

## Voltampérométrie cyclique

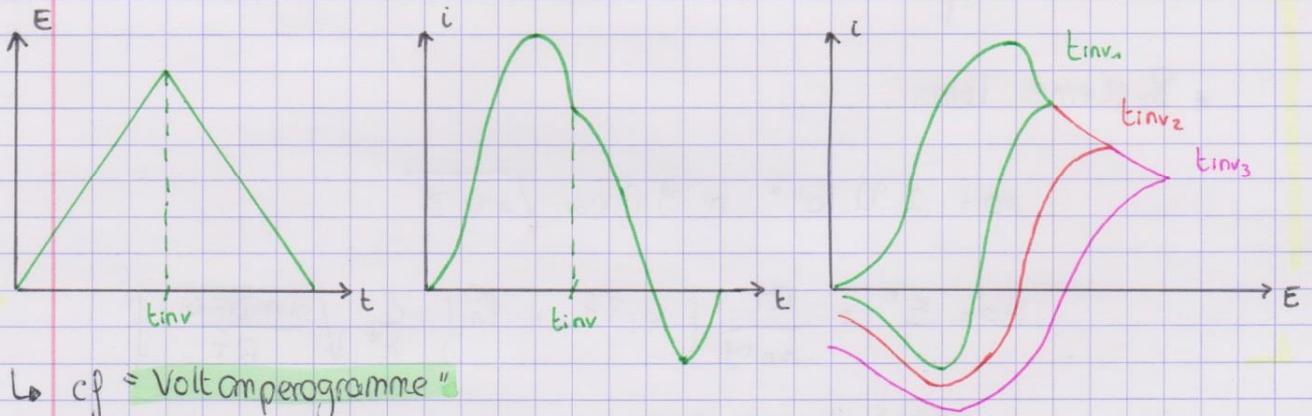
\* On applique à un système non agité une rampe de potentiel avec une vitesse de balayage  $v = \text{cte}$  (Nicomandre p 185)

↳ on prend un potentiel final supérieur au potentiel de couple  $\Rightarrow$  réaction totale

\* Cette technique donne une sorte de signature du système

↳ information sur le potentiel

↳ réagit différemment en fonction des réactions couples  $\Rightarrow$  étude mécanisme



\* La courbe peut s'interpréter avec le modèle convectif-diffusif de Nernst

$$i(t) = n \cdot F \cdot S \cdot D \frac{[Red]_{\infty} - [Red]_0(t)}{\delta(t)}$$

• Au début le courant est faible, c'est le transfert de charge qui limite

• Quand le courant est trop grand, c'est la diffusion qui limite

↳ entre les deux on obtient un pic

⚠ c'est le moment où le gradient de concentration est max, pas quand  $[Red]_0 = 0$

\* La première distinction qui se fait avec cette technique, c'est de savoir si le système est rapide ou non

↳ On utilise un montage à trois électrodes

### \* Systemes rapides (cf = Voltampérométrie ferrocène)

• L'intensité de pic est donnée par Randles-Sevcik

$$i_p = \pm 0,45 n^2 F C_{\infty} \sqrt{\frac{n F v D}{RT}} \propto C_{\infty} \sqrt{v}$$

• Les potentiels:  $E_p = E^{1/2} \pm \frac{28,5 \cdot 10^{-3}}{n}$

↳ position des pics est indep de  $v$

• On a un point isoélectrique:  $i(E_{iso}) = 0 \quad \forall v$

### \* Systemes lents

$$i_p = 2,99 \cdot 10^{-5} n^2 F C_{\infty} \sqrt{\alpha v D}$$

$$E_p = E^0 = \frac{RT}{\alpha n F} \left[ 0,78 + \ln \left( \frac{1}{k^0} \sqrt{\frac{\alpha n D F v}{RT}} \right) \right]$$

↳ positi<sup>o</sup> depend de  $v$

\* En fonction de la vitesse de balayage, on peut observer ou non la vague retour (cf = Voltampérométrie fonction  $v$ )

↳ Si la réaction est trop lente pas de vague retour

↳ Si une autre réaction consomme le réactif: pas de vague retour

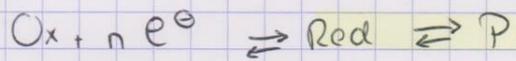
\* Par les systemes on peut connaître  $D$  a partir de  $i$ .

\* Elle permet surtout d'étudier des mecanismes réactionnels

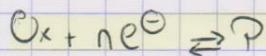
• On genere dans le milieu des especes capable de reagir

• On parle de mecanismes complexes

### \* Mécanisme ECR:



- Réaction chimique plus rapide que la vitesse de balayage  
↳ la réaction est considérée comme instantanée

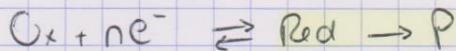


↳ on a juste décalage de p.e.:  $E_p' = E_p - \frac{0,058}{n} \ln(k_2/k_{-1})$

- Réaction chimique plus lente

↳ comme si il n'y avait pas de réaction

### \* Mécanisme ECI



- Réaction  $\oplus$  rapide:  $\text{Ox} + n e^{\ominus} \rightarrow \text{P}$

↳ pas de vague retard

- Réaction  $\oplus$  lente:  $\text{Ox} + n e^{\ominus} \rightleftharpoons \text{Red}$

↳ cf = Mécanismes ECI