

# TP Chimie Physique : Voltampérométrie

## I) Table des matières

I) Table des matières .....	1
II) Résumé .....	1
III) Mots-Clés.....	1
IV) Introduction.....	2
V) Matériels et méthodes .....	5
VI) Résultats et discussions .....	5
VII) Références .....	12
VIII) Annexes.....	13

## II) Résumé

Le rapport scientifique se focalise sur l'étude électrochimique du ferrocène dans l'acétonitrile, employant une électrode solide en carbone vitreux. L'objectif principal est d'analyser les courbes intensité-potential afin de déterminer le potentiel de la réaction, la nature de la réaction électrochimique, et le nombre d'électrons échangés. Parallèlement, le rapport évalue le coefficient de diffusion du ferrocène dans l'acétonitrile avec viscosité cinématique du solvant, puis compare ces résultats avec des données de référence. Le dispositif expérimental utilise une configuration à trois électrodes avec un solvant d'acétonitrile et un électrolyte support de tétrabutylammonium hexafluorophosphate. Les résultats obtenus sont analysés à travers des méthodes telles que la voltampérométrie stationnaire et cyclique, fournissant une compréhension approfondie du comportement électrochimique du ferrocène.

## III) Mots-Clés

Électrochimie : Branche de la chimie qui étudie les réactions chimiques qui se produisent à la surface des électrodes.

Ferrocène : Un composé organométallique constitué d'un atome de fer lié à deux cycles cyclopentadiényle.

Voltampérométrie : Technique électrochimique mesurant le courant électrique en fonction du potentiel appliqué à une électrode.

Courbes intensité-potentiel : Représentation graphique de l'intensité du courant électrique en fonction du potentiel électrochimique.

Coefficient de diffusion : Mesure de la capacité d'une substance à se disperser dans un solvant en réponse à un gradient de concentration.

Viscosité cinématique : Mesure de la capacité d'un fluide à résister à l'écoulement sous l'effet d'une contrainte de cisaillement, ajustée en fonction de sa densité.

## IV) Introduction

### A) Principes du montage à 3 électrodes :

Electrode de travail :

L'électrode de travail est l'électrode où se déroulent les réactions redox de la cellule électrochimique. Elle peut être en platine, carbone vitreux, ou d'autres matériaux conducteurs.

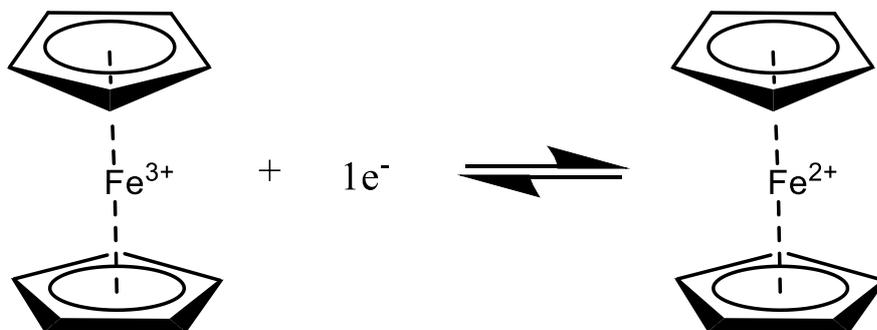
Electrode de référence :

L'électrode de référence fournit un potentiel électrochimique constant et bien défini. Elle sert de point de référence pour mesurer le potentiel de l'électrode de travail. Elle peut être en. Elle peut être une électrode standard à hydrogène ( $H_2/H^+$ ) = 0 V. Ou au calomel saturé ( $Hg_2Cl_2/Hg$ ) = 0,244 V

Électrode auxiliaire :

L'électrode auxiliaire assure la continuité du circuit électrique et évite les perturbations de mesure. Elles se constituent généralement de matériaux conducteurs comme le graphite ou le platine.

### B) Espèce étudiée : le ferrocène



M(ferrocène) = 186,04 g/mol

### C) Principe de la voltampérométrie cyclique :

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique qui implique la variation cyclique du potentiel appliqué à l'électrode de travail. Le potentiel est balayé de manière linéaire formant un cycle.

Le courant est enregistré en fonction du potentiel, permettant d'observer les réactions redox réversibles.

Propriétés déterminables : cinétiques, thermodynamiques, mécanistiques

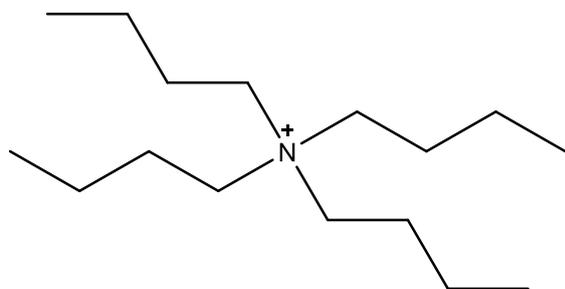
#### D) Principe de la voltampérométrie stationnaire :

Dans la voltampérométrie stationnaire, le potentiel électrode est maintenu à une valeur constante pendant une certaine période, tandis que le courant qui en résulte est mesuré. En modifiant graduellement le potentiel, on peut observer les variations du courant en fonction du potentiel appliqué. Cette méthode permet d'obtenir des informations sur les réactions électrochimiques, telles que les réactions de réduction et d'oxydation, ainsi que sur les propriétés électrochimiques des espèces présentes dans la solution.

