

A propos des potentiels d'électrodes

I. TRANSFORMATION DU pH-METRE TYPE C.E.M.S. EN VOLTMETRE HAUTE IMPEDANCE A LECTURE DIRECTE.

L'électronique du pH-mètre est un voltmètre à haute impédance d'entrée, de gain 1,724, et muni d'un décaleur conçu pour que, la tension d'entrée (appliquée entre les points C et D) étant nulle, le voltmètre (branché entre A et B) indique 0,7 V (voir article p. 621 dans le B.U.P. n° 601 de février 1978). Le schéma est rappelé fig. 1.

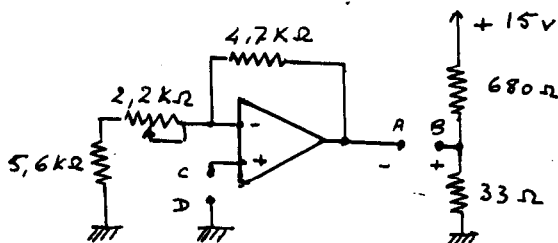


Fig. 1. — Schéma du pH-mètre CEMS (voltmètre branché entre A et B).

Pour mesurer la force électromotrice d'une pile redox, nous avons besoin d'un voltmètre à haute impédance (donc nécessairement électronique) dont le gain soit égal à 1 c'est-à-dire pour lequel la tension affichée par le voltmètre soit égale à la tension appliquée à l'entrée du montage électronique. Le montage en suiveur du circuit intégré (représenté fig. 2) réalise ces conditions.

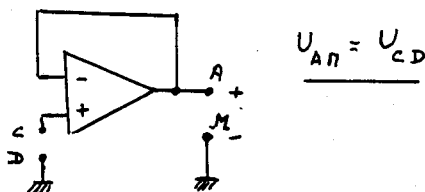


Fig. 2. — Voltmètre suiveur.

Il diffère du précédent par deux points :

- Le décaleur n'est pas utilisé, le voltmètre étant branché entre sortie du circuit intégré (borne A) et masse.

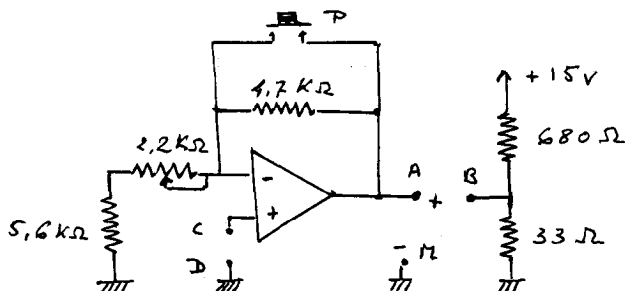


Fig. 3. — Montage proposé (voltmètre branché entre A et M).

- La sortie du circuit intégré est reliée directement à l'entrée inverseuse (notée —) au lieu de l'être par l'intermédiaire de la résistance de $4,7\text{ K}\Omega$. Le gain de l'amplificateur opérationnel est alors égal à 1 (voir article cité en référence plus haut).

La solution proposée sera donc la suivante :

- 1) Implantation sur la face avant du pH-mètre d'un interrupteur P court-circuitant la résistance de $4,7\text{ K}\Omega$. La résistance de $5,6\text{ K}\Omega$ et la résistance ajustable se trouvent alors branchées entre sortie du circuit intégré et masse, ce qui ne perturbe pas le fonctionnement de l'amplificateur dont la résistance de sortie est de $75\text{ }\Omega$.

Cet interrupteur sera de préférence du type poussoir à contacts travail, ce qui évitera toute méprise. Si on ne touche pas au bouton, le gain est 1,724 (fonction pH-mètre). L'action d'appuyer sur le bouton ramène le gain à 1 (fonction voltmètre).

- 2) Branchement du voltmètre entre A (sortie notée — voltmètre sur la platine) et masse (borne noire implantée à côté de la fiche coaxiale d'entrée). A noter que le cordon rouge du voltmètre est reliée à la borne marquée — voltmètre et le cordon noir à la borne noire.

Utilisation.

Lors de la mise en service, il suffit, l'entrée étant court-circuitée, de tourner le bouton de standardisation pour amener l'aiguille du voltmètre à zéro. L'appareil est alors prêt à la mesure d'une tension.

Remarque 1.

Les fils reliant l'interrupteur à la résistance pourront être soudés directement sur les fils de celle-ci. Pour être sûr de ne pas modifier la valeur de la résistance de $4,7\text{ K}\Omega$, il est prudent de prévoir un shunt thermique (tenir les fils de la résistance

avec une pince durant la soudure). Si, lors de la réalisation du pH-mètre, les fils de la résistance ont été prévus trop courts pour que la soudure supplémentaire soit possible, il sera peu coûteux de remplacer ce composant par un autre (5 %, 05 ω). (Dans ce cas, re-étalonner le pH-mètre après la substitution).

Remarque 2.

