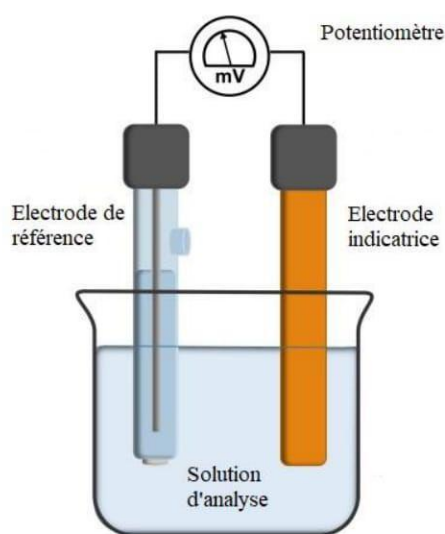


Université MSBY - Jijel



Méthodes Electrochimiques d'Analyse

*Cours destiné aux étudiants de la 1^{ère} Année Master
Génie des Procédés des Matériaux*



Dr Hakim BENSABRA

Semestre: 1
Unité d'enseignement: UEM1.1
Matière 1 : Méthodes électrochimiques d'analyse
VHS: 45h00 (Cours: 1h30, TD: 1h30)
Crédits: 4
Coefficient: 2

Objectifs de l'enseignement:

Le contenu de cette unité d'enseignement méthodologique, destinée aux étudiants de la première année master génie des procédés des matériaux, permet d'appréhender et de maîtriser les différentes techniques électroanalytiques utilisées pour l'analyse et la caractérisation du comportement électrochimiques des matériaux.

Connaissances préalables recommandées:

-Chimie des solutions, notions en électrochimie.

Contenu de la matière:

Chapitre 1. Voltampérométrie	(4 Semaines)
Chapitre 2. Potentiométrie	(4Semaines)
Chapitre 3.Ampérométrie.	(4Semaines)
Chapitre 4. Coulométrie	(3Semaines)

Mode d'évaluation:Contrôle continu: 40 % ; Examen: 60 %.

Références bibliographiques:

1. Allen J. Bard, *Electrochimie : principes, méthodes et applications*, Masson, 1983.
2. Fabien Miomandre, Said Sadki, Pierre Audebert, *Electrochimie des concepts aux applications*, Dunod, 2005.

Semestre: 1
Unité d'enseignement: UEM1.1
Matière 1 : Méthodes électrochimiques d'analyse
VHS: 45h00 (Cours: 1h30, TD: 1h30)
Crédits: 4
Coefficient: 2

Objectifs de l'enseignement:

Le contenu de cette unité d'enseignement méthodologique, destinée aux étudiants de la première année master génie des procédés des matériaux, permet d'appréhender et de maîtriser les différentes techniques électroanalytiques utilisées pour l'analyse et la caractérisation du comportement électrochimiques des matériaux.

Connaissances préalables recommandées:

-Chimie des solutions, notions en électrochimie.

Contenu de la matière:

Chapitre 1. Définitions générales et notions de base	(2 Semaines)
Chapitre 2. Potentiométrie	(3 Semaines)
Chapitre 3. Ampérométrie.	(3 Semaines)
Chapitre 4. Coulométrie	(3 Semaines)
Chapitre 5. Voltampérométrie	(4 Semaines)

Mode d'évaluation: Contrôle continu: 40 % ; Examen: 60 %.

Références bibliographiques:

1. Allen J. Bard, *Electrochimie : principes, méthodes et applications*, Masson, 1983.
2. Fabien Miomandre, Said Sadki, Pierre Audebert, *Electrochimie des concepts aux applications*, Dunod, 2005.

Chapitre 01

Définitions générales et notions de Base

Ce chapitre présente des définitions générales et des notions de base nécessaires pour affronter le contenu de la matière ainsi que les différents appareillages utilisés lors des mesures électroanalytiques

Chapitre I: Définitions générales et Notions de base.

I - 1. Introduction:

→ Les applications des méthodes d'analyse vont du suivi de production, c'est à dire vérifier si une chaîne de production fabrique un produit conforme aux spécifications ou non (contrôle de la qualité) à l'enquête policière (comme par exemple déterminer la nature d'une trace).

Ainsi, on les trouve dans plusieurs secteurs, à savoir : la biochimie, le secteur médical, l'agroalimentaire, l'environnement, l'étude des propriétés des matériaux et la sécurité.

→ On distingue deux catégories de méthodes d'analyse :

✓ Les méthodes d'analyse traditionnelles par voie humide (cas de la chimie analytique)

✓ Les méthodes d'analyse instrumentales, c'est le cas :

- des méthodes séparatives : chromatographie, etc.
- des méthodes spectrométriques : IR, UV, Fluor X.
- des méthodes d'analyse élémentaire.
- des méthodes d'analyse électrochimiques.

Les méthodes électrochimiques sont les techniques d'analyse les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux ainsi que la chimie des solutions.

2- les méthodes d'analyse électrochimiques.

2-1- Définition:

Les méthodes électrochimiques d'analyse, ou méthodes électroanalytiques, sont des méthodes d'analyse instrumentales basées sur des réactions d'oxydoréduction qui sont le siège d'un échange d'électrons entre les espèces électroactives (oxydant et réducteur).

Ces méthodes sont utilisées pour réaliser des dosages chimiques (identification qualitative et quantitative des espèces électroactives) et étudier la cinétique réactionnelle des systèmes redox.

2-2- Classification:

→ Les méthodes électrochimiques d'analyse peuvent être classées de différentes façons :

✓ suivant l'état d'équilibre $\begin{cases} \text{en équilibre } I=0 \\ \text{hors d'équilibre } I \neq 0 \end{cases}$

✓ suivant le régime établi $\begin{cases} \text{stationnaire} \\ \text{transitoire} \end{cases}$

✓ suivant le type et l'amplitude du signal d'excitation

✓ suivant l'utilisation ou non d'un balayage.

→ la classification la plus courante est celle basée sur le type de régime établi : stationnaire ou non stationnaire (transitoire).

2-2-1. Methodes électrochimiques stationnaires.

- Dans le cas d'un régime stationnaire la diffusion compense les pertes de l'espèce électroactive au niveau de l'interface électrochimique. La valeur de la $\{ \}$ de l'espèce est constante et ne dépend que du courant et de la concentration dans la solution $\{ I_B \}$.
- En effet, le régime stationnaire permet d'obtenir des courbes voltampérométriques plus simples à analyser et à mettre en équation.

→ L'exemple des méthodes électrochimiques stationnaires est :

✓ La voltampérométrie sur électrode tournante ou microélectrode.

✓ La polarographie qui concerne l'utilisation de l'électrode EGM (électrode à gouttes de mercure.)

2-2-2. Methodes électrochimiques transitoires.

- Dans un régime transitoire (non stationnaire ou variable) la concentration de l'espèce électroactive au niveau de la surface de l'électrode varie avec le temps : $\{ I_s = f(t) \}$.

- En effet, l'analyse des phénomènes transitoires en électrochimie est à la fois très informatif mais aussi très délicat.

