

Centre Universitaire d'El-Oued
Institut des Sciences et technologie
Domaine : Sciences de la matière

Parcours : Master chimie
Spécialité : chimie organique analytique
Matière : Principes et applications de l'électrochimie

TP 3
La voltampérométrie hydrodynamique

Professeur T.LANEZ

Année universitaire 2010/2011

Description

Le but de cette expérience est de mesurer la concentration de l'ion Fe^{3+} dans une solution inconnue de chlorure ferrique, et de mesurer le coefficient et la couche de diffusion pour l'ion Fe^{2+} sur une électrode tournante, cette technique est appelée la voltampérométrie hydrodynamique, le courant observé dans ce cas dépend de paramètres expérimentaux tels que la concentration et la vitesse de rotation de l'électrode.

Introduction

Sans entrer dans les détails théoriques du fonctionnement de l'électrode tournante à disque (voir le cours), nous donnerons simplement les expressions liant l'intensité du courant aux conditions expérimentales.

La voltampérométrie hydrodynamique est une technique électroanalytique utilisée en mode de diffusion convective. Le polarogramme est obtenu par application d'un balayage linéaire du potentiel (un potentiel qui varie linéairement avec le temps) à l'électrode de travail. Lorsque le potentiel est balayé dans le sens d'oxydation ou dans le sens de réduction, un courant circule à travers l'électrode de travail, ce courant fait oxyder ou réduire l'analyte. L'intensité de ce courant est proportionnelle à la concentration de l'analyte dans la solution.

L'équipement nécessaire pour effectuer la voltampérométrie hydrodynamique est le même de celui utilisé pour voltampérométrie cyclique, sauf que l'électrode de travail fixe est remplacée par une électrode tournante.

La figure 1 représente un polarogramme obtenu à partir de la voltampérométrie hydrodynamique.

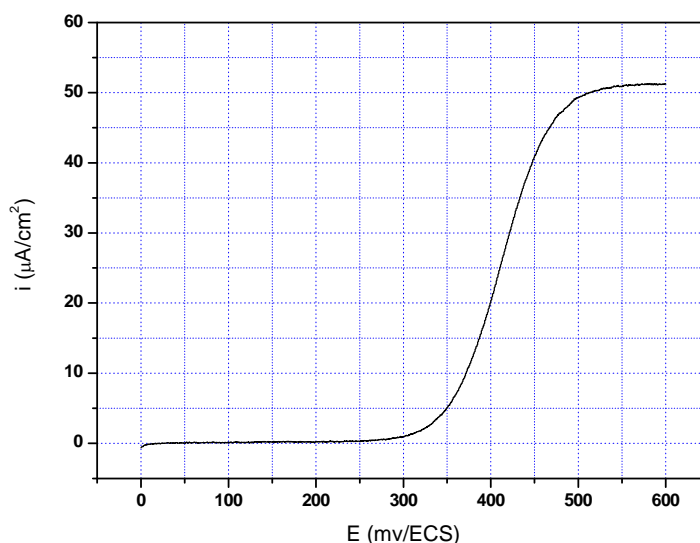


Figure 1: voltammogramme obtenu sur électrode tournante

Il ya un grand nombre d'informations quantitatives qui peuvent être tirées à partir d'un bon voltammogramme. Le courant de diffusion limite, le courant de demi-vague et le potentiel de demi-vague peuvent être directement lus à partir du voltammogramme.

La relation de courant limite est donnée par :

$$i = nFSDC/\delta$$

Dans cette équation, n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-réaction pour la couple redox, F est la constante de Faraday (96485 C/mol), S est la surface de l'électrode (cm^2), et D est le coefficient de diffusion de l'analyte (cm^2/sec).

Procédure opératoire

Comme dans le précédent TP2, toutes les verreries utilisées dans ce TP doivent être aussi propres que possible. Les solvants et les réactifs utilisés pour la préparation des solutions doivent être aussi purs que possible. Il est mieux d'utiliser l'eau ultra-pure pour le rinçage final de la verrerie et pour la préparation de toutes les solutions.

1. Préparation des solutions

1.1. Solution 1 M d'acide chlorhydrique (100 mL)

Préparer 100 mL d'une solution de 1 M d'acide chlorhydrique à partir d'un volume V d'acide chlorhydrique commercial en utilisant de l'eau ultrapure. N'oubliez pas d'ajouter l'acide à l'eau.

1.2. Solution 10^{-2} M de chlorure de fer (100 mL)

Cette solution peut être préparée en dissolvant 0.162 g de FeCl_3 dans 100 mL de solution 1 M d'acide chlorhydrique. La solution obtenue a une concentration de fer égale à peu près de 10^{-2} M. Notez que FeCl_3 est très hygroscopique et il est difficile de le peser comme un solide sec.

