

Apport de l'ordinateur dans la vérification expérimentale de la relation de Nernst

par Guy AVOND
Lycée Gay-Lussac, 87031 Limoges Cedex

Les expériences décrites dans cet article ont été l'objet de recherches avec la collaboration d'élèves de B.T.S. de sections laboratoires. Elle entrent dans le cadre d'un travail d'ensemble mené au sein du groupe EVARISTE (groupe mixte C.N.A.M. - Direction des collèges et des lycées), relatif à l'utilisation de l'ordinateur comme outil du laboratoire de sciences physiques.

Nous publions ici une partie des résultats obtenus à l'aide d'un programme traitant de l'électrochimie (dosages potentiométriques, électroargentimétrie, vérification de la relation de Nernst, électrodes spécifiques).

Nous avons retenu cette partie car elle couvre un domaine où peu de résultats expérimentaux sont publiés. Ceci a été rendu possible par l'exploitation de programmes informatiques qui permettent un traitement rapide de mesures réelles, acquises directement par interface. C'est l'un des cas où l'utilisation de l'ordinateur comme outil de laboratoire offre des possibilités expérimentales nouvelles puisque ce champ d'investigation était peu, ou même souvent pas exploré dans nos séances de T.P. classiques.

1. UTILITÉ DE LA VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE DE LA RELATION DE NERNST

Toute l'électrochimie est dominée par l'équation de Nernst. C'est elle qui régit tout équilibre rédox, en solution, qui existe dans un compartiment électrochimique (appelé encore électrode ou demi-pile).

Pour les cas les plus simples, correspondants à ce qui est désigné souvent comme électrode de 1^{ère} espèce, le potentiel d'électrode, qui

existe entre un métal Me, et une solution électrolytique contenant des ions métalliques conjugués Me^{n+} , est assez facile à définir :

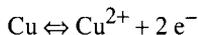


$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}} + \frac{R.T}{n.F} \text{Ln} (A_{\text{Me}^{n+}})$$

Le potentiel E de cette électrode est une fonction de E_0 , potentiel rédox normal associé au couple considéré et de $A_{\text{Me}^{n+}}$, activité des ions métalliques en solution.

Le premier terme de la relation de Nernst, E_0 dépend en plus des espèces conuguées du couple rédox, du solvant, des différents états de complexation possibles et dans une moindre mesure de la température. Les valeurs de E_0 sont associées à un grand nombre de conventions car on ne peut accéder directement au potentiel mais à une différence de potentiel (référence 0, conditions normales ou standard, convention de signe). Des tables de E_0 somme toute très cohérentes sont données dans de nombreux ouvrages ; nous avons utilisé, dans les programmes que nous avons rédigés, les valeurs de la table du «Handbook of Chemistry» [1].

Le second terme de la relation de Nernst est plus difficile à cerner car l'accès même à la mesure de l'activité des ions en solution est très délicate. Elle est même souvent trop complexe pour être étudiée dans des classes de techniciens (F5, F6, F7 ou F7'), et même de B.T.S. de laboratoire. L'enseignement usuel confond alors activité et concentration, comme par exemple ce qui est couramment développé :



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}} + \frac{R.T}{2.F} \text{Ln} (A_{\text{Cu}^{2+}})$$

devient :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}} + \frac{R.T}{2.F} \text{Ln} (\text{Cu}^{2+})$$

soit à 20°C, (à 293 K) :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}} + \frac{0,06}{2} \log (\text{Cu}^{2+})$$

L'étude expérimentale de la relation de Nernst est peu enseignée dans les classes où pourtant le programme d'électrochimie est essentiellement basé sur son exploitation (bac F et BTS laboratoires, classe de math sup) :

- dosages potentiométriques
- électroargentimétrie
- diagrammes potentiel, pH
- détermination de constantes d'équilibre par méthodes potentiométriques.
- ...

L'apparition, ces dernières années, d'électrodes sélectives, d'abord en biochimie clinique, puis en biochimie de laboratoire et de plus en plus en chimie des solutions, redonne un grand intérêt à cette vérification expérimentale, en particulier pour les élèves de l'enseignement technique qui manipuleront ces électrodes dans leur métier de technicien.

