

Corrigé TD 4

1 Etude de la réduction des alloxazines et iso-alloxazines :

1. La vague de réduction de l'isoalloxazine figure 1 est indépendante de la vitesse de balayage et se trouve entre $-0,8$ V et $-0,9$ V vs Ag/AgCl. On observe aussi une vague retour vers $-0,75$ V. Bien que l'écart en potentiel entre les deux pics ne soit pas caractéristique d'un couple réversible. On peut estimer que le potentiel de réduction de l'isoalloxazine étudiée se trouve vers $-0,8 \pm 0,1$ V_{AgAgCl}.

2 Détermination du nombre d'électrons :

2.1 Etude des différents paramètres expérimentaux

1. Courants de plateaux sur :
 - électrode tournante (ou RDE)

$$i_{RDE}^{plateau} = nFS \frac{D}{\delta_{RDE}} c^* \text{ et } \delta_{RDE} = 1,6D^{1/3}v^{1/6}\omega^{-1/2}$$

$$i_{RDE}^{plateau} = 1,6nFS D^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}c^*$$

Avec :

- n le nombre d'électrons
- F la constante de Faraday
- S la surface de l'électrode
- δ_{RDE} l'épaisseur de la couche de diffusion
- c^* la concentration de l'espèce en solution
- D le coefficient de diffusion de l'espèce
- v la viscosité cinématique du solvant

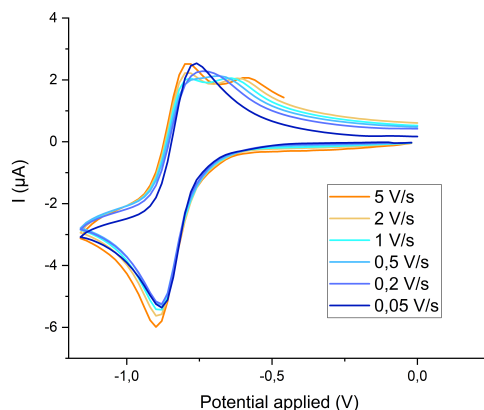


FIGURE 1 – Voltampérogrammes en fonction de la vitesse de balayage d'une isoalloxazine

- ω la vitesse de rotation de l'électrode
- sur ultramicro-électrode (UME)

$$i_{UME}^{plateau} = 4nFrc^*D$$

Avec les mêmes notations que précédemment plus :

- r le rayon de l'électrode
2. Les paramètres connus lors de l'expérience sont F (constante), c^* (fixée lors de réalisation de l'expérience) et ω fixée par l'opérateur.

Il n'y a pas de paramètres que l'on puisse déterminer indépendamment des autres par une simple expérience. Par exemple, la détermination du coefficient de diffusion proposée au TD 3 où l'on trace i en fonction de $\omega^{1/2}$ permet de déterminer la valeur de coefficient :

$$1,6nFSD^{2/3}v^{-1/6}c^*$$

et donc, puisque c^* et v sont respectivement fixés par l'expérimentateur et connu :

$$1,6nFSD^{2/3}$$

La détermination de D n'est possible que si l'on connaît *a priori* n et S . Ce qui n'est pas immédiat pour S puisque la valeur fournie par le constructeur peut différer de l'expérience avec l'usure et les polissages successifs de l'électrode.

En pratique on utilisera deux techniques pour déterminer le nombre d'électrons échangés : le courant sur UME et la chronampérométrie.

2.2 Détermination du nombre d'électrons

2.2.1 Loi de Cottrell

1. Loi de Cottrell :

$$I(t) = nFSc^*\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

Cette loi est valable dans le cas des régimes contrôlés par la diffusion, c'est à dire :

- (a) Le transfert électronique est rapide devant le transfert de matière
 - (b) Les phénomènes de migration des espèces électroactives sont négligeables
 - (c) Les phénomènes dus à la double couche à l'interface entre la solution et l'électrode ne sont pas considérés.
 - (d) Les coefficients de diffusion sont constants durant l'expérience (cf démonstration de l'équation de diffusion)
 - (e) Le régime de diffusion est unidimensionnel.
 - (f) La couche de diffusion peut atteindre une épaisseur infinie (pas de limitation par la convection).
2. Les paramètres connus lors de l'expérience sont :

- F constante de Faraday
- c^* fixée par l'expérimentateur
- t mesuré tout au long de l'expérience.
- i mesuré tout au long de l'expérience.

