

TRAVAUX PRATIQUES

Voltampérométrie

Léonard AYKAN
Carla DE VITO
Léa ENGLER

Première année du master Sciences Analytiques pour les Bio-Industries

Enseignants

Frederic MELIN

Youssef EL KHOURY

Quentin RAFFY

Année : 2023 - 2024

But du TP : L'objectif de ce TP est de quantifier la concentration en diiode dans une solution inconnue en utilisant une méthode de titrage ampérométrique avec du thiosulfate. Pour ce faire, nous procéderons à des caractérisations électrochimiques, notamment en établissant des courbes d'intensité en fonction du potentiel sur une électrode de platine pour une solution aqueuse de diiode préparée dans du KI, ainsi que pour une solution de thiosulfate dans Na_2SO_4 . Ensuite, nous réaliserons un étalonnage pour la solution de diiode. Enfin, des titrages ampérométriques seront effectués à l'aide du thiosulfate afin de déterminer à la fois la concentration de la solution de diiode et son titre.

I. Matériels :

- Logiciel : VoltaMaster 4
- Moteur : KMO2 electronic
- Potentiostat : VoltaLab PGZ 100
- Electrode de travail Radiometer Analytical en platine
- Electrode de référence Radiometer Analytical au calomel saturé
- Electrode auxiliaire de platine Pt Radiometer Analytical

II. Principe :

La voltampérométrie est une méthode qui repose sur la mesure du courant résultant de l'oxydation et de la réduction des composés présents en solution. Un circuit électronique appelé potentiostat contrôle la différence de potentiel. Une rampe de potentiel est appliquée avec une vitesse de balayage constante, partant d'un potentiel où aucune réaction n'a lieu pour atteindre un potentiel où une réaction se produit à l'électrode de travail, entraînant une augmentation du courant.

Dans le cas du titrage voltampérométrique stationnaire, des courbes d'intensité en fonction du potentiel sont tracées. Une rampe de potentiels est appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et le courant traversant l'électrode de travail est mesuré. Ce montage implique l'utilisation de trois électrodes : l'électrode de travail (en platine), l'électrode de référence (en platine), l'électrode auxiliaire (contre-électrode en métal inerte, généralement en platine) pour transporter le courant électrique.

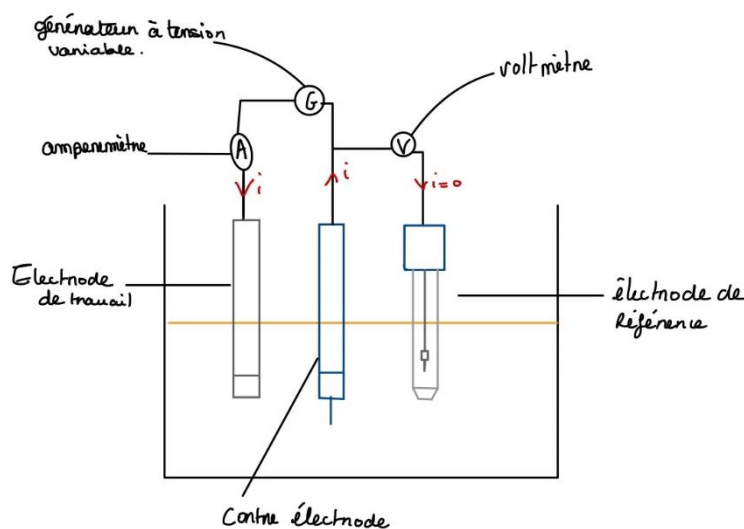


Figure 1 : Schéma du montage à 3 électrodes

Pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail, un potentiostat est utilisé auquel les trois électrodes sont connectées. Cet appareil fournit automatiquement la tension entre l'électrode indicatrice et la contre-électrode pour maintenir la tension entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence pour laquelle nous avons assignée une valeur.