#### E) Rôle de l'électrolyte support et solvant) :

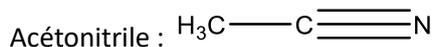
L'électrolyte support permet plusieurs choses :

TBAF6 :



- Se débarrasser du courant de migration naturel du ferrocène faussant l'objet d'étude qui est la réaction redox du ferrocène qui pourra alors être caractérisée sans son courant naturel.
- Conductivité ionique : fournit des ions mobiles dans la solution améliorant la conductivité ionique. La présence d'ion permet au courant électrique de circuler plus efficacement à travers la solution.
- Formation d'une interface ionique : facilite la formation d'une interface ionique entre l'électrode et l'électrolyte, permettant aux réactions redox de se produire plus facilement à l'électrode.
- Le domaine large du TBAF6 dans MeCN offre la possibilité d'étudier le ferrocène (+2V à -3V)

Solvant :



- Solvatation des ions ; le solvant solvate les ions présent en solution facilitant leur mobilité et leur transport. Améliore la conductivité ionique
- Compatibilité : ce solvant n'attaque pas l'électrode de travail et ne crée pas de réaction parasites dans la cellule électrochimique.

#### F) Domaine d'électroactivité :

Le domaine d'électroactivité est la gamme de potentiels électrochimiques pour lesquels une espèce chimique spécifique est active électrochimiquement :

(Ferrocène/Ferrocenium) = 0,4 V environ

La plage de données pourra s'effectuer au moins dans une plage comprenant depuis 0,4V

### G) Electrons et potentiel

Le nombre d'électrons se détermine par l'équation :  $\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n}$

Etant donné que le système redox est constitué d'échange d'un seul électron cela permettra de vérifier l'état du système lors des analyses.

Des valeurs de potentiels des voltampérogrammes sont également utiles pour déterminer le potentiel standard, pour de la voltampérométrie cyclique :  $E^{\circ} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$

Le potentiel de demi-vague  $E_{1/2}$  se détermine en stationnaire par  $I_{1/2} = E_{1/2}$

### H) Coefficient de diffusion :

Le coefficient de diffusion est une mesure de la capacité d'une substance à se propager milieu en raison du mouvement brownien des molécules. Il quantifie la vitesse à laquelle une substance se diffuse à partir d'une zone de concentration élevée vers une zone plus faible (notée D).

Pour la voltampérométrie stationnaire :

Equation de Levich :

$$I_l = 0,602 n F A D^{\frac{2}{3}} \vartheta^{-\frac{1}{6}} \sqrt{\omega C_0}$$

Avec :

- $I_l$  Courant limite de diffusion
- $n$  Nombre d'électron échangé
- $F$  Constante de Faraday
- $A$  Aire de l'électrode
- $D$  Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive
- $\vartheta$  Viscosité cinématique du solvant
- $\omega$  Vitesse de rotation de l'électrode
- $C_0$  Concentration de l'espèce électroactive responsable du courant mesure

Pour la voltampérométrie cyclique :

Equation de Randles– Ševčík

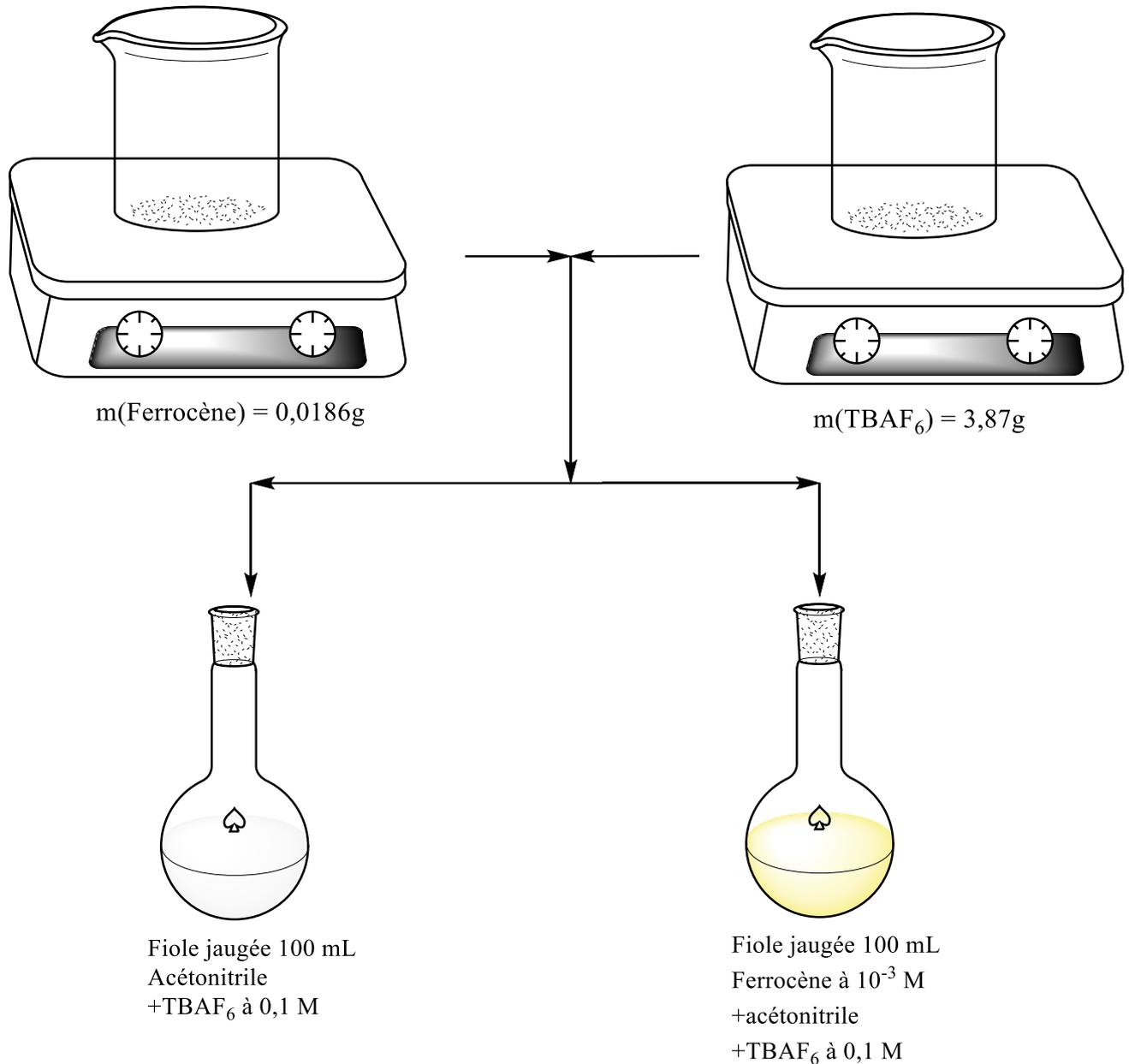
$$I_p = 2,69 * 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} \sqrt{v C_0}$$

