

Méthodes d'analyse non stationnaires

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 29 juin 2020

Merci à Joachim Galiana, Estelle Meyer et Aderito Fins-Carreira pour leur précieuse aide.

Mots-clés : chronoampérométrie, voltampérométrie cyclique.

Niveau : L3

Pré-requis :

- Oxydoréduction en solutions aqueuse et organique [L1]
- Mécanique des fluides (viscosité, équation de Stokes-Einstein) [L2]
- Courbes intensité-potentiel [L2]
- Montage à trois électrodes [L2]
- Cinétique électrochimique (transfert de charge, transport de masse) [L3]

Bibliographie :

- Miomandre, *Electrochimie - Des concepts aux applications* [Niveau : **]
- Girault, *Analytical and physical electrochemistry* [Niveau : ***]
- Aronica, *BUP* (2007) **101**, n°899 (pp. 23-31) [Niveau : *]
- Kissinger, *J. Chem. Ed.* (1983) **60** (pp. 702-706) [Niveau : **]
- Baldwin, *J. Chem. Ed.* (1984) **61**, n°9 (pp. 820-823) [Niveau : **]

Plan proposé

I - Chronoampérométrie	2
A/ Equation de Cottrell	2
B/ Application à la détermination d'un coefficient de diffusion	3
II - Voltampérométrie cyclique	3
A/ Allure de la courbe	3
B/ Application à l'étude mécanistique	4

Introduction pédagogique

Ce cours s'inscrit dans une séquence pédagogique sur l'électrochimie. Après avoir complété la vision de L2 sur la thermodynamique et la cinétique électrochimiques, la séquence aborderait différentes techniques d'analyse électrochimiques. Ainsi, ce cours suit celui sur les méthodes d'analyse stationnaire. Par la suite, on pourra également présenter la coulométrie et les capteurs électrochimiques.

Le présent cours introduit des méthodes d'analyse électrochimique complexe, mais largement utilisées en recherche. Il nécessite une bonne connaissance de l'électrochimie, notamment de la cinétique de ces réactions.

On s'intéresse dans ce cours à l'analyse des courbes de chronoampérométrie et voltampérométrie cyclique. Les démonstrations des équations de Cottrell et Randles-Sevcik ne seront donc pas faites, d'autant plus qu'elles sont très calculatoires et peu abordables pour des élèves de L3 (elles nécessitent notamment la connaissance du domaine de Laplace).

Difficulté : lecture du voltampérogramme (convention, pics anodique et cathodique...).

Exemples de TD : déterminer un mécanisme ou des grandeurs physiques à l'aide d'un voltampérogramme.

Exemples de TP :

- Etude électrochimique non stationnaire du ferrocène ;
- Etude de la décomposition de la thyronine par voltampérométrie cyclique.

Introduction

Les méthodes non stationnaires, contrairement aux méthodes stationnaires, sont des méthodes d'analyse électrochimique où on ne laisse pas le temps à la diffusion et à la convection d'homogénéiser les concentrations au sein de la solution. Alors, l'épaisseur de la couche de diffusion **augmente au cours du temps** (voir Miomandre (p. 90)) et on peut observer la réponse dans le temps du système électrochimique pour remonter à des grandeurs physiques.

Le montage utilisé pour les deux méthodes est le même : il s'agit d'un montage à trois électrodes reliées à un potentiostat, afin de pouvoir imposer une tension tout en mesurant la réponse ampérométrique du système. Il est indispensable de ne pas agiter la solution ni d'utiliser une électrode tournante pour ne pas créer de convection forcée.

Objectifs – Connaître les principes de la chronoampérométrie et de la voltampérométrie cyclique.

Savoir reconnaître un système électrochimique rapide à l'aide d'un voltampérogramme.

I - Chronoampérométrie

A/ Equation de Cottrell

La **chronoampérométrie** consiste à imposer au système électrochimique un échelon de tension et de mesurer sa réponse temporelle pour avoir des informations sur son régime diffusif. Pour cela, le potentiel initial est choisi tel qu'aucune réaction n'ait lieu et le potentiel final se trouve dans la zone où la réaction est limitée par la diffusion.

La courbe obtenue suit la **loi de Cottrell** :

$$i(t) = nFA c^* D \sqrt{\frac{1}{\pi D t}} \quad (1)$$

avec n le nombre d'électrons échangés, \mathcal{F} la constante de Faraday, A l'aire de l'électrode, c^* la concentration de l'espèce électroactive dans la solution à une distance infinie de l'électrode ($c^* = c(x \rightarrow \infty, t)$) et D le coefficient de diffusion de cette espèce.

