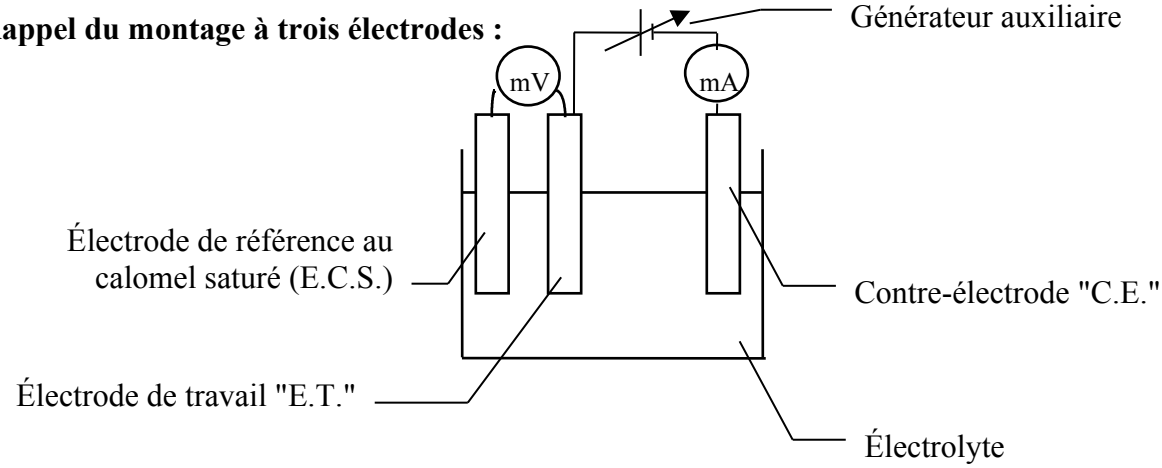
Acquisition de courbes intensité-potentiel

par Éric LABROUSSE Spéciale MP LHW VALENCIENNES

I. Rappel du montage à trois électrodes :



L' E.C.S. sert de référence des potentiels pour mesurer , via le millivoltmètre, le potentiel de l'électrode de travail étudiée.

Pour mémoire, on rappelle que $E_{E.C.S.} = 0.25$ V, de sorte que le potentiel E de l'électrode de travail E.T. s'obtient par la relation $E = U_{millivoltmètre} + E_{E.C.S.} = U_{millivoltmètre} + 0.25$ V.

L'intensité mesurée par le milliampèremètre est extrêmement proche de celle débitée par l'électrode de travail, car le millivoltmètre placé entre les électrodes E.T. et E.C.S. a une impédance interne très élevée.

L'électrode de référence ne débite pratiquement aucun courant, ce qui lui assure la stabilité de son potentiel.

II. Rappel sur l'algébrisation des courants

Les conventions d'algébrisation des courants consistent à compter positivement les courants depuis l'électrode de travail vers la solution.

Sens de la demi-équation rédox se déroulant sur l'électrode de travail E.T. :

- si I > 0, des électrons quittent l'électrode E.T., d'où la demi-réaction : Red -> Ox + n e^-

L'électrode E.T. est le siège d'une oxydation, et joue le rôle d'anode.

- si I < 0, des électrons arrivent à l'électrode E.T., d'où la demi-réaction : Ox + n e^- -> Red

L'électrode E.T. est le siège d'une réduction, et joue le rôle de cathode.

III. Précautions expérimentales

1°) Le générateur auxiliaire

L'acquisition de courbes intensité-potentiel est plus aisée si l'on utilise un montage potentostatique.

En effet, les caractéristiques du récepteur formé par l'électrolyte et l'électrode de travail (E.T.) et la contre-électode (C.E.) fluctuent beaucoup, du fait de l'agitation et des éventuels dégagements gazeux.

De ce fait, même en utilisant un générateur auxiliaire très stable en tension, le courant débité ainsi que la ddp entre l'électrode de travail et l'électrode de référence peuvent varier de façons très importantes, bruitant fortement l'information que l'on veut obtenir.

Un potentiostat évitera ou réduira significativement ces inconvénients ; il peut se réaliser de façon très simple et très économique, au moyen d'un simple amplificateur opérationnel. Le montage sera fourni au IV.

2°) Les électrodes

a) Leur dimension

Elles doivent être de petite taille. Ainsi, l'intensité du courant reste faible, même pour les densités de courants importantes nécessaires à l'apparition de surtensions anodiques ou cathodiques significatives.

Avantage n°1 : le bilan de matière reste faible, la composition de l'électrolyte varie peu au cours de l'expérience, et la courbe de dérive pas (du moins pas trop) en cours d'acquisition.

Avantage n°2 : l'amplificateur opérationnel utilisé pour réaliser le potentiostat ne sature pas en courant (pour un "TL 081", le courant de saturation est de l'ordre de 25 mA).

Enfin, afin de maximiser les surtensions observées sur l'électrode de travail, il faut que la surface de celle-ci avec l'électrolyte soit inférieure ou égale, mais pas supérieure à celle de la contre-électrode. Ainsi, la densité de courant à sa surface sera optimisée.