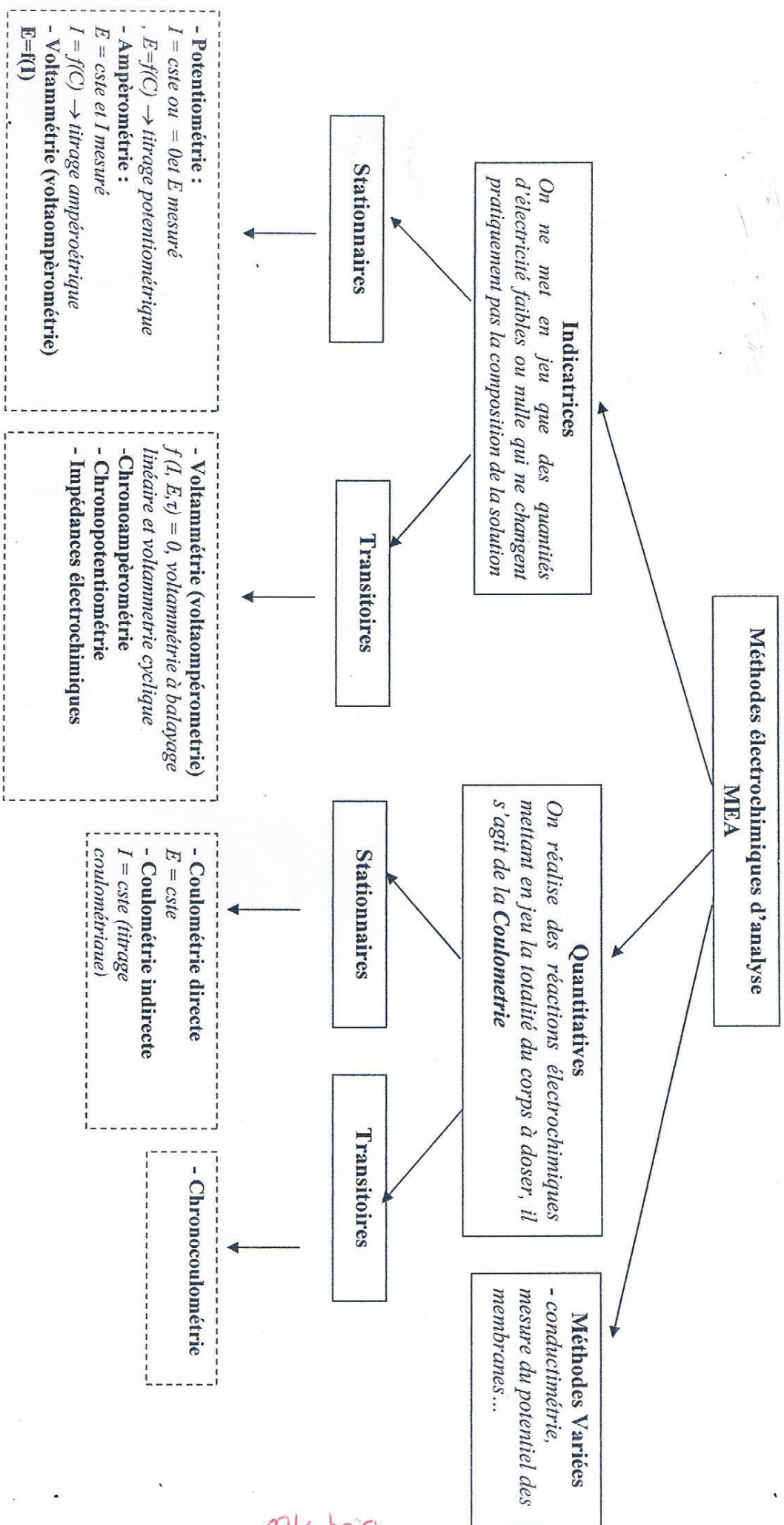
La présence du facteur temps dans les équations gouvernant ce type de systèmes rend les calculs très délicats.
→ Les techniques électroanalytiques les plus populaires sont:

✓ la voltamétrie à balayage linéaire et voltamétrie cyclique.

✓ la Chronoamperométrie et potentiométrie

✓ la spectroscopie d'impédances électrochimiques

La classification des méthodes électrochimiques d'analyse peut être résumée par le schéma de la figure ci-dessous.



Classification des méthodes électrochimiques d'analyse

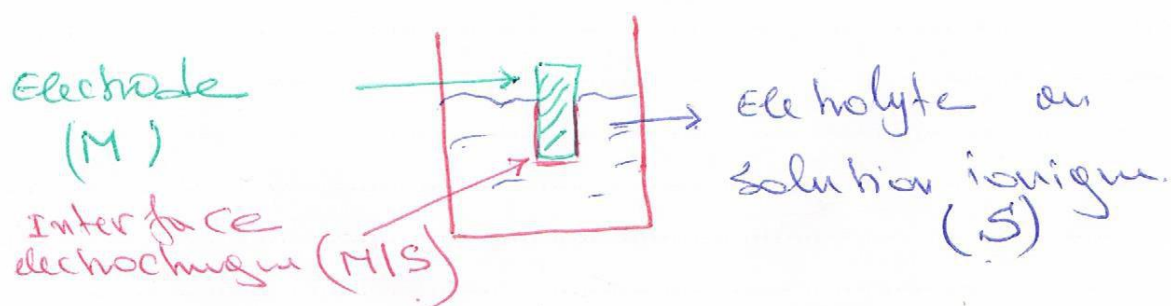
3- Notions électrochimiques de base : Rappel.

3-1- Système électrochimique :

un système électrochimique se compose d'une électrode (généralement métallique) en contact d'une solution électrolytique (électrolyte).

✓ Électrode $\rightarrow$ conducteur électronique (circulation des e^-)

✓ Électrolyte $\rightarrow$ conducteur ionique (circulation des ions)



3-2- Réaction Redox :

Réactions électrochimiques durant laquelle s'effectue un transfert de charge entre deux espèces électroactives

✓ Réducteur : donneur d' e^-

✓ Oxydant : accepteur d' e^-



✓ Sens (1) est le sens d'oxydation (perte d'électrons)
c'est la réaction dite anodique durant laquelle le N.O. augmente.

✓ Sens (2) est le sens de réduction (gain d'électrons)
c'est la réaction cathodique dans le sens le N.O. diminue.

3-3- Potentiel d'électrode.

3-3-1 - Potentiel d'équilibre.

Le potentiel d'équilibre, appelé encore potentiel réversible ou redox) représente le potentiel que prend une électrode en contact d'une solution contenant l'un de ses sel :

expi

* Du Cu métallique dans une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 .

Le potentiel d'équilibre est la somme de deux termes : le potentiel standard qui est une grandeur caractéristique du couple redox, et un terme dépendant des activités a_{ox} et a_{red} d'une manière logarithmique. Le potentiel d'équilibre peut être déterminé par l'équation de Nernst dont l'expression numérique est la suivante :

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[a_{\text{ox}}]}{[a_{\text{red}}]} \quad (V) \quad (1)$$

✓ $E_{\text{ox/red}}^0$: Potentiel standard du couple redox en question (valeurs tabulées) en (V)

✓ $0,059 = \frac{R \cdot T}{F}$ avec $\begin{cases} R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ T = 298 \text{ K} \\ F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$

NB : Le potentiel d'équilibre est une grandeur d'une grande importance dans la thermodynamique électrochimique car elle indique la possibilité et le sens de déroulement des réactions redox.

3-3-2 - Potentiel de corrosion:

- Le potentiel de corrosion (E_{corr}), appelé aussi le potentiel de dissolution ou d'abandon, représente le potentiel que prend une électrode en contact d'une solution électrolytique quelconque.
- Le potentiel de corrosion est ^{une} grandeur mesurable, elle dépend des conditions expérimentales: T , concentration, etc.
- La mesure du potentiel d'électrode se fait à l'aide d'un montage composé d'un millivoltmètre de haute impédance interne ($\approx 10^{12} \Omega$) et une électrode dite "électrode de référence".