On reconnaît ainsi l'expression d'un courant limite de diffusion où l'épaisseur de la couche de diffusion vaut $\delta = \sqrt{\pi D t}$.

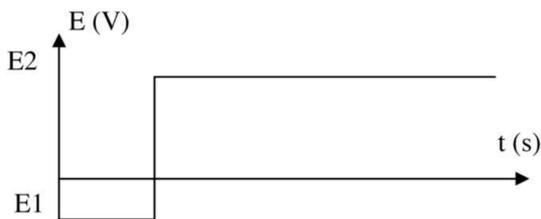


Figure 1 – Echelon de tension appliqué sur le système (**Source** : BUP (p. 27)).

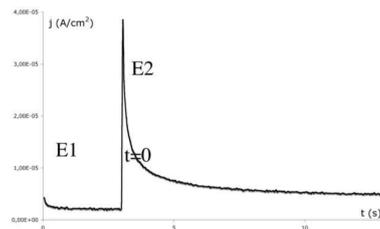


Figure 2 – Courbe de chronoampérométrie (**Source** : BUP (p. 27)).

| **Démonstration** – Voir dans le Miomandre (p. 203) ou dans le Girault (p. 301).

En théorie, le saut de courant en $t = 0$ devrait tendre vers l'infini. En pratique, il est limité par l'appareillage, notamment les phénomènes capacitifs. En outre, la loi de Cottrell n'est pas valable sur toute la courbe de chronoampérométrie : aux temps très courts (inférieurs à quelques microsecondes), le système est essentiellement limité par le transfert de charges ; aux temps longs (supérieurs à une dizaine de secondes), on ne peut plus négliger la convection naturelle dans la solution qui s'ajoute à la diffusion. Pour exploiter cette relation, on trace donc $i = f(t^{-1/2})$ et on se place dans le domaine de linéarité de la courbe.

| **Remarque** – On pourrait également tracer la charge circulant dans le circuit en fonction du temps. C'est ce qu'on appelle la **chronocoulométrie**. L'expression de la charge est alors obtenue par intégration de l'équation de Cottrell :

$$Q(t) = 2nFAc^*D\sqrt{\frac{t}{\pi D}} \quad (2)$$

B/ Application à la détermination d'un coefficient de diffusion

Exemple – Détermination du coefficient de diffusion du ferrocène dans différents solvants (**Source** : BUP (p. 28)).

On a utilisé l'équation de Cottrell pour déterminer le coefficient de diffusion du ferrocène dans différents solvants. Pour cela, on a tracé la droite $i = f(t^{-1/2})$, de coefficient directeur $\mathcal{F}A c^* \sqrt{\frac{D}{\pi}}$. Connaissant l'aire de l'électrode utilisée et la concentration du ferrocène, on peut remonter à la valeur de D .

	DMF	DMSO	CH ₃ CN	CH ₂ Cl ₂
$D_c \cdot 10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0,650	0,411	2,346	2,320
$\eta \text{ mPa} \cdot \text{s}$	0,794	1,987	0,369	0,413
$R_c \text{ (Å)}$	4,23	2,67	2,52	2,28

Figure 3 – Résultats de l'expérience de chronoampérométrie pour le ferrocène dans différents solvants (**Source** : BUP (p. 29)).

Puis, connaissant le coefficient de diffusion du ferrocène, on peut remonter à son rayon hydrodynamique R_C à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_C} \quad (3)$$

avec η la viscosité dynamique du solvant.

Remarque – On aurait également pu, connaissant la valeur du coefficient de diffusion, déterminer l'aire de l'électrode ou la concentration en ferrocène dans la solution.

II - Voltampérométrie cyclique

A/ Allure de la courbe

La **voltampérométrie cyclique** consiste à imposer une rampe de potentiel à une vitesse de balayage v constante. On part ainsi d'un potentiel où il n'y a aucune réaction jusqu'à un potentiel où la réaction d'intérêt est limitée par la diffusion. On effectue ensuite un balayage retour jusqu'au potentiel initial.

La réponse à une rampe de potentiel peut se diviser en deux parties. Tout d'abord, si le potentiel est croissant - on assiste alors à une oxydation puisque le courant est positif -, le courant augmente fortement car la réaction électrochimique est limitée par le transfert de charge : le gradient de concentration (proportionnel à l'intensité du courant) ne fait que croître dans la couche de diffusion. Puis, le courant diminue progressivement jusqu'à un palier car il n'y a plus assez d'espèces électroactives à l'électrode et la réaction est limitée par la diffusion : le gradient de concentration décroît peu à peu car la couche de diffusion s'étend (voir la courbe du Miomandre (p. 90)). Après la vague retour, on obtient une courbe en forme de canard.