Avec :

- $I_p$  Courant de pic
- $n$  Nombre d'électron échangé
- $A$  Aire de l'électrode
- $D$  Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive
- $v$  Vitesse de balayage en potentiel
- $C_0$  Concentration de l'espèce électroactive responsable du courant mesuré

## V) Matériels et méthodes

### A) Préparations des solutions :



### I) Analyses voltampérométriques

Les solutions de blanc et de ferrocène sont analysées par voltampérométrie stationnaire et cyclique. Différentes vitesses de rotation et de balayage respectivement seront appliquées pour chacune, dans l'objectif de créer une courbe  $I_l = f(v\omega)$  et  $I_p = f(vv)$  par importation Excel.

## VI) Résultats et discussions

### J) Voltampérométrie cyclique

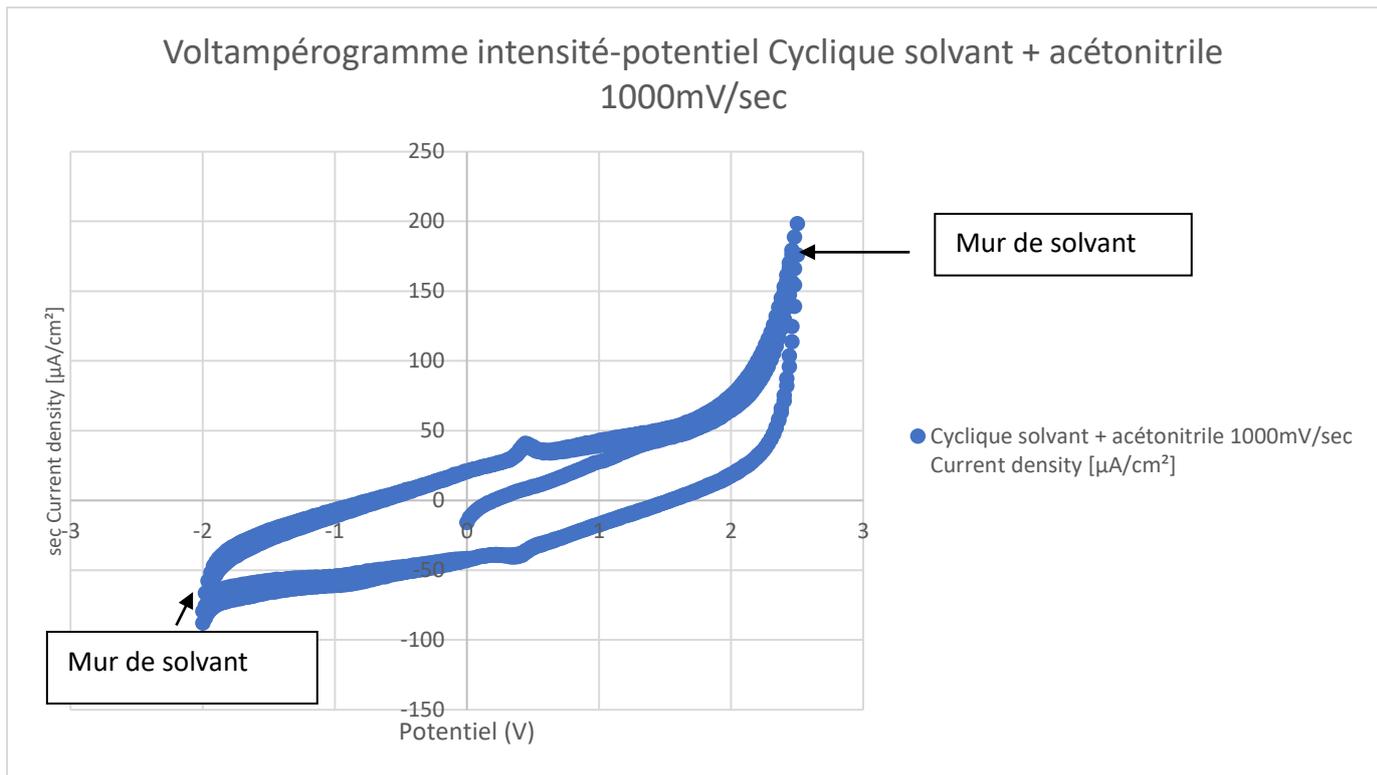


Figure 1 : Voltampérogramme intensité-potentiel Cyclique solvant + acétonitrile 1000mV/sec