Les paramètres que l'on peut déterminer sont :

- D coefficient de diffusion
- S surface de l'électrode (peu intéressant)
- n nombre d'électrons échangés

En pratique une regression i en fonction de $t^{-1/2}$ nous permet de déterminer le coefficient $nS\sqrt{D}$.

- 3.

D'un point de vue totalement empirique, on peut ajuster la valeur du potentiel grâce aux courbes obtenues figure 2. Il faut que le potentiel soit suffisamment important pour que le transfert électronique ne soit pas limitant et il ne faut pas faire réagir le solvant.

On sait par ailleurs que le courant mesuré est la somme d'un courant faradique (le courant d'intérêt) et d'un courant capacitif (courant parasite) si la capacité de la double en fonction du potentiel $C_d(E)$ est connue il est judicieux de se placer au potentiel de charge nulle pour minimiser le courant faradique. Bien évidemment il faut que le potentiel de charge nulle soit tel que la réaction ait lieu et que le transfert électronique ne soit pas limitant.

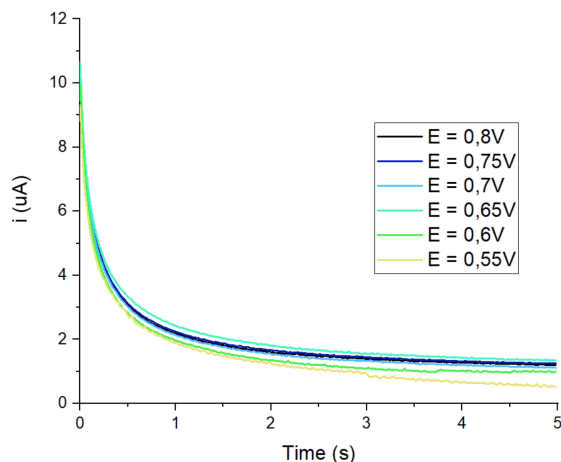


FIGURE 2 – chronoampérométries du ferrocène dans le DMF sur électrode de carbone vitreux

4. On donne ci-dessus (figure 2) les courbes de Cottrell obtenues en fonction du potentiel appliqué dans le cadre de l'oxydation du ferrocène ($C = 2mM$), commentez.

Donnée : potentiel standard du couple Fc/Fc^+ dans le DMF est de 0,47 V vs SCE.

5.

Les courbes obtenues figure 2 ont été linéarisées sur l'échelle de temps 0 – 6s et sont présentées figure 3.

D'après la loi de Cottrell, pour linéariser les courbes $i(t)$ obtenues il faut tracer i en fonction de $t^{-1/2}$, la pente de la droite obtenue est alors $nFSc^*\sqrt{\frac{D}{\pi}}$.

Les courbes présentées figure 3 montre un comportement linéaire aux temps courts qui dévie aux temps longs.

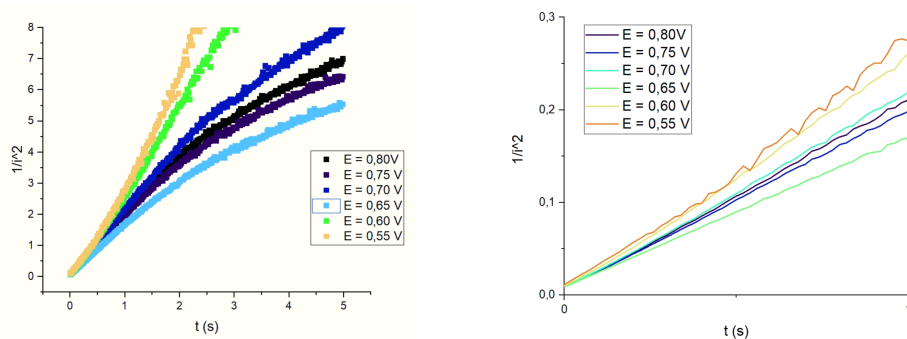


FIGURE 3 – chronoampérométries du ferrocène dans l'acétonitrile sur électrode de carbone vitreux

6. Les courbes ont été réalisées dans l'acétonitrile, le coefficient de diffusion du ferrocène dans l'acétonitrile vaut $D = XXm^2.s^{-1}$.

