

Réalisation d'un potentiostat, tracé de courbes intensité-potentiel

Michel Deluzarche et Étienne Zimmerlin

Le Comité de rédaction tient à remercier l'Union des Physiciens (UDP) pour son autorisation de publier cet article paru dans le *Bulletin de l'Union des Physiciens* de janvier 2002. Nous souhaitons par la suite que nos deux associations (SFC et UDP) interagissent davantage afin de répondre à vos questions et besoins.

Le tracé des courbes intensité-potentiel peut être un moyen intéressant pour illustrer, par exemple, des phénomènes de corrosion en solution aqueuse. La réalisation d'une telle expérience nécessite trois électrodes : l'électrode de travail proprement dite (ET), une électrode de référence (ER) servant à mesurer le potentiel de l'ET.

Malheureusement l'ER, pour avoir un potentiel constant, ne doit pas être parcourue par un courant ; pour fermer le circuit, on doit donc disposer d'une troisième électrode appelée contre-électrode CE (ou électrode auxiliaire). Si on désire étudier un phénomène cinétique à l'ET, la réaction à la CE ne doit pas être le phénomène limitant. Il est donc nécessaire que la densité de courant à la CE soit faible devant celle à l'ET. Pour cela la CE aura toujours une surface beaucoup plus grande que celle de l'ET.

La réalisation d'une courbe $i = f(E)$ nécessite d'imposer la ddp entre l'ET et l'ER et de mesurer le courant traversant l'ET. On trouve dans le commerce des appareils permettant de réaliser cette expérience : les potentiostats. Malheureusement leurs prix sont élevés. Le prix est essentiellement dû à une sophistication qui n'est pas nécessaire pour les expériences telles qu'on peut les pratiquer en premier cycle universitaire. Nous proposons donc ici la réalisation d'un circuit électronique facile à réaliser, peu onéreux et permettant de tracer des courbes point par point. Quelques expériences pouvant être mises en œuvre avec cet appareil seront ensuite décrites.

Réalisation d'un potentiostat

Le cœur du circuit électronique est un quadruple amplificateur opérationnel, à entrées FET, circuit pour lequel les courants d'entrée sont extrêmement faibles (typiquement inférieurs à 100 pA). Nous avons utilisé un TL 084 CN en boîtier DIP 14 broches.

Schéma de principe du montage

Voir la figure 1.

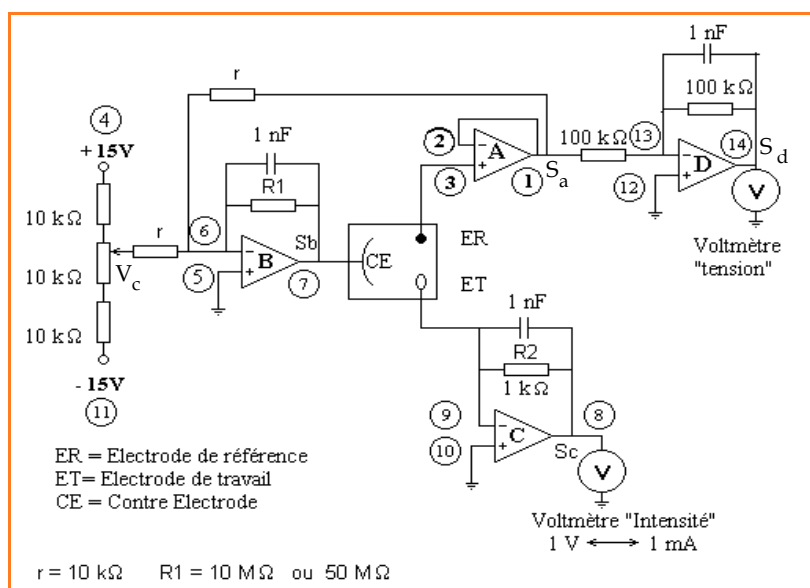


Figure 1 - Entourés dans les cercles, les numéros des broches du circuit intégré.