Concrêtement :

- pour les électrodes de platines, un fil de platine de longueur 1 cm trempant dans la solution donne de très bons résultats ; on peut bien sûr utiliser des électrodes "de marque" (Radiometer, etc.), mais c'est beaucoup plus cher…

- pour les électrodes de graphite, de simples mines de critérium, trempant sur 1 à 2 cm dans l'électrolyte, donnent de bons résultats ;

- pour les électrodes en fer ou en cuivre, un simple fil trempant sur 1 à 2 cm ;

- pour les électrodes en zinc, de petits morceaux en forme d'aiguilles suffisent.

b) Un conseil : les manchons isolants

Il convient cependant de limiter les fluctuations concernant la longueur de la partie immergée de l'électrode, ce qui fait varier la surface de contact avec l'électrolyte, donc le courant mesuré, mais aussi la densité de courant ainsi que la surtention sur chacune des électrodes E.T et C.E.
Des manchons isolants peuvent faire l'affaire : "chatterton", gaine isolante du fil de cuivre…

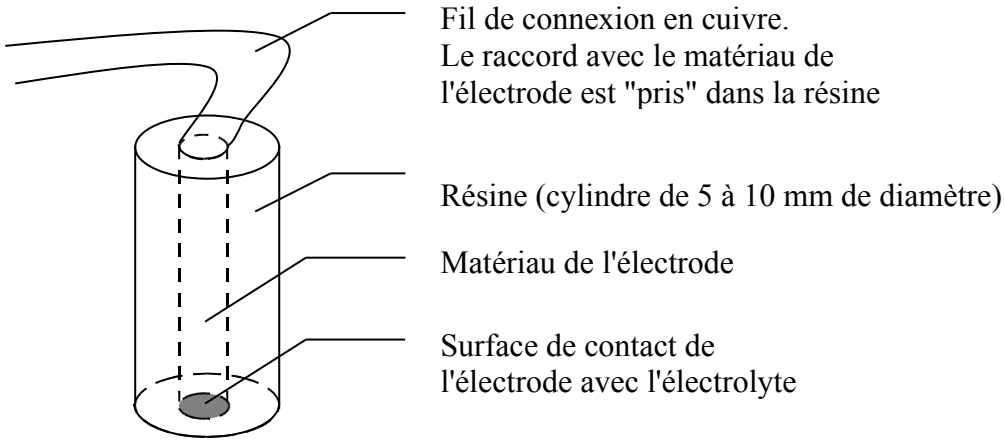
c) La solution "résine"

Une autre possibilité est de créer un manchon en résine qui entoure le matériau de l'électrode.

Le matériau de l'électrode effleure à peine de la résine à l'extrémité immergée, et la surface de contact reste limitée aux quelques mm² de la section de l'électrode.

On s'assure ainsi de l'absence d'infiltrations entre isolant et électrode, et on minimise l'aire de la surface de contact entre électrode et électrolyte.

Schéma de l'électrode avec son manchon de résine



Pour les électrodes de platine, l'idée est la même, mais on laisse dépasser 1 cm de fil de platine de la base immergée du manchon.

d) Le choix des couples d'électrodes E.T et C.E.

De manière à ne pas polluer la contre-électrode (en platine par exemple) avec le métal de l'électrode de travail (cas où elle est en cuivre, en zinc, en fer…), on prendra pour la contre-électrode le même matériau que pour l'électrode de travail.

A défaut la contre-électrode se recouvrira d'un dépôt électrolytique du métal de l'électrode de travail, chaque fois que celle-ci a un comportement anodique qui libère ses ions métallique dans la solution (et que la contre-électrode a un comportement cathodique qui réduit ces ions en métal).

Alors, l'électrode de platine se transforme en électrode de cuivre, de zinc, de fer, etc., et ne joue plus vraiment son rôle d'électrode inerte. De plus, il faut débarrasser l'électrode de platine de ce dépôt métallique, au moins en fin de manipulation…

3°) Les solutions

Les espèces électroactives en solution ne doivent pas être trop concentrées si l'on veut facilement mettre en évidence les paliers de diffusion.

Pour les complexes cyanurés des ions ferreux et ferriques, on travaille avec des concentrations de l'ordre de quelques 10^{-2} M.

Pour les couples ion métallique / métal (Fe^{2+} / Fe, etc.), le plus visible s'obtient lorsqu'on n'introduit pas l'espèce ionique. Les ions métalliques vont seulement provenir de l'oxydation des électrodes E.T. et C.E., que l'on aura choisies de compositions identiques. La solution n'est alors qu'un électrolyte support ; une solution de Na_2SO_4 à 10^{-2} M environ donne de bons résultats.

Pour les couples de l'eau, l'eau distillée seule avec des électrodes de platine fournit des courbes tout à fait exploitables.

4°) Les vitesses de variations du potentiel de l'électrode de travail (cas d'un tracé automatisé).

Pour se placer dans des conditions de quasi stationnarité, il faut travailler avec des vitesses de balayage en tension qui sont faibles (de l'ordre de 10 mV/s). Sinon, les points expérimentaux obtenus "au retour" sont nettement distinct de ceux obtenu "à l'aller". Ceci est dû au temps caractéristique (de l'ordre de la seconde) avec lequel la couche de diffusion se réorganise après chaque changement de potentiel. En pratique, cela revient à régler le générateur qui impose le potentiel de l'électrode de travail de sorte qu'il délivre un signal en dent de scie d'une amplitude comprise entre 4 V et 6 V crête à crête, avec une période de quelques centaines de secondes.

5°) L'agitation de l'électrolyte

Celle-ci doit être importante, faute de quoi d'importants gradient de concentration apparaissent dans la solution au voisinage des électrodes, et leurs évolutions avec la tension appliquée par le générateur auxiliaire nous éloignent des conditions de stationnarité recherchées, créant des phénomènes d'hystérésis très prononcés.

Les professionnels utilisent des électrodes tournantes à grande vitesse (de plusieurs centaines à plusieurs milliers de tours par minute). Elles donnent de très bons résultats, mais les modèles disponibles dans le commerce coûtent cher (de 1200 à 1500 €).

Plus modestement, un barreau magnétique tournant à une vitesse très soutenue donne des résultats exploitables.