3-4 - La surtension (η):

La surtension représente la différence entre le potentiel d'équilibre et le potentiel appliqué (Potentiel d'hors d'équilibre) c'est à dire $E_{i \neq 0}$.

$$\eta = E_{(i \neq 0)} - E_{(i=0)}$$

✓ Si $E_{(i \neq 0)} > E_{(i=0)} \Rightarrow \eta > 0 \rightarrow \eta$ surtension anodique

✓ Si $E_{(i \neq 0)} < E_{(i=0)} \Rightarrow \eta < 0 \rightarrow \eta$ surtension cathodique

3-5- La Polarisation

La Polarisation (η) représente l'écart entre le potentiel appliqué $E_{i \neq 0}$ et le potentiel de corrosion E_{corr} .

$$\eta = E_{i \neq 0} - E_{corr}$$

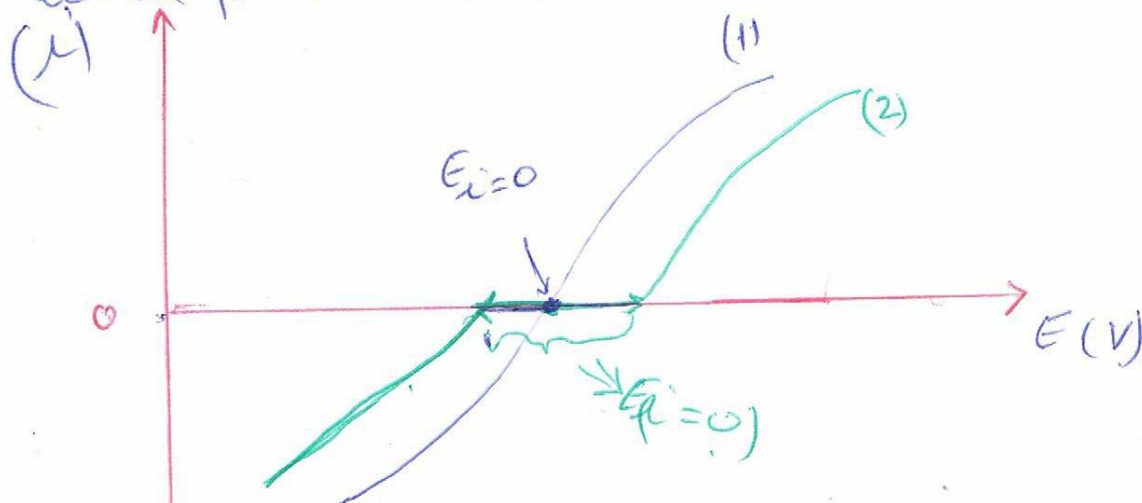
✓ $\eta > 0 \rightarrow \eta_{anodique} \quad (E_{i \neq 0} > E_{corr})$

✓ $\eta < 0 \rightarrow \eta_{cathodique} \quad (E_{i \neq 0} < E_{corr})$

3-6- Système rapide et système lent?

→ Dans un système rapide l'équilibre correspond à une seule valeur de potentiel (courbe n°1)

→ Dans un système lent l'équilibre, c'est à dire ($i=0$), correspond à une gamme ou une intervalle de potentiel, courbe (2).



systeme rapide $\equiv$ systeme reversible
systeme lent $\equiv$ systeme irreversible

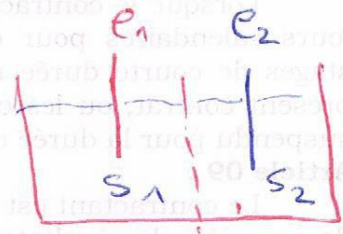
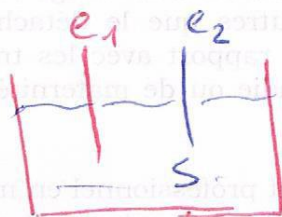
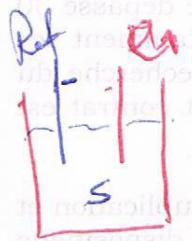
3-7. Chaines électrochimiques

une chaîne en cellule électrochimique est composée de l'association d'au moins deux électrodes par l'intermédiaire d'au moins une solution ionique (électrolyte).

Il existe plusieurs types de chaînes :

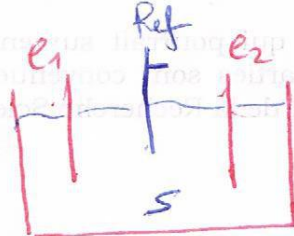
✓ Chaînes à deux électrodes :

Il existe des chaînes à deux électrodes à un seul comp. électrochimique et à deux comp. électrochimiques :



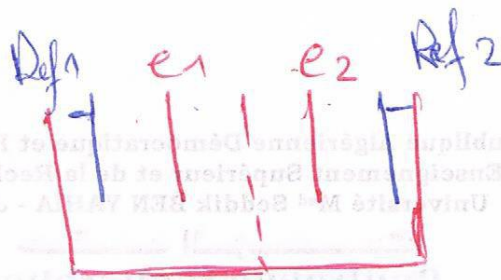
✓ Chaînes à trois électrodes (à un seul compartiment)

Ces cellules sont généralement utilisées pour l'étude de la cinétique électrochimique. Elles comportent 3 électrodes associées par un ou plusieurs électrolytes. Deux électrodes (e_1 et e_2) peuvent être immergées par un compartiment.



✓ Chaînes à quatre électrodes (et à deux compartiments)

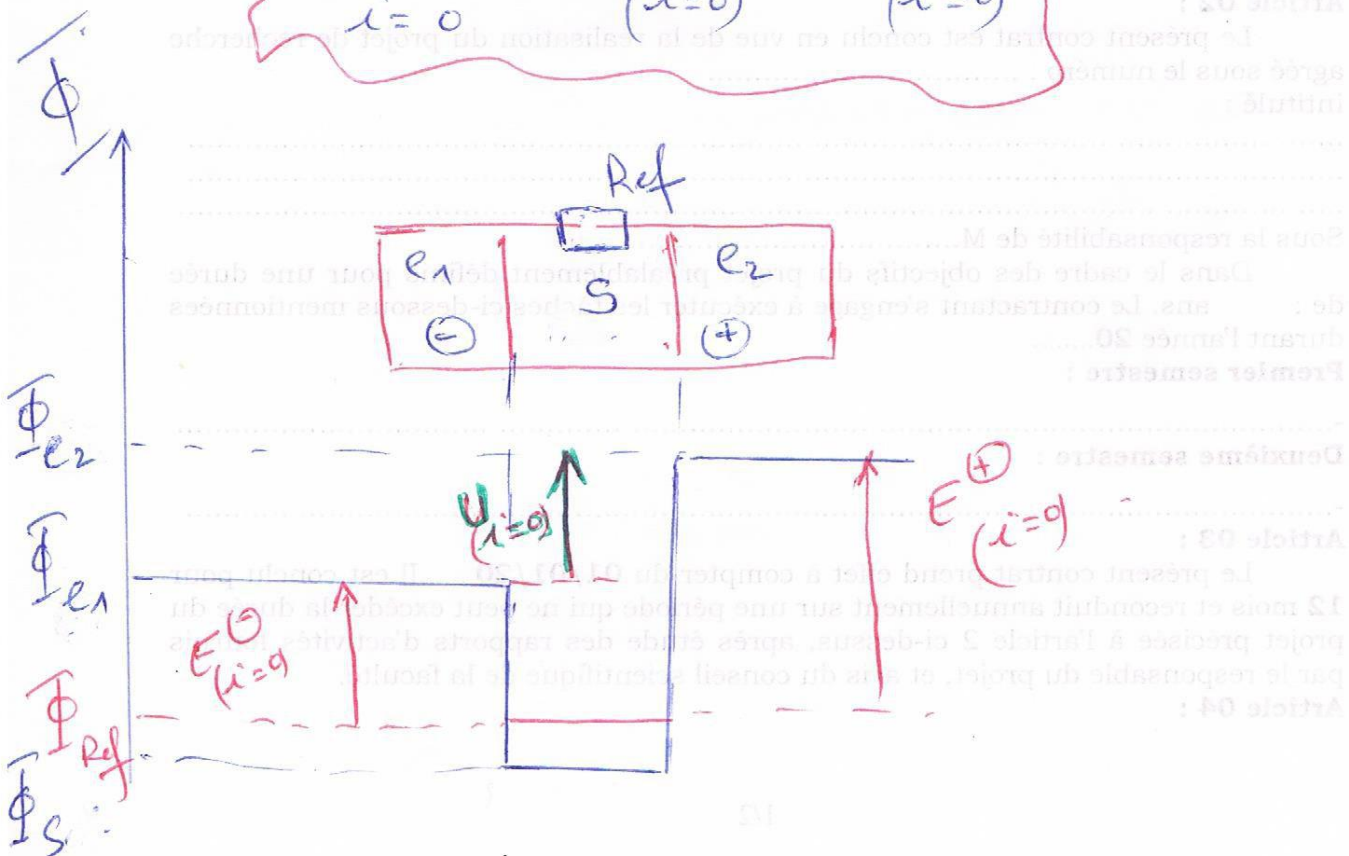
Certaines études électrochimiques nécessitent l'utilisation de deux électrodes de référence (Ref) (interface de deux liquides non miscibles).