Pour expliquer l'écart à la linéarité observé on peut essayer de voir dans quelle mesure la loi de Cottrell est respectée, pour cela il convient de regarder si l'expansion de la couche de diffusion reste faible devant l'épaisseur maximale autorisée par l'hydrodynamique (δ_{max} l'épaisseur de la couche de diffusion en régime stationnaire).

On sait que l'épaisseur de la couche de diffusion augmente en $t^{1/2}$, soit :

$$\delta \propto \sqrt{Dt}$$

En calculant $\delta(t = 1s)$ on s'aperçoit que $\delta(t = 1s) \approx \delta_{max}$.

On observe donc un changement de régime au delà d'une seconde environ puisque le régime n'est plus purement diffusif.

7. Aux temps courts, le courant faradique est non nul puisqu'il y a un changement de la répartition des charges du au saut de potentiel appliqué. On peut donc avoir un courant capacitif non négligeable qui perturbe la mesure.

2.2.2 Courant de plateau sur U.M.E :

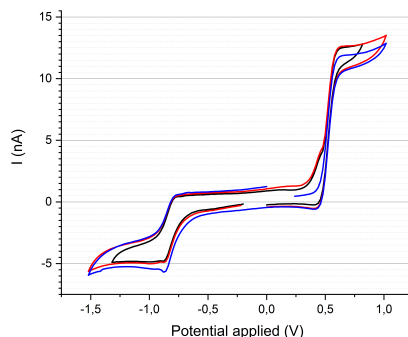


FIGURE 4 – voltampérométrie sur U.M.E ($r = 33\mu m$) à 50 mV/s

- 1.

$$i_{UME}^{plateau} = 4nFrc^*D$$

2. Les paramètres connus lors de l'expérience sont :

- F constante de Faraday
- c^* fixée par l'expérimentateur
- i mesuré tout au long de l'expérience.

Les paramètres que l'on peut déterminer sont :

- D coefficient de diffusion
- r rayon de l'électrode (peu intéressant)
- n nombre d'électrons échangés

En pratique la mesure de $i_{UME}^{plateau}$ nous permet de déterminer le coefficient nrD .

2.2.3 Nécessité d'une référence : le ferrocène

On rappelle la loi de Cottrell :

$$I(t) = nFSc^*\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

L'expression du courant de plateau sur U.M.E :

$$i_{UME}^{plateau} = 4nFrc^*D$$

1.

La régression linéaire sur la chronampérométrie permet d'obtenir le paramètre A tel que :

$$A = nFS c^* \sqrt{D}$$

Un voltampérogramme sur UME permet d'obtenir le paramètre B tel que :

$$B = 4nFrc^*D$$

On peut alors proposer une expression pour n en fonction des paramètres A et B et d'un minimum de paramètres à éliminer :

$$\frac{A^2}{B} = \frac{1}{4}nF\frac{S^2}{r}c^*$$

Ces deux régressions permettent d'éliminer D , cependant pour déterminer n de manière précise il nous faut connaître S et r ou réaliser des expériences complémentaires permettant d'éliminer ces paramètres.

2. Les paramètres expérimentaux à déterminer sont r de l'UME et S utilisée pour la chronampérométrie.
- 3.

Le ferrocène est une molécule de référence en électrochimie, son coefficient de diffusion est parfaitement connu dans de nombreux solvants, les deux espèces du couple Fc/Fc^+ ($\{Fe^{II}Cp_2\}$ et $\{Fe^{III}Cp_2\}^+$) sont stables, c'est un couple réversible rapide et le nombre d'électrons échangé est égal à 1.

La réalisation d'une chronampérométrie et d'un voltampérogramme sur UME dans les mêmes conditions (même cellule électrochimique) nous permet de déterminer deux paramètres supplémentaires :

$$A_{Fc} = n_{Fc}FS c_{Fc}^* \sqrt{D_{Fc}} = FS c_{Fc}^* \sqrt{D_{Fc}}$$

et

$$B_{Fc} = 4n_{Fc}Frc_{Fc}^*D_{Fc} = 4Frc_{Fc}^*D_{Fc}$$

Où D_{Fc} et c_{Fc}^* sont respectivement tabulés et fixés par l'expérimentateur.

