

LC 8 : MÉTHODE D'ANALYSE TRANSITOIRE

Introduction Pédagogique

Bibliographie

1. Miomandre
2. Skoog
3. Cours de Vincent Wieczny

Niveau : L3

Prérequis :

1. Courbes intensité potentiel L2
2. Systèmes rapides/systèmes lents L2
3. Coefficient de diffusion L2
4. Convention de signe sur les courbes intensités-potentiel : convention européenne et américaine

Objectifs :

1. Présenter les différentes techniques d'analyse électrochimique en régime transitoire et leurs intérêts pour déterminer des mécanismes réactionnels

Difficultés :

1. Les méthodes d'analyse non stationnaire sont complexes : on doit prendre en compte beaucoup de paramètres. On doit alors prendre son temps pour bien expliquer en détail les principes, en particulier pour la voltamétrie.

TD :

1. Étude de voltammogramme

TP :

1. Expérience de chronoampérométrie et de voltampérométrie cyclique
2. Comparaison de la chronoampérométrie et de la voltampérométrie cyclique pour déterminer un coefficient de diffusion

Table des matières

1	Introduction	2
2	Chronoampérométrie	2
2.1	Principe	2
2.2	Application	3
3	Voltampérométrie cyclique	3
3.1	Principe	4
3.2	Couples rapide/lent	4
3.3	Etude mécanistique	6

1 Introduction

Nous avons vu dans le dernier cours les méthodes d'analyses stationnaire, c'est à dire, ou l'épaisseur de la couche de diffusion à d'électrode reste indépendante du temps. Nous nous intéressons aujourd'hui à des méthodes non stationnaire, qui mettent en évidence une chute de courant du à l'absence de réactifs à l'électrode. Nous verrons les 2 méthodes principales : la chronoampérométrie et la voltampérométrie cyclique, comment les mettre en oeuvre et quels informations sur les systèmes électrochimiques pouvons nous obtenir.

2 Chronoampérométrie

2.1 Principe

Quand on réalise une expérience de chronoampérométrie, on applique un échelon de potentiel puis on mesure la réponse en courant du système.

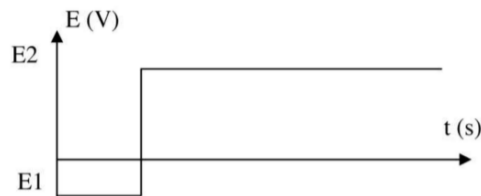


Figure 1 – Echelon de tension appliqué sur le système (**Source** : BUP (p. 27)).

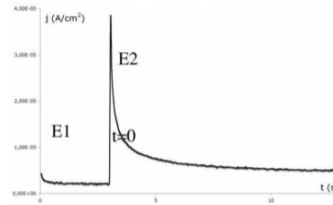


Figure 2 – Courbe de chronoampérométrie (**Source** : BUP (p. 27)).

Pour qu'une expérience de chronoampérométrie soit valable, il faut que le potentiel de départ ne correspondent à aucun domaine d'électroactivité des espèces et que le potentiel d'arrivée soit au niveau du palier de diffusion sur les courbes intensité potentiel. On est alors dans un régime dictée par la diffusion, le courant mesuré en fonction du temps s'exprime alors selon la loi de Cottrell :

$$i(t) = FAc_{\infty}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

La démonstration est dans le Miomandre mais elle est trop complexe pour être présentée dans la leçon

Avec :

- A l'aire de l'électrode
- c_{∞} la concentration loin de l'électrode
- D le coefficient de diffusion de l'espèce consommée à l'électrode

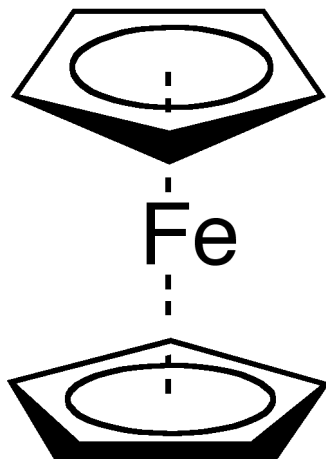
Attention :

1. Aux temps courts, le système est limité par le transfert de charge
2. Aux temps long, on ne peut plus négliger la convection naturelle

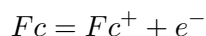
On trace alors i en fonction de $\frac{1}{\sqrt{t}}$ en se limitant au domaine de linéarité de la courbe.