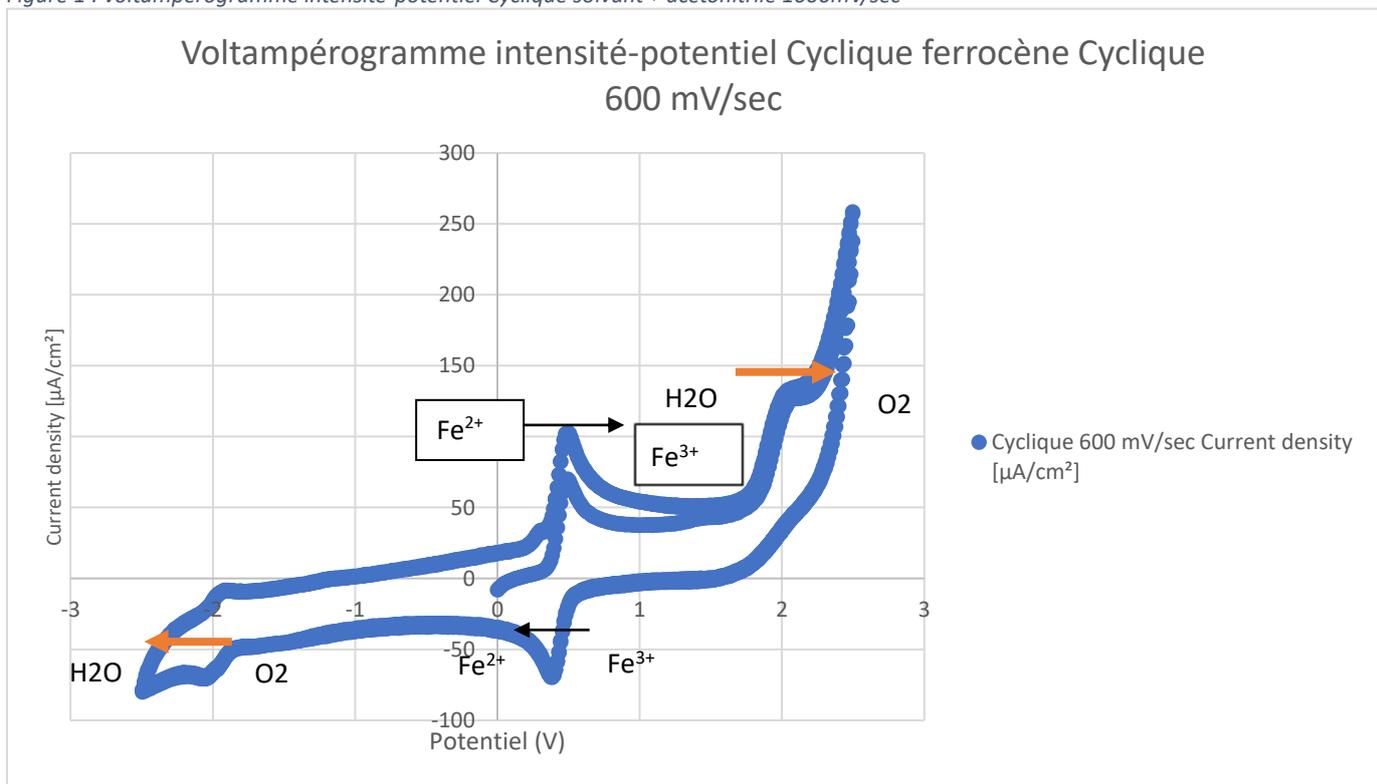


Figure 2 : Voltampérogramme intensité-potentiel Cyclique ferrocène Cyclique 600 mV/sec REACTIONS SYSTEME