2. Mesure du blanc

2.1. Introduction

Cette étape a pour but de vérifier la présence d'éventuelle contamination dans les solutions préparées et de vérifier aussi la propreté de la verrerie utilisée.

L'obtention d'un polarogramme de la solution d'acide chlorhydrique 1 M est un bon moyen pour confirmer la pureté de la solution, la propreté de la verrerie, et la préparation de l'électrode de travail le tout dans une seule étape. Les électrochimistes souvent effectuer une telle manipulation avant de passer à l'expérience principale, juste pour s'assurer que tout va bien. Toutes impuretés électroactives provenant de solvants ou de sale verrerie seront affichées comme pics inexplicables dans le voltamogramme. En outre, un mauvais polissage de la surface de l'électrode provoque généralement un plus grand courant résiduel. Note, cependant que, les électrodes de platine même si elles sont très propres montrent quelques pics dus aux dépôts d'oxydes.

2.2. Voltamogramme du blanc

Obtenir une électrode de travail sous forme de disque en platine. Noter la surface du disque en centimètres carrés dans votre cahier de laboratoire. Faire un polissage de l'électrode en utilisant le papier abrasif p4000. Après polissage, laver l'électrode avec de l'eau ultra-pure et la sécher à l'air. La surface de l'électrode présente ainsi l'aspect d'un miroir.

Équiper la cellule électrochimique avec l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire, soigneusement monter aussi l'électrode de travail dans la cellule. Remplissez la cellule électrochimique avec la solution 1M d'acide chlorhydrique. Si désiré, l'oxygène dans la cellule peut être purgé par barbotage d'azote dans la solution pour une ou deux minutes.

Même si l'oxygène est peu susceptible d'interférer avec le système chimique étudié dans cette expérience, il est toujours conseillé d'éliminer l'oxygène de la cellule électrochimique.

Branchez les trois électrodes (électrode de travail, électrode de référence, auxiliaire) au potentiostat. Allumez le potentiostat, en appuyant sur "ON" pour activer les électrodes. Ne touchez plus la cellule de mesure lorsque le potentiostat se trouve en position "ON" pour éviter tout risque d'électrocution.

Exécuter le logiciel VoltaMaster 4, dans le menu principal, sélectionner "File", "New Sequence" puis entrer les informations demandées. Appuyer sur "Sequence" puis sur "Sequence edition", choisir "pot. Cyclic Voltammetry" et appuyer sur "Add", sélectionner "Sequence" puis appuyer sur "Edit", entrer les conditions comme le montre la figure suivante :

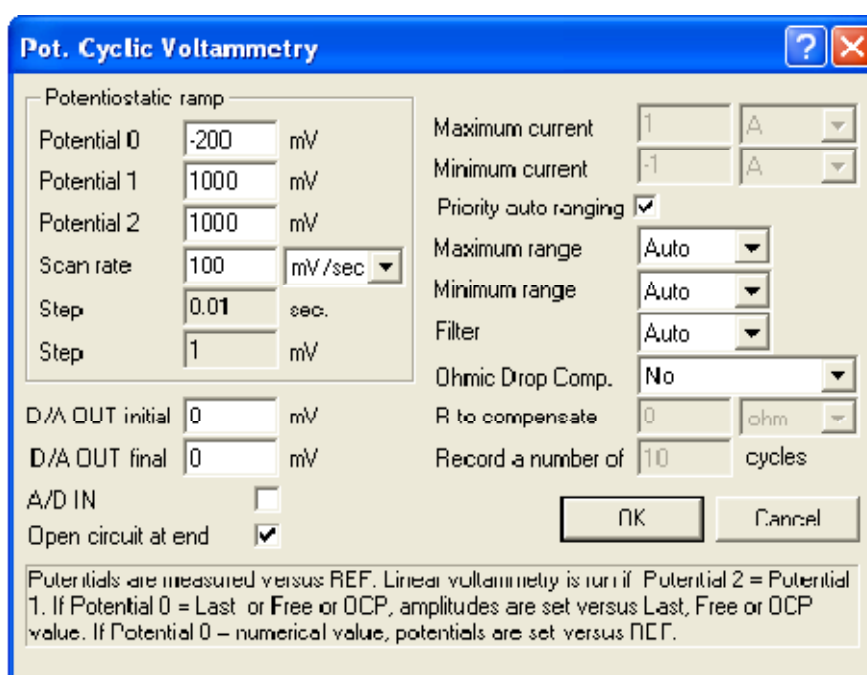


Figure 2 : Paramètres du blanc

Appuyer sur "Ok". Commencer la mesure en appuyant sur le triangle vert. Puis, appuyer sur "OFF" sur le potentiostat à la fin de la mesure.