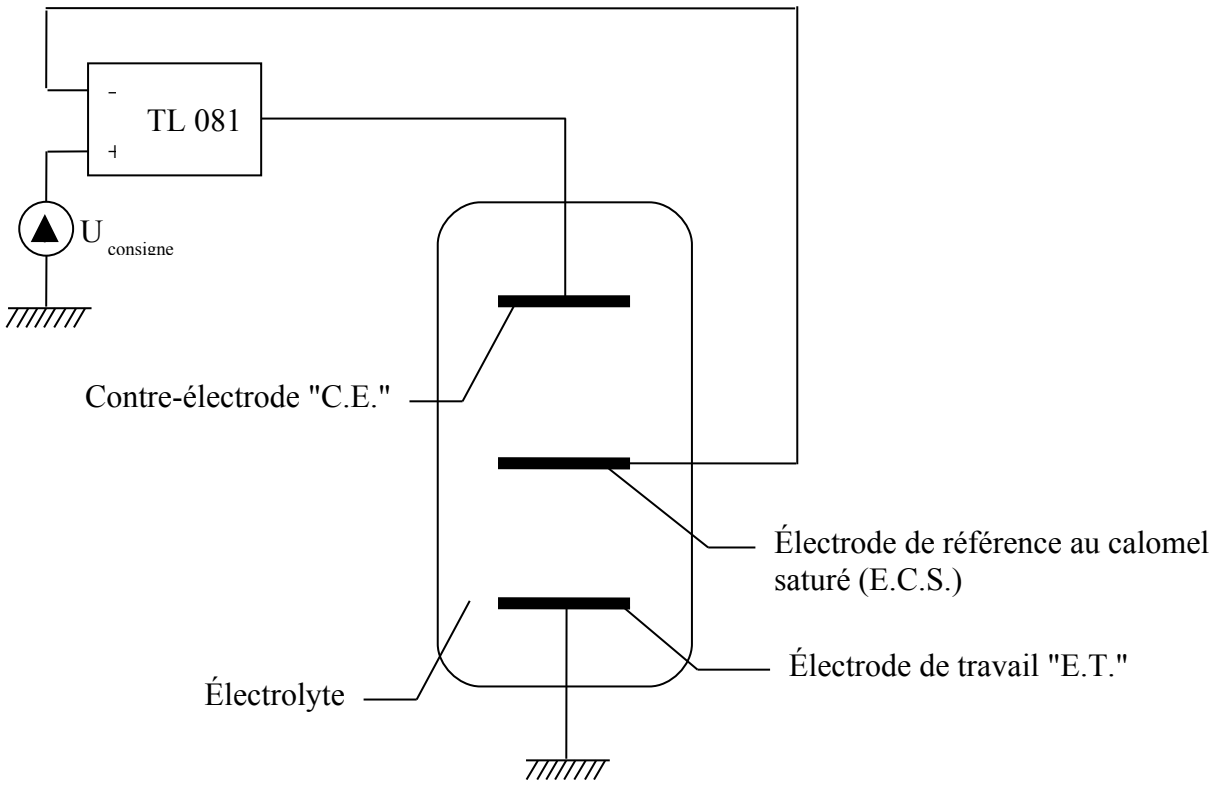
6°) Dernière remarque à propos du lissage des mesures.

Les précautions prises pour lisser les fluctuations des mesures ne sont pas toujours suffisantes, malgré le filtrage réalisé dans les montages décrits au IV.

En cas d'acquisition automatisée, on aura intérêt à acquérir un très grand nombre de points (entre 10 000 et 15 000 sur un cycle). Après importation des valeurs sur un tableur, on remplace chaque valeur par une moyenne avec ses 100 voisines. Le résultat graphique obtenu est beaucoup plus lisible.

IV. Les montages

1°) Le potentiostat



La tension appliquée par l'AO à la contre-électrode s'ajuste, via la boucle de rétroaction, à la valeur qui impose la condition $E_{Ref} - E_{E.T.} = U_{consigne}$

Dans ces conditions, le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence sera l'opposé de la tension $U_{consigne}$ délivrée par le générateur.

2°) Le suiveur de tension

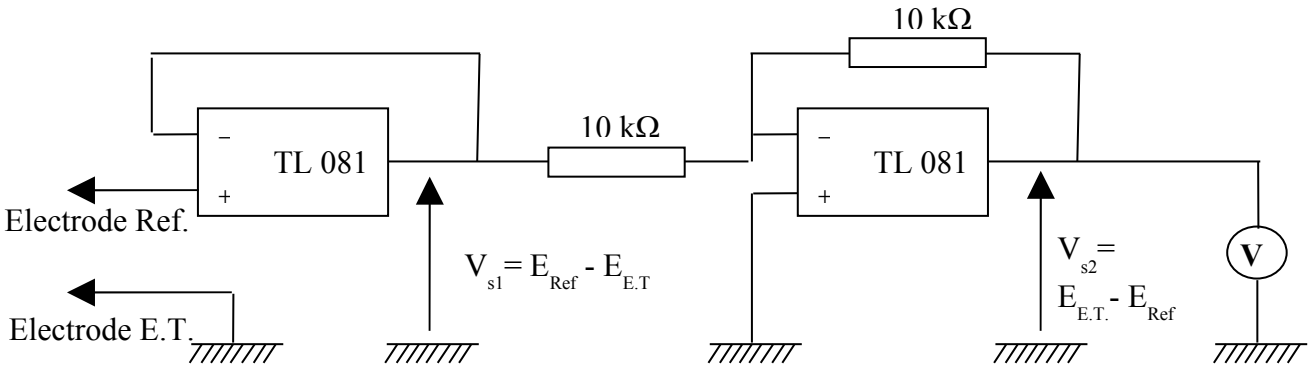
Si l'on ne dispose pas d'un voltmètre possédant une très grande impédance d'entrée, on en peut réaliser un à peu de frais : il suffit d'intercaler entre les électrodes et le "mauvais" voltmètre dont on dispose un montage suiveur de tension.

