

TP n°2 - électrochimie

Emile Escoudé & Jules Schleinitz

01/12/2021 - 13h30

E021 - 8 Rue Erasme

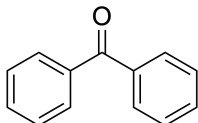
Détermination du nombre d'électrons échangés

Il est nécessaire de prendre connaissance du sujet avant le TP et d'avoir réfléchi aux questions précédées d'une étoile () de manière à pouvoir terminer le TP mercredi après-midi. Certaines questions sont précédées d'une double étoile (**) cela signifie que vous pourrez les traiter chez vous et ne pas perdre de temps dessus en TP.*

1 Etude de la réduction de la benzophénone :

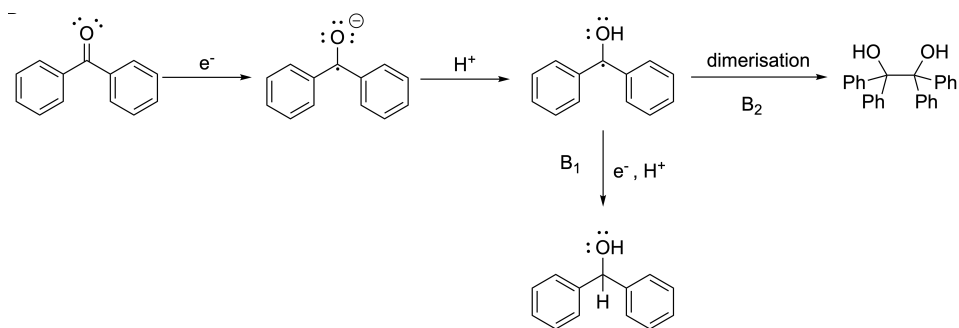
La benzophénone est un synthon largement utilisé dans la synthèse de benzophénone dérivées. On trouve par exemple l'oxybenzone ou la dioxybenzone qui sont utilisés dans les crèmes solaires bien que leurs effets sur le corail soit controversé. Si les dérivés de benzophénone sont utilisés dans les crèmes solaire c'est à cause de leur propriétés spectroscopiques d'absorption des UV. A ce titre, la benzophénone peut être utilisée comme photoamorceur.

Enfin au laboratoire on l'utilise couramment comme indicateur coloré lors de la préparation de solvants anhydres : lorsqu'il n'y a plus de traces d'eau ou d'oxygène en solution, la benzophénone devient bleu marine en présence de sodium, on peut alors distiller le solvant pour l'utiliser en synthèse.



On se propose de réaliser la réduction par voie électrochimique de la benzophénone. L'objectif étant de déterminer le nombre d'électrons transféré par molécule de benzophénone.

On peut envisager plusieurs mécanismes comme par exemple les mécanismes B₁ et B₂ suivants :



Le mécanisme B₂ ne met en jeu qu'un seul électron par molécule de benzophénone tandis que le mécanisme B₁ est une réduction à deux électrons. Déterminer le nombre d'électrons est une des analyses qui nous permet de déterminer un mécanisme électrochimique.

Les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous placeront sont les suivantes :

- WE : GC 3mm²
- Référence : Ag/AgCl
- CE : Pt
- Solvant : EtOH
- Température : ambiante
- Sel de fond : N(n-Bu)₄BF₄ 0,1 M
- Concentration en espèce 10mM

1.1 Détermination du potentiel de réduction de la benzophénone

Préparer une cellule électrochimique (10mL de solvant) avec les conditions proposées ci-dessus. Demander à l'encadrant des conseils sur l'utilisation de la garde.

1. Faire une CV à 0,2 V/s en oxydation jusqu'à +1,0 V_{vs Ag|AgCl} et en réduction jusqu'à -2,0 V_{vs Ag|AgCl}. Si une vague de réduction apparaît entre -0,5 et -1,0 V_{vs Ag|AgCl} on dégazera la solution (et on polira bien les électrodes) jusqu'à ce qu'elle disparaisse.
2. Introduire la benzophénone et réaliser une CV en réduction jusqu'à -2,0 V_{vs Ag|AgCl} et en oxydation jusqu'à +1,0 V_{vs Ag|AgCl}. Faire de même avec le Ferrocène. Les concentrations devront être notées à environ précisément 10mM.
3. On pourra réaliser deux CV en réduction à 0,1 et 1 V/s et comparer l'allure des voltampérogrammes.

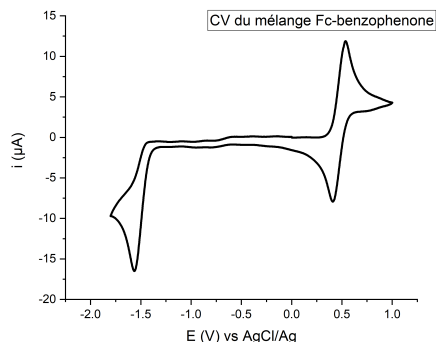


FIGURE 1 – CV Ferrocène/benzophénone à 100 mV/s en réduction.