3-7-1 - Chaîne électrochimique à l'abondant.

- Dans une chaîne ou cellule électrochimique à l'abondant, si à l'équilibre ($i=0$) ouvert, le pôle (+) est l'électrode dont la tension relative est la plus élevée. L'autre électrode représente le pôle (-) ou l'anode.
- la différence de potentiel (d.d.p) aux bornes de la chaîne à l'abondant représente sa force électromotrice (f.e.m) " $U_{i=0}$ ".

$$U_{i=0} = E^{\oplus}_{(i=0)} - E^{\ominus}_{(i=0)}$$

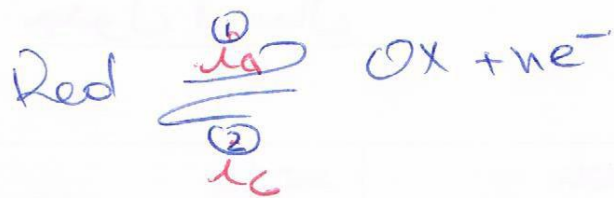


3-2-2 - Chaîne par courbe par un courant

→ un courant électrique signifie le déplacement des charges électriques (e^-) sous l'effet d'un champ électrique $\vec{E}$.

→ Dans une chaîne le courant circule du pôle positif $(+)$ au pôle négatif $(-)$, les e^- circule dans le sens inverse

soit l'eq électrochimique suivant:



* Le sys en équilibre: $E = E_{eq}$!

✓ dans le sens ① d'oxydation un courant circule
dit: courant partiel anodique " i_a "

✓ dans le sens ② de réduction un courant circule
dit: courant partiel cathodique " i_c "

Avec

$$i_a = -i_c = i_0 : \text{s'appel le courant d'échange}$$

$$i = i_a + i_c = 0 : \text{s'appel le courant global}$$

* Le système Hors d'équilibre: $E \neq E_{eq}$.

$$|i_a| \neq |i_c|$$

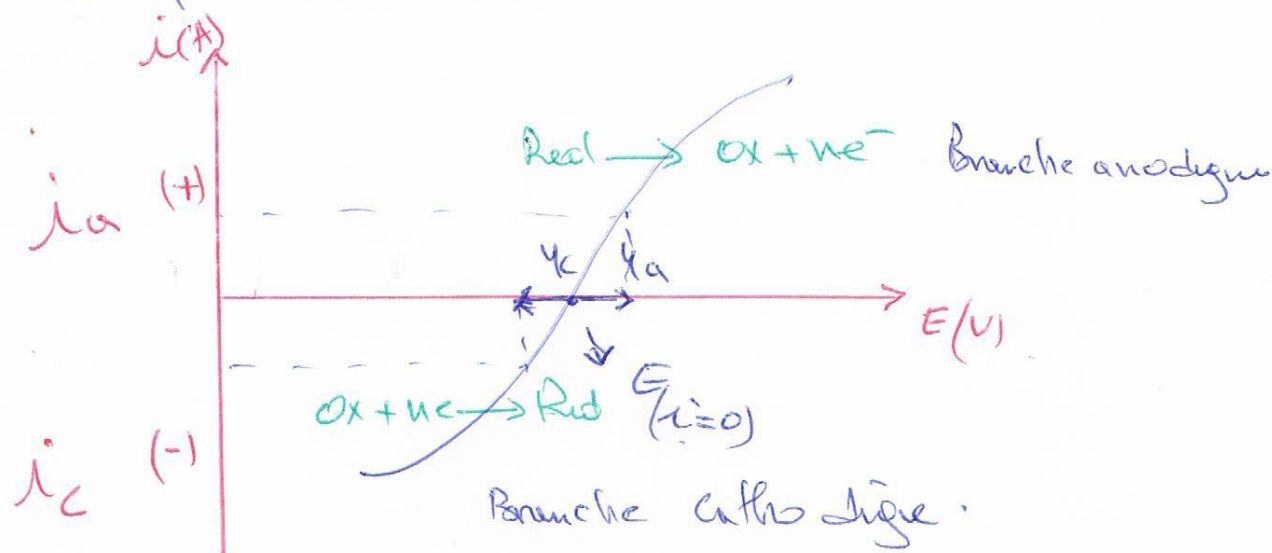
$$\Rightarrow i_a + i_c = i \neq 0$$

L'équilibre se déplace dans l'un des deux sens anodique ou cathodique.

3-7-3- Courbe de polarisation :

Dans un système électrolytique hors équilibre, il existe une dépendance entre le potentiel et la quantité du courant.

Les courbes $I(E)$ sont appelées "courbes de polarisation".



3-8- Loi de Faraday :

La loi de Faraday stipule que la quantité de matière transformée ou convertie par une réaction électrochimique est proportionnelle à la quantité d'électricité ayant traversé l'interface électrochimique.

$$Q = z \cdot F \cdot n_i$$

ou

$$Q = i \cdot t$$

Q : qte de charge
 z : nbr de charge
 F : cste de Faraday
 n_i : Nbr de moles

$$i = z F \frac{dn_i}{dt}$$

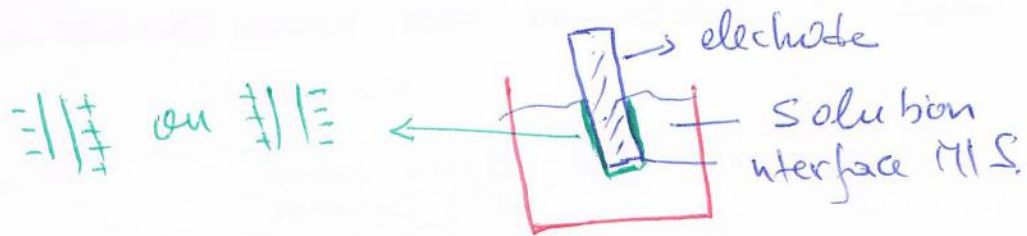
NB:

$$F = N_A \cdot e^- = 6.023 \cdot 10^{23} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}$$

$$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3-9- Processus faradique et processus non faradique.

→ Lorsque on polarise une interface électrochimique M/S on aura un excès de charges positif d'un côté de l'interface et un excès de charges négatives de l'autre côté.



on aura deux cas :

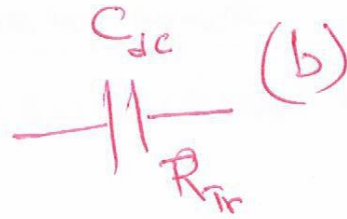
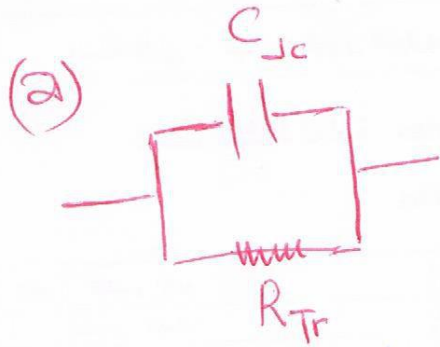
a) Lorsque la polarisation de l'interface M/S conduit à un transfert d'électron, d'où une conversion d'une forme oxydée en une forme réduite (ou inversement), on parle de processus faradique. C'est à dire que le processus suit la loi de Faraday.

b) Si la polarisation n'entraîne pas une conversion de Red en Ox ou l'inverse, mais elle entraîne seulement une réorganisation des charges de part et d'autre de l'interface on parle d'un processus non faradique.

→ La répartition des charges au niveau de l'interface M/S est appelée double couche électrochimique (DCE).

La répartition des charges est la conséquence de la différence de potentiel ($\Phi_M - \Phi_S$) qui correspond à la différence entre les potentiels internes des phases métal/solution.

→ l'échange surfacique du métal est compensée par les ions présents en solution afin de conserver l'électronéutralité du système.



Circuit équivalent de l'interface

dans le cas d'un processus faradique (a) et non faradique (b)

C_{dc} : Capacité de la double couche
 R_{tr} : Résistance de transfert de charges

→ Afin de mettre en évidence la structure de la DEE, c'est à dire la répartition des charges & de part et d'autre de l'interface en fonction de la dd p ($\Phi_m - \Phi_s$), différents modèles ont été proposés & s'agit de :

✓ Modèle de Helmholtz.

