

# Quantité d'électricité et coulométrie

## Histoire et pédagogie

par Jean-François LE MARÉCHAL, Belén ALBELA et Paul FLEURAT-LESSARD

Laboratoire de chimie

École normale supérieure (ENS) de Lyon - 69007 Lyon

jean-francois.le.marechal@ens-lyon.fr

belen.albela@ens-lyon.fr

paul.fleurat-lessard@ens-lyon.fr

**L**A COULOMÉTRIE est présentée comme une méthode utilisable dès la première S et jusqu'à après le baccalauréat. Son intérêt pour la compréhension de la grandeur électricité est exposé tant pour ses liens avec l'histoire des sciences que pour ses aspects sociétaux. Plusieurs expériences de coulométrie sont décrites : l'affinage électrochimique du cuivre, l'électrolyse d'une solution de nitrate d'argent et le titrage coulométrique de la vitamine C. Une analyse des causes d'erreur est proposée.

### 1. GÉNÉRALITÉS

Les grandeurs physiques sont au cœur de la découverte scientifique et de l'enseignement des sciences et, parfois, elles sont difficiles à appréhender par les élèves. C'est le cas de la grandeur *quantité d'électricité* qui est reliée de façon quantitative à nombre de notions, elles-mêmes sources d'erreurs fréquentes chez les élèves [1-2] : charge électrique, électron, ion, courant électrique notamment. Les questions de bilan électrocinétique d'une électrolyse, de charge d'un accumulateur, de quantité d'électricité qu'une pile peut délivrer sont au cœur de l'enseignement de la chimie dès la classe de première S et les élèves leur donnent difficilement du sens. L'électrochimie est une discipline difficile à cause du vocabulaire utilisé (anode, cathode, gain/perte d'électrons...), mais aussi parce que les élèves ont peu d'occasions de mettre en relation les observations macroscopiques, les interprétations microscopiques et les représentations symboliques avec lesquelles elles sont décrites [3].

Ces notions d'électrochimie ont, de plus, été essentielles au XIX<sup>e</sup> siècle, car l'ampère, avant d'être le courant qui permet de générer une force de  $2 \cdot 10^{-7}$  N entre deux conducteurs séparés de 1 m, fut défini comme le courant qui permet de déposer 0,001118000 g d'argent par seconde à partir d'une solution de nitrate d'argent. Cette définition est basée sur les lois proposées par Faraday dès 1834. Peu après, l'électrodeposition du cuivre était développée (1860) [4]. C'est aujourd'hui un procédé d'affinage

du cuivre. Il est donc possible de relier le travail sur l'électrochimie à l'histoire des sciences et à des aspects sociétaux pour aborder la thématique délicate de la quantité d'électricité. C'est ce que nous allons illustrer ci-dessous.

Le terme « quantité d'électricité » a besoin d'une définition précise pour que l'élève n'assemble pas naïvement les termes *quantité* et *électricité* qui ont chacun un (ou plusieurs) sens dans la vie de tous les jours. La définition du scientifique est malheureusement difficile à saisir pour les élèves, car elle renvoie à la charge d'une quantité de matière d'électrons. Autant une mole d'atomes de carbone peut être montrée en classe, autant une mole d'électrons restera pour les élèves hautement abstraite. Impliquer cette grandeur dans des expériences avec des mesures et des observations, comme nous le proposons dans cet article, est donc un moyen de lui donner du sens. Nos propositions sont adaptables au niveau du lycée pour participer au travail sur l'électrolyse et sur les piles, et au niveau supérieur en couplant cette technique à un titrage coulométrique.

## 2. EXPÉRIENCES METTANT EN JEU LA QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ

Les expériences décrites ci-dessous sont des variantes d'expériences décrites par ailleurs [5-7] et sont en lien direct avec la coulométrie. Elles ont un aspect industriel, historique ou d'usage quotidien.

### 2.1. Électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre

L'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre avec deux électrodes de cuivre est à la base de la compréhension de la coulométrie. De surcroît, elle reflète le procédé industriel d'affinage du cuivre par lequel des dizaines de millions de tonnes sont produites annuellement.

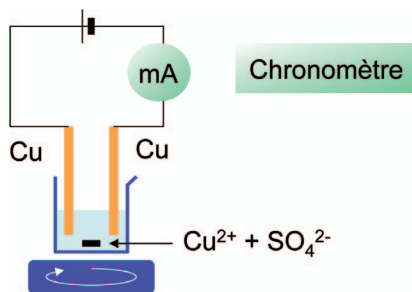
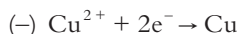
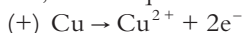


Figure 1 - Montage coulométrique de l'affinage du cuivre.