2.2 Application

Le système étudié est une solution de ferrocène :



La demi-équation associé au couple est :



La chronoampérométrie donne les résultats :

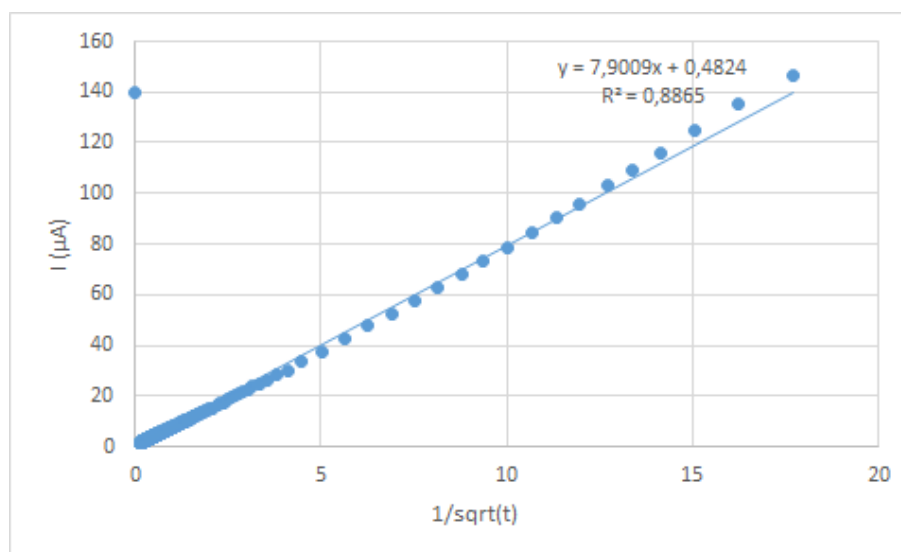


FIGURE 1 – Courbe $i_p = f\left(\frac{1}{\sqrt{t}}\right)$ (t en s) pour une solution de ferrocène de concentration $c_\infty = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. (sur 60 secondes).

Le coefficient directeur de la régression linéaire vaut $F A c_\infty \sqrt{\frac{D}{\pi}}$. On trouve alors $D = 2,58 \times 10^{-9}$ pour une valeur tabulée à $2,32 \times 10^{-9}$

On peut alors remonter au rayon hydrodynamique du ferrocène, car :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_c r_c}$$

3 Voltampérométrie cyclique

3.1 Principe

cf Manon, cours de vincent :

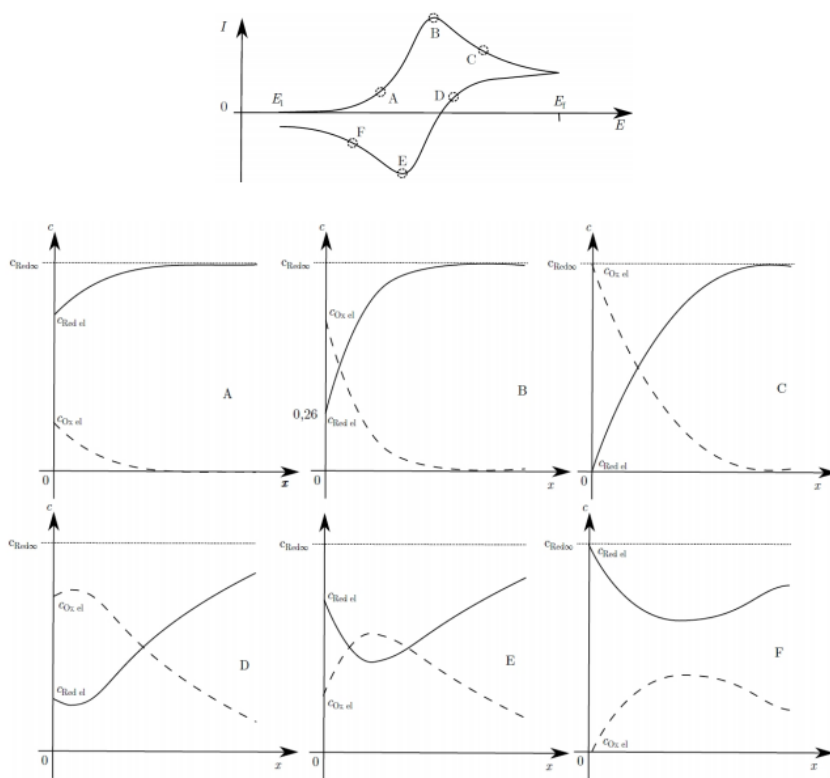


FIGURE 34 – Profils de concentration à différents points du voltampérogramme

3.2 Couples rapide/lent

Voltammogramme d'une solution de ferrocene :