Ceci sera notamment utile si l'on utilise une interface d'acquisition pour saisir directement les mesures sur un ordinateur ; parfois, l'impédance d'entrée de ces interfaces n'est que de quelques mégohms, ce qui est beaucoup trop peu.

Le montage suiveur présente quant à lui une impédance d'entrée de quelques 10^{12} Ω, ce qui est suffisant pour réaliser un voltmètre quasi idéal.

A la sortie du suiveur, on pourra éventuellement ajouter un montage inverseur, ce qui permet d'obtenir la tension $E_{E.T.} - E_{Ref}$ et non l'opposé. Ceci est utile lorsque des problèmes de masse commune interviennent.

Montage du suiveur et de l'inverseur



3°) Le convertisseur courant-tension

Si l'on souhaite utiliser une interface avec un ordinateur, il est possible que l'on ne dispose pas de boîtier d'acquisition réalisant la fonction ampèremètre.

Si l'on dispose d'un tel boîtier, il est également possible qu'il soit très "bruité", et dégrade la qualité de l'information concernant le courant.

Enfin l'utilisation d'un tel boîtier ne permet pas d'introduire un filtre passe-bas pour lisser les fluctuations des valeurs lues pour l'intensité. Ces fluctuations sont dues au comportement de l'électrolyte (couche de diffusion au niveau des électrodes, surfaces utiles des électrodes en cas de dégagement gazeux, fluctuations des concentrations…).

Il est donc utile de savoir introduire un tel convertisseur courant-tension dans le montage.

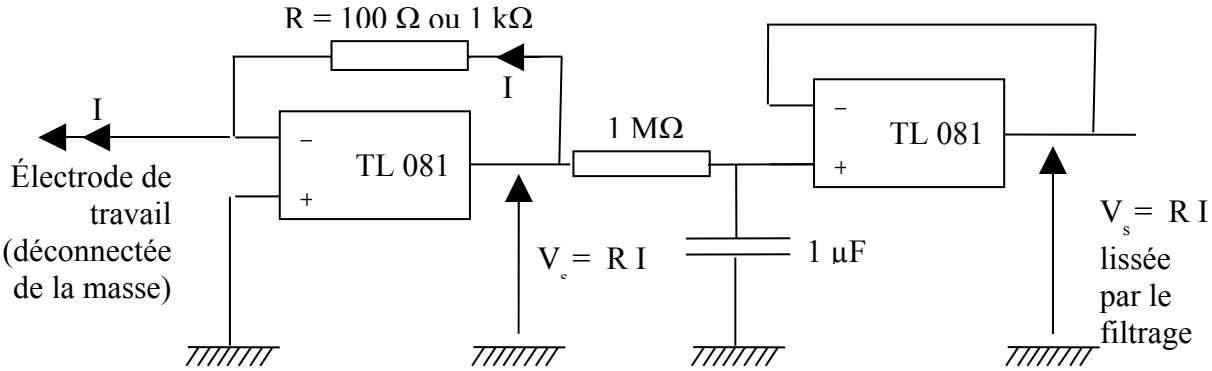
Remarque : si l'on souhaite effectuer les mesures de courant de façon "manuelles" à l'aide d'un ampèremètre, il faut le brancher entre la sortie de l'AO du générateur auxiliaire et la contre-électrode. Si on le branche entre l'électrode de travail et la masse du montage, on introduit une erreur, car le voltmètre mesure alors la tension $E_{Ref} - E_{E.T} + U_{mA}$, et la tension U_{mA} aux bornes du milliampèremetre n'est pas forcément petite devant la tension mesurée.

Par contre, pour des questions de masse commune, le convertisseur courant-tension sera introduit entre l'électrode de travail et la masse. La très faible tension (quelques dizaines de microvolts tout au plus) qui existe entre les entrées "+" et "-" de l'AO introduit une erreur U_{mA} qui cette fois-ci est bien négligeable.

4°) Le filtre passe-bas qui "lisse" les mesures de courant

Ce qui est proposé dans le montage ci-après est un simple passe-bas du 1er ordre, dont la constante de temps τ vaut 1s. Le montage suiveur de tension qui est en sortie de ce filtre ne sert qu'à réaliser une adaptation d'impédance avec le voltmètre ou le boîtier d'interfaçage qui mesure la tension de sortie du filtre "RC". En effet, la grande valeur de R (1MΩ) n'est plus nécessairement négligeable devant la résistance interne R_V du voltmètre ; en l'absence du montage suiveur, le voltmètre ne lirait que la fraction $R_V / (R_V + R)$ de la tension V_s.