Pour rendre cette expérience quantitative, il suffit de peser les électrodes avant et après l'électrolyse dont le courant constant est connu ainsi que sa durée. La masse per-

due par l'une est gagnée par l'autre, car les équations aux électrodes sont :



Des difficultés expérimentales apparaissent si l'électrolyse doit durer trop longtemps ou si la précision nécessaire pour les pesées n'est pas accessible. En effet, la loi de Faraday s'exprime par :

$$Q = zF\xi = zF \frac{m}{M} = I\Delta t$$

où  $Q$  est la quantité d'électricité,  $z$  le nombre d'électrons impliqués dans le couple en jeu (ici  $z = 2$ ),  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\xi$  est l'avancement de la réaction d'électrolyse,  $m$  la masse déplacée et  $M$  la masse molaire du cuivre ;  $I$  est le courant supposé constant et  $\Delta t$  la durée de l'expérience ; ces notations sont valables pour tout l'article.

Cette loi montre que pour obtenir un déplacement de matière  $m = 10 \text{ mg}$  (ce qui est faible pour une pesée précise), la durée de l'expérience avec un courant de  $30 \text{ mA}$  est supérieure à un quart d'heure. C'est long pour une expérience de TP pendant laquelle l'élève n'aurait rien à faire ! Il faut donc immerger une grande surface d'électrode et augmenter le courant en conséquence. Cette expérience peut être montée avec des plaques de cuivre préalablement décapées et une solution de sulfate de cuivre(II) 10 % massique.

## 2.2. Électrolyse d'une solution de nitrate d'argent

Cette expérience ressemble à la précédente, mais elle est beaucoup plus intéressante.

### 2.2.1. Aspect historique

Un de ses intérêts, et non des moindres, est son caractère historique puisqu'elle a servi pendant plus d'un siècle à la définition de l'ampère [8] (jusqu'à la *Conférence générale des poids et mesures* de 1948) [9]. Elle était réalisée avec une cathode en argent et une anode en platine.

### 2.2.2. Réalisation

Le montage est le même que celui décrit en figure 1, mais avec deux électrodes d'argent et une solution de nitrate d'argent 5 % massique. Nous avons trouvé qu'utiliser deux petites grilles d'argent (chacune de masse 0,7 g environ) était plus simple, plus précis et moins coûteux que l'expérience historique utilisant du platine, car il est essentiel d'avoir des électrodes de grandes surfaces (pour nous 1 à 2 cm<sup>2</sup>). Les électrodes d'argent et de platine utilisées en potentiométrie sont bien évidemment utilisables, mais leurs petites surfaces imposent une forte densité de courant ce qu'il est préférable d'éviter. De plus, leur masse est grande (environ 20 g), ce qui n'est pas idéal pour peser au

milligramme. Nos grilles d'argent ont été conditionnées avant chaque expérience par trempage une dizaine de secondes dans l'acide nitrique  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , lavage à l'eau puis à l'acétone et séchage au sèche-cheveux avant pesée. Après l'expérience, la cathode a été rincée à l'acétone et séchée avant d'être repesée pour déterminer son augmentation de masse. Nous justifions au sous-paragraphe 2.2.4. pourquoi nous ne nous intéressons pas à l'anode.

### 2.2.3. Comparaison avec le cuivre

Contrairement à l'électrolyse du sulfate de cuivre, ce dispositif a été utilisé en métrologie. Deux raisons à cela : le nombre d'électrons est  $z = 1$  (ce qui double la quantité de matière d'argent déposée à la cathode) et la masse molaire de l'argent est 1,7 fois plus grande que celle du cuivre ( $M_{\text{Ag}} = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), ce qui multiplie d'autant l'augmentation de masse de l'anode. Dans les mêmes conditions que l'électrolyse du cuivre (voir sous-paragraphe 2.1.), l'expérience dure seulement cinq minutes et non plus quinze. Pour un TP, ou pour être utilisé comme intégrant chimique (voir sous-paragraphe 2.4.), ce gain est appréciable.