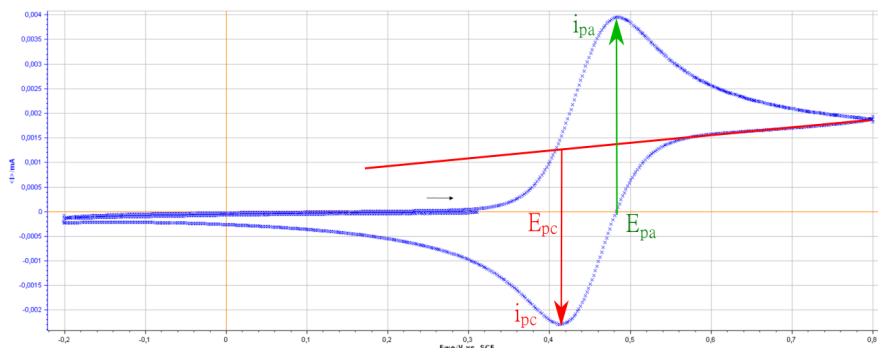
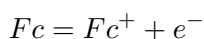


FIGURE 2 – voltammogramme d'une solution de ferrocene

Présentation d'un voltammogramme : on indique **TOUJOURS** le potentiel de départ, le sens de balayage ainsi que la vitesse de balayage.

Lecture d'un voltammogramme : on lit les potentiels de pic anodique et cathodique et les intensités de pics anodiques et cathodiques. Attention, on a un changement

de ligne de base lors de la vague retours : ne pas regarder l'intensité de pic par rapport à l'axe des abscisses.

Différence couples rapides/lents sur un voltammogramme :

— Système rapide :

1. intensité de pic : suit l'équation de RANDLES-SEVCIK :

$$i_p = \pm 0,4463nFAc_\infty \sqrt{\frac{nFvD}{RT}}$$

2. Potentiels de pics :

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{28,5mV}{n}$$

3. $\Delta E_p = \frac{57}{n}$

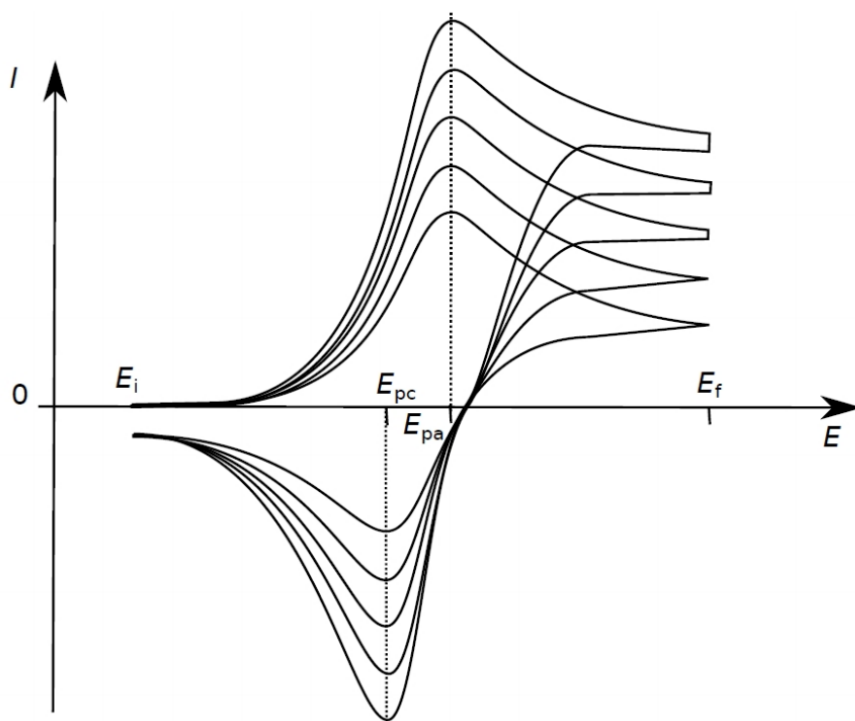


FIGURE 3 – Exemple de voltampérométrie pour un système rapide pour différentes vitesse de balayage : plus on balaye vite, plus l'écart entre les intensités de pic sont importantes

— Système lent :

1. Intensité de pics :

$$i_p = 2,99.10^5 nFAc_\infty \sqrt{\alpha v D}$$

Avec α le coefficient de transfert de charge.

2. Potentiels de pics :

$$E_p = E^\circ \pm \frac{RT}{\alpha n F} \left[0,780 + \ln\left(\frac{1}{k^\circ} \sqrt{\frac{\alpha n D F v}{RT}}\right) \right]$$

L'écart entre les potentiels de pic augmente avec v et est d'autant plus grand que le couple est lent.