On peut alors s'affranchir des valeurs de r et S en calculant :

$$a = \frac{A}{A_{Fc}} = \frac{nc^* \sqrt{D}}{c_{Fc}^* \sqrt{D_{Fc}}}$$

et :

$$b = \frac{B}{B_{Fc}} = \frac{nc^* D}{c_{Fc}^* D_{Fc}}$$

On obtient alors :

$$\frac{a^2}{b} = n \frac{c^*}{c_{Fc}^*}$$

Soit :

$$n = \frac{c_{Fc}^* a^2}{c^* b}$$

On peut donc déterminer n puisque les concentrations en solution sont déterminées par l'expérimentateur lors de l'expérience.

2.2.4 Conclusion : réalisation pratique de la détermination du nombre d'électrons :

Réalisation de la chronampérométrie :

On a une solution avec :

- $c_{isoalloxazine}^* = 2,06 \text{ mol.L}^{-1}$
- $c_{Fc}^* = 3,76 \text{ mol.L}^{-1}$

On applique un potentiel $E = +0,7 \text{ V}_{Ag/AgCl}$ pour le ferrocène et $E = -1,1 \text{ V}_{Ag/AgCl}$ pour l'isoalloxazine.

On ajuste les courbes avec une fonction du type $y(t) = a \frac{1}{\sqrt{t-t_0}}$

- $a_{isoalloxazine} = -1,82 \pm 0,01 \cdot 10^{-6} u_{SI}$
- $a_{Fc} = 4,11 \pm 0,03 \cdot 10^{-6} u_{SI}$

$$1. a = n F S c^* \sqrt{\frac{D}{\pi}}$$

a est en $A \cdot s^{1/2}$

Réalisation de la voltampérométrie sur U.M.E :

Les voltampérogrammes obtenus sont donnés figure 4.

On obtient pour les courants de plateau :

- $i_{isoalloxazine}^{plateau} = -4,2 nA$
- $i_{Fc}^{plateau} = -11,6 nA$

2. Il y a deux sources d'incertitude sur la détermination des courants de plateau :

- La détermination du courant de référence $i = 0$ à partir duquel mesurer le plateau
- La détermination du courant de plateau.

La première détermination n'est pas triviale car on observe des courants largement différents en oxydation et en réduction dans la zone d'électropassivité : $\sim 1 nA$ d'écart pour des courants de plateaux de l'ordre de $10 nA$.

Les courants faradiques étant très faibles, le courant capacitif est relativement plus important que dans une voltampérométrie cyclique classique. Or on sait que pour une rampe potentiel linéaire en temps le courant capacitif est proportionnel à la fonction $1 - e^{-t/\tau}$. Ainsi l'écart observé entre les courants en oxydation correspond au courant capacitif. L'erreur sur la détermination du courant de référence est donc la même que celle pour le courant de plateau (au vu de l'allure des courbes).

La détermination de la valeur du courant en stationnaire est obtenue par différence entre ces deux courants en oxydation pour le ferrocène et en réduction pour l'isoalloxazine.

Conclusion :

3.

$$\alpha = \frac{n c_{isoalloxazine}^* D_{isoalloxazine}^{1/2}}{c_{Fc}^* D_{Fc}^{1/2}} = \frac{a_{isoalloxazine}}{a_{Fc}}$$

$$\beta = \frac{n c_{isoalloxazine}^* D_{isoalloxazine}}{c_{Fc}^* D_{Fc}} = \frac{i_{isoalloxazine}^{plateau}}{i_{Fc}^{plateau}}$$

$$n = \frac{\alpha^2}{\beta} \frac{c_{Fc}^*}{c_{ADA124}^*}$$

On obtient $\alpha = 0,443$, $\beta = 0,37$ et $\frac{c_{Fc}^*}{c_{ADA124}^*} = 1,83$, soit $n = 0,97$.

C'est une réduction à 1 seul électron.

3 Annexe : Ordres de grandeurs :

- rayons électrodes classiques : 1 à 3 mm
- rayons UME : 1 à 50 μm .
- épaisseur couche de diffusion : quelques micromètres (électrode tournante) à la centaine de millimètre (dépend de la géométrie de la cellule, de la viscosité du solvant et de la température)
- épaisseur couche diffuse : 10 à 100 nm dépend de la longueur de Debye
- longueur de Debye :