Montage du convertisseur courant tension suivi du filtre de lissage



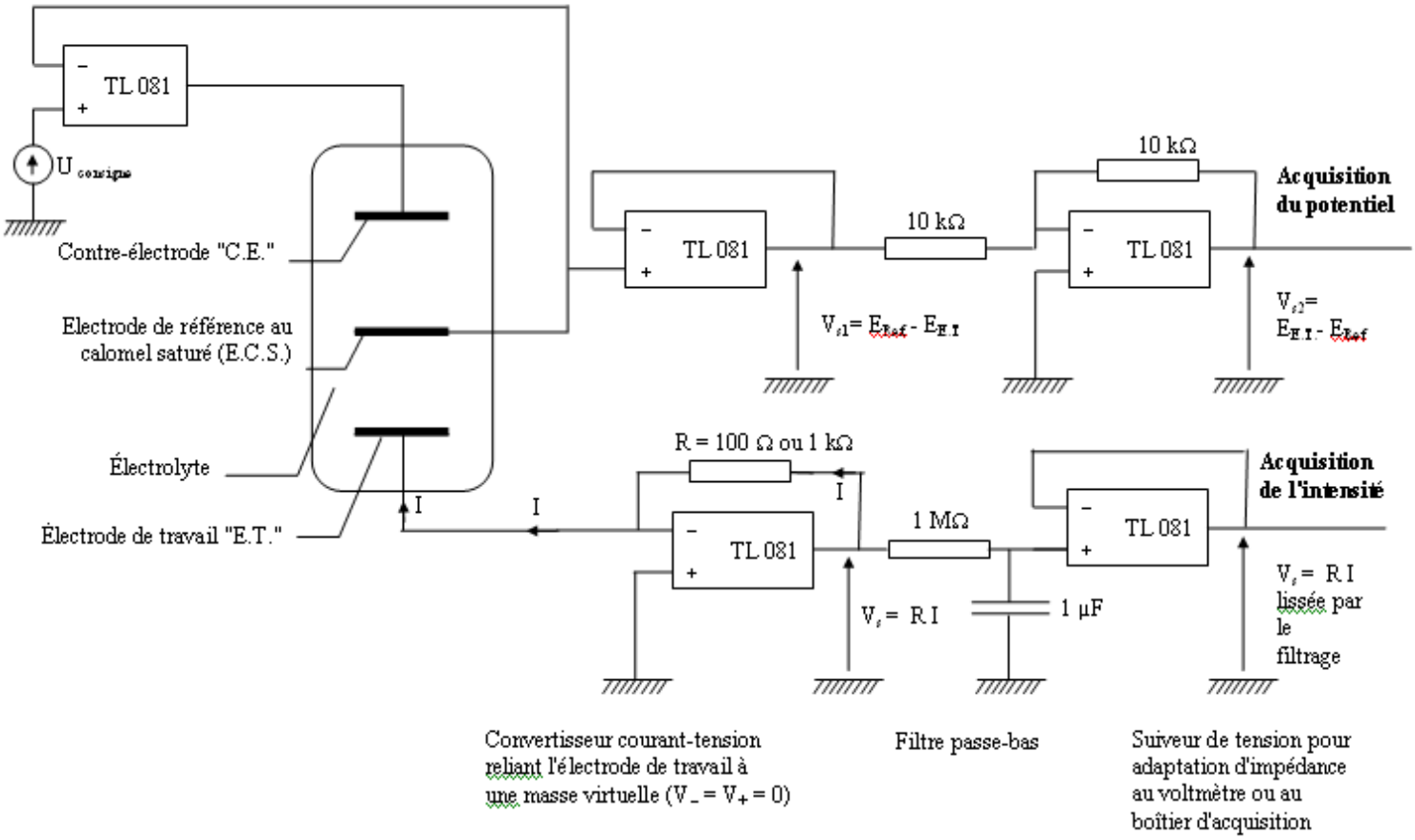
Convertisseur courant-tension | Filtre passe-bas | Suiveur de tension pour adaptation d'impédance au voltmètre ou au boîtier d'acquisition

Conversion :

Si R = 100 Ω, Vs = 1 V correspond à I = 10 mA ;

Si R = 1 kΩ, Vs = 1 V correspond à I = 1 mA.

5°) Récapitulation



Convertisseur courant-tension reliant l'électrode de travail à une masse virtuelle ($V_- = V_+ = 0$) | Filtre passe-bas | Suiveur de tension pour adaptation d'impédance au voltmètre ou au boîtier d'acquisition

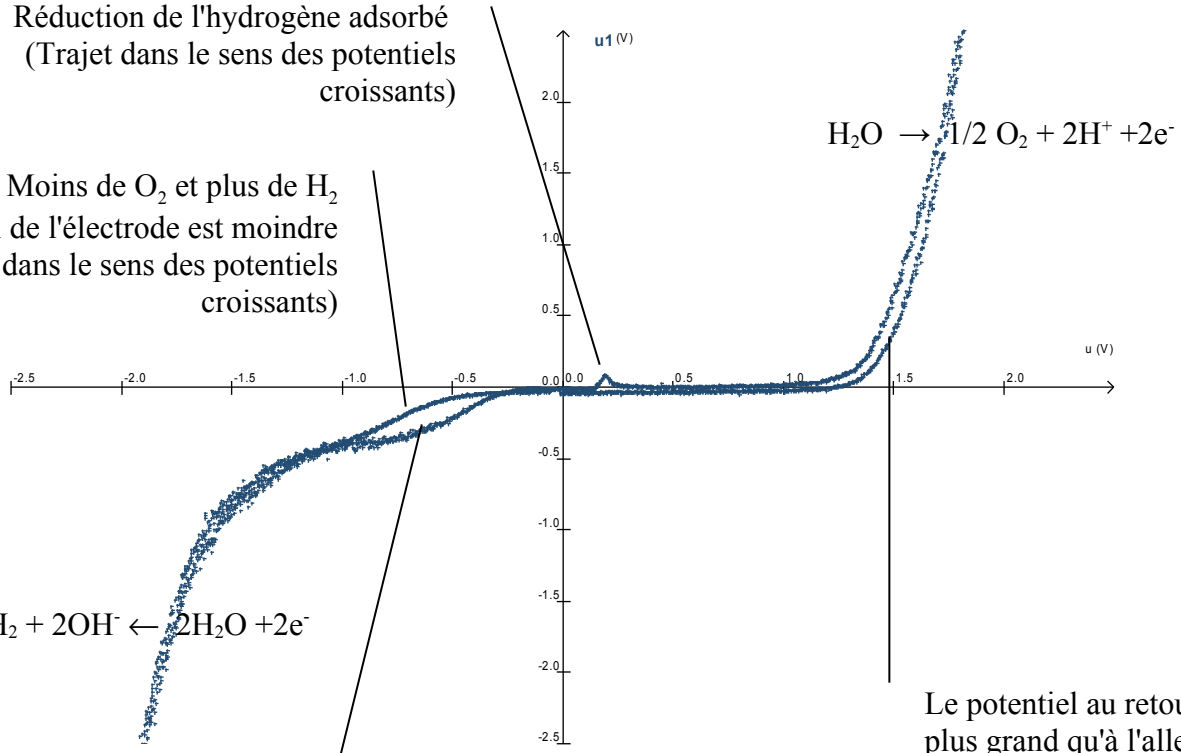
V. Quelques résultats expérimentaux (Potentiel / E.C.S en abscisses, R I en ordonnées)