Explications

Amplificateur A

C'est un banal suiveur. L'électrode de référence (calomel) est reliée à l'entrée E_+ de l'amplificateur A ; elle est donc parcourue par un courant négligeable (inférieur à 100 pA). Donc $S_a \cong V_3 = V_{référence}$

Amplificateur B

Son rôle, fondamental, est d'imposer entre l'électrode de travail et la contre-électrode une ddp telle que celle entre l'ET et l'ER soit fixée et réglable. Cette ddp est obtenue par un pont diviseur branché entre - 15 V et + 15 V. Il est formé par deux résistances fixes de 10 kΩ et un potentiomètre de

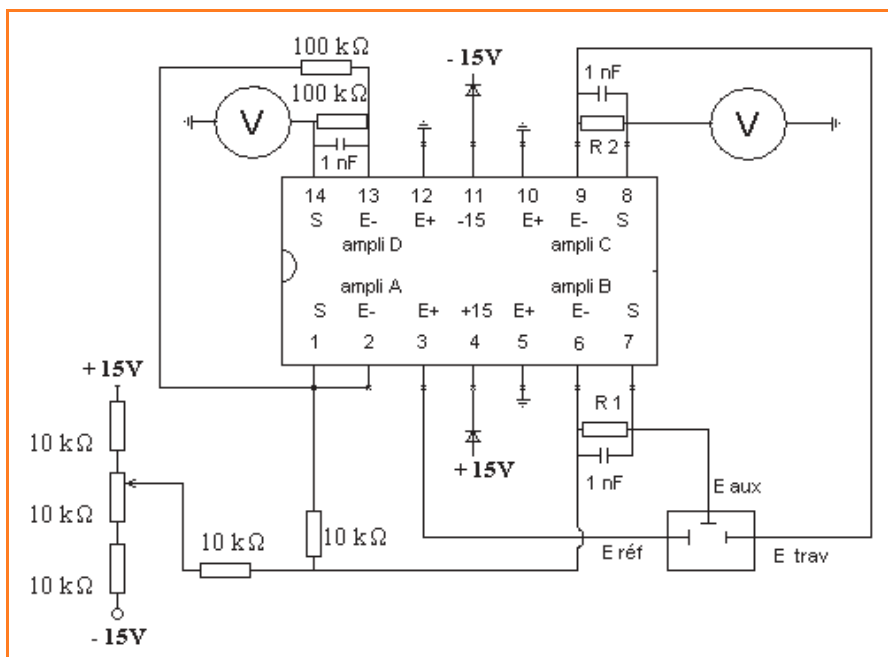


Figure 2 - Schéma de branchement du potentiostat.

même valeur. La ddp réglable V_c est fixée grâce au curseur de ce potentiomètre.

Nous avons à l'entrée de l'amplificateur B : $V_+ = 0$ et $V_+ \equiv V_-$. Le courant, entrant en E_- , de l'amplificateur B est pratiquement nul, d'où :

$$V_c/r + V_{réf}/r + S_b/R_1 = 0$$

$$\Rightarrow |V_c + V_{réf}| = |-S_b \cdot r/R_1| \leq 15r/R_1 \text{ (Volts)}$$

car S_b atteint au maximum 15 volts (tension d'alimentation).

Pour $r = 10 \text{ k}\Omega$ et $R_1 = 10 \text{ M}\Omega$ alors $|V_c + V_{réf}| \leq 15 \text{ mV} \approx 0$

ou mieux, pour $R_1 = 100 \text{ M}\Omega$ et $r = 10 \text{ k}\Omega$ alors $|V_c + V_{réf}| \leq 1,5 \text{ mV} \approx 0$

d'où : $V_c + V_{réf} \approx 0$ et $V_c \approx -V_{réf}$

Amplificateur C

Il joue le rôle de convertisseur courant/tension.

$V_+ \equiv V_- = 0$ et $S_c = -R_2 \cdot I \Rightarrow$ si $R_2 = 1 \text{ k}\Omega$ à 1 % alors les voltmètre « intensité » indique -1 V pour une intensité I de 1 mA (à 1 % près).

Remarque : S_c étant limitée à 15 V par la tension d'alimentation, I sera obligatoirement limitée à 15 mA. Il faudra donc adapter la concentration des solutions et la dimension des électrodes.