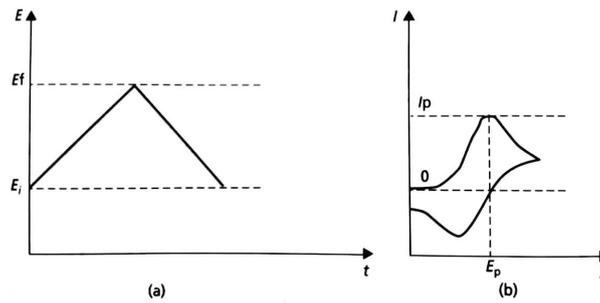


Figure 4 – (a) Rampe de potentiel imposée ; (b) Courbe de voltampérométrie cyclique (Source : Miomandre (p. 199)).

Remarque – Si la convention européenne veut que le courant positif soit anodique, c'est l'inverse en convention américaine !

La forme de la courbe de voltampérométrie cyclique dépend du système électrochimique en jeu : la courbe tracée ci-dessus correspond à un système **rapide** ne pouvant être oxydé qu'une seule fois. Les intensités des pics anodique et cathodique sont égales en valeur absolues ($i_{p,a} = -i_{p,c}$) et elles vérifient alors la **relation de Randles-Sevcik** :

$$i_p = \pm 0,4463 \times nFA c^* \sqrt{\frac{nFvD}{RT}} \quad (4)$$

En outre, la position des pics anodique $E_{p,a}$ et cathodique $E_{p,c}$ est indépendante de la vitesse de balayage pour un système rapide et ils vérifient :

$$E_{p,a} - E_{p,c} = 2,2 \times \frac{RT}{nF}, \text{ soit } \frac{0,0592}{n} \text{ V à } 25^\circ \text{ C.} \quad (5)$$

On peut déterminer le potentiel standard du couple à l'aide de la voltampérométrie cyclique. Pour cela, on fait généralement l'approximation que :

$$E^\circ = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (6)$$

La voltampérométrie cyclique permet ainsi de déterminer des grandeurs physiques : coefficient de diffusion, potentiel standard d'un couple, aire de l'électrode, ... Elle permet également de déterminer des mécanismes si des réactions sont couplées à la réaction électrochimique du système étudié.

B/ Application à l'étude mécanistique

Exemple – Décomposition de la L-thyronine suivie par voltampérométrie cyclique (Source : Kissinger (p. 704) et Baldwin (p. 822)).

Remarque – La courbe est tracée en convention américaine : l'axe en potentiel est ainsi décroissant et les courants négatifs correspondent à des courants anodiques.

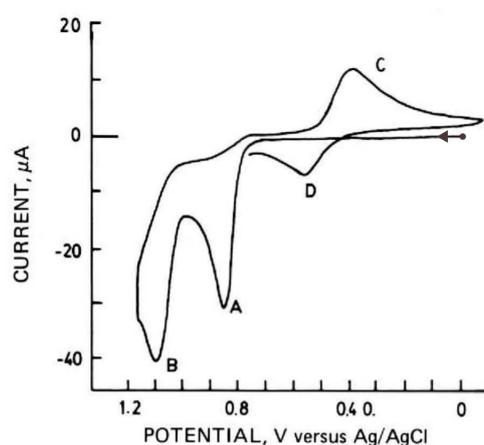


Figure 5 – Courbe de voltampérométrie cyclique d'une solution de L-thyronine, $v = 200 \text{ mV/s}$, convention américaine (**Source** : Kissinger (p. 705)).

On observe une courbe de voltampérométrie très différente du "canard" de la figure 4 (b). Elle est constituée d'une première vague d'oxydation conduisant à deux pics A et B. Puis, le système subit une vague de réduction conduisant au pic C. Etant donné l'écart entre les potentiels de chaque vague, on peut penser que les espèces formées dans les pics A et B ne sont pas réduites, certainement parce qu'elles ont été consommées au cours d'une réaction couplée. Le produit de cette réaction couplée a ensuite pu être réduit au cours du pic C. Cette espèce n'était en effet pas présente initialement car on n'a pas observé de pic correspondant à une oxydation dans cette zone de potentiel au cours de la première vague. Enfin, le système subit une dernière vague d'oxydation, correspondant certainement à l'oxydation du produit formé au pic C.