Le dosage des ions sodium et potassium par exemple, spécifiquement fait par photométrie de flamme, avec une grande précision est de plus en plus réalisé par électrode spécifique aux ions considérés, avec une précision convenable.

Vérifier la relation de Nernst revient alors pour partie à tracer la courbe d'étalonnage de l'électrode considérée, en mettant en évidence le domaine de validité, les perturbations apportées par les autres ions,... La détermination des concentrations par ces électrodes spécifiques correspond à l'utilisation optimale de ces courbes d'étalonnage.

2. PRINCIPE DE CETTE VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE

La vérification expérimentale de la relation de Nernst est particulièrement facile à mettre en œuvre dans le cas des électrodes de 1^{er} espèce. Il existe des couples privilégiés car leur potentiel est voisin de celui des électrodes de référence classiques (électrodes au calomel ou

au sulfate d'argent saturées), c'est le cas des électrodes Cu/Cu^{2+} et Ag/Ag^+ .

Nous pouvons aussi faire des études très précises d'autres couples, par exemple Pb/Pb^{2+} mais alors nous devons utiliser comme électrode de référence une électrode de même nature Pb/Pb^{2+} de concentration connue. Ceci consiste alors à mettre en œuvre une pile de concentration.

2.1. Méthode générale

La méthode utilisée est la suivante :

Nous introduisons dans le bécher du compartiment électrolytique de mesure, un volume initial v_0 connu d'eau pure ou de solution électrolytique d'ions non perturbants (50 ou 100ml généralement).

Par l'intermédiaire d'une burette de 25 ml au 1/20 ml, nous apportons des volumes v d'une solution assez concentrée (0,050 ou 0,100 mol/l) d'ions métalliques conjugués du métal mis en jeu.

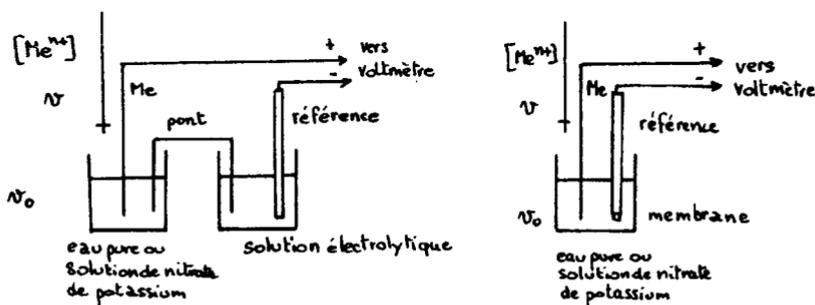


Figure 1 : montages mis en jeu dans cette vérification expérimentale.

Par cette méthode, il est possible de balayer un grand domaine de concentration,

$$[\text{Me}^{n+}] = \frac{v}{v + v_0} [\text{Me}^{n+}]_0$$

si les volumes v vont de 0,1 à 25 ml. Nous pouvons même refaire la manipulation à partir d'une solution d'ions métalliques obtenu par dilution au centième de la solution précédente.

2.2. Mesure de la ddp

La vérification de la relation de Nernst consiste à porter dans un même repère les couples (E, log Ci). Il suffit de déterminer le potentiel du compartiment de mesure.

Pour la chaîne électrolytique

A Me \searrow Meⁿ⁺ \searrow pont ionique \searrow électrode de référence \neq B

la mesure de la différence de potentiel, en reliant B au pôle - du voltmètre conduit à :

$$U = E_A - E_B = E_{\text{mes}} - E_{\text{ref}}$$

$$E_{\text{mes}} = U + E_{\text{ref}}$$

Dans les T.P. classiques, en absence d'ordinateur, la mesure de U est réalisée à l'aide d'un voltmètre électronique de haute impédance ou à l'aide d'un bon voltmètre digital.

La sensibilité du voltmètre doit être de l'ordre du mV car la variation de E_{mes} est de l'ordre de $60/n$ mV par décade ($\Delta \log C = 1$).

Un voltmètre digital qui présente un calibre 200 mV fait très bien l'affaire.

Pour connaître E_{mes} il suffit d'ajouter la valeur du potentiel de l'électrode de référence qui est connu généralement avec une précision supérieure au mV.

Pour les T.P. qui mettent en œuvre un ordinateur, la mesure de U transite nécessairement par une interface. Celle-ci doit présenter des qualités particulières si l'on veut que la chaîne de mesure soit la plus transparente possible (figure 2).