En voltampérométrie stationnaire, l'électrode de travail est tournante pour induire un mouvement de convection, renouvelant les espèces au niveau de la couche de diffusion. Les phénomènes observés sont la diffusion et la convection. La diffusion, résultant des différences de concentration dans l'électrolyte, est très efficace en voltampérométrie stationnaire, tandis que la convection est causée par les mouvements microscopiques du fluide.

III. Résultats et discussions :

➤ Méthode et paramètres d'acquisition - caractérisations électrochimiques

1) *Courbe intensité potentiel sur une électrode de Pt pour une solution aqueuse de diiode*

Nous commençons par tracer les courbes intensité potentiel sur une électrode de Pt pour une solution aqueuse de diiode I_2 à 10^{-2} M préparée dans une solution de KI à 1M.

—> Préparation de la solution diiode I_2 à 10^{-2} M et de KI à 1 M

0,2551 g (+/- 0,0001 g) de I_2 et 16,6179 g (+/- 0,0001 g) de KI ont été introduits dans une fiole Jaugée de 100 mL (+/- 0,1 mL) qui a été ensuite complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau MilliQ.

Calculs théoriques :

$M(I_2) = 253,8 \text{ g/mol}$ $m = M * c * V$ $= 253,8 * 10^{-2} * 100 * 10^{-3}$ $= 0,2538 \text{ g}$	$M(KI) = 166,01 \text{ g/mol}$ $m = M * c * V$ $= 166,01 * 1 * 100 * 10^{-3}$ $= 16,601 \text{ g}$
--	---

—> Réalisation de la première acquisition

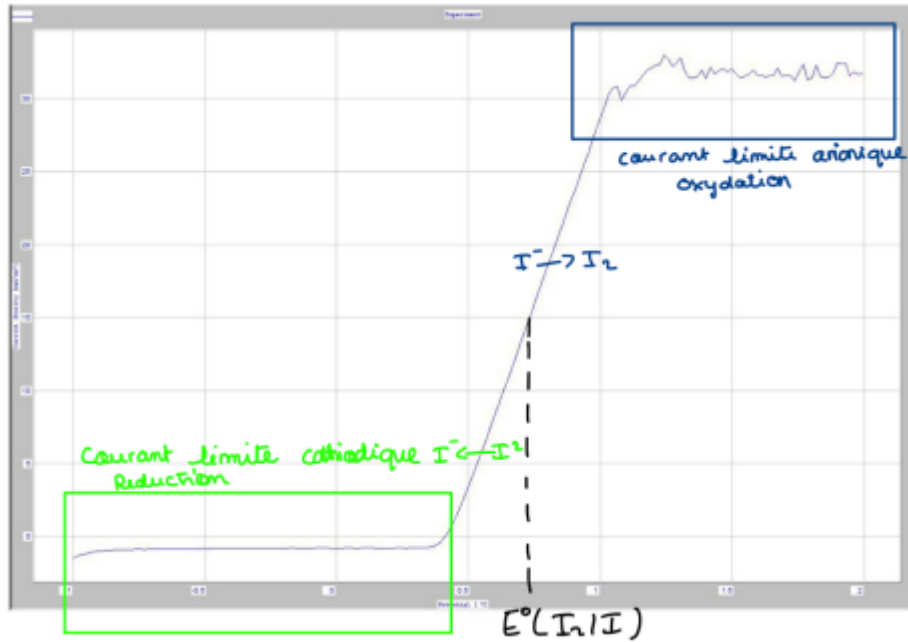


Figure 2 : Voltampérogramme de la solution de diiode de -1000 à 2000 mV, à 200 mV/s de vitesse de balayage et 200 rpm de vitesse de rotation

—> **Influence de la vitesse de rotation de l'électrode de travail sur l'intensité de courant :**

Lorsque la vitesse de rotation augmente, le courant limite cathodique augmente aussi. L'équation de Levich démontre que le courant limite est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation.

—> **Influence de la vitesse de balayage :**

Quand la vitesse de balayage diminue, la résolution augmente. Les résultats sont assez intuitifs : plus la vitesse de balayage est basse, plus l'acquisition offre une bonne résolution, et au contraire plus la vitesse de balayage est rapide plus l'acquisition est de mauvaise résolution.

