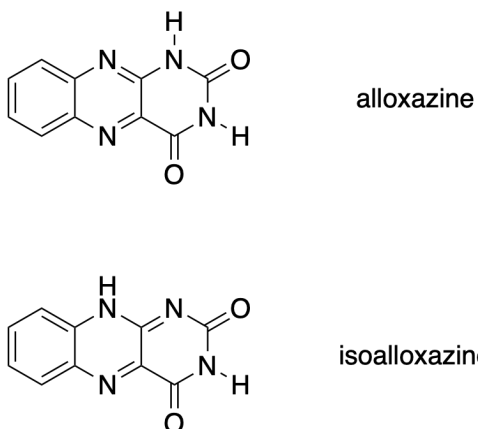


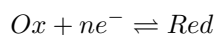
TD 4 - Détermination d'un nombre d'électron

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

Les alloxazines et les iso-alloxazines sont des composés aromatiques qui peuvent être réduits, ils sont présents en milieu biologique et des études sont menées pour les utiliser comme réservoir d'énergie électrique :



Les compétences des accumulateurs d'énergie et des batteries sont souvent évaluée (entre autre) par leur capacité massique. C'est à dire la charge maximale disponible par unité de masse de batterie. A l'échelle moléculaire il est donc intéressant de connaître le nombre d'électrons échangés lors de la réaction d'oxydo-réduction : n



Ce nombre n n'est pas a priori connu sur un grand nombre d'espèces. Nous allons présenter une méthode électrochimique pour le déterminer expérimentalement.

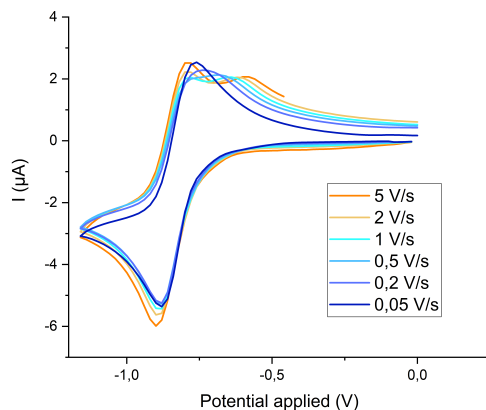


FIGURE 1 – Voltampérogrammes en fonction de la vitesse de balayage d'une isoalloxazine

Conditions expérimentales employées :

- WE : GC 1mm²
- Référence : Ag/AgCl
- CE : Pt
- Solvant : DMF
- Température : ambiante
- Sel de fond : TBABF₄ 0,1 M
- Concentration en espèce 2mM

1. Proposer une fourchette pour le potentiel de réduction de l'isoalloxazine étudiée.

2 Détermination du nombre d'électrons :**2.1 Etude des différents paramètres expérimentaux**

1. Rappeler les expressions des courants de plateaux sur électrode tournante et sur UME.
2. Quels sont les paramètres connus lors de l'expérience? Quels sont les paramètres que l'on peut déterminer?

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. Rappeler l'expression de la loi de Cottrell, et les conditions dans lesquelles elle est valable.
2. Quels sont les paramètres connus lors de l'expérience? Quels sont les paramètres que l'on peut déterminer?
3. Comment ajuster le potentiel pour réaliser une acquisition de Cottrell optimale?

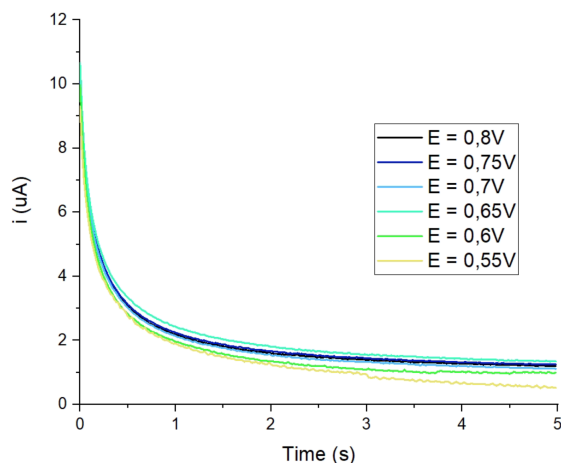


FIGURE 2 – chronampérométries du ferrocène dans le DMF sur électrode de carbone vitreux vs

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. Expliquer la méthode employée pour linéariser ses courbes et l'expression littérale de la pente que l'on doit obtenir. Commenter le comportement aux temps longs et aux temps courts.

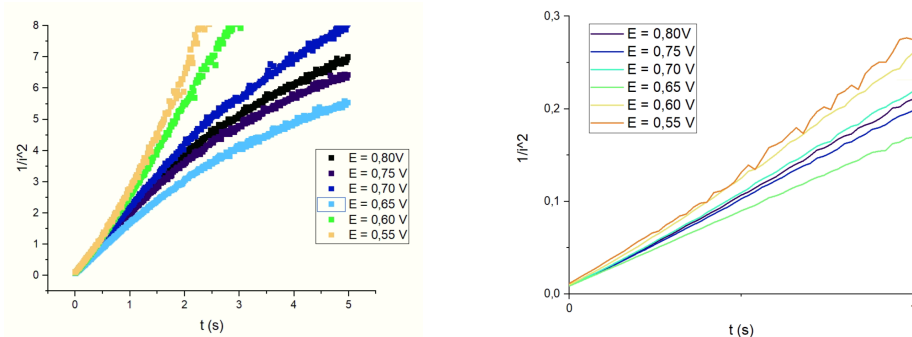
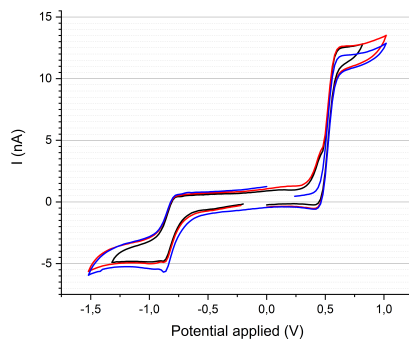


FIGURE 3 – chronoampérométries du ferrocène dans l'acétonitrile sur électrode de carbone vitreux

6. Quel paramètre peut perturber la mesure aux temps longs ? On pourra estimer l'ordre de grandeur du temps nécessaire à l'établissement d'un régime permanent
7. Quel paramètre dépendant du potentiel peut perturber la mesure aux temps courts ?

2.2.2 Courant de plateau sur U.M.E :

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

1. Rappeler l'expression du courant de plateau sur U.M.E
2. Quels sont les paramètres connus lors de l'expérience ? Quels sont les paramètres à déterminer ?

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 :

$$j_{\text{plateau}} = 4nFrc^*D$$

1. En supposant que l'on ait fait une régression linéaire sur la chronoampérométrie réalisée sur l'alloxazine ainsi qu'un voltampérogramme sur UME, proposer une expression pour n en fonction des paramètres issus de ces régressions.

2. Quels sont les paramètres expérimentaux qu'il reste à déterminer ?
3. Expliquez comment la réalisation d'une chronampérométrie et d'un voltampérogramme sur UME dans les mêmes conditions (même cellule électrochimique) avec le ferrocène nous permet de surpasser le problème évoqué précédemment ?

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. Donner l'expression de a et son unité.

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. Discuter de la précision de ces résultats. Quelles paramètres électrochimiques peuvent venir perturber la mesure ?

Conclusion :

3. Déterminer le nombre d'électrons échangés lors de la réduction de l'isoalloxazine dans le DMF.

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 :