✓ Modèle de Gouy-Chapman

✓ Modèle de Stern.

4- Appareillage :

→ Comme toute technique d'analyse, les méthodes électrochimiques d'analyse requièrent un dispositif expérimental bien précis et optimisé pour réaliser des mesures fiables.

→ Le dispositif expérimental en électrochimie est constitué principalement de deux parties :

✓ une partie électrochimique constituée d'appareil d'imposition, de contrôle et de mesure des variables électrochimiques (E et I).

✓ une partie chimique " Elle est en contact avec l'analyte ou espèce à transformer (cellule, électrodes, jonctions ioniques).

4-1 - Les électrodes :

Les électrodes utilisées dans les montages expérimentaux sont de deux catégories :

- les électrodes indicatrices (de mesure).
- Les électrodes de référence.

4-1-1 - Les électrodes indicatrices :

Les électrodes indicatrices ont une grande importance dans les mesures électrochimiques, elles servent principalement comme support pour transférer de charges entre les espèces électroactives.

Il existe deux types d'électrodes indicatrices :
attagables et inattagables.

2- Electrodes indicatrices inattagables :

→ Ce sont des électrodes de mesure inertes ou indifférentes, elles ne participent pas à aucune réaction chimique ou électrochimique, dans les conditions de mesure.

→ Leur rôle est uniquement de céder ou accepter des électrons, elles sont donc des conducteurs électrolytiques.

→ Ce sont des électrodes idéalement planissables, c'est à dire elles n'admettent pas de courant faradique.

→ Le plus souvent les électrodes indicatrices sont en métaux nobles, à savoir l'or, le platine, le palladium. Néanmoins, d'autres matériaux peuvent être utilisés, c'est le cas du graphite, le Hg, l'Ag et certains oxydes métalliques (Ir_2O_3 , SnO_2 , etc.)

3- Electrodes indicatrices attagables :

Ce type d'électrode sont des électrodes actives, elles peuvent être oxydées (métaux en général) ou réduites (oxydes ou sels) au cours de la mesure. Elles sont donc des électrodes qui participent aux réactions d'oxydo-réduction.

→ Certaines conditions expérimentales obligent l'utilisation d'autres électrodes indicatrices avec des caractéristiques spécifiques, c'est le cas de l'électrode à goutte de mercure (EGM), l'électrode tournante, les microélectrodes les électrodes sélectives à membrane, voir figures ci-dessous.

Chaque type de électrode est utilisé pour la caractérisation d'un mécanisme ou phénomène spécial.

4-1-2 - Les électrodes de référence:

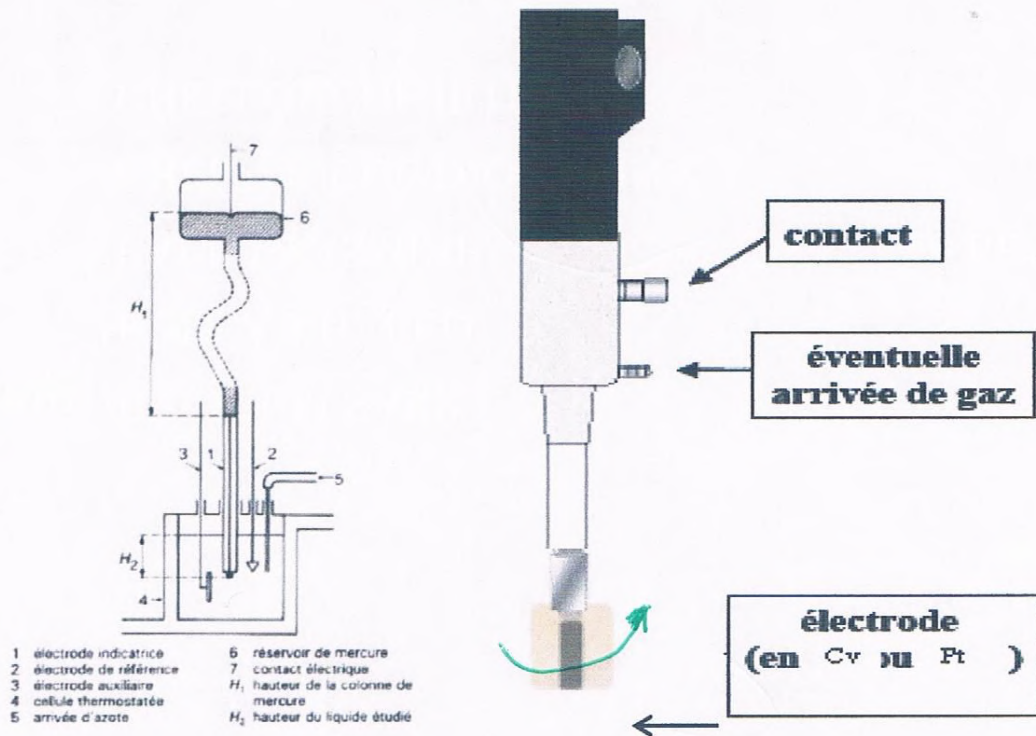
→ Les électrodes de référence sont d'une importance capitale dans les laboratoires d'électrochimie. Elles sont utilisées pour la mesure du potentiel d'électrode dans les solutions.

→ Par rapport aux électrodes indicatrices, les électrodes de référence doivent présenter des caractéristiques leur permettant d'être idéalement impolarisables, c'est à dire de garder un potentiel / à la solution constant quelque soit le courant qui les traverse.

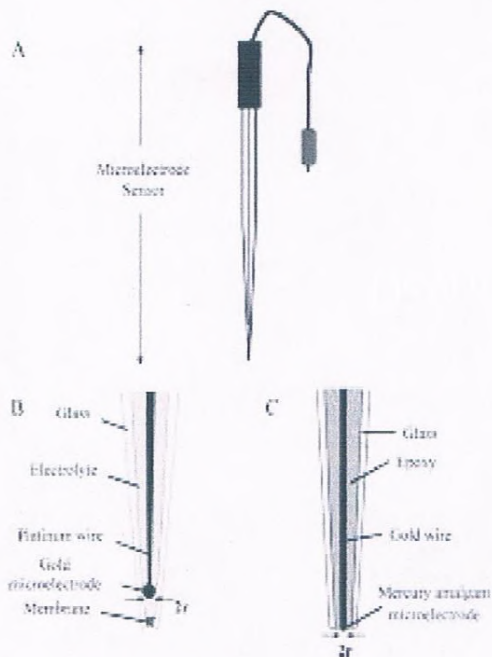
→ on distingue principalement deux types d'électrodes de référence:

✓ Électrode de première espèce: c'est le cas d'un métal plongeant dans une solution saturée par l'un de ses sels.

Exemples d'électrodes indicatrices

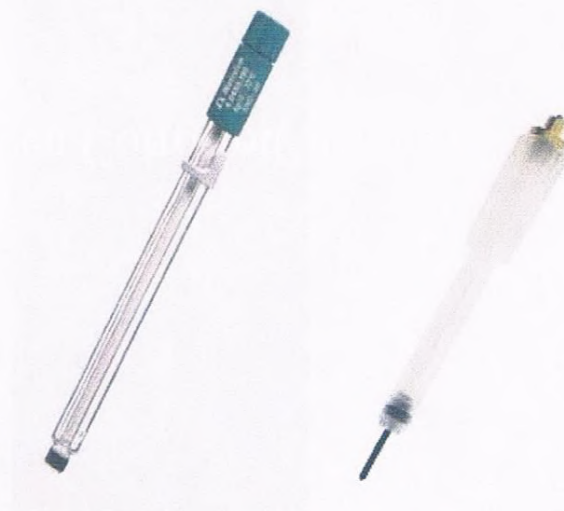


Electrode EGM



Microélectrode

Electrode tournante



Cotre électrodes en métal

(17 bis)

✓ Electrodes de deuxième espèce : c'est le cas d'un métal pur recouvert de l'un de ses sels peu solubles et plongeant dans une solution qui contient l'anion du précipité.