1°) Eau distillée Electrode et contre-électrode graphite Acquisition sur 500s

Courbe et commentaires

La mesure du pH de la solution permettrait de remonter aux valeurs de η_A et η_C des couples de l'eau

Réduction de l'hydrogène adsorbé (Trajet dans le sens des potentiels croissants)



$H_2O \rightarrow 1/2\ O_2 + 2H^+ + 2e^-$

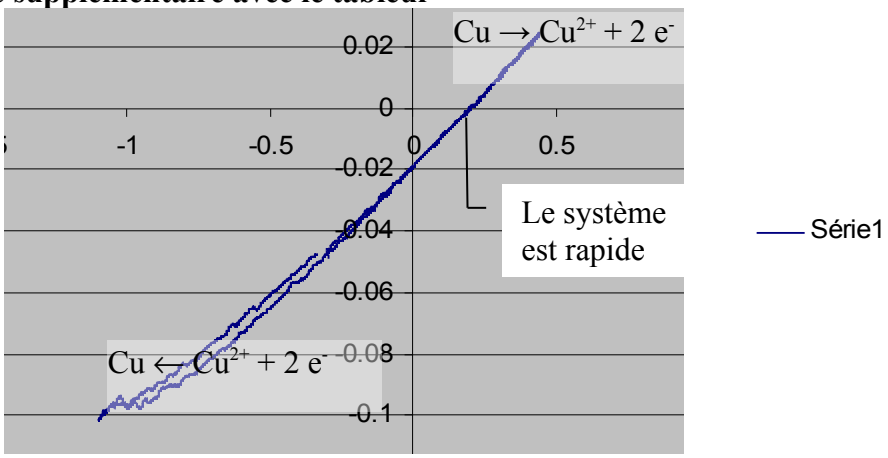
Moins de O_2 et plus de H_2
Le potentiel de l'électrode est moindre (Trajet dans le sens des potentiels croissants)

$H_2 + 2OH^- \leftarrow 2H_2O + 2e^-$

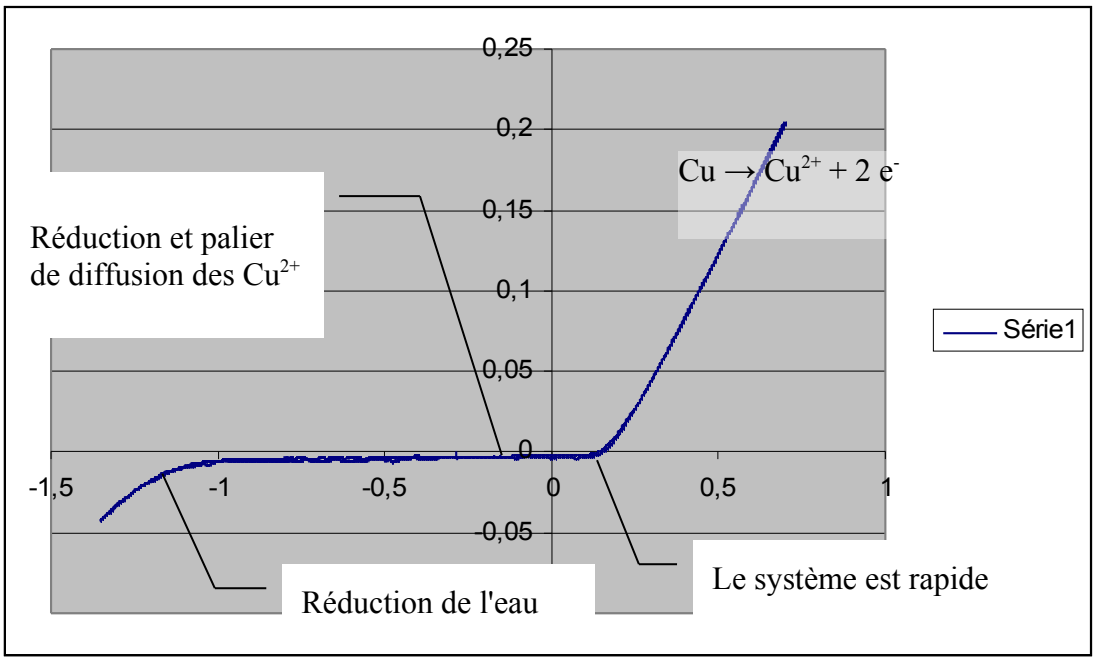
Le potentiel au retour est plus grand qu'à l'aller : le 0_2 produit a augmenté le potentiel de l'électrode.

