des différents paramètres de cette équation.
8. Est-il possible de déterminer le coefficient de diffusion à l'aide de cette expérience ? Quelle(s) autre(s) expérience(s) aurait-on pu utiliser ?

On donne le courant de plateau obtenu sur RDE à 0.5V.s^{-1} en vitesse de balayage et 1000 tours/min en vitesse de rotation de l'électrode $i_{RDE} = 7,18 \cdot 10^{-5} \text{ A}$ ainsi que le graphe suivant (figure 1) représentant $1/i^2$ en fonction du temps.

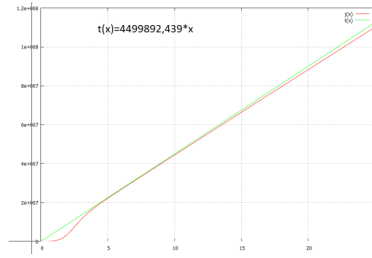


FIGURE 1: $1/i^2$ en fonction du temps, sont représentés les données expérimentales ($j(x)$) ainsi qu'un ajustement linéaire ($t(x)$). Les temps sont donnés en secondes et $1/i^2$ en A^{-2} .

9. Justifier l'allure de la courbe obtenue.
10. Calculer la valeur du coefficient de diffusion et comparer à la valeur expérimentale ($D = 0,67 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)

2 Voltampérométrie cyclique :

2.1 Généralités

1. Quels sont les intérêts de la voltampérométrie cyclique par rapport à une technique stationnaire ?
2. Comment varie le courant de pic observé en voltampérométrie cyclique ?
3. Indiquer l'allure de la courbe de concentration au voisinage de l'électrode en différents points d'un voltampérogramme.
4. Indiquer parmi les voltampérogrammes suivants, si les couples concernés sont rapides/lents, réversibles/non réversibles et si la méthode utilisée est stationnaire ou non stationnaire.

2.2 Voltampérométrie cyclique en couche mince :

On se propose de faire varier un paramètre géométrique de notre cellule électrochimique schématisée figure 2 : la distance entre la surface plane de l'électrode de carbone vitreux et le fond de la cuve.

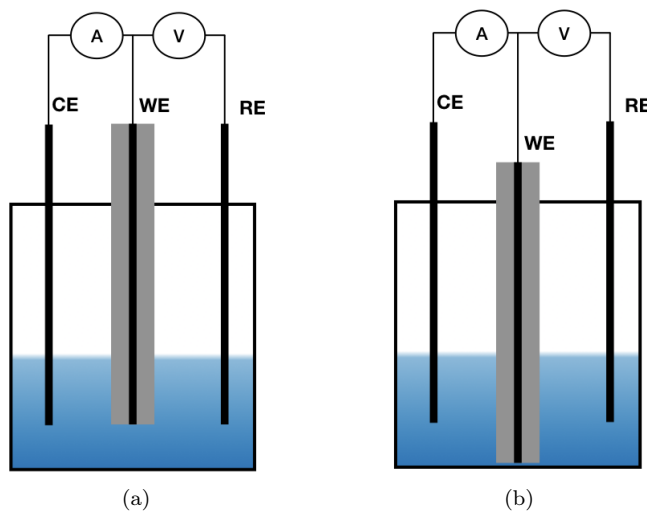


FIGURE 2: Schéma du dispositif expérimental en

Les voltampérométries sont réalisées à la vitesse de balayage $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$.

1. Faire un schéma simplifié du flux de transfert de masse en régime permanent au voisinage de ces deux électrodes.
2. Justifier des intensités relatives des courants de plateau en régime stationnaire pour ces deux montages.
3. Expliquer la différence d'allure observée pour les voltampérogrammes (figure réalisés sur la même solution mais dans les configurations de cellule différentes).

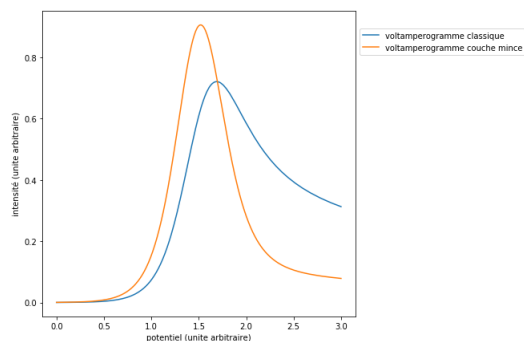


FIGURE 3: Allure des voltammogrammes obtenus dans les deux schémas de montage pour une simple rampe de potentiel.

Pour des molécules greffées sur la surface, on obtient le voltampérogramme parfaitement symétrique suivant figure 4.