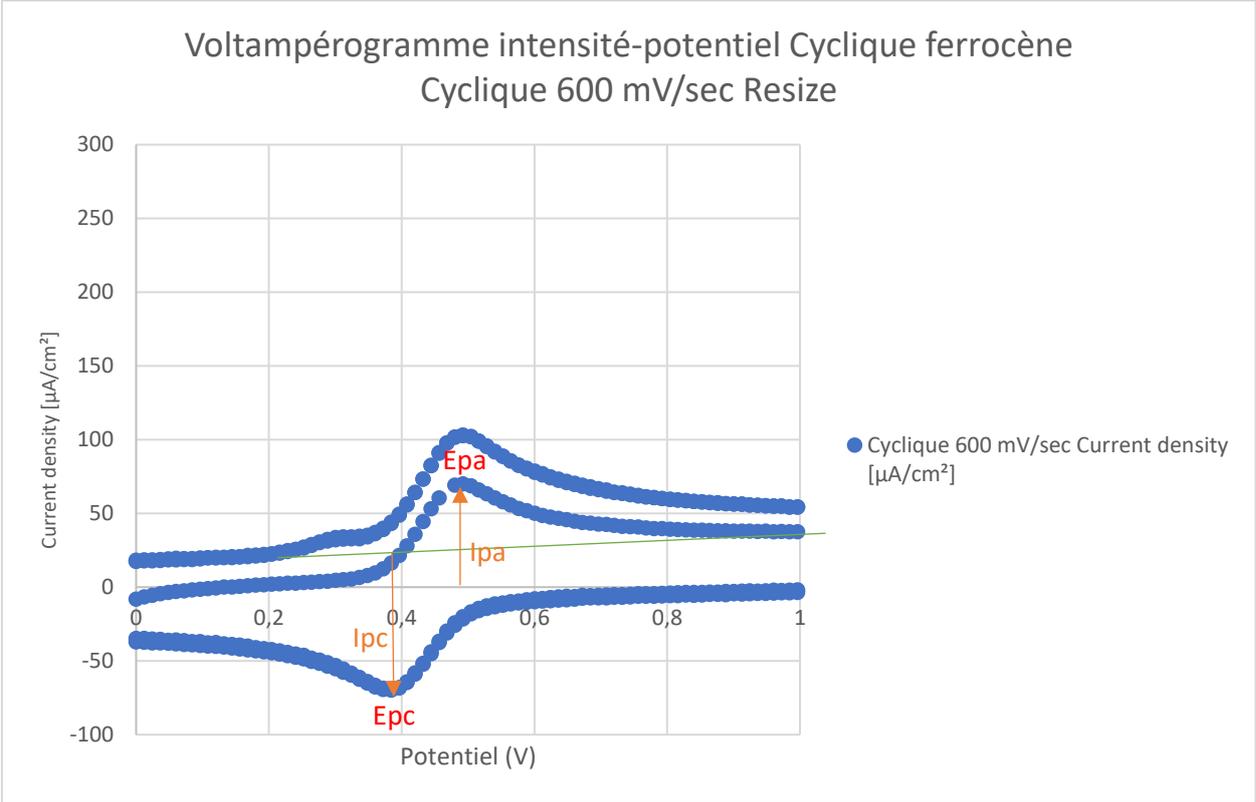


Figure 3 : Zoom analyse de voltampérogramme cyclique

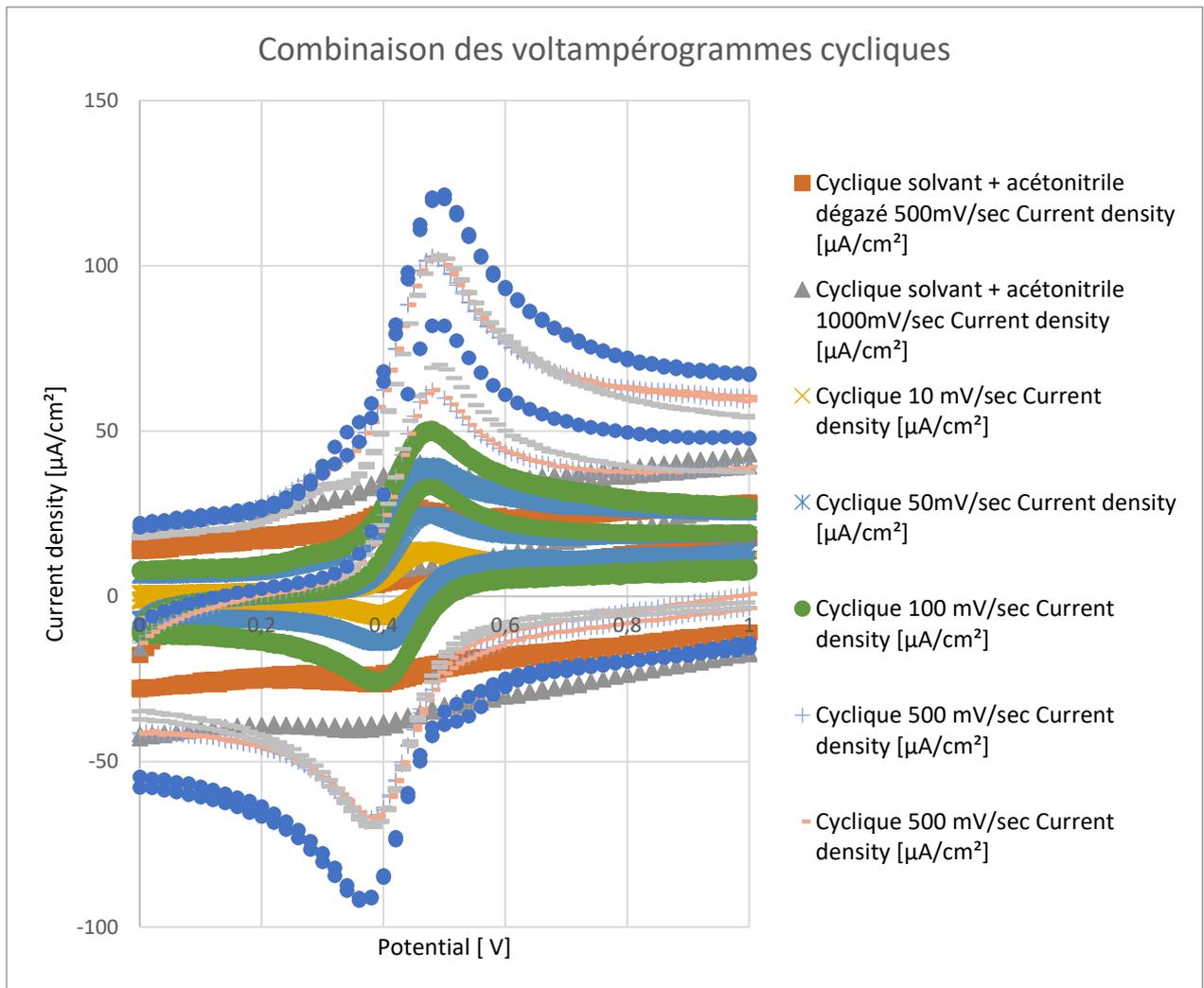


Figure 4 : Combinaison de voltampérogrammes cycliques

Les différentes valeurs de  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $I_{pa}$  et  $I_{pc}$  sont relevées sur ces différents voltampérogrammes.