2) Courbe intensité potentiel sur une électrode de Pt d'une solution aqueuse de thiosulfate

Nous commençons par tracer les courbes intensité potentiel sur une électrode de Pt pour une solution aqueuse de thiosulfate à $10^{-2}M$ préparée dans une solution de Na_2SO_4 à 1M.

—> **Préparation de la solution de thiosulfate à 0.01 M et de Na_2SO_4 à 1 M**

0,2499 g (+/- 0,0001 g) de thiosulfate et 14,2011 g (+/- 0,0001 g) de Na_2SO_4 ont été introduits dans une fiole jaugée de 100 mL (+/- 0,1 mL) qui a ensuite été complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau MilliQ.

Calculs théoriques :

$m = M * c * V$ On dispose de S_2O_3 sous la forme $Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$, de masse molaire 248,29 $m(S_2O_3) = 248,29 * 10^{-2} * 100 * 10^{-3}$ Masse à peser = 0,248 g	$m(Na_2SO_4) = 142 * 1 * 100 * 10^{-3}$ Masse à peser = 14,2 g
---	---

→ Acquisitions

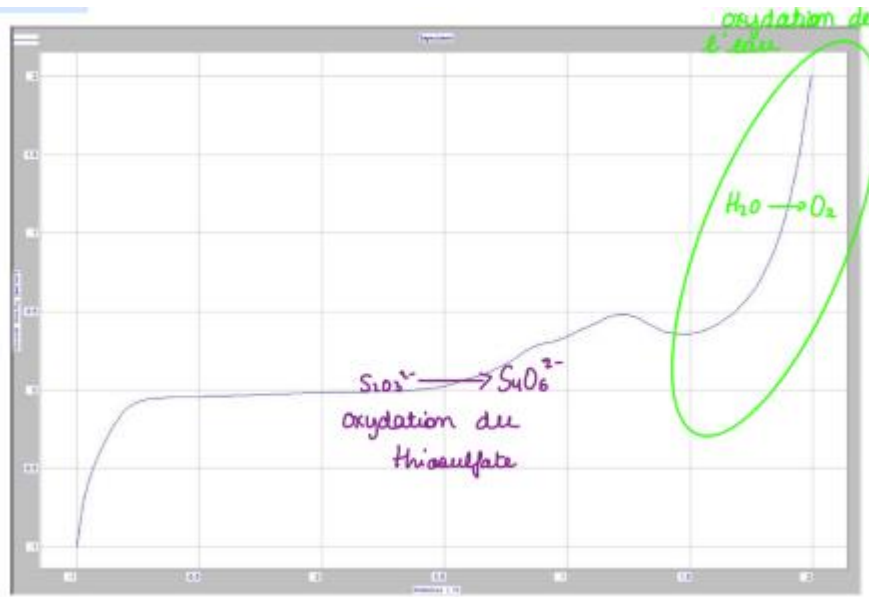


Figure 3 : Voltampérogramme du thiosulfate de -1000 à 2000 mV, à 200 mV/s de vitesse de balayage et 200 rpm de vitesse de rotation

Il est observé sur ces courbes que le thiosulfate présente une faible activité électrochimique. Le système réagit lentement, en effet, il s'agit d'un système lent nécessitant une surtension élevée pour son oxydation à un potentiel très élevé.

De ce constat, nous concluons que le thiosulfate n'est pas chimiquement intéressant pour notre étude. Par conséquent, nous déciderons de ne pas l'utiliser pour établir la courbe d'étalonnage, et nous nous tournerons plutôt vers l'utilisation du diiode à cet effet.

➤ Courbe d'étalonnage du diiode

Il s'agit de tracer les courbes intensité potentiel sur une électrode de Pt pour une solution aqueuse de diiode I_2 en faisant varier la concentration de diiode I_2 préparée dans une solution de KI à 1M.