Amplificateur D

C'est un simple amplificateur inverseur de gain -1. Par conséquent, le voltmètre « tension » indique :

$$V_{\text{tension}} = V_{14} - V_{\text{masse}} = -(S_a - V_{\text{masse}}) = V_{\text{masse}} - V_{\text{référence}}$$

mesure effectuée sans faire débiter l'électrode de référence. Or l'amplificateur opérationnel C fonctionnant en régime linéaire :

$$V_{\text{travail}} = V_9 \equiv V_{10} = V_{\text{masse}}, \text{ soit } V_{\text{tension}} = V_{\text{travail}} - V_{\text{référence}}$$

Cette tension est lue directement sur un deuxième voltmètre électronique.

Protections

Les deux diodes protègent le CI contre une éventuelle erreur de branchement de l'alimentation externe. Si celle-ci n'est pas bien filtrée, on peut rajouter deux condensateurs de 47 μF entre l'alimentation et la masse.

Les condensateurs 1 nF protègent contre d'éventuelles instabilités.

Améliorations

On peut remplacer la tension de commande issue du potentiomètre par une rampe issue d'un générateur basses fréquences (d'où un balayage en continu) et relever les deux tensions avec une table traçante ou un ordinateur et tracer ainsi automatiquement $I = f(V)$.

Réalisation

Schéma de branchement

Voir la figure 2.

Montage

Il peut être réalisé sur un circuit pré-imprimé (plaque d'essai pour 2 CI à 16 broches sciée en 2) (disponible chez Conrad Electronic Vepex 5000, 59861 Lille Cedex 9, sous la référence 0527 700-14 à moins de 2,3 euros).

Le potentiomètre P1 sera un 10 tours 10 k Ω monté sur la face avant du coffret

sur laquelle on disposera également les différentes bornes de raccordement (alimentation externe +15V/-15V, les 3 électrodes et les 2 voltmètres).

Le circuit imprimé à l'échelle est donné figures 3 et 4.

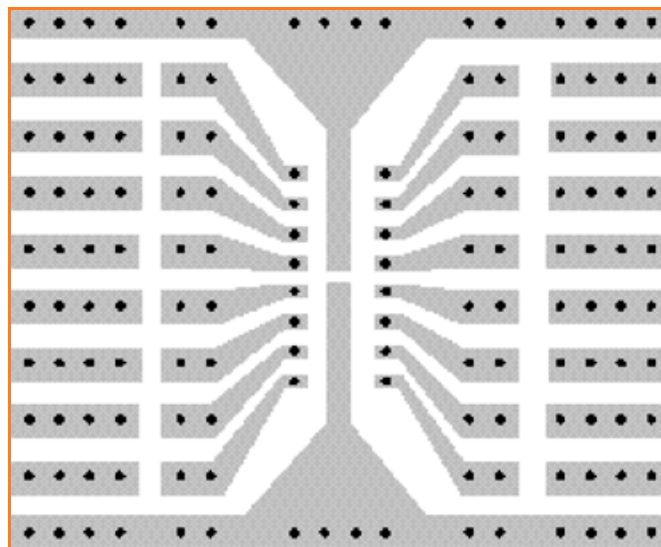


Figure 3 - Circuit imprimé à l'échelle, face cuivre.

Les branchements

Le potentiostat doit être relié à une source de tension (-15V ; +15V). Les 3 électrodes et les 2 voltmètres sont branchés selon le schéma donné figure 5.

Tracés de courbes intensité-potentiel

L'ET dépend bien sûr du type de réaction étudiée. En revanche, l'ER choisie est une électrode saturée au calomel. La contre-électrode doit être une électrode inerte de grande dimension. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une CE en tantale, mais une simple électrode de graphite convient