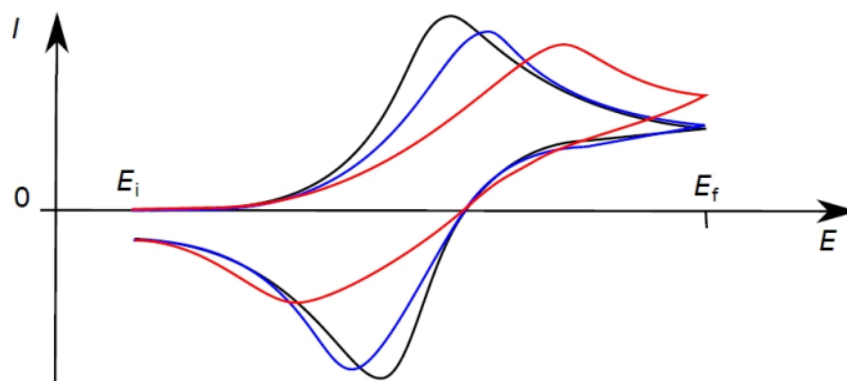


FIGURE 4 – Exemple de voltampérométrie pour un système lent pour différentes vitesses de balayage : plus on balaye vite, plus l'écart entre les potentiels de pic est grand

On peut même voir une disparition de la vague de réduction

Ce qu'il faut retenir :

Réaction chimique couplée	Grandeur	Couple rapide	Couple lent
	E_p	Indépendant de v	Dépendant de v
	ΔE_p	$= \frac{57mV}{n}$ indépendant de v	augmente avec v
	i_p	$\propto \sqrt{v}$	$\propto \sqrt{v}$
	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	$= 1$	$\neq 1$

Mesure pour le ferrocène :

v ($mV \cdot s^{-1}$)	i_{pa} (μA)	i_{pc} (μA)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V)	$E_{pa} - E_{pc}$ (V)
10	3,89	-3,59	0,48	0,41	0,45	0,07
50	7,77	-7,91	0,49	0,41	0,45	0,08
100	11,1	-10,3	0,49	0,41	0,45	0,08
200	14,9	-14,4	0,49	0,41	0,45	0,08
400	21,6	-19,4	0,49	0,40	0,45	0,09
600	26,1	-23,4	0,50	0,40	0,45	0,10

TABLE 1 – Courants de pic anodiques et cathodiques, potentiel de pics anodiques et cathodiques, potentiel de demi vague ainsi que les différence de potentiel de pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage (électrode utilisée : platine, diamètre 2 mm, $E_{min} = -0,2$ V/ECS ; $E_{max} = 0,8$ V/ECS).

En première approximation, on peut considérer que le système Fc/Fc⁺ est bien un système rapide.

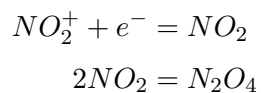
3.3 Etude mécanistique

cf cours de Vincent

Quand la réaction électrochimique est couplée à une réaction chimique, une étude de voltampérométrie cyclique permet de remonter à des informations sur le mécanismes des

réactions. On note E_rC_i une réaction électrochimique réversible couplée avec une réaction chimique irréversible. De même on notera les autres mécanisme de réactions E_rC_r ; E_iC_r ; E_iC_i

Etude d'un mécanisme E_rC_i : décomposition des ions NO_2^+



Si on effectue une étude de voltampérométrie cyclique à plusieurs vitesse de balayage.

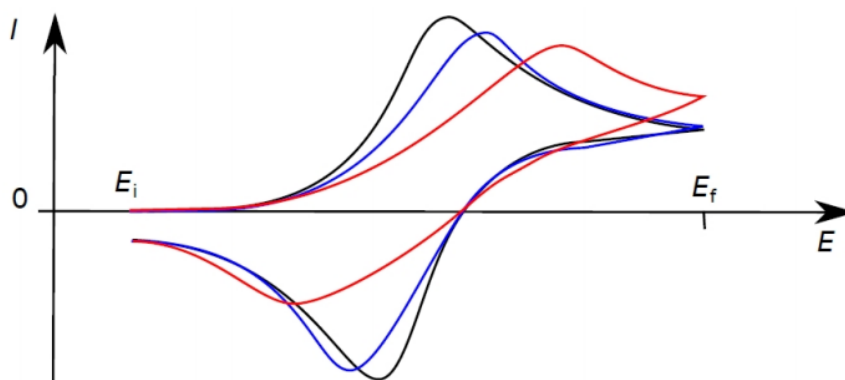


FIGURE 5 – Exemple de voltampérométrie pour un système lent pour différentes vitesse de balayage : plus on balaye vite, plus l'écart entre les potentiels de pic est grand

Si la vitesse de balayage est trop grande, NO_2 n'a pas le temps de subir la réaction de dimérisation : on voit la vague d'oxydation en retour.