2 Détermination du nombre d'électrons :

2.1 Etude des différents paramètres expérimentaux

Les courants de plateaux sur ultra-micro électrode (UME) et rotating disk electrode (RDE) sont donnés ci dessous :

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
- ν la viscosité cinématique du solvant
- ω la vitesse de rotation de l'électrode

UME :

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

Avec les mêmes notations que précédemment plus :

- r le rayon de l'électrode

4. *Quels sont les paramètres connus lors de l'expérience (UME et RDE)? 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 ou RDE et la chronampérométrie.

2.2 Détermination du nombre d'électrons

2.2.1 Loi de Cottrell

On rappelle la loi de Cottrell :

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

5. *Rappeler les conditions dans lesquelles cette loi est valable.
6. *Quels sont les paramètres connus lors de l'expérience? Quels sont les paramètres que l'on peut déterminer?
7. *Comment ajuster le potentiel par rapport au potentiel de pic pour réaliser une acquisition de Cottrell optimale?
8. Réaliser les courbes de Cottrell obtenues en fonction du potentiel appliqué ($E=E_{pic}$, $E_{pic}+0,1V$, $E_{pic}+0,2V$) dans le cadre de l'oxydation du ferrocène, commentez.
9. Réaliser une acquisition de Cottrell avec un saut de potentiel à $E=E_{pic}-0,2V$ pour la réduction de la benzophénone.
10. Linéariser les courbes de Cottrell sur la fenêtre d'acquisition ($\simeq 0-6s$). Expliquer la méthode employée pour linéariser ces courbes et l'expression littérale de la pente que l'on doit obtenir. Commenter le comportement aux temps longs et aux temps courts.
11. *Quel phénomène peut perturber la mesure aux temps longs? On pourra estimer l'ordre de grandeur du temps nécessaire à l'établissement d'un régime permanent.
12. *Quel phénomène dépendant du potentiel peut perturber la mesure aux temps courts?

2.2.2 Courant de plateau sur U.M.E :

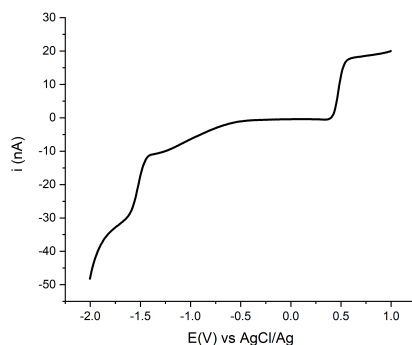


FIGURE 2 – voltampéromogramme sur U.M.E ($r = 33\mu m$) à 10 mV/s

13. Réaliser une CV sur UME à 0,1 V/s en réduction, puis en oxydation. Si l'on observe pas de « beaux » plateaux, on pourra essayer de modifier la vitesse de balayage.

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 :

$$i^{plateau} = 4nFrc^*D$$

14. **En supposant que l'on ait fait une régression linéaire sur la chronampérométrie réalisée sur la benzophénone ainsi qu'un voltampéromogramme sur UME, proposer une expression pour n en fonction des paramètres issus de ces régressions.
15. **Quels sont les paramètres expérimentaux qu'il reste à déterminer ?
16. **Expliquez comment la réalisation d'une chronampérométrie et d'un voltampéromogramme 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 ajuste les chronampérometries avec une fonction du type $y(t) = a \frac{1}{\sqrt{t-t_0}}$ sur l'intervalle de temps adéquat déterminé partie 2.2.1.

17. **Donner l'expression de a et son unité.
18. **Donner les valeurs de a_{Fc} et $a_{Benz\Phi}$.

Réalisation de la voltampérométrie sur U.M.E :

19. **Donner les valeurs des courants de plateaux mesurés en oxydation pour le ferrocène et la benzophénone.
20. **Discuter de la précision de ces résultats. Quelles paramètres électrochimiques peuvent venir perturber la mesure ?

Conclusion :

21. **Déterminer le nombre d'électrons échangés lors de la réduction de la benzophénone dans l'éthanol.
22. **Déterminer l'incertitude sur la mesure.

3 Détermination grâce au courant de pic :

Dans le cas d'un transfert électronique réversible la loi de Randles-Sevcik donne le courant de pic :

$$i_p = 0,446nFSc^* \sqrt{\frac{nDFv}{RT}}$$

Dans le cas d'un mécanisme irréversible on a :

$$i_p = 0,496nFSc^* \sqrt{\frac{nDFv}{RT}}$$

où v est la vitesse de balayage.

23. **Déterminer le nombre d'électrons échangés lors de la réduction de la benzophénone dans l'éthanol en remplaçant la mesure la plus imprécise (UME ou Cottrel) par la mesure des courants de pics.
24. **Déterminer l'incertitude sur la mesure. Commentez

4 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 : $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{\sum c_i^* q_i^2}}$ où c_i^* sont les concentrations des espèces de charge q_i (en pratique la concentration du sel de fond permet d'évaluer la longueur de Debye).