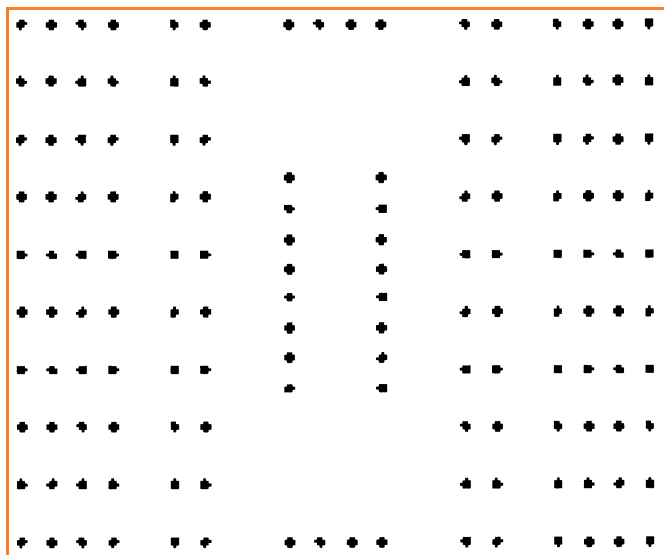


Figure 4 - Circuit imprimé à l'échelle, face époxy. Bien nettoyer avec un tampon imbibé d'alcool pour enlever toutes les traces de doigts ; celles-ci peuvent créer des résistances incontrôlées qui viennent se mettre en parallèle avec les résistances disposées sur la plaque.

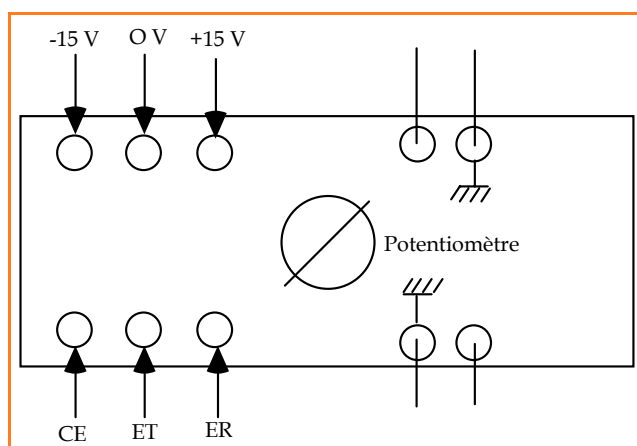


Figure 5 - Schéma des branchements du potentiostat.

tout à fait (l'utilisation d'une électrode de graphite est d'ailleurs préférable. L'électrode de tantale finit par se passiver et donne de moins bons résultats) (voir montage figure 6).

Système rapide-système lent

La vitesse d'une réaction à une électrode est évidemment proportionnelle à l'intensité du courant traversant l'électrode. Cette intensité dépend de la tension imposée à l'ET. Si cette tension V est égale au potentiel de Nernst E , l'intensité sera nulle. La différence $V - E = \eta$ s'appelle la surtension. Les courbes $i = f(\eta)$ sont les courbes intensité-potential. Par convention, on prend $i > 0$ si $\eta > 0$ et $i < 0$ pour $\eta < 0$. Si $di/d\eta$ est petit au voisinage de $\eta = 0$, on dit que le système est lent. Dans le cas contraire, il est dit rapide.

Deux couples redox ont été étudiés : le couple Fe(III)/Fe(II) et le couple As(V)/As(III) . Dans les deux cas l'ET était une électrode de platine.

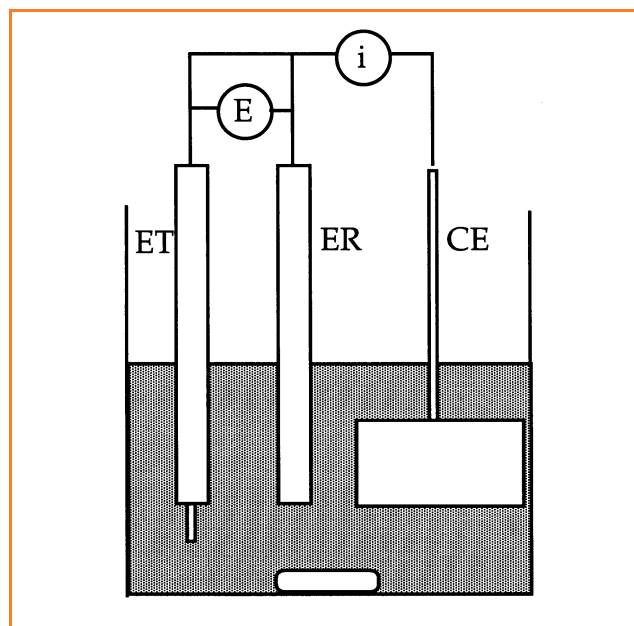


Figure 6 - Schéma du montage réalisé pour le tracé de courbes intensité-potential.