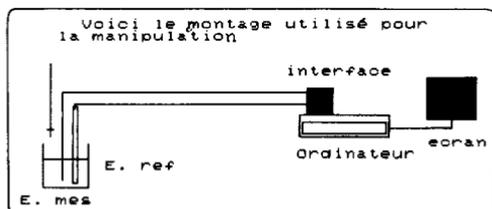


Figure 2 : Montage en présence d'interface

Le montage le plus clair consiste à relier directement l'électrode de référence à la borne ref de l'interface et l'électrode de mesure à la voie d'entrée convenable sans avoir à utiliser ni un adaptateur d'impédance ni une amplification de U.

Le type d'interface le mieux adapté correspond à l'existence d'une voie 100 mV ou à défaut une voie 1V, avec de plus la possibilité de faire passer le 0 en milieu de l'échelle (-50/+50 mv, -500/+500 mV).

La sensibilité de l'interface, dans le cas d'ordinateurs 8 bits correspond à 255 points pleine échelle. Heureusement, il est possible d'augmenter la sensibilité de la mesure par un facteur voisin de 4 en procédant à la prise en compte de la moyenne d'une série de 10 à 50 mesures successives, et comme chaque mesure demande environ 100µs, ...

Dans les expériences que nous décrivons au chapitre 4, nous avons retenu l'interface ORPHY 2, interface parallèle, en travaillant sur la voie 6, ref alternatif, c'est-à-dire une gamme -500/+500 mV, et en prenant systématiquement la moyenne de 10 mesures successives.

Tout le matériel informatique est un matériel THOMSON de la série TO7/70. C'est dire si les résultats peuvent être améliorés en travaillant sur un matériel PC.

3. MANIPULATION ASSISTÉE PAR ORDINATEUR : QUELS OBJECTIFS D'EMPLOI ?

3.1. Réflexion sur les objectifs

L'utilisation de l'ordinateur comme outil de laboratoire va profondément changer nos comportements de professeur de sciences expérimentales, et nous le pensons, dans le domaine même de l'expérience.

Une grande partie de nos objectifs doivent être révisés. La réalisation de programmes informatiques doit être, ou devrait être conditionné à 50% au moins par une définition claire des objectifs que nous cherchons à viser. Nous pouvons dire que 30% de notre énergie doit être mobilisée par le scénario du programme lui-même et moins de 20% doit être consacré à l'écriture du programme dans un langage approprié.

Bien souvent livrés à nous-mêmes lors de mises au point «sur le tas», nous inversons ces priorités, immobilisant tout notre temps, toute notre énergie, et pire, le plus souvent, tout notre savoir faire, à la programmation proprement dite - c'est-à-dire à l'écriture du programme, sans doute de manière pas toujours élégante, comme c'est mon cas -.

A travers de nombreuses expériences de réalisation de programmes destinés à utiliser l'ordinateur comme outil de laboratoire de sciences physiques, à travers les nombreuses discussions de fond qui ont lieu dans le groupe EVARISTE, à travers les relations internationales que nous avons eues, il nous semble de plus en plus prioritaire de cerner avec clarté et une grande acuité, les avantages nouveaux qu'apporte l'ordinateur-outil dans nos laboratoires de sciences expérimentales.

Dans les manipulations assistées par ordinateur que nous avons retenues dans cet article, des objectifs différents sont visés :

- aborder une exploitation des résultats qui serait impossible sans les facultés de calcul de l'ordinateur,
- utiliser la rapidité d'exploitation de l'ordinateur, faire aux élèves autre chose que «l'affûtage de crayon» et alors procéder à une analyse critique des résultats eux-mêmes, ce que nous faisons hélas de plus en plus rarement.

3.2. Ordinateur : super calculateur

Le premier objectif souvent dévolu à l'ordinateur, la première tentative que nous avons de son emploi, c'est d'utiliser ses capacités de calcul : rapidité, fiabilité et précision.

La vérification de la relation de Nernst met en jeu des calculs d'activités à partir des concentrations et ceci n'est guère réalisable en absence de moyens informatisés, surtout dans le temps d'une séance de T.P.

la détermination du coefficient d'activité γ_i associé à l'ion i en solution, donne lieu à diverses relations, essentiellement basées sur la théorie de Debye et Hückel.