$E^\circ$  peut se définir avec les valeurs déterminées selon  $E^\circ = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} = 0,46 \text{ V}$

La valeur est cohérente avec celle des tables (=0,4V)

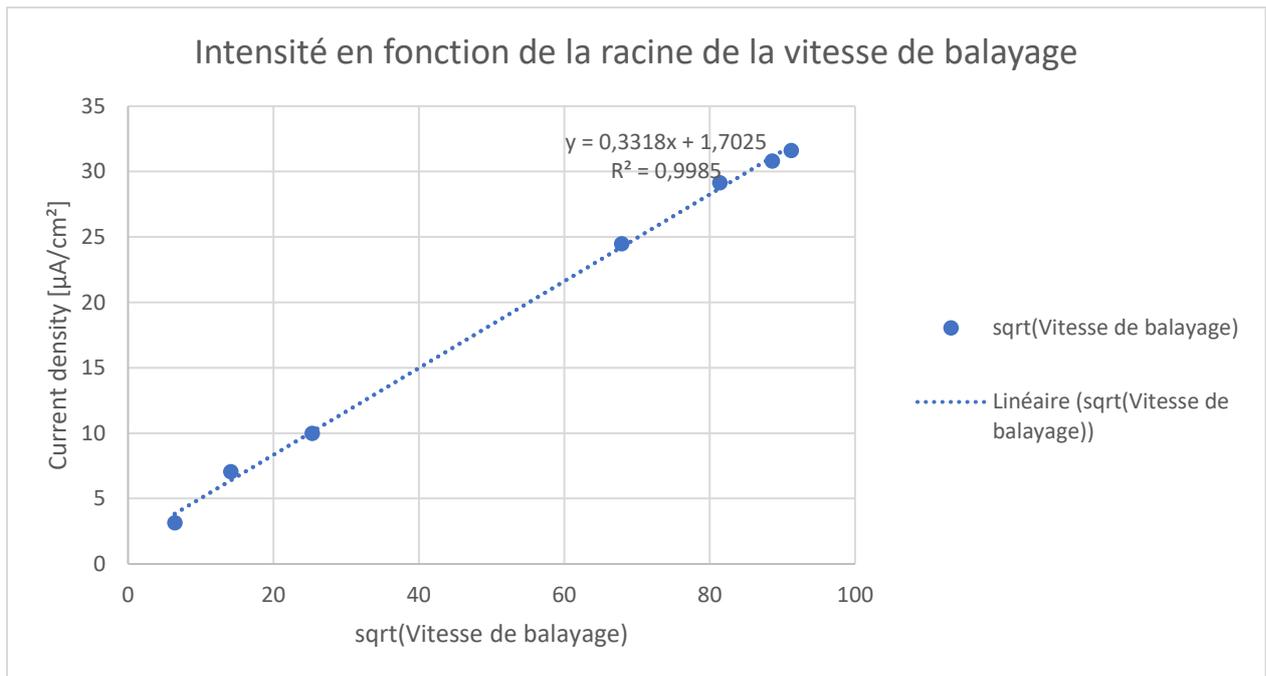


Figure 5 : Intensité en fonction en fonction de la racine du balayage

La moyenne des intensités de pic de cellule permet la réalisation de la Figure 5.

Par application de l'équation de Randles-Ševčík :

$$I_p = 2,69 * 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \sqrt{v} C_0$$

Avec :

- $I_p$  Courant de pic = 67,9 µA/cm<sup>2</sup>
  - $n$  Nombre d'électron échangé = 1
  - $A$  Aire de l'électrode =  $\pi/4 * 3 \text{ mm}^2$
  - $v$  Vitesse de balayage en potentiel = 600 mV/sec
  - $C_0$  Concentration de l'espèce électroactive responsable du courant mesuré = 10<sup>-3</sup> mol/L
- ➡ D Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive = 1,91\*10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

