

Exercice 1

Électrode tournante

En utilisant une électrode tournante de diamètre 3 mm, on obtient un courant limitant égal à $2 \mu\text{A}$ pour une solution aqueuse de 0.25 mM de ferrocène acide carboxylique à une vitesse de balayage de 10 mV/s, une vitesse de rotation angulaire ω de 50 tour par seconde. La viscosité cinématique de l'eau est $1 \cdot 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. L'équation de Levich vue en cours implique que les unités de ω sont des $\frac{\text{rad}}{\text{s}}$

- Quelle est l'influence de la vitesse de balayage sur le courant limitant ?
- Déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive.
- Quel courant obtient-on si l'on utilise une micro-électrode de diamètre $10 \mu\text{m}$?
- Comparer les densités de courant dans les deux cas et en conclure.

Exercice 2

Méthylviologène

Le méthylviologène est une molécule organique qui possède trois états d'oxydation (Figure 1 :

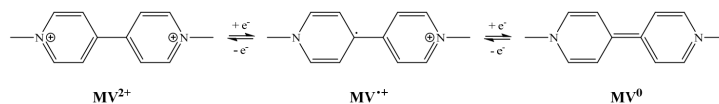


FIGURE 1 – États d'oxydation du méthylviologène.

La Figure 2 présente les voltammogrammes obtenus sur une électrode d'or de 3 mm de diamètre (courbe en rouge) et sur une microélectrode d'or de $10 \mu\text{m}$ de diamètre (courbe en noir) d'une solution de méthylviologène MV^{+} à 2mM dans de l'acétonitrile à 0.2 M de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP). Les deux expériences ont été réalisées avec une vitesse de balayage de 50 mV/s avec une CE de platine et un RE de platine.

Indiquer sur chaque pic voltammétrique de la courbe en rouge, la transformation correspondante : MV^0 , MV^{+} ou MV^{2+} .

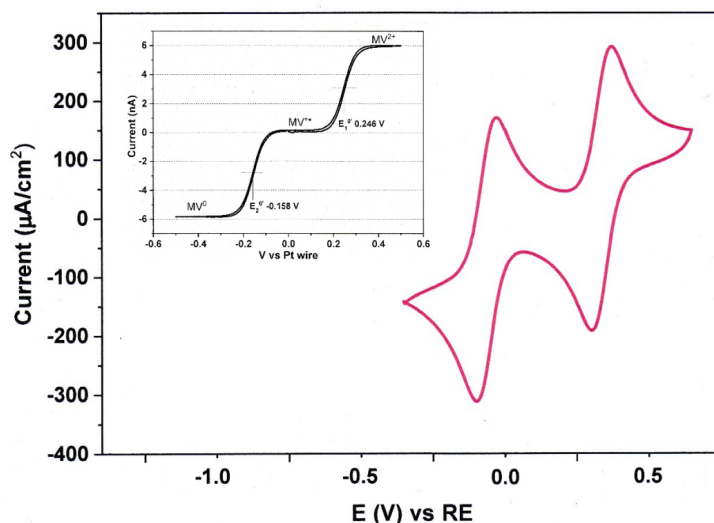


FIGURE 2 – Voltamétrie cyclique du méthylviologène mesurée sur une microélectrode (courbe noire) et sur une électrode de 3 mm de diamètres (courbe rouge).

L'analyse de la courbe voltammétrique donnent les résultats suivants :

$$E_{pa1} = -0.130V, E_{pa2} = 0.275V, E_{pc1} = -0.190V, E_{pc2} = 0.215V.$$

À partir de ces données, confirmer que le transfert électronique est réversible et calculer les potentiels formels des couples $MV^{+\bullet} / MV^0$ et $MV^{2+} / MV^{+\bullet}$.

Donner les expressions des courants limites anodique et cathodique dans le cas d'une microélectrode.

Donner l'expression du potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$) pour le transfert électronique considéré.

Le ($E_{1/2}$ permet-il d'obtenir les potentiels formels des couples $MV^{+\bullet} / MV^0$ et $MV^{2+} / MV^{+\bullet}$? Justifier votre réponse.