Les dilutions correspondant aux différents points de la gamme d'étalonnage ont été préparées à partir de la solution mère de la partie 1. Chaque point de gamme a été préparé dans une fiole jaugée de 25 mL (+/- 0,04 mL).

Concentration (mol/L)	0.001	0.002	0.004	0.006	0.008	0.01
Volume de la solution mère à prélever (mL)	2.5	5	10	15	20	/

Tableau 1 : Préparation des solutions étalons pour les gammes d'étalonnage

L'acquisition pour la gamme d'étalonnage a été réalisée avec une vitesse de rotation de 2000rpm, avec une vitesse de balayage de 200 mV/s avec une plage allant de -1000 à 2000 mV.

Concentration (mol/L)	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008	0,01
Intensité du courant limite cathodique (mA/cm ²)	-0,00011	-0,00017	-0,00031	-0,00046	-0,00061	-0,00083

Tableau 2 : Résultats obtenus pour la gamme étalon

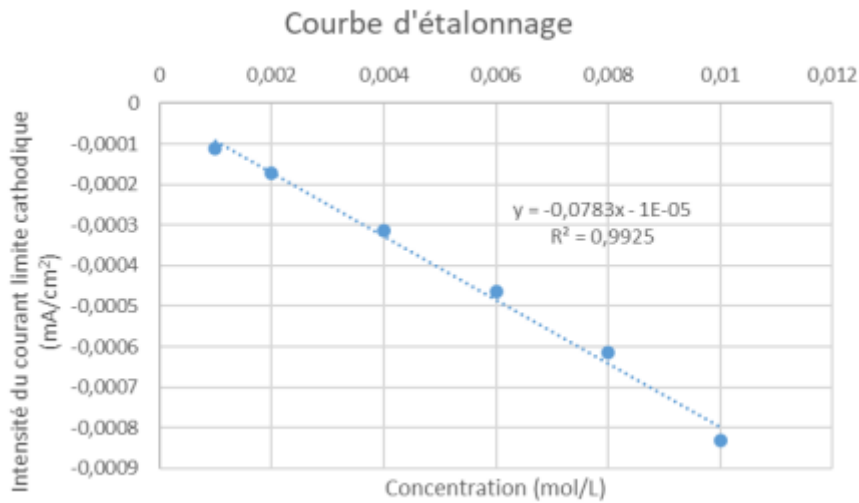
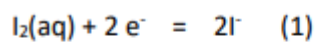


Figure 4 : Courbe d'étalonnage

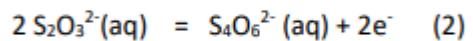
L'équation de la droite est la suivante : $y = -0,0783x - 1 \cdot 10^{-5}$. Les incertitudes sur ces concentrations sont de l'ordre de 10^{-5} mol/L, on les considérera négligeables.

➤ Titrages ampérométriques du diiode par le thiosulfate

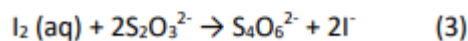
Principe : Les solutions de diiode I_2 peuvent être titrées par le thiosulfate par la réaction :



Le potentiel standard du couple I_2/I^- est de 0.62 V



Le potentiel standard du couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ est de 0.08 V



On peut voir que la différence de potentiel standard entre les deux couples oxydant/réducteur est supérieure à 0.2 V, on peut donc considérer que la réaction sera totale, d'où l'utilisation du signe → pour qualifier notre réaction.

Il s'agit de tracer les courbes intensité potentiel pour différents stages du dosage en fonction du volume V de thiosulfate ajouté, pour une solution aqueuse de diiode I_2 .

1) Dosage d'une solution de diiode de concentration connue

Le principe d'un titrage repose sur la réaction entre la solution titrée, dont la concentration est inconnue, et la solution titrante. Une fois que l'équilibre est atteint, il est alors possible de quantifier l'espèce inconnue dans la solution. Pour ce faire, il est crucial de connaître la réaction étudiée afin de déterminer la relation de demi-équivalence. Cela nous permet de prédire le volume de solution titrante à introduire dans notre solution pour atteindre le point d'équivalence.