• Fe(III)/Fe(II)

On immerge les électrodes dans une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, et $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en sel de Mohr et en sulfate ferrique. V est le potentiel mesuré par rapport à l'ESC (figure 7).

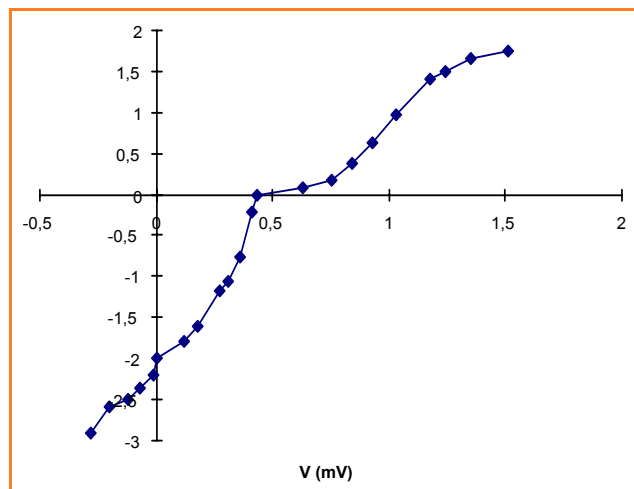


Figure 7 - Courbe $i = f(V)$ pour le système Fe(III)/Fe(II) .

• As(V)/As(III)

La solution est $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en NaAsO_2 et de même concentration en Na_2HAsO_4 . Elle est à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en acide sulfurique. On mesure le courant parcourant l'électrode en fonction de sa tension par rapport à l'électrode saturée au calomel (figure 8).

La différence de comportement entre les deux systèmes est flagrante : le premier système est rapide, le second est lent. Bien sûr, ces courbes peuvent ensuite être exploitées : détermination des E° , des courants d'échanges i^0 , vérification de la loi de Tafel, détermination des courants limites de diffusion...

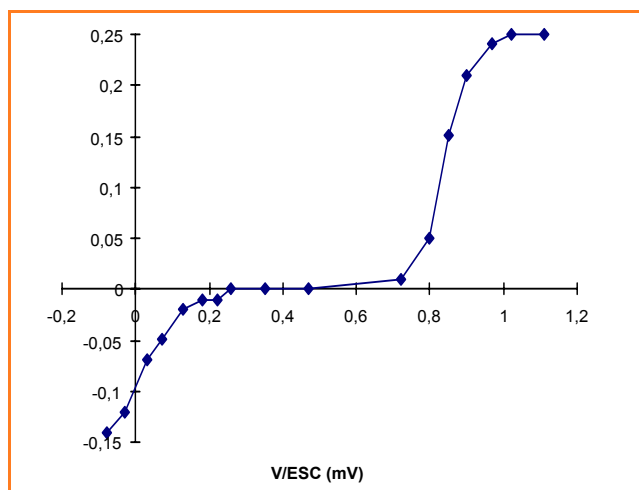


Figure 8 - Courbe $i = f(V)$ pour le système As(V)/As(III).

Étude du phénomène de passivation

Lorsque la réaction anodique met en jeu l'oxydation de l'électrode, à un moment donné, la diffusion ne suffit plus pour évacuer les cations formés et l'électrode se recouvre d'une couche d'oxyde. On dit qu'elle est passivée. Ce phénomène est parfaitement visible sur les courbes intensité-potentiel.

L'ET est, cette fois-ci, constituée d'un clou en fer que l'on a entièrement verni. On coupe alors l'extrémité du clou. On revernit et on passe la tranche sur de la toile émeri. L'extrémité du clou est alors plongée dans une solution d'hydrogénosulfate de sodium à 35,3 g/L. Seule l'oxydation étant prise en compte dans cette expérience, on ne trace que la partie anodique des courbes (figure 9).

