

Chapitre : V Méthodes et Techniques Electrochimiques

V.I.Voltampérométrie

V.I.1.Définition

La voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique) est une technique électrochimique dans laquelle on enregistre la réponse en courant résultant d'une variation continue du potentiel de l'électrode de travail sur laquelle se produit la réaction électrochimique étudiée. On parle de voltampérométrie cyclique parce que le potentiel est varié, à vitesse constante, de façon répétée entre deux bornes, appelées "potentiels d'inversion". On appelle "cycle", un aller-retour entre les deux bornes. On montre souvent le résultat en traçant la réponse en courant en fonction du potentiel. Un paramètre expérimental important est la vitesse à laquelle on fait varier le potentiel, appelée vitesse de balayage (qu'on exprime en V/s).

Ce type de voltammétrie est utilisé pour étudier les propriétés des molécules qui peuvent être oxydées ou réduites en échangeant des électrons avec l'électrode de travail: leurs potentiels d'oxydoréduction, mais aussi dans certains cas la vitesse de réactions couplées au transfert d'électrons.

V.I.2.Description

Dans une expérience de voltammétrie, comme dans d'autres expériences à potentiel contrôlé, on applique un potentiel à l'électrode de travail, et on mesure la réponse en courant. Cette réponse est la somme d'un courant capacitif (dû à la charge de l'électrode) et à un **courant faradique**, résultant d'un transfert depuis/vers l'électrode d'électrons impliqués dans des réactions d'**oxydo-réduction**. L'expérience consiste à explorer une « fenêtre de potentiels », en balayant le potentiel d'électrode linéairement avec le temps entre deux limites, appelées « potentiels d'inversion ». Lorsqu'une limite est atteinte, le sens du balayage change pour revenir vers l'autre potentiel d'inversion. Cela implique que les espèces formées par exemple par oxydation lors du premier balayage (direct) peuvent éventuellement être réduites lors du second balayage (inverse).

Cette technique simple est couramment utilisée pour la caractérisation initiale d'un système redox (analyte). En plus de fournir une estimation du **potentiel redox**, elle peut aussi donner de l'information sur la vitesse transfert électronique entre l'électrode et l'**analyte**, et sur la stabilité de l'analyte dans ses différents états d'oxydation.

Le plus souvent, les espèces électroactives (analytes) sont dissoutes en solution, mais il peut aussi arriver qu'elles soient adsorbées ou greffées volontairement sur l'électrode.

Un dispositif à **trois électrodes** est utilisé. Ils 'agit d'utiliser une **électrode de référence**, une **électrode de travail**, et une **contre-électrode** (aussi appelée électrode secondaire ou électrode auxiliaire). Le potentiel est imposé entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le passage du courant par l'électrode de travail peut perturber la valeur du potentiel appliqué, la contre-électrode permet le passage du courant sans risque de perturbation.

Un **électrolyte** support est habituellement ajouté à la solution afin d'assurer une **conductivité** suffisante.

La combinaison du **solvant**, de l'électrolyte et du matériel d'électrode spécifique utilisé détermine le domaine d'électroactivité (domaine de potentiel à l'intérieur duquel le solvant - ou l'électrolyte support - ne subissent pas de réactions d'oxydoréduction ; soit le domaine de potentiel à l'intérieur duquel l'analyse peut être réalisée).

V.I.3. Principe de la voltampérométrie cyclique

En voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps, comme montré ci-contre, panel A. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (i) fonction du potentiel (E). Comme le montre la forme du potentiel, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les analytes qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel dépasse le potentiel de réduction de l'analyte, puis chute lorsque la concentration en analyte près de la surface de l'électrode diminue. Après que le sens du balayage de potentiel est inversé, le potentiel atteint une valeur où le produit formé lors du balayage précédent est réoxydé, et un courant de signe opposé est observé. Le pic d'oxydation a normalement la même forme que le pic de réduction.

Si le transfert électronique à la surface est rapide et que le courant est limité par la **diffusion** des espèces vers la surface de l'électrode, et si cette électrode est de suffisamment grande surface, l'intensité du pic de **courant** est proportionnelle à la **racine carrée** de la vitesse de balayage (exprimée en V/s). Idéalement, le signal est symétrique et le **potential redox** de l'analyte est la moyenne des potentiels des pics d'oxydation et de réduction.

Un autre type de réponse peut être observé si l'électrode est de très petite surface (voir l'article **ultramicroélectrode** pour plus de détails).

Si l'espèce électroactive étudiée est adsorbée ou greffée sur la surface, l'intensité du pic de courant est proportionnelle à la vitesse de

V.I.4.Les électrodes

Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont :

- une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice) ;
- une électrode de référence ;
- une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode).

Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.