→ la référence des électrochimistes est l'électrode normale à Hydrogène (ENH) ou bien Standard Hydrogen. Cette électrode est la première électrode de référence réalisée, elle a été prise comme point de référence pour la mesure du potentiel dont elle possède un potentiel nul.

$$E_{\text{ENH}} = 0 \text{ V}$$

→ Cette électrode présente de nombreuses difficultés à utiliser dans les laboratoires. De fait les électrochimistes utilisent des électrodes de référence plus faciles à utiliser ayant une valeur de potentiel bien définie / ENH.

→ Les électrodes de référence les plus couramment utilisées dans les laboratoires sont, page 20 :

✓ L'électrode au calomel saturée : ECS

symbole → $\text{Hg(l)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)} | \text{KCl}_{(\text{sat})}$

✓ L'électrode aux chlorures d'argent : $\text{Ag} | \text{AgCl}$

symbole → $\text{Ag}_{(\text{s})} | \text{AgCl}_{(\text{s})} | \text{KCl}_{(\text{aq})}$.

✓ L'électrode aux sulfates de cuivre (ESC)

symbole → $\text{CuSO}_4_{(\text{sat})} | \text{Cu}_{(\text{s})}$.

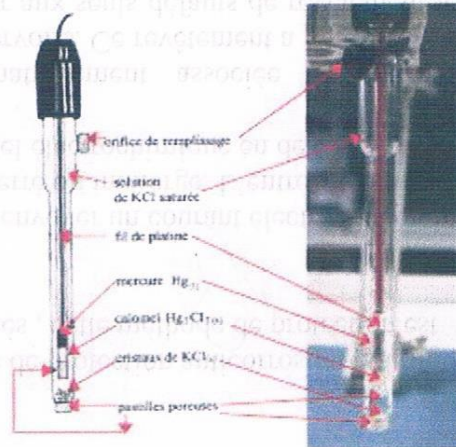
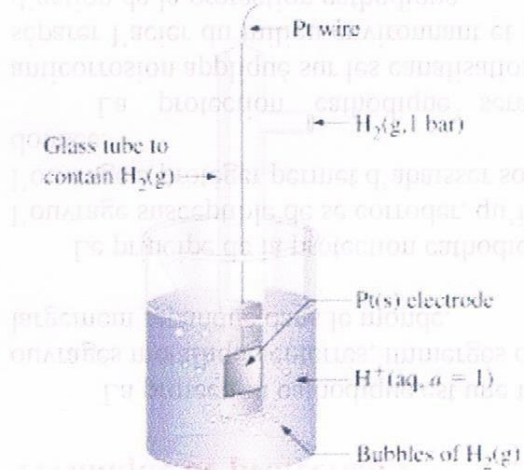
✓ L'électrode aux nitrates d'argent $\text{Ag} | \text{Ag}_3$
(utilisée en organique).

NB :

→ Les électrodes de référence sont très sensibles et généralement très fragiles. Leur utilisation exige un soins particuliers. Lors de leur utilisation et stockage il faut faire attention au dessèchement, à la présence des bulles d'air et au nettoyage après chaque utilisation.

→ Certains milieux agressifs exigent l'utilisation d'allonges pour éviter le contact directe électrode / solution agressive.

Les électrodes de référence les plus utilisées

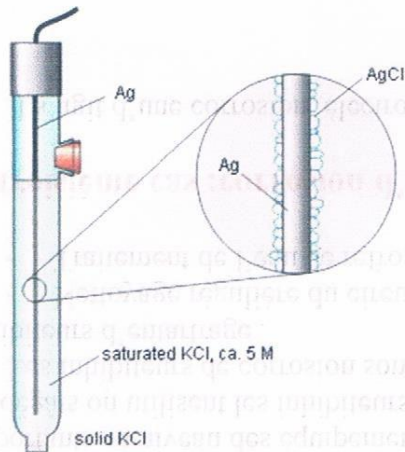


Electrode normal à hydrogene

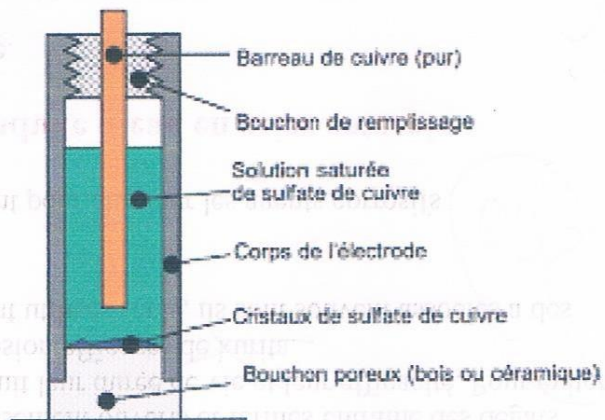
$$E(ENH) = 0V$$

Electrode au calomel saturé

$$E(ECS/ENH) = 0.24V$$



Electrode cuivre / sulfate



Electrode aux chlorures d'argent

$$E(Ag/AgCl/ENH) = 0.195V$$

Electrode aux sulfates de cuivre

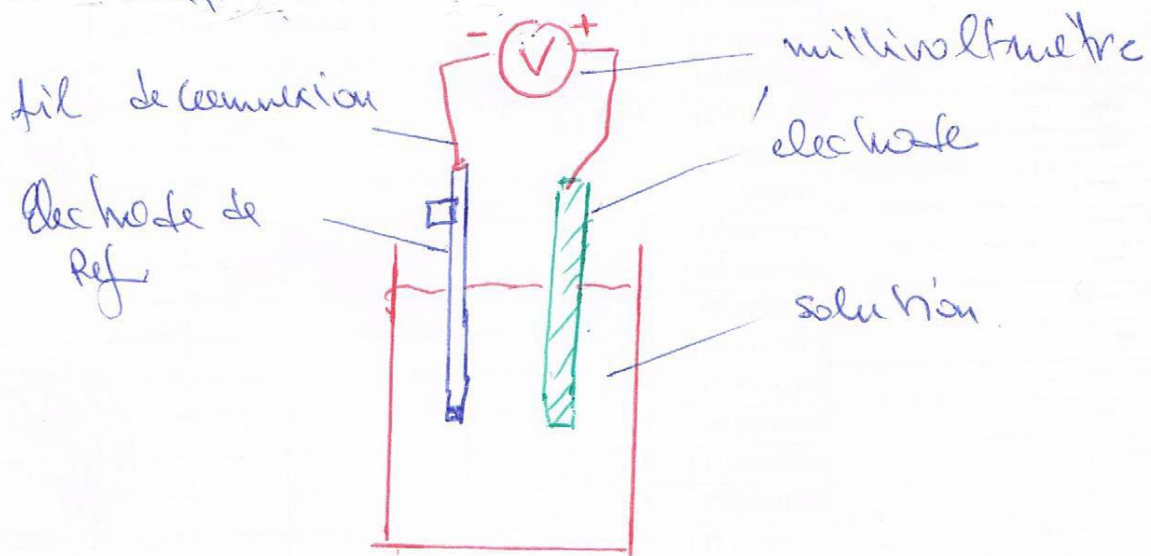
$$E(ESC/ENH) = 0.316V$$

4-2- Les montages et configuration de mesure

4-2-1- Montage pour la mesure de potentiel libre

La mesure du potentiel libre ou à circuit ouvert et souvent utilisée comme technique d'analyse notamment dans certains types de titrage.

La mesure du potentiel d'électrode dans une solution se fait à l'aide d'un montage composé d'une électrode de référence et un millivoltmètre à haute impédance d'entrée ($> 10^{12} \Omega$).



4-2-2 Montage à trois électrodes :

Le montage à trois électrodes est largement utilisé dans plusieurs techniques électrochimiques d'analyse, il se compose d'une partie chimique et d'une partie électrochimique.

2- Partie électrique: Le potentiostat/Galvanostat.

→ Lors des mesures électrochimiques, on mesure à la fois:

✓ Le contrôle et la mesure du potentiel entre l'électrode de réf. et l'électrode de mesure,

✓ Le contrôle et la mesure de l'intensité du courant qui traverse l'interface.