Réduction de l'oxygène adsorbé (Trajet dans le sens des potentiels décroissants)
A gauche, début du palier de diffusion de O_2, puis réduction de H_2O

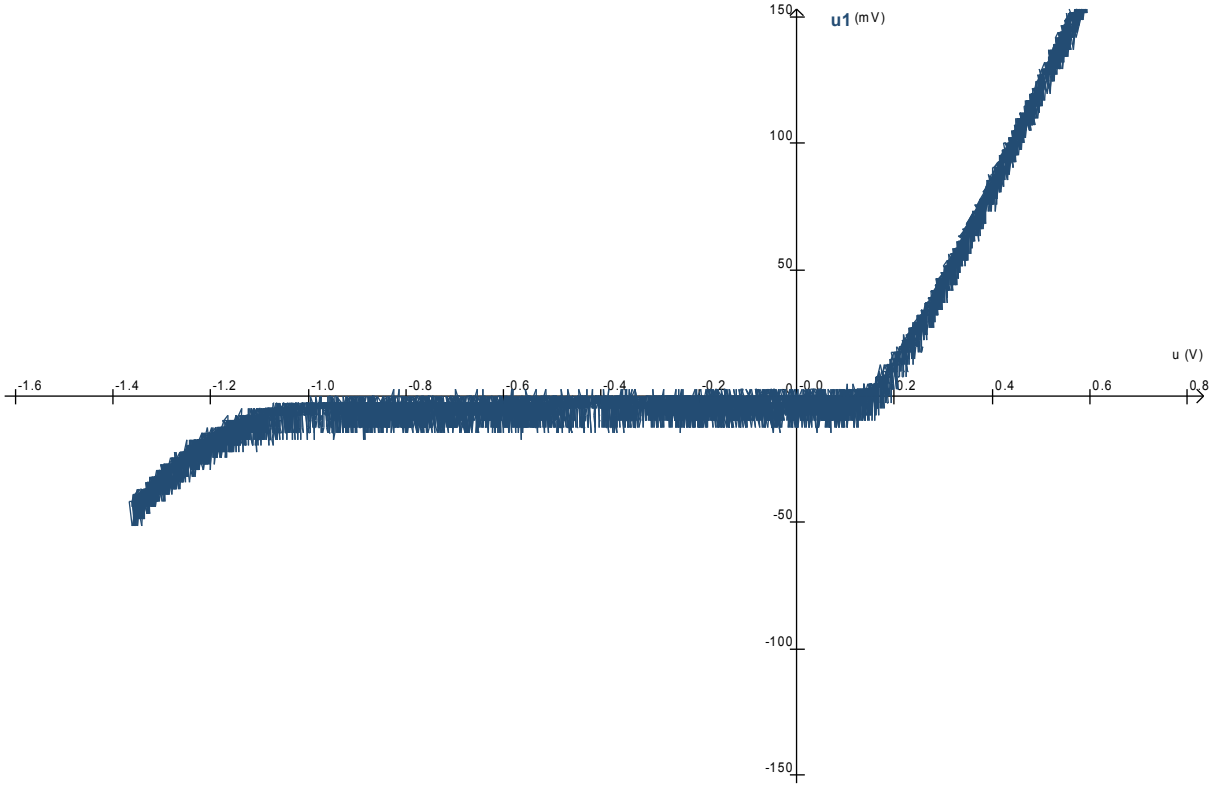
2°) $CuSO_4$ 0.01M E.T. et C.E.: Cu. Acquisition sur 500s. Filtre analogique 1s. Filtrage numérique supplémentaire avec le tableur



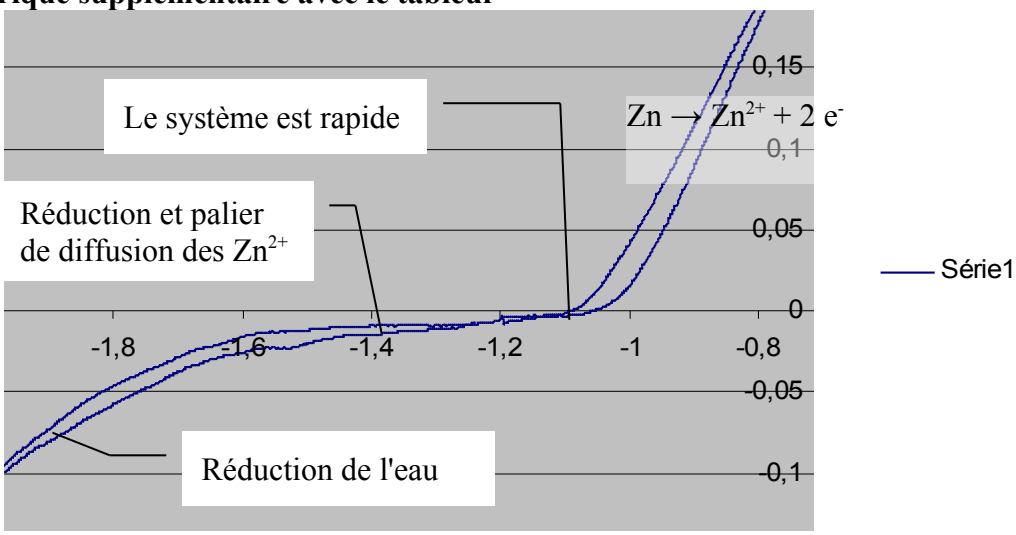
3°) Electrodes travail et CE : Cu Solution Na_2SO_4 0.01M environ
Acquisition sur 500s Filtre analogique 1s
Filtrage numérique supplémentaire avec le tableur