On peut mettre en regard ce voltampérogramme avec ceux de deux espèces susceptibles de se former :

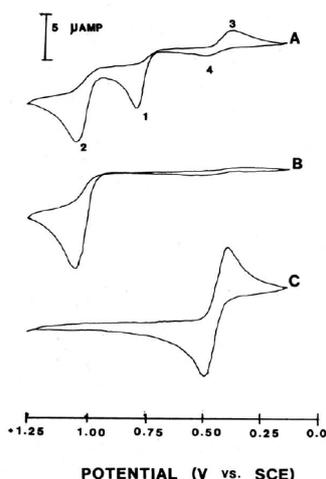


Figure 6 – Comparaison des voltampérogrammes d'une solution de thyronine à $7 \times 10^{-4} \text{ M}$ (A), d'une solution de thyrosine à $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (B) et d'une solution de *p*-benzoquinone à 5×10^{-4} (C) toutes dans un électrolyte H_2SO_4 à 1 M, $v = 10 \text{ mV/s}$, convention américaine (**Source** : Baldwin (p. 822)).

On remarque que le pic B correspond à l'oxydation de la tyrosine, mais que ce produit est engagé dans une réaction couplée formant des espèces non électroactives car on n'observe pas de vagues retour.

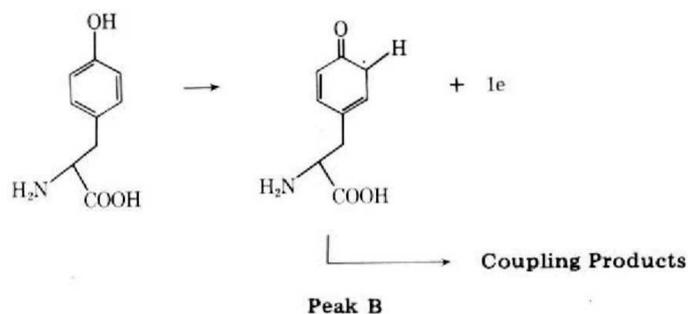


Figure 7 – Réactions correspondant au pic B du voltampérogramme (Source : Kissinger (p. 705)).

Puis, les pics C et D correspondent respectivement à la réduction de la quinone en hydroquinone et à l'oxydation de la quinone en hydroquinone.

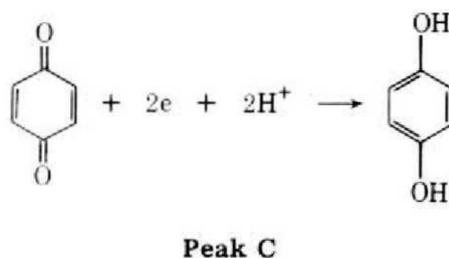


Figure 8 – Réactions correspondant au pic C du voltampérogramme (Source : Kissinger (p. 705)).

On en déduit ainsi le mécanisme de la décomposition de la L-thyronine : elle est oxydée (pic A) et forme un produit qui s'hydrolyse très rapidement pour former à son tour une molécule de quinone et une molécule de tyrosine.

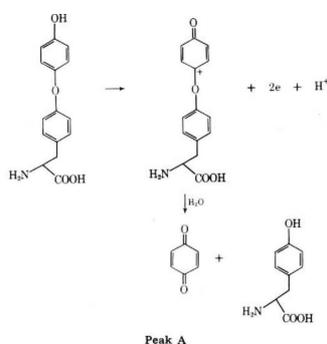


Figure 9 – Réactions correspondant au pic A du voltampérogramme (Source : Kissinger (p. 705)).

Conclusion

Les méthodes d'analyse électrochimique transitoires permettent d'avoir accès à des grandeurs physiques voire à la cinétique d'une réaction. Si la chronoampérométrie n'est qu'assez peu utilisée en recherche, puisqu'elle donne accès à des grandeurs qui peuvent être déterminées autrement, la voltampérométrie cyclique est très largement utilisée, dans de nombreux domaines. Elle permet de faire des mesures de potentiel en solution organique, là où les électrodes de référence ne peuvent être utilisées. Des espèces telles que le ferrocène jouent alors le rôle d'étalon interne. Elle permet également de savoir si des réactions sont couplées à la réaction électrochimique étudiée. Enfin, elle peut être utilisée en catalyse pour déterminer l'activité d'un catalyseur car le courant de pic est proportionnel à la vitesse de la réaction catalytique et donc à l'activité catalytique.

Pour reconnaître un système électrochimique rapide sur un voltampérogramme, on a recours à deux critères :

- les courants de pics anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue et vérifient la relation de Randles-Sevcik ;
- la différence de potentiel entre les deux pics est égale à $2,2 \times \frac{RT}{n\mathcal{F}}$.