Le coefficient γ_i relie l'activité A_i à la concentration C_i suivant la relation simple :

$$A_i = \gamma_i C_i$$

Certains mettent en jeu un terme correctif

$$A_i = \gamma_i C_i + \beta_i$$

Les relations les plus souvent rencontrées dépendent toutes de la force ionique de la solution électrolytique, force ionique μ déterminée par

$$\mu = \sum_{\text{ions}} \frac{1}{2} C_i z_i^2$$

Nous avons répertorié [2], [3] :

$$\log \gamma_i = -B \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

$$\log \gamma_i = -B \cdot Z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$$\log \gamma_i = -B \cdot Z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + A \cdot a_i \sqrt{\mu}}$$

et même

$$\log \gamma_i = -B \cdot Z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + A \cdot a_i \sqrt{\mu}} + C \cdot \mu$$

A et B sont des coefficients qui dépendent de la température T, en Kelvin, de la constante diélectrique D du solvant, a_i est le rayon ionique en solution et C est une constante empirique.

Selon les sources, une grande diversité peut être notée dans les valeurs affectées au coefficient d'activité γ_i , pris dans les mêmes conditions. Si la concentration C_i est inférieure à 0,02 mol/l alors les diverses relations conduisent à des valeurs plus homogènes.

Nous avons choisi de retenir, dans le programme que nous mettons en œuvre, ce critère. Pour toute concentration supérieure à 0,02 mol/l, le coefficient d'activité n'est pas calculé, et la mesure n'est pas prise en compte. Si, d'aventure, il n'y a plus assez de couples E, $\log A_i$ alors la

droite de régression n'est plus donnée.

Dans le cas simple de l'électrode de 1^o espèce que nous avons étudié, la vérification de la relation de Nernst est :

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}} + \frac{0,06}{n} \log (\gamma_i \cdot C_i)$$

Si le calcul des différents C_i est aisé, il n'en est plus de même pour celui des γ_i , nécessaire à la vérification expérimentale. Le calcul des γ_i est fastidieux, car les variations C_i induisent des variations de la force ionique, qui induit...

L'expérience a montré, que pour un balayage du domaine de concentration correspondant à une douzaine de valeurs, le tableau de l'affichage de E , $\log C_i$, $\log \gamma_i$, $\log \gamma_i \cdot C_i$ ne demande qu'une dizaine de secondes et encore dans le cas le plus défavorable d'un langage interprété (basic 1.0 ou 1.2).

Le traitement complémentaire qui permet de tracer E en fonction de $\log C_i$ ou de $\log A_i$ ne demande lui aussi qu'une dizaine de seconde, la partie la plus longue étant consacrée au centrage de la courbe sur l'écran, de façon à travailler pleine échelle.

Le tracé de la droite de régression, le calcul des constantes associées à cette droite et l'affichage de la relation linéaire dans le format de la relation de Nernst est quant à lui particulièrement rapide.

3.3. Ordinateur : outil rapide, libérateur de temps

Le traitement mathématique des mesures de potentiel d'électrode est rendu très rapide grâce à l'ordinateur. Le temps ainsi gagné est consacré à tout autre chose que de porter des couples de mesures dans des graphes, ce que les élèves font à cours d'année ; ce temps gagné est utilisé par exemple à une analyse critique des résultats obtenus ou à refaire une autre manipulation, ...

Nous avons choisi de rendre compte d'une expérience en situation qui a permis de réaliser la vérification de la relation de Nernst en une dizaine de minutes au total, cette expérience pourrait donc être une expérience de cours.

Pour aller plus vite, nous avons eu recours à l'artifice suivant. Au lieu d'introduire une solution d'ions métalliques dans de l'eau pure, dans le compartiment de mesure, nous introduisons cette solution dans une solution de force ionique constante, contenant des ions qui interfèrent le moins possible avec l'expérience. Nous avons choisi d'introduire la solution d'ions métalliques dans une solution assez concentrée, 0,5 mol/l, de nitrate de potassium, les nitrates sont solubles de même que les sels de potassium les ions nitrates sont peu complexants, ces ions ont une bonne mobilité,...