Pour comprendre le principe d'un dosage ampérométrique, nous allons réaliser un tel dosage pour la solution mère de diiode I_2 à 10^{-2} préparée dans une solution de KI à 1M. Une solution aqueuse de thiosulfate à 10^{-1} M a été préparée dans une fiole jaugée de 100 mL.

2,4865 g (+/- 0,0001 g) de thiosulfate ont été introduits dans une fiole jaugée de 100 mL (+/-0,1 mL) qui a ensuite été complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau MilliQ. Le volume initial de la solution de diiode I_2 à 10^{-2} , $V(I_2) = 25$ mL (+/- 0,1 mL) a été prélevé à l'aide d'une pipette jaugée.

L'ajout de thiosulfate a été réalisé à l'aide d'une micropipette automatique P1000. Les valeurs des intensités de courant limite cathodique ont été relevées à -2V, qui correspond à la moitié du courant cathodique.

V_{total} (mL)	25	25,5	26	26,5	27	27,5	28	28,5	29	29,5
Correction volume (mL)	1	1,02	1,04	1,06	1,08	1,1	1,12	1,14	1,16	1,18
Volume de solution de thiosulfate ajoutée (mL)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
Intensité du courant limite cathodique (mA/cm ²)	-7,77E-04	-6,96E-04	-6,21E-04	-5,49E-04	-4,81E-04	-4,23E-04	-3,62E-04	-3,16E-04	-2,70E-04	-2,27E-04
Intensité de courant * correction du volume	-7,77E-04	-7,10E-04	-6,46E-04	-5,82E-04	-5,20E-04	-4,65E-04	-4,06E-04	-3,60E-04	-3,14E-04	-2,68E-04
V_{total} (mL)	30	30,5	31	31,5	32	32,5	33	34	35	
Correction volume (mL)	1,2	1,22	1,24	1,26	1,28	1,3	1,32	1,36	1,4	
Volume de solution de thiosulfate ajoutée (mL)	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	9	10	
Intensité du courant limite cathodique (mA/cm ²)	-1,78E-04	-1,35E-04	-9,78E-05	-6,19E-05	-3,34E-05	-3,28E-05	-3,16E-05	-3,16E-05	-3,16E-05	
Intensité de courant * correction du volume	-2,14E-04	-1,65E-04	-1,21E-04	-7,80E-05	-4,28E-05	-4,27E-05	-4,17E-05	-4,29E-05	-4,42E-05	

Tableau 3 : Résultats obtenus pour le titrage ampérométrique de la solution de concentration connue.

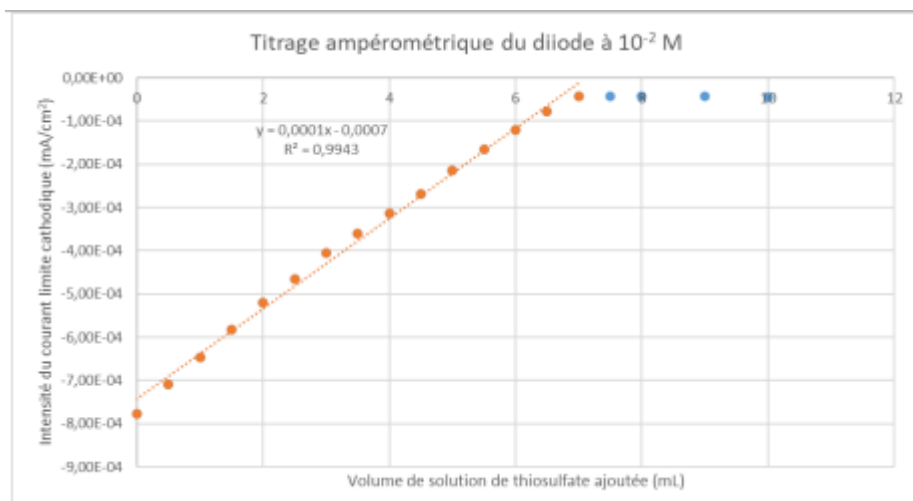


Figure 5 : Courbe du titrage

À un volume ajouté de 7 mL, on observe un changement de couleur de la solution, qui passe d'orangée à transparente. De plus, c'est à partir de ce volume ajouté que l'on observe clairement une stabilisation du potentiel. On en déduit donc que pour 7 mL de solution de thiosulfate ajoutés, la totalité du diiode présent en solution a réagi ; c'est le point d'équivalence.