K) Voltampérométrie stationnaire

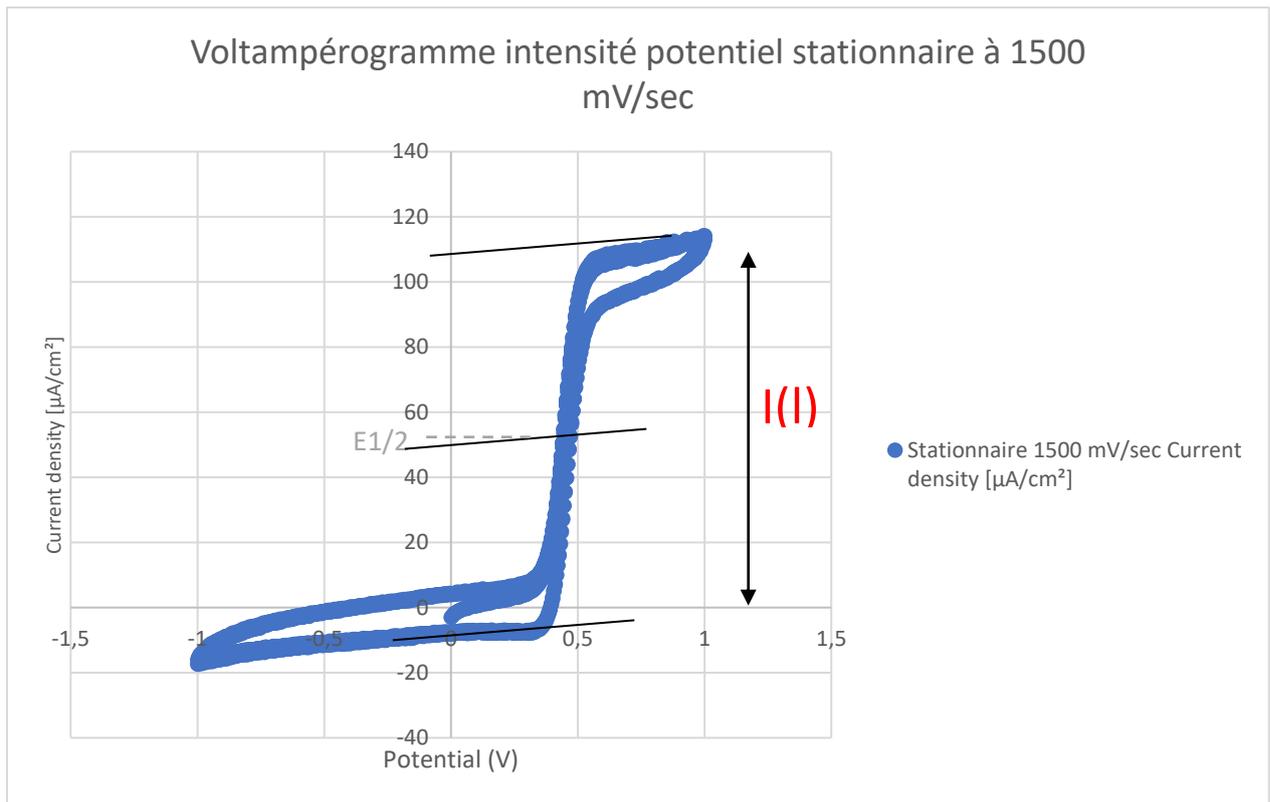


Figure 6 : Analyse voltampérogramme stationnaire

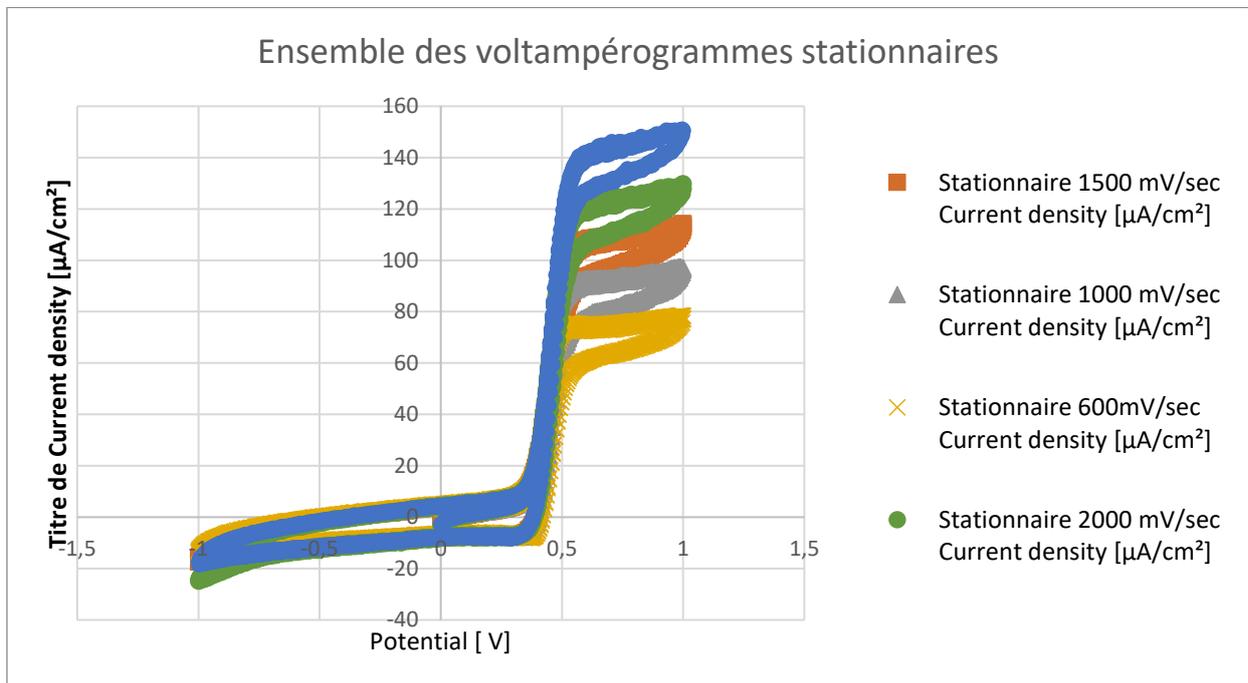


Figure 7 : Ensemble des voltampérogrammes stationnaires

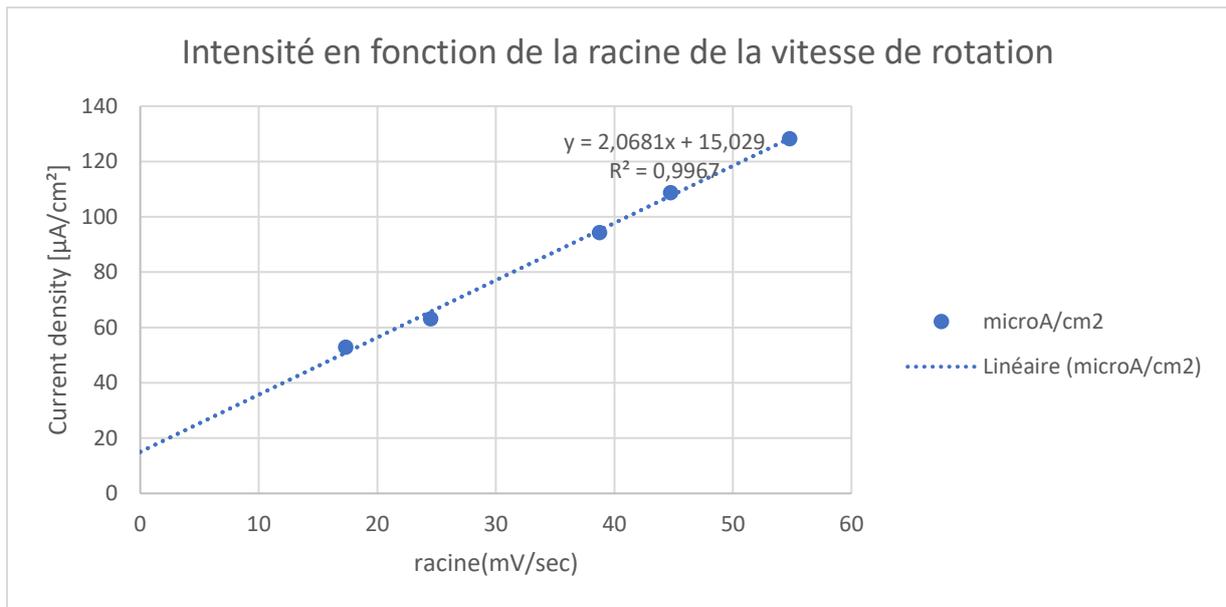


Figure 8 : Intensité en fonction de la racine de la vitesse de rotation

Equation de Levich :

$$Il = 0,602 n F A D^{\frac{2}{3}} \vartheta^{-\frac{1}{6}} \sqrt{\omega C_0}$$

Avec :

- $Il$  Courant limite de diffusion = 63,14 9 µA/cm<sup>2</sup>
- $n$  Nombre d'électron échangé = 1
- $F$  Constante de Faraday = 96 500 C/mol
- $A$  Aire de l'électrode =  $A$  Aire de l'électrode =  $\pi/4 * 3 \text{ mm}^2$
- $\vartheta$  Viscosité cinématique du solvant = 0,602 Centipoise
- $\omega$  Vitesse de rotation de l'électrode = 24,49 mV/sec
- $C_0$  Concentration de l'espèce électroactive responsable du courant mesure = 10<sup>-3</sup> mol/L

⇒ D Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive = 1,60\*10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>/s

## VII) Conclusion

Discussion sur la réversibilité : les lignes de diffusions sont droites.  $\Delta E \sim 60\text{mV}$  et enfin  $\frac{I_{pa}}{I_{pc}} \sim 1$ . Les systèmes sont réversibles et rapides par définition.

Le coefficient de diffusion en voltampérométrie cyclique est plus proche des tables qui est de  $2.14 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Mais la voltampérométrie stationnaire s'en éloigne, des erreurs de manipulations ou de mauvais réglages pourraient expliquer cet écart.

L'étude électrochimique approfondie du ferrocène dans l'acétonitrile, réalisée à l'aide de la voltampérométrie stationnaire et cyclique, a fourni des informations cruciales sur le comportement redox de cette espèce. Les courbes intensité-potentiel ont permis de déterminer le potentiel de la réaction, de caractériser la nature des réactions électrochimiques et de confirmer le nombre d'électrons échangés, révélant ainsi la réversibilité et la rapidité intrinsèque du système.