Un autre avantage, non négligeable, de cet artifice est de faire diminuer dans une très large mesure l'impédance de la chaîne électrolytique. C'est là un gros problème car pour de faibles concentrations en ions métalliques versés dans de l'eau pure, concentrations inférieures à 10^{-4} mol/l, l'impédance de la chaîne est souvent supérieure à $1\text{ M}\Omega$ c'est à dire dans un domaine où les interfaces ne suivent plus sans avoir recours à des systèmes d'amplification, et qui nuisent à la transparence de la démonstration.

Dans cette expérience, nous ne tenons pas compte dans les calculs des coefficients d'activité (C_i supérieur à 0,02 mol/l), la relation est vérifiée à une constante près ($(0,06/n) \cdot \log \gamma_i$). Ceci permet pour des classes de techniciens, F de laboratoire, de trouver le coefficient directeur de la droite de Nernst très facilement sans entrer à fond dans les détails, voir expérience 4.2.

4. COMPTE RENDU DE 2 EXPÉRIENCES DE VÉRIFICATION DE LA RELATION DE NERNST

Nous rapportons ici deux expériences réalisées au laboratoire et qui illustrent les deux objectifs que nous avons choisi volontairement.

4.1. Vérification avec prise en compte des coefficients d'activité

La première expérience décrit une manipulation réalisée par des élèves de 1^o année BTS Biochimie. Elle consiste à l'étude du comportement de l'électrode Cu/Cu^{2+} dans le cas où la solution de cuivre II est introduite dans de l'eau pure, donc avec grande variation des coefficients d'activité. Nous avons choisi de rapporter cette expérience car les valeurs ces coefficients d'activité sont plus perturbantes que pour des ions chargés unitairement, cas du couple Ag/Ag^+ par exemple.

L'expérience a été menée dans les conditions suivantes :

- la solution de cuivre II, introduite par la burette est une solution de sulfate cuivrique de concentration 0,100 mol/l,
- le volume d'eau déminéralisée versé initialement dans le compartiment est 50 ml.

Le tableau des mesures de potentiel, affiché directement en potentiel E, en fonction des volumes de solution apportés par la burette, v, est décrit figure 3.

V en ml	dap	V en ml	dap
000.1	000037		
000.2	000044		
000.5	000051		
001.0	000059		
001.4	000064		
001.5	000071		
001.6	000073		
001.7	000078		
001.8	000081		
001.9	000083		
002.0	000085		

Figure 3 : tableau des mesures de E en fonction des volumes v de solution cuivrique versés.

Le traitement automatique de ces mesures, essentiellement la transformation de v en concentration C_i conduit à la figure 4 où sont repérés les couples E, $\log C_i$. La représentation graphique est donnée dans une échelle maxima, chaque point écran correspond à 1 mV.

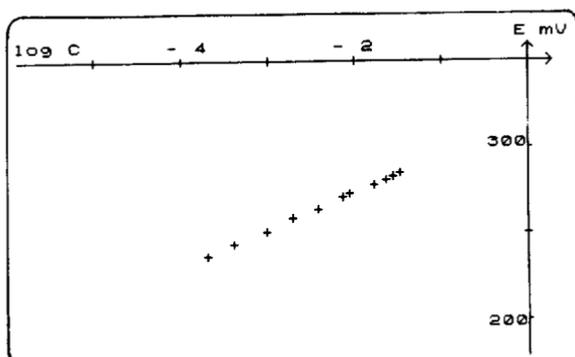


Figure 4 : graphe des couples E, $\log C_i$ pour l'électrode Cu^{2+}/Cu .

A la figure 5 apparaît la droite de régression. Elle a été volontairement traitée en pointillé pour laisser en évidence les couples expérimentaux.

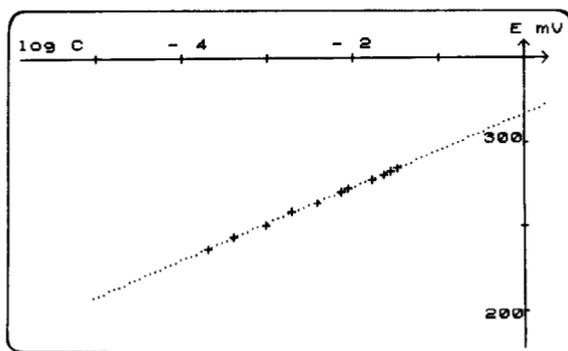


Figure 5 : tracé de la droite de régression pour l'électrode Cu^{2+}/Cu .