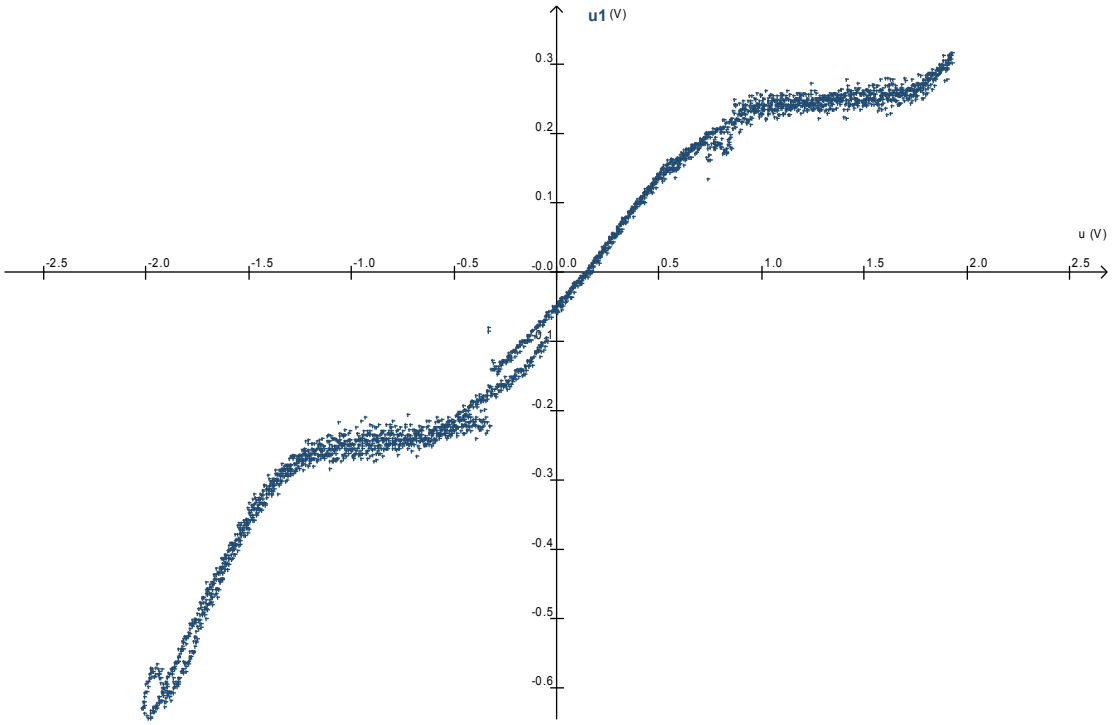
Même acquisition,
sans filtrage numérique supplémentaire avec le tableur



4°) Na_2SO_4 0.01M environ E.T. et CE en Zn Acquisition sur 500s Filtre analogique 1s Filtrage numérique supplémentaire avec le tableur

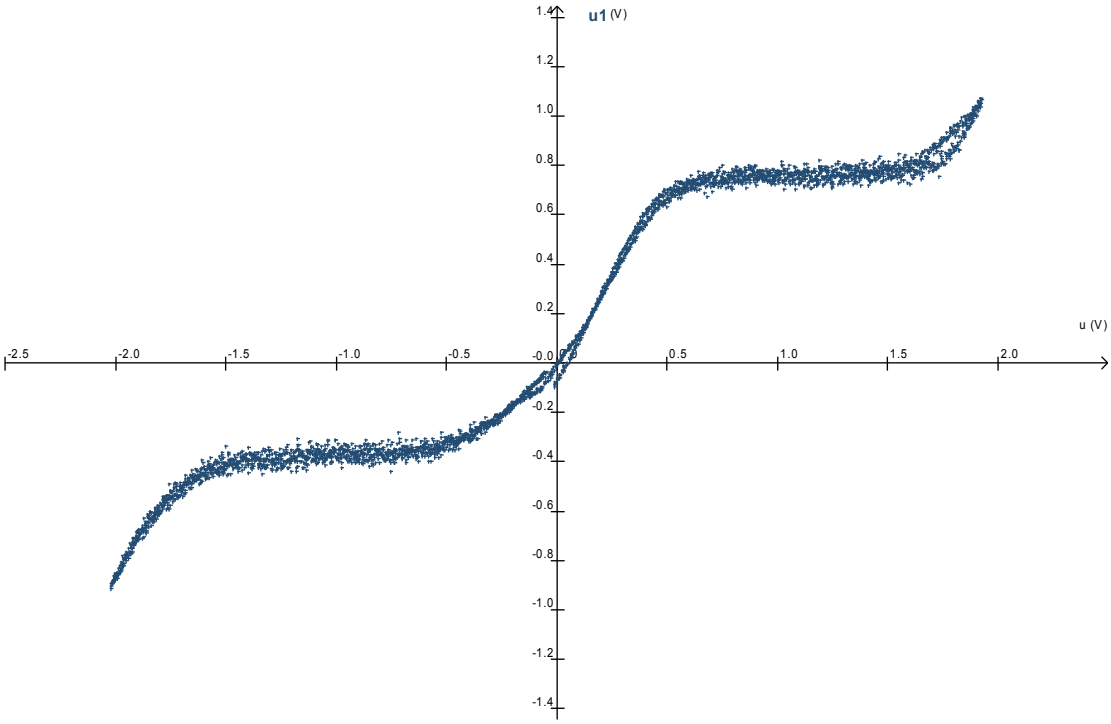


5°) Couple $Fe(CN)_6^{3-}$ / $Fe(CN)_6^{4-}$ 0.0125M. E.T. et CE en Pt Acquisition sur 500s



On constate la rapidité du système, on voit les paliers de diffusion, l'amorce du mur du solvant à droite, et le mur du solvant à gauche.

6°) Couple $Fe(CN)_6^{3-}$ / $Fe(CN)_6^{4-}$ 0.025M. E.T. et CE en Pt Acquisition sur 500s



Même commentaire qu'au 5°).

On remarquera que la solution étant deux fois plus concentrée, les paliers de diffusion interviennent à des intensités plus importantes.

Si le facteur deux ne se retrouve pas exactement dans les intensités des paliers, l'ordre de grandeur semble néanmoins correct.

On remarquera aussi que le potentiel d'abandon (à I = 0) mesuré n'est pas le même qu'au 5°), sans qu'on sache ici si la cause est électrochimique ou liée à une dérive de l'appareillage.