Or, la solution de thiosulfate que l'on a ajouté est concentrée à 10^{-1} M et d'après l'équation de réaction, pour deux moles de thiosulfate ajoutées, une mole de I_2 est consommée, soit :

$$n(I_2) = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{2} \Leftrightarrow CI_2 = \frac{c(S_2O_3^{2-}) * Veq}{2 * VI_2} = \frac{10^{-1} * 7 * 10^{-3}}{2 * 25 * 10^{-3}} = 1,4 * 10^{-2} M = 14 mM$$

Rendement :

CThéorique du diiode : 2,2 mM

$$R = \frac{14}{2.2} * 100 = 636 \%$$

Ce rendement élevé peut résulter soit d'une méthode qui n'est pas la plus adaptée à la situation, soit d'erreurs lors de la manipulation.

2) Dosage par détermination avec la droite d'étalonnage établie précédemment

On réalise le voltampérogramme de la solution X de concentration inconnue en diiode.

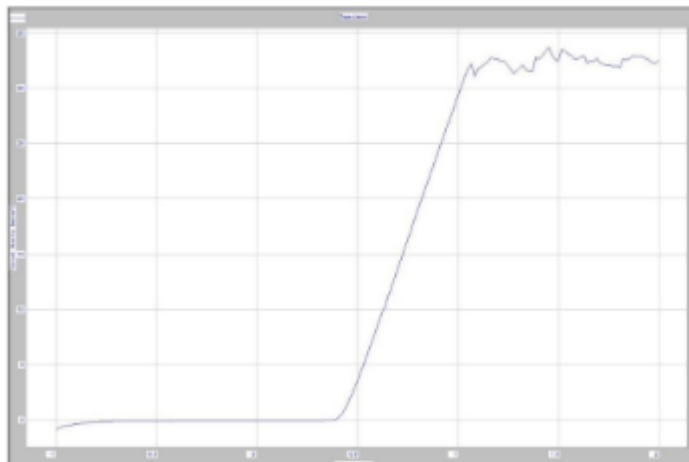


Figure 6 : Voltampérogramme de la solution de diiode à concentration inconnue avec 0,2 mL de thiosulfate de -1000 à 2000 mV, à 200 mV/s de vitesse de balayage et 200 rpm de vitesse de rotation

On relève une intensité de courant cathodique limite de $-8,03125 \text{ mA/cm}^2$ (à -2V exactement)
D'après la droite d'étalonnage établie précédemment, on peut retrouver la concentration inconnue de la solution X en diiode :

$$y = -0,0783x - 1.10^{-5}$$

$$x = \frac{-8.03125 + 1.10^{-5}}{-0.0783} = 8.97 * 10^{-4} M = 0.897 mM$$

Rendement :

CThéorique du diiode : 2,2 mM

$$R = \frac{0.9}{2.2} * 100 = 37 \%$$

3) Dosage ampérométrique de la solution de diiode de concentration inconnue

Une solution aqueuse de thiosulfate à 10^{-1} M a été préparée dans une fiole jaugée de 100 mL. 2,4865 g (+/- 0,0001 g) de thiosulfate ont été introduits dans une fiole jaugée de 100 mL (+/- 0,1 mL) qui a ensuite été complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau MilliQ.

Volume de solution de thiosulfate ajoutée (mL)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
Intensité du courant limite cathodique (mA/cm ²)	-7,969E-05	-6,781E-05	-5,781E-05	-4,719E-05	-3,031E-05	-3,094E-05	-3,094E-05	-3,031E-05

Tableau 4 : Résultats obtenus pour le titrage ampérométrique de la solution de concentration inconnue.