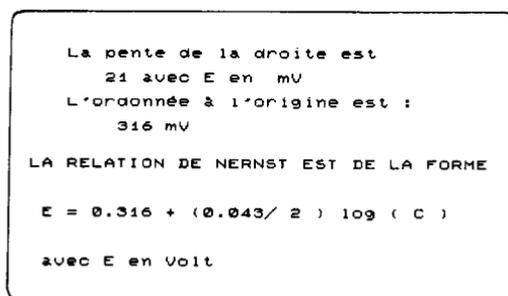


Figure 6 : affichage des coefficients dans le format de la relation de Nernst.

L'affichage des coefficients dans le format de la relation de Nernst se fait directement à l'écran.

Si l'ordre de grandeur de E_0 est satisfaisant, nous pouvons noter un gros écart sur le coefficient directeur. Il est possible sur simple demande de tenir compte des coefficients d'activité. Seule la charge de l'anion et du cation de la solution métallique est demandée.

Le tableau donnant E , $\log \gamma_i$, $\log C_i$ et $\log A_i$ est donné en une quinzaine de secondes. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, nous coupons les calculs du coefficient d'activité si la concentration est supérieures à 0,02 mol/l, soit un $\log C_i$ supérieur à -1,7.

charge du cation : ? 2			
charge de l'anion : ? 2			
E mV	log gamma	log C	log A
00000000	-0.0000	-0.7000	-0.7000
00000000	-0.0000	-0.4000	-0.4000
00000000	-0.0000	-0.1000	-0.1000
00000000	-0.0000	0.0000	0.0000
00000000	-0.0000	0.1000	0.1000
00000000	-0.0000	0.4000	0.4000
00000000	-0.0000	0.7000	0.7000
00000000	-0.0000	1.0000	1.0000
00000000	-0.0000	1.3000	1.3000
00000000	-0.0000	1.6000	1.6000
00000000	-0.0000	1.9000	1.9000
00000000	-0.0000	2.2000	2.2000

Figure 7 : tableau de la prise en compte des coefficients d'activité, pour l'électrode Cu^{2+}/Cu .

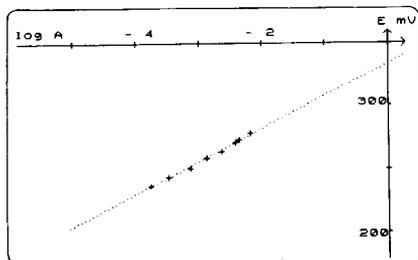


Figure 8 : droite de régression, en tenant compte des coefficients d'activité.

La linéarité est toujours convenablement vérifiée, figure 8, et nous pouvons constater une nette amélioration dans la valeur des coefficients attendus pour cette droite ($E_0 = 0,340 \text{ V}$, pente $0,059/2$).

Nous avons choisi une expérience où la pente trouvée correspond à une valeur acceptable même si elle reste un peu éloignée de $0,059/2$, car tout ne peut s'expliquer par la seule amélioration donnée par la prise en compte des activités des ions.

La pente de la droite est
26 avec E en mV
L'ordonnée à l'origine est :
333 mV

LA RELATION DE NERNST EST DE LA FORME

$$E = 0.333 + (0.052 / 2) \log (A)$$

avec E en Volt

Figure 9 : coefficients dans le format de Nernst.

Si les élèves continuent à exploiter le traitement automatique, ils peuvent récupérer la droite de régression, figure 12, ainsi que les coefficients de cette droite dans le format de Nernst, mais ceci n'a pas de sens, figure 13.

C'est alors que leur sens critique doit intervenir ; il est possible par le programme de revenir en arrière et de reconsidérer les mesures elles-mêmes. Il est possible d'éliminer des valeurs, mais aucune valeur non entrée par interface ne peut être ajoutée (pas de corrections tentantes a posteriori !).

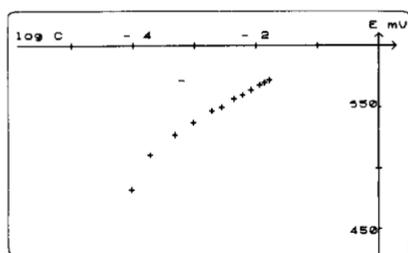


Figure 11 : graphe des couples E, $\log C_i$ pour l'électrode Ag^+/Ag .