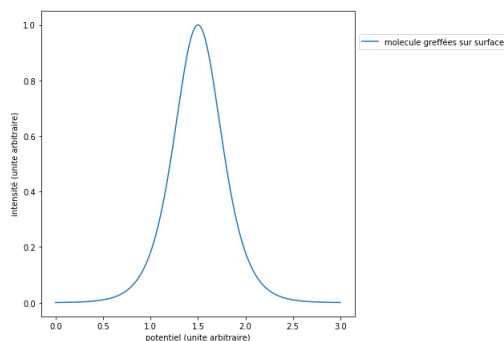


FIGURE 4: Allure du voltammogrammes obtenus pour un balayage linéaire en oxydation dans le cas où les molécules Redox sont greffées en surface d'électrode.

4. Que vaut le potentiel de pic si le balayage est suffisamment lent ?
5. Comment peut-on relier ce voltampérogramme à ceux de la figure 3 ?
6. On pourra considérer que ce voltampérogramme est un cas limite des phénomènes expliqué précédemment, comment peut on qualifier le transfert de masse dans ce cas là ?
7. Dans ces conditions, pour un couple réversible quelle sera l'allure de la vague retour ?

2.3 Mécanisme EC :

2.3.1 Présentation :

La voltampérométrie cyclique est une technique d'analyse hors équilibre qui va permettre la détermination de constantes de vitesse de réaction.

Pour pouvoir analyser des phénomènes, les électrochimistes ont classé les différents mécanismes en plusieurs catégories. Parmi ces catégories il y a notamment les mécanismes EC et CE, où

- « E » représente un équilibre électrochimique, c'est à dire un équilibre entre espèce RedOx lors duquel au moins un électron est échangé à l'électrode
- « C » représente un équilibre chimique, c'est à dire une réaction chimique sans transfert d'électrons à l'électrode.

« EC » signifie que l'équilibre électrochimique a lieu avant l'équilibre chimique et « CE » signifie qu'il y a un équilibre chimique précédant la réaction électrochimique.

Le mécanisme de type « EC » peut donc être modélisé par le système suivant :



2.3.2 Etude de la réduction d'un ester :

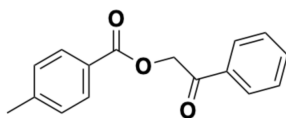


FIGURE 5: 2-oxo-2-phenyltoluate

Nous allons étudier la réduction d'un ester de type toluate (représenté figure 5).

1. A votre avis, le potentiel de réduction des toluates est-il plus ou moins élevé que le potentiel de réduction des esters aliphatiques ? Justifier.

Après réduction mono-électronique de l'ester toluate, le composé peut se fragmenter selon le processus proposé figure 6.

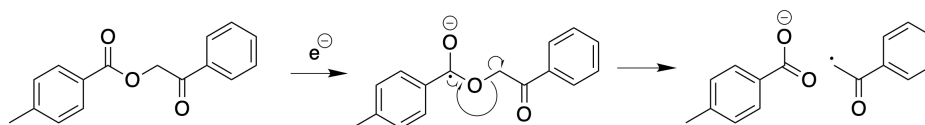


FIGURE 6: processus de fragmentation mis en évidence sur d'autres toluates [ref]

2. Justifier le fait que cette fragmentation soit facile dans le cas de l'ester étudié. On pourra commenter la stabilité des produits.
3. Donner l'allure d'un voltampérogramme pour un couple réversible rapide.
4. Pour l'ester considéré à quelle condition sur la vitesse de réaction chimique de l'espèce réduite peut-on voir une vague retour ? On pourra comparer les temps caractéristiques de réaction et de réalisation du voltampérogramme.

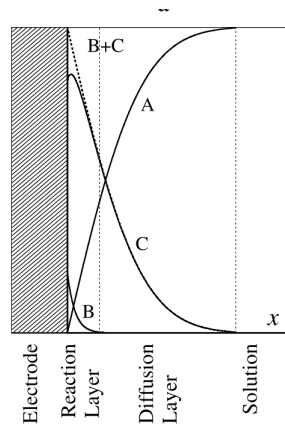
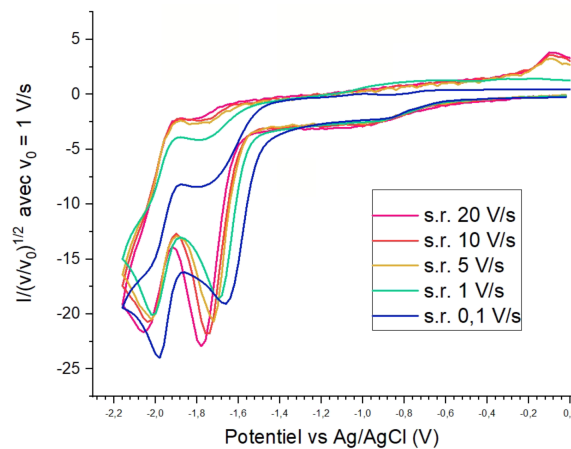