La liaison avec les électrodes ne nécessite pas de fil blindé (la résistance interne de la pile est au maximum de quelques milliers d'ohm). Un fil sous plastique utilisé pour les circuits d'appartement convient parfaitement (fil plat 2 conducteurs). Il est à une extrémité soudé, d'une part au conducteur central, d'autre part au conducteur annulaire d'une fiche coaxiale type descente télévision. A l'autre extrémité, on utilise un bouchon femelle dont le fil correspondant au pôle positif de l'entrée de l'amplificateur sera repéré à la peinture (système plus fiable que deux fiches femelles).

Remarque 3.

La très grande impédance d'entrée ($10^{12} \Omega$) du montage fait que la tension mesurée est égale à la force électromotrice de la pile même si la résistance interne de celle-ci est assez grande. Il sera donc possible de remplacer le siphon ou la bande de papier humectée de KNO_3 (préférable au KCl si on souhaite mesurer le potentiel du couple Pb/Pb^{2+}) par un simple fil trempé dans KNO_3 reliant les deux demi-piles. Les solutions molaires seront ainsi moins polluées et pourront servir plusieurs fois. Avantage non négligeable étant donné le coût de ces solutions, même si elles sont préparées au laboratoire.

Remarque 4.

Les valeurs à trouver sont connues à l'avance. Si vous observez au cours d'une séance de T.P., de petits écarts entre les valeurs trouvées par les élèves et la valeur attendue, n'incriminez pas systématiquement le montage, ou les électrodes, ou les élèves...

Il est très intéressant de faire l'expérience suivante : entre deux points d'un circuit, montez en parallèle plusieurs contrôleurs et comparez leurs indications ! Vous trouverez des écarts non négligeables, c'est pourquoi il est préférable, lors de l'étalonnage du pH-mètre, de numérotter le contrôleur utilisé et de toujours l'associer au pH-mètre correspondant (mais ceci ne vaut que pour l'utilisation en pH-mètre puisque dans l'utilisation en voltmètre évoquée ici, le gain n'est pas réglable).

Remarque 5.

La résistance de la source est ici beaucoup plus faible que lorsque l'amplificateur est relié à l'électrode de verre du pH-

mètre. La stabilité est donc bien meilleure et il n'est pas utile de prévoir ce re-étalonnage du zéro en cours de manipulation. Il n'en est, hélas, pas toujours ainsi lors de l'utilisation en pH-mètre...

Remarque 6.

Le voltmètre électronique ainsi réalisé pourra, bien sûr, être utilisé à d'autres fins. On peut même imaginer un pont diviseur sur l'entrée permettant d'en faire un contrôleur universel de haute qualité.

Il ne faut toutefois pas perdre de vue que la notice du constructeur de l'amplificateur opérationnel indique ± 15 V pour la valeur *maximum* de la tension d'entrée (avec l'alimentation utilisée). Il est donc prudent de s'en tenir à des valeurs inférieures à cette limite et, éventuellement, de songer à des protections sur le circuit d'entrée (diode Zener par exemple) si on souhaite envisager cette application.

II. REALISATION D'UNE ELECTRODE A HYDROGENE DE FAIBLE COUT.

Il paraît difficile de procéder à une mesure de potentiels redox sans inclure le couple H_2/H^+ parmi les potentiels mesurés.

La solution classique est connue. Elle est toutefois coûteuse (surtout si nous voulons la réaliser à plusieurs exemplaires et la confier aux élèves). Or, nous sommes de moins en moins riches au fil des années...

La description qui va suivre concerne une électrode à hydrogène de faible coût susceptible d'être réalisée facilement à 12 exemplaires.

L'hydrogène est produit par un générateur de gaz (par exemple type JEULIN, référence 713116) contenant du zinc et qui sera plongé dans une solution chlorhydrique concentrée (solution commerciale étendue d'un volume égal d'eau).

Réalisation de l'électrode.

Une plaque d'altuglass est coupée à des dimensions qui lui permettent de servir de couvercle à un bécher. Elle est percée d'un trou permettant le passage d'un tube de verre et d'un deuxième trou dans lequel sera collée à l'araldite une borne pour plaque (JEULIN, référence 283039) servant à fixer un fil de cuivre de gros diamètre (10 à 15/10^e) dont l'extrémité supérieure aura été repliée (et, éventuellement, garnie de soudure) afin de permettre son serrage dans la borne.

Le fil de cuivre plonge sur une hauteur de 2 à 3 cm dans la solution chlorhydrique molaire contenue dans le bécher.

L'hydrogène gazeux est amené par un tuyau plastique au contact de l'électrode (voir fig. 4).