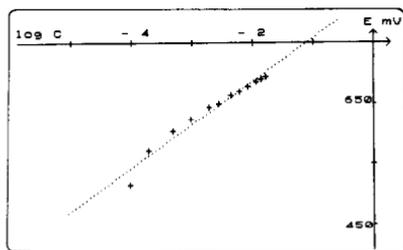


Figure 12 : droite de régression, dans les conditions où toutes les mesures sont conservées.

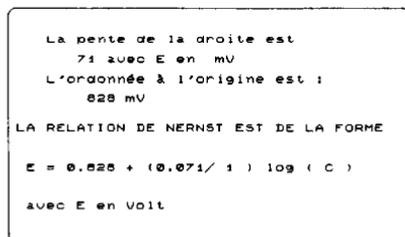


Figure 13 : coefficients de la droite dans le format de Nernst.

Le temps d'exploitation de la série complète n'excède pas trois minutes. Le temps gagné dans le tracé des courbes, dans l'exploitation mathématique peut être mis à profit dans l'analyse critique des résultats: toutes mesures ont-elles la même signification ? Y-a-t-il des phénomènes concurrentiels ?...

Il est alors aisé de reprendre un traitement en enlevant une ou plusieurs valeurs, dans un temps très bref. C'est ce que nous avons fait en rejetant après analyse les deux premières valeurs, tableau 14.

V en m1	ddp	V en m1	ddp
0010	603		
0011	624		
0012	643		
0013	650		
0014	653		
0015	670		
0016	677		
0017	685		
0018	689		
0019	693		

Figure 14 : tableau des valeurs de E conservées après analyse critique.

Le traitement automatique conduit au tracé de la droite de régression, figure 15 et à l'affichage des coefficients dans le format de Nernst, figure 16. La valeur du coefficient directeur est excellente, la valeur de E_0 est particulièrement bonne, mais ceci est peut être dû pour partie au hasard (petit écart de la référence sulfate mercureux), car ne l'oublions pas il y a le décalage de $(0,06/2) \cdot \log \gamma_i$.

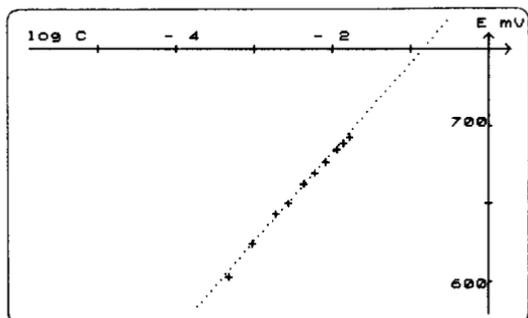


Figure 15 : droite de régression après analyse critique des mesures.

La pente de la droite est
58 avec E en mV
L'ordonnée à l'origine est :
797 mV

LA RELATION DE NERNST EST DE LA FORME

$$E = 0.797 + (0.058 / 1) \log (C)$$

avec E en Volt

Figure 16 : coefficients dans le format de Nernst après analyse critique des mesures.

Cet ensemble de résultats m'a permis de réaliser directement la vérification de la relation de Nernst en 10 minutes environ. Seules 7 mesures ont été prises entre 2 et 25 ml pour v, avec les mêmes conditions que précédemment afin d'éviter les mesures «à problème».

J'ai obtenu la droite de régression figure 17.

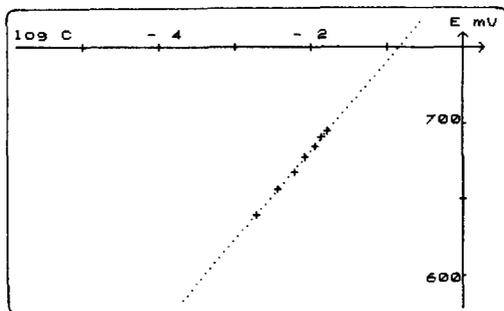


Figure 17 : droite de régression dans le cadre d'une expérience rapide avec peu de mesures.