→ L'appareil électrique remplissant cette double tâche est appelé: Potentiostat-Galvanostat,

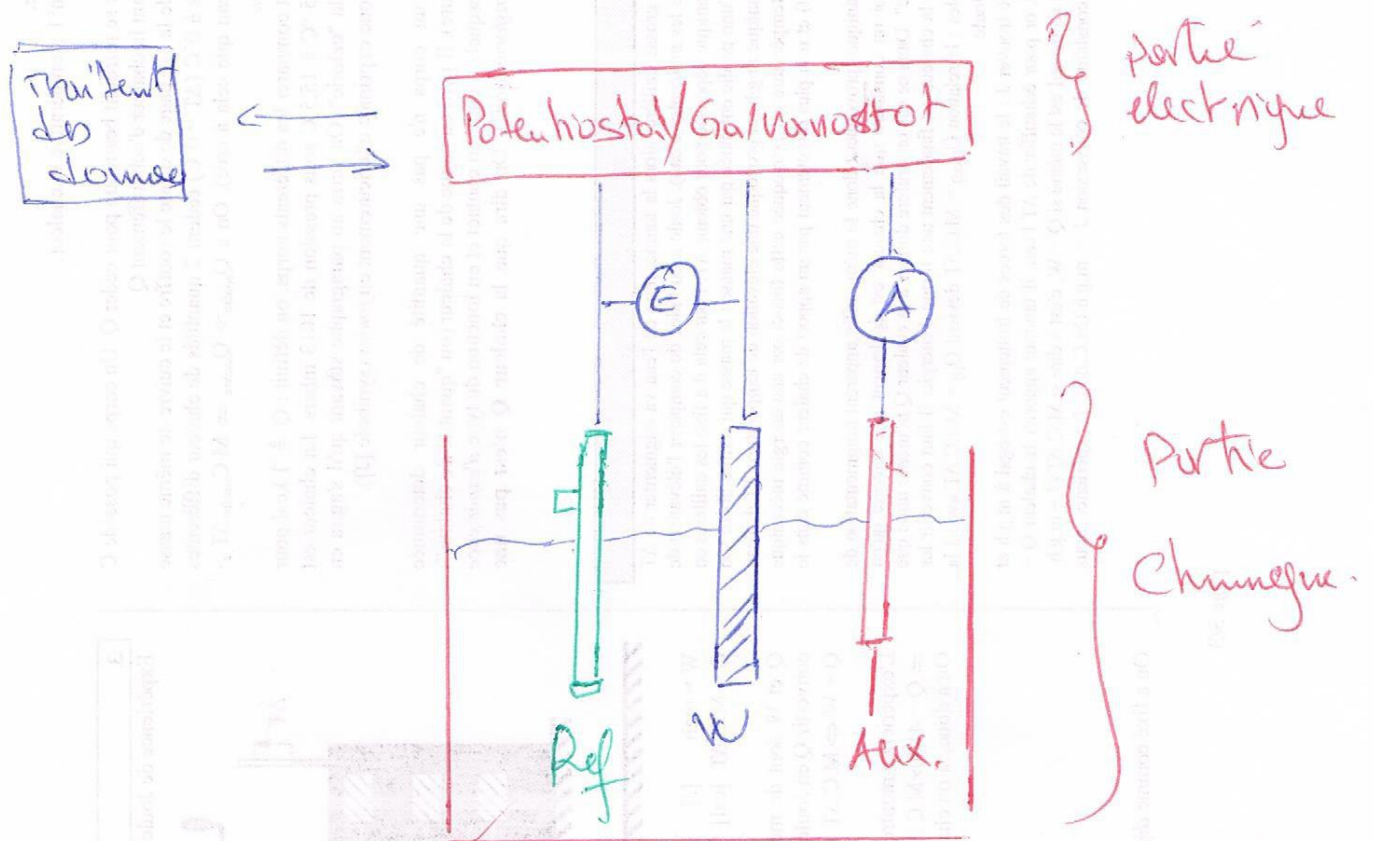
→ Potentiostat: contrôle du potentiel et mesure de la réponse en courant: $I = f(E)$

→ Galvanostat: contrôle du courant et mesure du potentiel E :
 $E = f(I)$.

b- Partie Chimique: la cellule à trois électrodes

→ Les cellules utilisées en électrochimie sont constituées d'un réservoir adapté au volume de la solution à analyser et pouvant contenir trois électrodes:

- ✓ une électrode de référence (Ref) pour la mesure de E
- ✓ une électrode de travail ou de mesure (W)
- ✓ une électrode auxiliaire ou contre électrode pour le passage du courant qui traverse l'électrode de travail. (Aux)



N.B.:

- ✓ selon le sens de ~~branchement~~ branchement du dispositif et le type des espèces électroactives présentes dans la solution l'électrode de travail (W) peut jouer le rôle d'anode ou de cathode
- ✓ L'électrode (Aux) joue toujours le rôle symétrique de l'électrode (W)

✓ Les potentiostat/Galvanostat actuels sont pilotés par des microordinateurs.

✓ Dans les cellules à trois électrodes on veille toujours à minimiser la distance entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, pour diminuer la chute ohmique, et maintenir le rapport des surfaces S_A/S_R constant.

2.1 - 2.2 - 2.3 - Différentes configurations de mesure.

→ En électroanalyse ils existent deux principales variables sur lesquelles on peut agir, à savoir le potentiel (E) et le courant (I). Les autres paramètres sont issus de ces variables. En dépendant de ses variables il s'agit par exemple de la résistance de polarisation, de la capacité de la double couche, de la vitesse, etc.

→ Nous avons trois configurations de mesure en électroanalyse :

- ✓ mesures à potentiel contrôlé fixe
- ✓ mesures à potentiel contrôlé variable
- ✓ mesures à courant imposé.

2- Mesures à potentiel contrôlé fixe.

→ L'imposition d'un potentiel bien défini à l'électrode de travail (wt) par rapport à la référence (Ref) peut s'avérer nécessaire pour différentes situations :

✓ Détermination d'un pont équivalent pour un tirage

amperométrique

✓ Coulométrie à potentiel constant

✓ Electrolyse.

→ La réalisation de telles mesures exige l'utilisation d'un montage à trois électrodes et l'utilisation d'un potentiostat.

3- Mesures à potentiel contrôlé variable :

→ c'est le cas où on applique une valeur de potentiel E/Ref et qu'on varie avec le temps.

Il s'agit des méthodes ou techniques à balayage de potentiel, la plus fréquente est la voltamétrie.

C- Mesures à courant imposé :

→ Ces mesures concernent principalement les méthodes potentiométriques.

✓ Titrage potentiométrique à courant imposé ;

✓ Réalisation d'électrolyse : coulométrie directe

→ Dans le premier cas le montage se compose donc de deux électrodes indicatrices alimentées par un générateur

de courant ou de tension en série avec une résistance variable. (R^v)

→ Dans le deuxième cas, les mesures exigent un montage à trois électrode alimenté par un galvanostat.