V.I.4.1.Électrode de travail

L'électrode de travail est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le cœur de tous systèmes voltammétriques. Les électrodes de travail les plus utilisées en voltammétrie sont :

- les électrodes de mercure (Hg) sous deux géométries différentes : électrode à goutte de Hg pendue (HMDE : Hanging Mercury Drop Electrode) ou électrode à film de Hg (MFE : Mercury Film Electrode)
- les électrodes solides, formées pour la plupart de métaux nobles, tels que Au ou Pt, ou de carbone vitreux.

La nature de l'électrode de travail sera choisie principalement en fonction de son domaine de polarisation

V.I.4.2.Électrode de référence

L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de toute cellule voltammétrique. Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. De ce fait, il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures voltammétriques. Les électrodes de référence les plus utilisées, et leurs potentiels standards par rapport à l'électrode standard à hydrogène ($E_{ESH} = 0$, choisi arbitrairement), sont :

- L'électrode au calomel saturée (ECS) : $Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{sat}$, $E_{ECS} = 241 \text{ mV}$;

- L'électrode au chlorure d'argent saturée : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}} = 199 \text{ mV}$.

V.I.4.3. Électrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire ou contre-électrode assure le passage du courant dans la pile et sa mesure. Elle est usuellement en platine ou en carbone et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

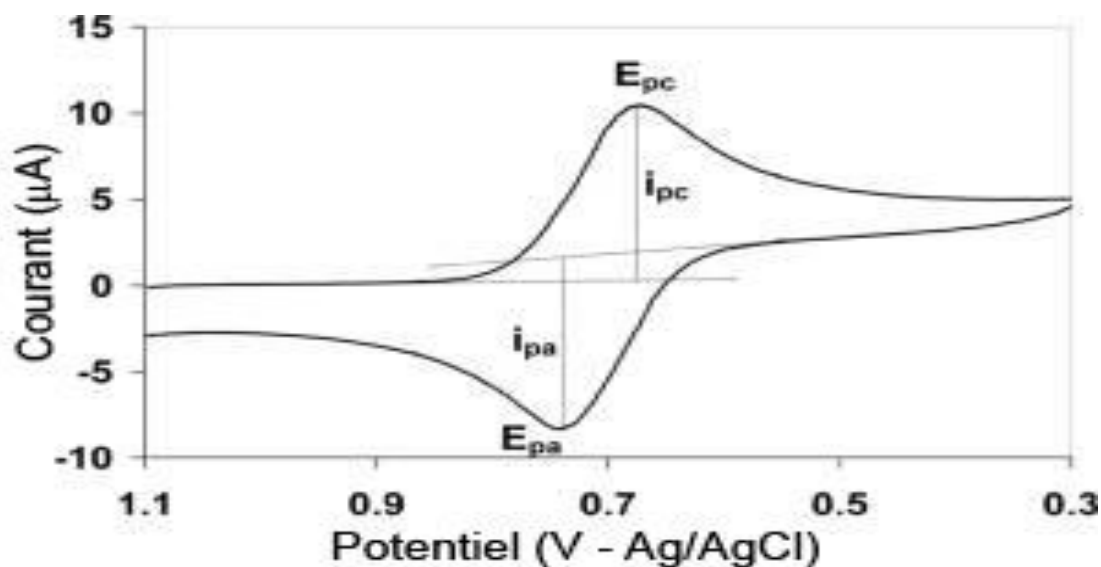


Figure V.1 : Analyseur de voltammétrie 894 Professional CVS

V.I.5. Variation du potentiel et mesure du courant

En voltammétrie, le potentiel E appliqué à l'électrode de travail est varié en fonction du temps et le courant i est mesuré en fonction du potentiel E . Les courbes $i = f(E)$ obtenues sont appelées voltammogrammes (ou voltampérogrammes) **FigureV.2.**

Le potentiel appliqué est en fait décrit par une courbe $E=f(t)$; l'allure de cette courbe confère à la voltammétrie sa spécificité (linéaire, cyclique, à ondes carrées, à ondes pulsées, etc.).



FigureV.2: Les courbes intensités en fonction de potentiel (voltampérogrammes)

V. II. Chronopotentiométrie

V.II.1. Principe général

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps à un courant imposé. Lorsque le courant global imposé est nul, la courbe obtenue représente l'évolution du potentiel de corrosion spontané en fonction du temps. Le potentiel comporte, dans ce cas, plusieurs dénominations selon les auteurs : potentiel de corrosion (E_{corr}), potentiel d'abandon (E_{ab}) ou encore potentiel en circuit ouvert (E_{co}).

En chronopotentiométrie, le suivi de l'évolution du potentiel permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à l'électrode. En effet, si la réaction de dissolution de l'électrode conduit à la formation d'un film superficiel qui entrave la réaction de dissolution plus que la réaction cathodique, E_{corr} deviendra plus positif. En revanche, un film peu stable dans le milieu, qui se dissout, entraînera une baisse du potentiel de corrosion.