Enregistrer le voltamogramme obtenu sur le disque dur et / ou sur un disque amovible.

Si les limites de balayage sont étendues aux plus extrêmes potentiels, des courants de fonds relativement importants sont observés à l'extrême potentiels positifs, le solvant

(eau) commence à s'oxyder sur l'électrode de travail. À des potentiels négatifs, l'ion hydronium est réduit en hydrogène gazeux.

3. Détection de fer(III)

Remplissez maintenant la cellule électrochimique avec la solution de FeCl_3 . Assurez-vous que les trois électrodes sont immergées dans la solution. Entrez les conditions suivantes comme le montre la figure suivante :

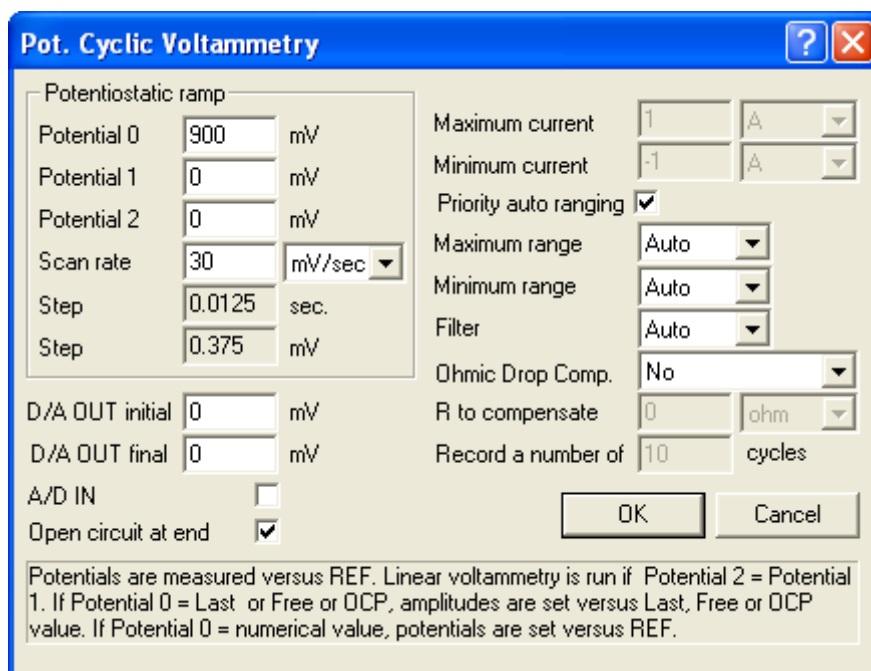


Figure 3 : Paramètres de détection de fer (III)

Une fois les paramètres de l'expérience ont été ajustées pour correspondre à celles de la figure 3, cliquez sur le bouton "On" pour lancer l'expérience. Une assez importante vague anodique devrait apparaître au cours du balayage de 0 mV à 900 mV.

Après l'acquisition d'un polarogramme satisfaisant, l'enregistrer sur le disque dur et/ou sur un disque amovible.

4. Effet de vitesse de rotation de l'électrode de travail

Utiliser la solution standard de fer (III) et obtenu une série de polarogrammes à différentes vitesses de rotation d'électrode. Les courants limites observés dans ces polarogrammes doivent présenter une notable dépendance de la vitesse de rotation de l'électrode.

Utiliser des paramètres de rotation similaires à ceux de la figure 3, et obtenu des polarogrammes aux vitesses de rotation suivantes: 800, 1200, 1600, 2000 et 2400 tour/min. N'oubliez pas d'enregistrer chaque polarogramme sur le disque dur et/ou sur un disque amovible.

5. L'effet de concentration

Dans cette partie de l'expérience nous allons tracer plusieurs polarogrammes à différentes concentrations. Au moins cinq solutions standard de fer (III) de concentrations suivantes 10^{-2} , 5×10^{-3} , 2.5×10^{-3} , 10^{-3} , 5×10^{-3} M, doivent être utilisées. Les solutions devraient être préparées en utilisant 1 M solution d'acide chlorhydrique comme solvant.

Remplissez la cellule électrochimique avec la solution standard qui a la plus faible concentration en fer. Assurez-vous que les trois électrodes sont immergées dans la solution. Exécuter les mêmes étapes de la détection de fer (III) cités dans le paragraphe précédent et enregistrer les polarogrammes obtenus sur le disque dur et/ou sur un disque amovible.