Les coefficients de la droite, dans le format de Nernst sont :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 + \frac{0,059}{1} \log C_{\text{Ag}^+}$$

Dans ces conditions, la vérification de la relation de Nernst peut être faite en cours, pour le plus grand avantage des élèves.

5. EN GUISE DE CONCLUSION

La présence de l'ordinateur comme outil de laboratoire nous ouvre donc des horizons nouveaux pour aborder de manière plus expérimentale encore de grandes parties du cours (nous pensons par exemple à la cinétique [4], à la pHmétrie [5],...). Cependant il va nous falloir veiller en quelque sorte à bien digérer ces appétits nouveaux. Il ne faut pas que les objectifs visés soient trop confus, il ne faut pas que ce soit la course à la performance, il ne faut pas que ce soit le T.P. «fourre-tout » où on veut passer un maximum. Au contraire, il faut que notre réflexion soit la plus mûrie possible, soit préalablement rendue la plus claire possible pour que les enseignements de T.P. informatisés soient les plus clairs et donc les plus formateurs.

Par exemple, le développement ci-après n'est pas strictement nécessaire. Cela dépend de l'objectif visé.

Si le but du T.P. est l'approche de la notion d'électrode spécifique la vérification de la relation de Nernst sera faite très rapidement. Elle pourra devenir courbe d'étalonnage pour la détermination d'une solution ionique de concentration inconnue.

Si nous reprenons l'expérience 4.1. dans ce sens, une mesure de E_{mes} pour une solution d'ions cuivre II de concentration inconnue peut conduire à une analyse quantitative . Si nous mesurons par l'intermédiaires de l'interface $E_{mes} = 256$ mV, l'exploitation de la droite de régression conduit à la valeur $\log C = -2,82$, figure 18.

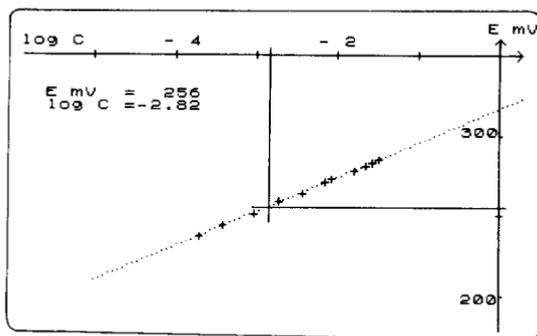


Figure 18 : utilisation de la vérification de la relation de Nernst à de fins d'analyse quantitative, pour une solution d'ions Cuivre II.

Ceci donne une concentration de $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l en ions Cuivre II pour la solution à doser, avec une précision inférieure à 5% si la mesure de E est faite à 0,5 mV près.

Il reste bien sûr la partie la plus importante, c'est-à-dire l'analyse critique du résultat :

- Cette mesure a-t-elle un sens ?
- La mesure de E est-elle dans une partie linéaire de la courbe d'étalonnage ?
- La force ionique de la solution inconnue est-elle comparable à celle des solutions ayant servi à l'étalonnage ?
- La présence d'autres ions que les ions Cuivre II a-t-elle un effet perturbant sur la mesure ?
- ...

Contrairement à ce que nous aurions pu penser de prime abord, notre rôle de professeur de sciences expérimentales, chimistes, naturaliste ou physicien, va être renforcé. Notre présence sera d'autant plus indispensable que d'ailleurs la mesure sera automatisée, que la mesure sera acquise rapidement.

Ceci va induire un changement de comportement. Il ne faudra pas céder à la tentation forte de dire que l'ordinateur a toujours raison, tentation habituelle des élèves. Il faudra tout au contraire porter toute notre attention sur l'analyse critique des mesures, c'est à dire redevenir pleinement expérimentateur.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Handbook of chemistry 56 th edition CRC PRESS.
- [2] M. MECRIN. Les électrodes sélectives. L'opéron, XIII, 1987, n° 3.
- [3] P. SOUCHAY. Thermodynamique chimique. Masson.
- [4] D. PREVOTEAU et D. LONCLE. L'outil informatique au service de la cinétique chimique. Cours et T.P. de physique et chimie avec ordinateur. INRP-U.d.P. 1987.
- [5] G. AVOND. Dosages pHmétriques. Cours et T.P. de physique et chimie avec ordinateur. INRP-U.d.P. 1987.