L'utilisation de l'électrolyte support, le tétrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAF6), a joué un rôle essentiel en éliminant le courant de migration naturel du ferrocène, offrant une caractérisation plus précise de sa réaction redox. De plus, le choix du solvant, l'acétonitrile, a démontré une solvatation efficace des ions, améliorant la conductivité ionique et préservant la compatibilité avec l'électrode de travail.

L'analyse du coefficient de diffusion du ferrocène a permis de quantifier sa capacité à se disperser dans le solvant, tandis que la mesure de la viscosité cinématique a contribué à évaluer la résistance à l'écoulement du fluide.

Dans la voltampérométrie cyclique, l'équation de Randles–Ševčík a été utilisée pour estimer le nombre d'électrons échangés, et les résultats ont montré une concordance avec les valeurs de référence. Cependant, la voltampérométrie stationnaire a présenté des résultats légèrement divergents, suggérant des variations potentielles dues à des facteurs expérimentaux.

En conclusion, cette étude électrochimique approfondie du ferrocène a permis de mieux comprendre les réactions redox dans l'acétonitrile. Les résultats obtenus fournissent des données cruciales pour la caractérisation de systèmes redox, tout en soulignant l'importance de la méthodologie expérimentale dans l'interprétation des résultats électrochimiques

## VIII) Références

- Hassiba Smida, "Modulation de l'interface entre biofilms microbiens électroactifs et surface d'électrode : modifications de surface et effets de milieux," publié le 13 décembre 2017, Chemistry, Corpus ID: 104153569.
- Audinet, T., & Balavoine, G. LC 8: Méthode d'analyse transitoire.
- Anton Paar GmbH. (2024). Viscosity of Acetonitrile. Récupéré sur <https://www.anton-paar.com/fr-fr/>.
- Ikeuchi, H., & Kanakubo, M. (2001). Coefficients de diffusion du ferrocène et de l'ion ferricyanure dans des solutions de perchlorate de tétraéthylammonium dans l'acétonitrile, déterminés par chronoampérométrie. *Electrochimie*, 69(1), 34-36. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.69.34>
- 
-

IX) Annexes