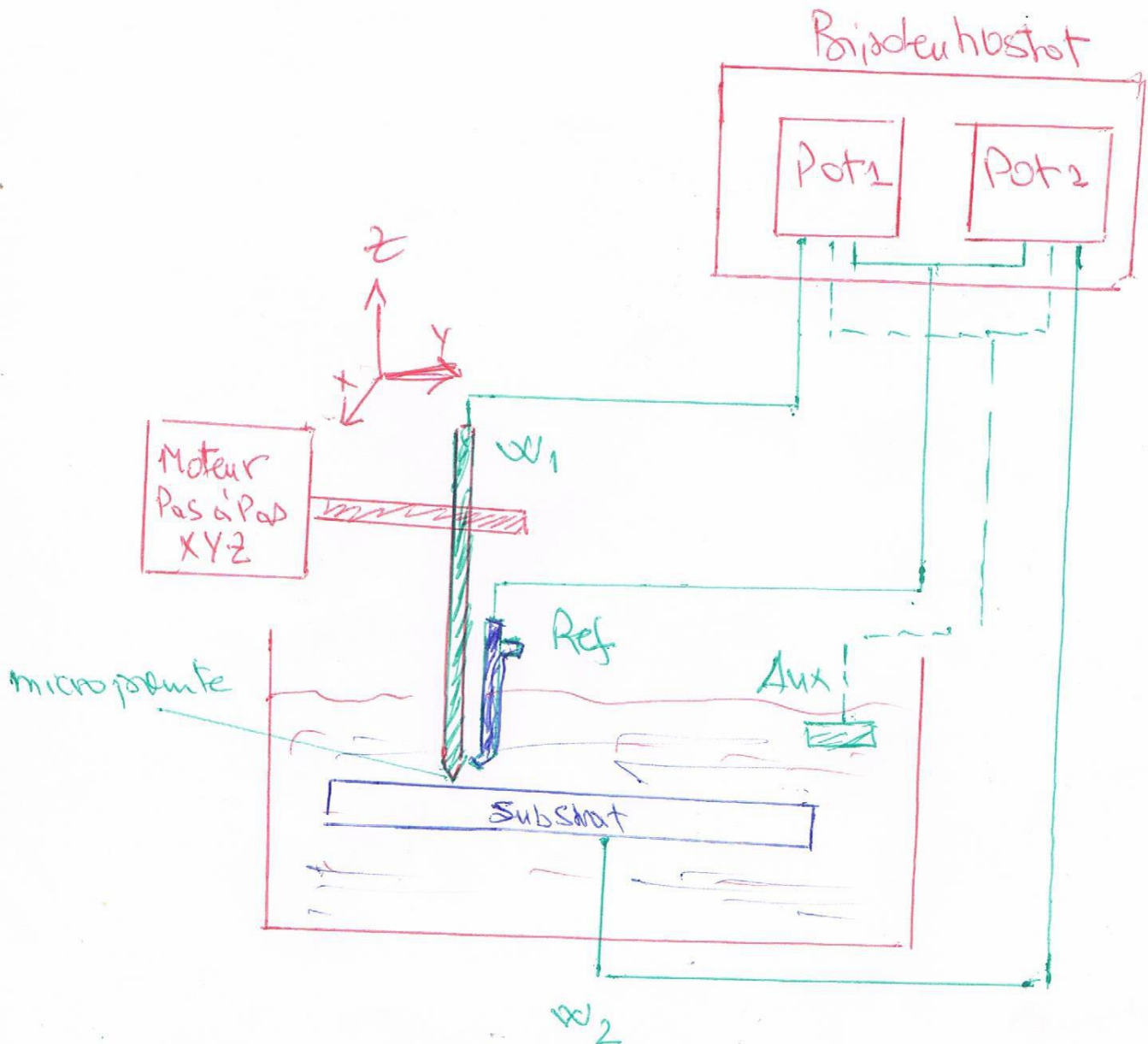
Découverte :

Le microscope électrochimique à balayage

→ Le microscope électrochimique à balayage (Scanning Electrochemical Microscope SECM) est une technique de caractérisation électrochimique qui connaît depuis sa découverte un développement important (A.J. Bard 1986). C'est une technique basée sur l'imagerie de surface dans laquelle une pointe de taille micrométrique sert de première électrode de travail (W_1) et balaye la surface d'un substrat à une distance variable. Le substrat qui représente l'électrode de travail 2 (W_2) est rapidement polarisé par l'intermédiaire d'un bipotentiostat (voir figure ci-dessous).

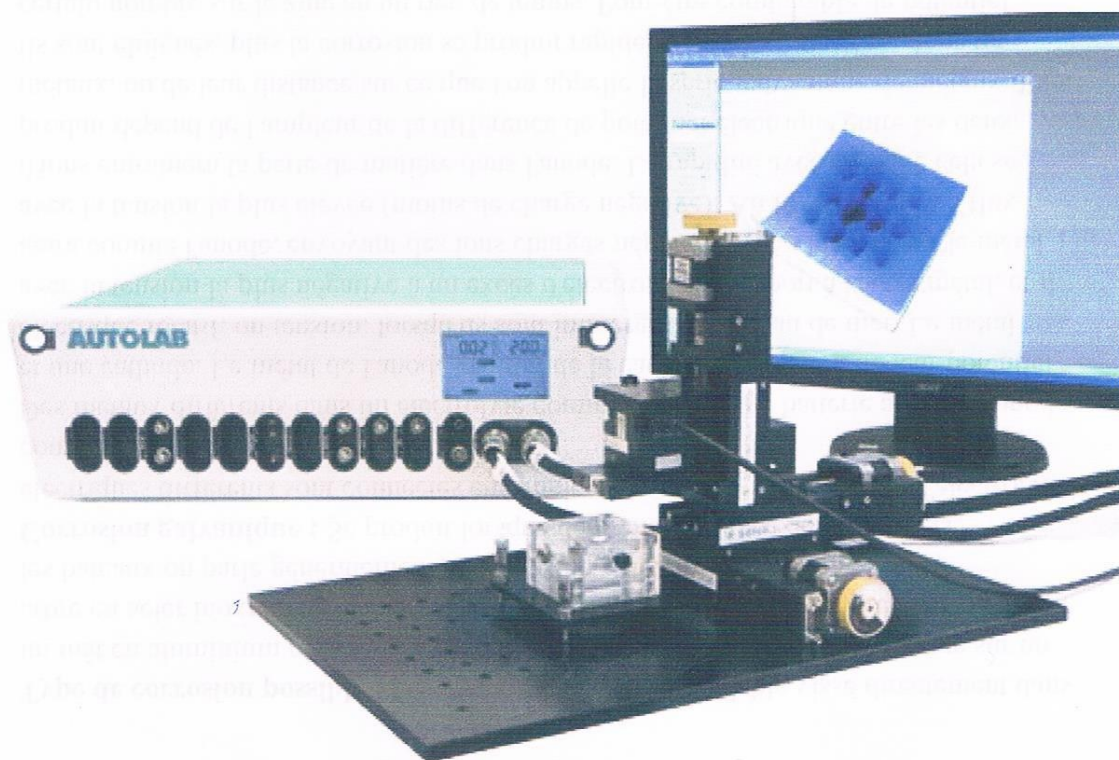
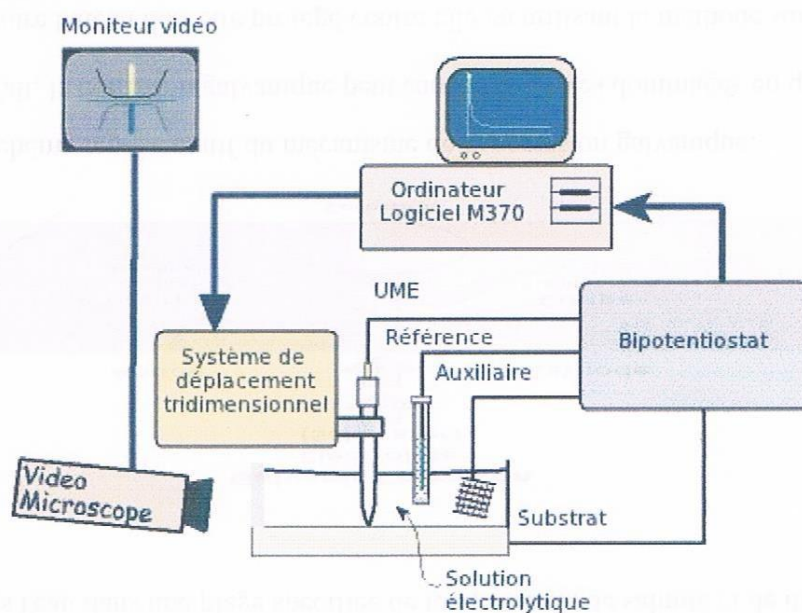
→ Le principe de l'SECM repose sur la dépendance du courant en fonction de la distance Pointe - Substrat. Le courant diminue lorsque l'on s'approche la pointe d'un substrat isolant et il augmente lorsque l'on s'approche la pointe d'un substrat conducteur, on parle respectivement de "feedback négatif" (isolant) et "feedback positif" (conducteur).

Microscope Électronique à Balayage



Schema de Principe d'un SEM

Le microscope électrochimique à balayage SECM



- 27 bis -