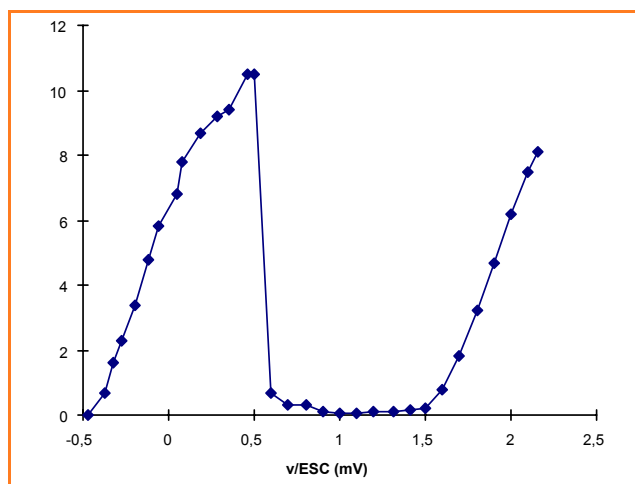


Figure 9 - Passivation du fer.

La passivation provoque l'arrêt de l'oxydation du fer. Le courant se remet ensuite à augmenter par suite de l'oxydation de l'eau.

Influence du métal sur la vitesse de réduction de l'eau

On plonge une électrode métallique dans une solution d'acide chlorhydrique décimolaire. Mais maintenant on ne s'intéresse qu'à la partie cathodique des courbes. Dans la

mesure du possible, les aires des ET en contact avec la solution ont été prises identiques. La mesure exacte de ces aires n'ayant pas été faite, on ne pourra donner qu'une comparaison qualitative des intensités observées sur les différents métaux (figure 10).

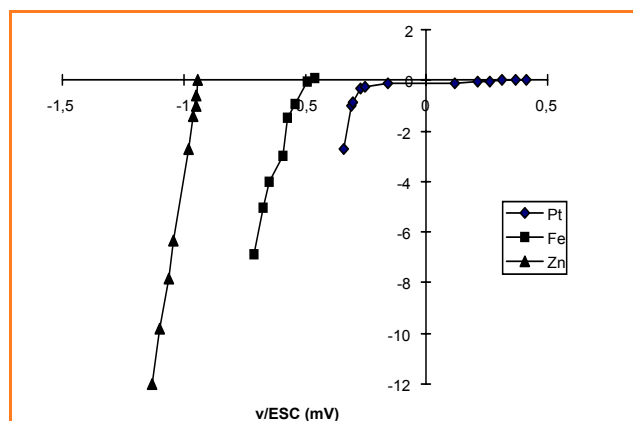


Figure 10 - Réduction de l'eau sur différents métaux.

Pour obtenir une intensité donnée, il est donc nécessaire d'avoir des surtensions beaucoup plus négatives sur le zinc que sur le fer et, surtout, que sur le platine.

Conclusion

Ces quelques exemples montrent l'intérêt des courbes intensité-potentiel. Nous n'avons traité ici ni l'aspect théorique de ces courbes, ni l'application à des dosages. Concernant cet aspect des choses, nous renvoyons les lecteurs à deux articles parus dans le *Bulletin de l'Union des Physiciens* [1-2]. Par ailleurs, la construction d'un potentiostat a déjà été évoquée dans des articles du *Journal of Chemical Education* [3-5].

Les auteurs de l'article tiennent à remercier Jacques Tabuteau pour les précieux conseils qu'il leur a fournis quant à la réalisation du circuit électronique.

Références

- [1] Prévoté D., Ripert C., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **1992**, 747, p. 1231.
- [2] Zann D., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **1996**, 785(2), p. 37.
- [3] Tackett S.L., Knowles J.A., *J. Chem. Ed.*, **1966**, 43, p. 428.
- [4] Tackett S.L., Knowles J.A., *J. Chem. Ed.*, **1967**, 44, p. 361.
- [5] Pomeroy R.S., Denton M.B., Armstrong N.R., *J. Chem. Ed.*, **1989**, 66, p. 877.



M. Deluzarche

Michel Deluzarche

est professeur de chimie en classes préparatoires au Lycée Kléber*.



E. Zimmerlin

Étienne Zimmerlin

est professeur attaché au laboratoire dans le même lycée*.

* 25 place de Bordeaux, 67082 Strasbourg.
Tél. : 03 88 14 31 00. Fax : 03 88 36 51 04.
E-mails : Michel.Deluzarche@wanadoo.fr
etienne.zimmerlin@ac-strasbourg.fr