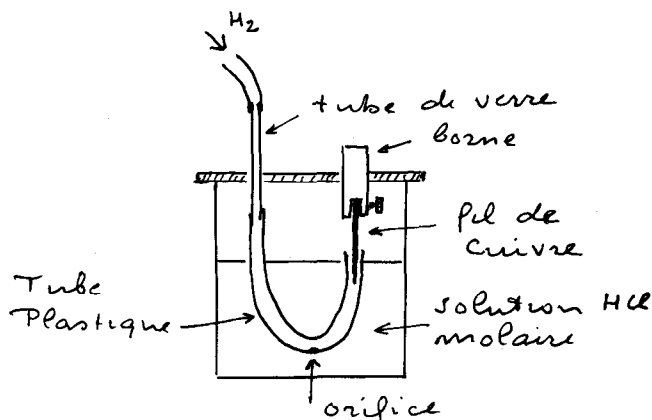


Fig. 4. — Electrode à hydrogène.

Ce tuyau, avant sa mise en place a été percé d'un côté à l'aide d'un fil de fer chaud. Cette ouverture est disposée, lors de la mise en place au point le plus bas du coude formé par le tuyau dont l'extrémité libre entoure le fil de cuivre. Le niveau de la solution doit être tel que l'extrémité du tube plastique émerge légèrement (environ 1 cm).

L'intérêt de cette disposition est le suivant : le passage des bulles d'hydrogène dans le tuyau s'accompagne d'une aspiration de la solution au travers de l'ouverture. La solution au contact du fil de cuivre est ainsi constamment renouvelée (principe analogue à celui des pompes d'aquarium), les bulles d'hydrogène faisant, dans le tuyau, office de piston et refoulant la solution à l'extrémité ouverte.

Utilisation de cette électrode.

La solution chlorhydrique est mise dans le bécher en quantité convenable pour que son niveau soit dans la position indiquée plus haut. Cette quantité aura été déterminée par un essai préalable.

Il est bien entendu commode que toutes les électrodes soient rigoureusement identiques. L'utilisation d'une éprouvette graduée, ou d'un repère fait une fois pour toutes sur les béchers, permet un remplissage correct à chaque expérience (d'autant plus que la position du niveau n'est pas critique à quelques 5 mm près).

Le fil de cuivre est démonté et mis à tremper, suspendu à une pince en bois dans un tube à essais rempli d'acide nitrique

concentré. On le laisse attaquer 5 à 6 secondes afin qu'il soit parfaitement décapé. Il est ensuite rapidement rincé à l'eau distillée et remis en place dans la borne en évitant de souiller la partie inférieure nettoyée.

Pendant cette opération, l'autre élève du groupe a plongé le zinc dans la solution chlorhydrique concentrée du générateur d'hydrogène.

Le tuyau plastique est alors disposé autour du fil de cuivre en veillant à une bonne mise en place de l'orifice inférieur (à la base du coude).

Il ne reste plus qu'à plonger le tout dans la solution chlorhydrique molaire, à relier à l'autre demi-pile utilisée et à commencer les mesures.

A noter que l'ensemble de ces opérations doit être conduit assez rapidement afin que le fil de cuivre se trouve le plus tôt possible en atmosphère réductrice.

Remarque 1.

Au cours de la mesure, le passage des bulles d'hydrogène provoque une légère oscillation de l'aiguille du voltmètre. La valeur à retenir pour la mesure est celle qui correspond à la position la plus élevée.

Si le professeur se réserve de faire lui-même cette mesure et s'il dispose d'un voltmètre digital, il est possible de faire disparaître ce léger inconvénient.

La mesure de la tension est alors faite non plus avec le pH-mètre mais avec le voltmètre digital dont la résistance d'entrée, sans être égale à celle du pH-mètre est ici suffisante (de l'ordre de 10 M Ω). Les appareils comportent en général 2 positions : l'une pour une cadence rapide, l'autre pour une cadence lente des mesures. Dans cette dernière position, la lecture est stable (résultat trouvé : 0,34 V pour l'association $H_2/H^+ - Cu^{2+}/Cu$).

Remarque 2.

S'il n'y avait aucun inconvénient à substituer le cuivre au platine dans ce genre d'électrode, cela se saurait depuis longtemps...

En fait, toute oxydation du cuivre modifie (d'une manière d'ailleurs reproductible), la tension mesurée. Or, le contact cuivre-oxygène de l'air - acide chlorhydrique est particulièrement propice à cette oxydation.

Il est donc essentiel de maintenir le dégagement d'hydrogène pendant toute la durée des mesures (y compris entre les

mesures). Toute interruption de ce dégagement doit être suivie d'un nouveau décapage du fil de cuivre, ceci est toutefois sans inconvénient au cours d'une séance de T.P. pendant laquelle le nombre de mesures successives est très limité. Il suffit de faire ces mesures à la suite les unes des autres. Il est toutefois nécessaire de penser à ce détail lors du remplissage du récipient contenant la solution chlorhydrique concentrée du générateur d'hydrogène : une hauteur de liquide insuffisante risquant de produire une interruption du dégagement d'hydrogène lors de l'immersion de l'électrode dans la solution molaire (cf. lois de l'hydrostatique).

J. MARPEAUX,

(*Lycée André-Maurois - Deauville*).