6. La solution inconnue

Obtenu de l'instructeur une solution de concentration inconnue de fer(III). Enregistrer un polarogramme de cette solution avec la même vitesse de balayage utilisée pour la série des solutions standards de fer(III) (30 mV/s). Si la concentration de la solution inconnue fournie par l'instructeur est de même ordre que celles des solutions standards, dans ce cas la concentration inconnue peut être déterminée directement. Si non, la solution inconnue doit être d'abord diluée à une concentration plus faible. (Attention la dilution se fait par la solution 1M d'acide chlorhydrique).

Analyse des données

1. Courbe d'étalonnage

1.1. Utiliser les courants limites de diffusion des cinq solutions standards et tracer les courants de diffusion en fonction de la concentration. (Assurez-vous que chaque des polarogrammes a été obtenu en utilisant la même vitesse de balayage).

1.2. Effectuer une analyse des moindres carrés linéaires sur les données pour trouver l'équation de la meilleure ligne droite qui s'ajuste aux données.

1.3. Utilisez la pente de la droite pour calculer le coefficient de diffusion des cations du Fe^{2+} dans la solution de 1 M d'acide chlorhydrique.

2. Détermination de la concentration de la solution inconnue

Utiliser l'équation obtenue dans la question 1.2 ci-dessus, et calculer la concentration des cations Fe^{3+} dans la solution inconnue. Rapport vos résultats en moles par litre à partir de trois chiffres significatifs.

3. Etude de l'effet de la vitesse de rotation de l'électrode de travail

3.1. Utiliser les courants de diffusion mesurée à partir de la série de polarogrammes obtenus à différentes vitesses de rotation de l'électrode de travail, et tracer le courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation. (Assurez-vous que chaque des voltampérogrammes a été obtenu en utilisant la même la même solution standard).

3.2. Effectuer une analyse des moindres carrés linéaires sur les données pour trouver l'équation de la meilleure ligne droite qui s'ajuste aux données.

3.3. Utilisez la pente de la droite pour calculer le coefficient de diffusion des cations de Fe^{2+} dans la solution de 1M d'acide chlorhydrique.

3.4. Utiliser le voltamogramme qui correspond à la vitesse de balayage la plus lente et déterminer le potentiel E° pour le couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Exprimer le résultat en volts par rapport à l'électrode standard d'hydrogène, et le comparer avec une valeur de la bibliographie.

Questions Rapport

Expliquez, en termes de ce qui se passe dans la couche de diffusion adjacente à la surface de l'électrode, pourquoi les vitesses de balayage les plus rapides donnent un plus grand pic de courant.

Examiner les courants observés à E° pour chacune des solutions standards et pour le blanc. Ensuite, donner une estimation approximative de ce qui suit concentrations:

A quelle concentration le courant anodique est égal à dix fois le courant de charge? Cette concentration est définie comme la limite de Quantification (LOQ).

A quelle concentration le courant anodique est égal à trois fois le courant de charge? Cette concentration est définie comme la limite de Détection (LD).

Lorsqu'un groupe de molécules ou d'ions se diffusent de manière aléatoire dans une solution, la distance moyenne parcouru, x , dans un laps de temps, t , peut être estimées en utilisant la relation

$$x = (2Dt)^{1/2}$$

où D est le coefficient de diffusion.

Utiliser vos résultats expérimentaux pour le coefficient de diffusion du fer (III), et montrer qu'il faut plus d'une journée pour qu'un groupe des cations de fer (III) peut se diffuser juste un centimètre.

Questions Prélab

Répondez aux questions suivantes avant de commencer l'expérience au laboratoire.

- ✓ Est-ce qu'on peut obtenir les paramètres cherchés (concentration, coefficient de diffusion.....) Si l'électrode est intentionnellement balayée à un potentiel inférieure a celui de E° du couple Fe(III)/Fe(II) ? Expliquer.
Pour quoi on doit examiner les solutions standards dans l'ordre de concentration croissante.
- ✓ Est-ce que de préférence on doit choisir des vitesses de rotation plus élevées ou moins élevées ? Expliquer.
- ✓ Pour quoi on doit examiner les solutions standards dans l'ordre de concentration croissante.
- ✓ Une solution standard de concentration 10 mM d'un analyte est préparée et étudiée à l'aide de la voltammétrie hydrodynamique à 25 °C en utilisant une électrode de platine de 2 mm de diamètre. L'analyte représente un couple redox monélectronique ($n = 1$) et a un coefficient de diffusion, D , égale à $12,97 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. la vitesse de balayage est 100 mV/s. Utiliser l'équation Randles-Sevcik et calculer le courant de limite de diffusion qui doivent être observée.