FIGURE 7: Profils de concentration théoriques pour un mécanisme EC modèle [Savéant]

5. Identifier les espèces A,B et C de la figure 7 aux espèces **1**, **2** et **3** présentés section 2.3.1.
6. Quelle vous semble être la réaction cinétiquement limitante dans le cas de la figure 7?
7. Représenter l'allure des profils de concentration dans le cas où l'autre réaction serait cinétiquement limitante.
8. Comment la réaction électrochimique peut elle être affectée par la quantité de **2** accumulée à l'électrode? Proposer une explication à l'évolution de la première vague de réduction mesurée en fonction de la vitesse de balayage figure 8.

FIGURE 8: Réduction de l'ester (fig. 5) en fonction de la vitesse de balayage, les intensités ont été normalisées par \sqrt{v} avec v la vitesse de balayage.

2.3.3 Généralisation du mécanisme EC :

1. Quels sont les paramètres qui vont entrainer une modification de l'allure du voltampérogramme dans le cas d'un système suivant la modélisation proposée section 2.3.1 ?
2. On se propose de modéliser l'évolution de l'allure du voltampérogramme en fonction de deux paramètres K définie section 2.3.1 et λ défini équation 3 :

$$\lambda = \frac{RT}{F} \frac{k_+ + k_-}{v} \quad (3)$$

- (a) Quelle est la dimension de λ
- (b) Donner une interprétation physique de $\lambda \gg 1$ et $\lambda \ll 1$.
3. Le graphe figure 9 donne l'allure du voltampérogramme en fonction des paramètres K et λ

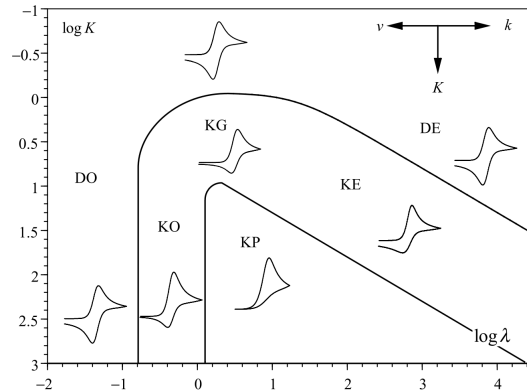


FIGURE 9

- (a) Interpréter l'évolution du voltampérogramme en fonction de λ lorsque K est petit devant 1.
- (b) Expliquez l'évolution observée pour $\log K = 2$ et $\log \lambda$ croissant de -2 à 4.
- (c) Expliquez l'évolution observée pour $\log \lambda = 1$ et $\log K$ croissant de -1 à 2.
- (d) Rappeler quelle est la coordonnée qui est modifiable par l'expérimentateur.
4. Proposer une allure du profil de concentration des trois espèces **1**, **2** et **3** au potentiel de pic pour les zones *DO* et *DE* de la même manière que la figure 7 représente les profils de concentration de ce espèces dans le cas de la zone *KP*.
5. A votre avis les voltammogrammes de la zone *DO* et *DE* sont-ils superposables ? Justifier.
6. Le graphe figure 9 donne la valeur de ξ_p en fonction du paramètre λ et précise le type de voltammogramme obtenu dans chaque zone. La valeur de K est prise égale à 10^3 .

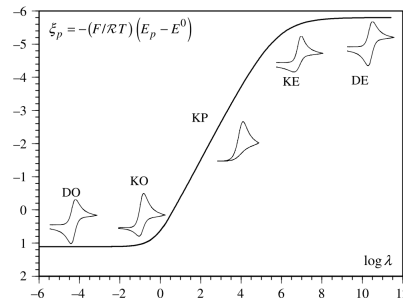


FIGURE 10

- (a) Situer la zone étudiée figure 10 sur la figure 9.
- (b) Expliquez la signification de ξ_p , E^0 est le potentiel standard du couple **1/2**, E_p est le potentiel de pic.
- (c) On peut montrer que $\xi_p = 0,78 + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{RT}{F} \frac{k_+}{v}\right)$. Exprimer ξ_p en fonction de K . Montrer que l'on retrouve bien la valeur $K = 10^3$ figure 10.
- (d) Proposer une valeur du potentiel standard apparent dans le cas du domaine *DE*.
7. Proposer une méthode pour déterminer k_+ dans le cas de la réduction de l'ester 2-oxo-2-phenyltoluate avec les données proposées figure 8.