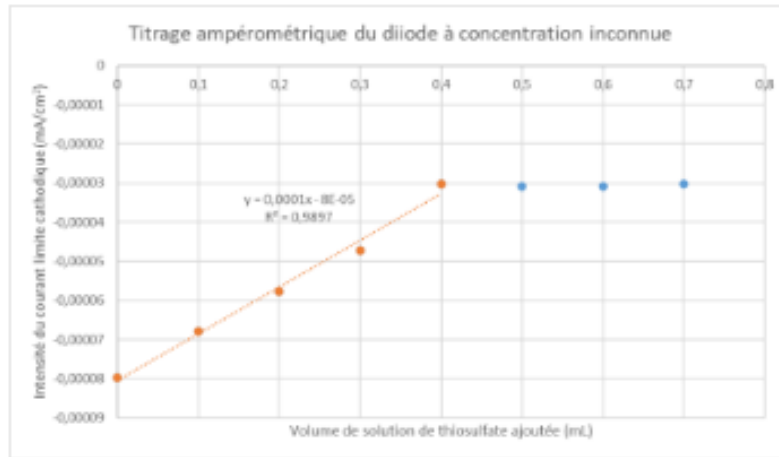


Figure 7 : Courbe du titrage

Avec $V_{eq} = 0,4$ mL

$$n(I_2) = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{2} \Leftrightarrow CI_2 = \frac{c(S_2O_3^{2-}) * V_{eq}}{2 * V_{I_2}} = \frac{10^{-1} * 0,4 * 10^{-3}}{2 * 25 * 10^{-3}} = 8 * 10^{-4} M = 0,8 \pm 0,02 \text{ mM}$$

Incertitude :

$$\Delta c = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{fiole}}{V_{fiole}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{balance}}{m_{pesée}}\right)^2} \times c$$

$$\Delta c = \sqrt{\left(\frac{0,04}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{2,4865}\right)^2} \times 0,8 = 0,02 \text{ mM}$$

Rendement :

CThéorique du diiode : 2,2 mM

$$R = \frac{0,8}{2,2} * 100 = 36 \%$$

Les résultats obtenus à travers la méthode du titrage de la solution inconnue et celle de la droite d'étalonnage sont faibles, ce qui pourrait être attribué à une dégradation de la solution de diiode, étant donné sa sensibilité à la lumière.

IV. Conclusion :

Lors de ce TP, nous avons exploré les bases de la voltampérométrie stationnaire. Nous avons pu constater notamment la relation de proportionnalité entre l'intensité de courant limite et la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. Nous avons également pu mettre en avant les caractéristiques d'un couple rapide (comme le diiode) et d'un couple lent (comme le thiosulfate), qui nécessite une forte surtension pour s'oxyder et n'est donc pas privilégié pour la réalisation de gammes d'étalonnage. Pour conclure, nous pouvons dire que le dosage ampérométrique est une technique de titrage rapide et plutôt fiable, qui offre des résultats bien plus précis que l'étalonnage externe. Grâce à cette technique, nous avons pu doser avec le diiode présent en solution.

Pour étude de comparaison avec le T_p d'électrode spécifique, la potentiométrie et l'ampérométrie sont deux techniques couramment utilisées en électrochimie pour mesurer respectivement le potentiel électrique et le courant électrique. La potentiométrie mesure la différence de potentiel entre deux électrodes, offrant une grande sensibilité aux variations de concentration ou de composition chimique dans un système électrochimique. En revanche, l'ampérométrie mesure le courant électrique généré par une réaction électrochimique à une tension constante, offrant une sensibilité élevée aux réactions électrochimiques à courant constant. Ainsi, la potentiométrie est souvent privilégiée pour des mesures de concentration précises, tandis que l'ampérométrie est plus adaptée pour des réactions électrochimiques rapides et pour l'étude des mécanismes de réaction.