V.II.2.Dommaine d'application

La chronopotentiométrie est une méthode efficace pour étudier le mécanisme de l'électrode. Différentes électrodes auront une relation différente entre E et t dans le graphique de chronopotentiométrie. Dans cette situation, E est le potentiel d'électrode en tension et t est le temps de réaction en secondes. Par la méthode d'étude de la relation entre E et t dans le graphique de chronopotentiométrie, nous pouvons obtenir les informations d'un grand nombre de mécanismes de réactions d'électrodes, telles que la réaction d'électrodes de peroxyde

d'hydrogène et d'acide oxalique. L'expérience de la chronopotentiométrie peut se faire dans un laps de temps très court, c'est donc une méthode efficace pour étudier le comportement d'adsorption à la surface de l'électrode. En étudiant le graphe de chronopotentiométrie de l'électrode après adsorption des ions fer, l'existence de l'absorption de platine sur les ions fer est prouvée. En étudiant le graphique de chronopotentiométrie de l'électrode de platine adsorbant l'iode, il est prouvé que l'adsorption de l'iode se produit sous forme de molécules d'iode, et non d'atome d'iode.

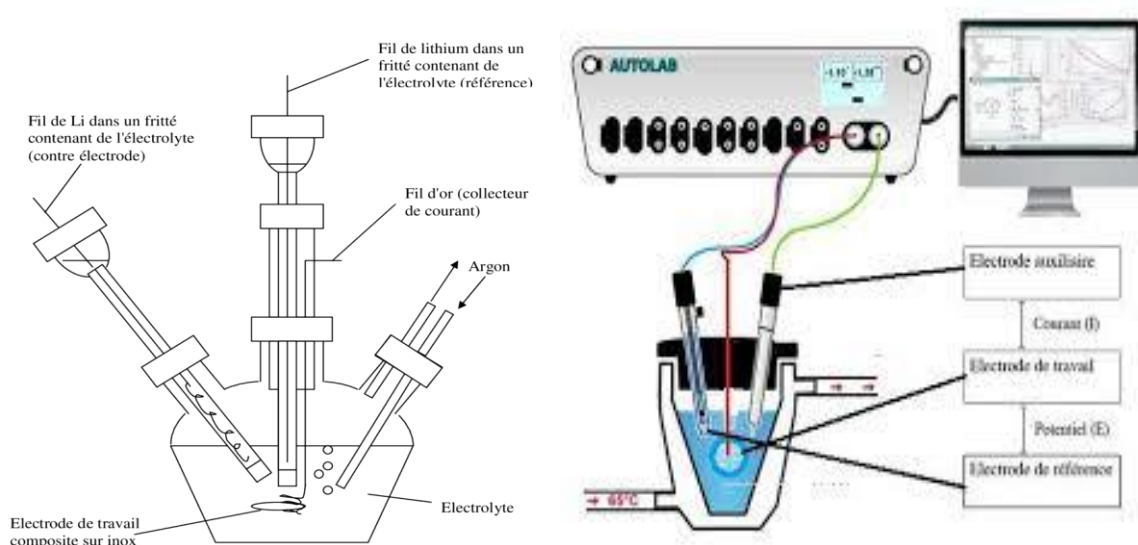


Figure V.3 : Schéma d'une cellule électrochimique

V.3. Autres méthodes de chrono-analyse

V.3.1. La chronoampérométrie : est une technique électrochimique dans laquelle le potentiel de **l'électrode de travail** est échelonné et le courant résultant des processus faradiques se produisant à l'électrode (provoqué par l'étape potentielle) est surveillé en fonction du temps. La relation fonctionnelle entre le courant et le temps est mesurée après l'application d'un saut de potentiel simple ou double à l'électrode de travail du système électrochimique. Des informations limitées sur l'identité des espèces électrolysées peuvent être obtenues à partir du rapport entre le courant de réduction de point et celui d'oxydation de pointe. Cependant, comme avec toutes les techniques pulsées, la chronoampérométrie génère des courants de charge élevés, qui décroissent exponentiellement avec le temps comme n'importe quel circuit RC.

Il existe deux types de chronoampérométrie couramment utilisés, la chronoampérométrie à potentiel contrôlé et la chronoampérométrie à courant contrôlé. Avant d'exécuter la chronoampérométrie à potentiel contrôlé, des voltamètres cycliques sont exécutés pour déterminer le potentiel de réduction des analytes. Généralement, la chronoampérométrie utilise des électrodes à zone fixe, ce qui convient pour étudier les processus d'électrode des réactions chimiques couplées, en particulier le mécanisme de réaction de l'électrochimie organique



Figure V.4: chronoampérométrie