### 2.2.4. Équations aux électrodes

Si l'équation de réduction à l'anode,  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$  est connue depuis le début du XIX<sup>e</sup> siècle, il n'en est pas de même de l'équation à la cathode qui n'a pu être comprise qu'en 1937 [10]. Elle est souvent décrite à tort sur des sites scientifiques [11], des sites officiels [12] ou dans de respectables ouvrages [13] par  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  alors qu'aucun gaz ne se forme à l'anode. De surcroît, il apparaît, que ce soit sur de l'argent ou sur du platine, des cristaux gris métalliques, brillants, si l'électrolyse est laissée une dizaine de minutes sous un courant de 30 mA. Il se forme un oxynitrate d'argent  $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$  qui est un mélange d'argent (I) et d'argent (III) [14], dont la formule s'écrit également  $\text{Ag}(\text{Ag}_3\text{O}_4)_2\text{NO}_3$  [15]. La complexité de ce phénomène justifie que nous n'ayons pas demandé aux élèves de peser l'anode.

La présence d'argent à un nombre d'oxydation élevé peut être mise en évidence. En fin d'électrolyse, si un voltmètre est branché (seul) aux bornes des deux grilles d'argent, une différence de potentiel de 0,826 V est mesurée. Il s'agit de la tension de la pile constituée du couple Ag(I)/Ag(0) à une électrode et du couple Ag(III)/Ag(I) à l'autre. Si le voltmètre est remplacé par un ampèremètre, cette pile débite un courant de 20 à 30 mA qui s'épuise en dix à quinze minutes suivant la durée de l'électrolyse qui a produit l'oxynitrate. C'est pour s'affranchir de ce phénomène électrochimique que nous avons conditionné les électrodes par trempage dans l'acide nitrique avant toute expérience quantitative. Ces réactions aux électrodes ne sont pas sans rappeler ce qui se passe lors de la charge de l'accumulateur au plomb [5-6].

### 2.3. Application : titrage de la vitamine C

La coulométrie représentée figure 2 permet de titrer la vitamine C (acide ascorbique) présente dans un comprimé par un mode opératoire qu'il est intéressant d'analyser avec les élèves. Il s'agit d'une expérience adaptée de la référence [16].

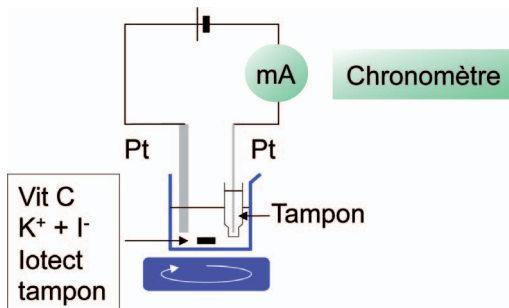
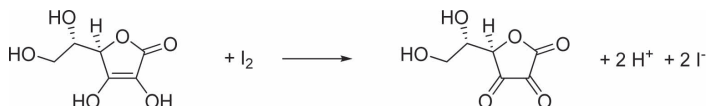


Figure 2 - Montage du titrage coulométrique de la vitamine C.

#### 2.3.1. Principe

À l'anode, les ions iodure sont oxydés en diiode qui oxyde instantanément la vitamine C :



Quand la totalité de la vitamine C est oxydée, la concentration en diiode augmente ce que détecte l'Iotect<sup>®</sup>. C'est la fin de la réaction de titrage. Comme le montre l'équation précédente, l'oxydation d'une molécule d'acide ascorbique fait intervenir une molécule de diiode, et donc deux électrons.

À la cathode, l'eau est réduite et un abondant dégagement de H<sub>2</sub> apparaît pendant toute l'électrolyse. Cette électrode est protégée par une allonge de tampon acétique (pH = 4,66) afin d'éviter que le diiode ou l'oxyde de l'acide ascorbique formés à l'anode ne s'y réduisent.

#### 2.3.2. Réalisation

Nous avons réalisé cette expérience soit avec un équipement « de luxe », soit avec un équipement standard (cf. tableau 1, page ci-après). Tout panachage est évidemment possible.

	Équipement « de luxe »	Équipement standard
Anode	Lame de platine de 10 cm <sup>2</sup>	Électrode de carbone
Cathode	Électrode de platine dans une allonge remplie de tampon acétique	Électrode de carbone
Générateur	Générateur de courant (Consort EV243)	Alimentation (30 V)

Tableau 1

Il faut de plus : un chronomètre, un comprimé de vitamine C (nous avons utilisé des comprimés de 2 g dosés à 500 mg de vitamine C) ou une solution à  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  d'acide ascorbique, de l'iodure de potassium (solide), un indicateur de diiode (par exemple Iotect<sup>®</sup>) et un tampon acétique (pH 4,66 ou approchant).

Il est intéressant de commencer le TP par faire un blanc, c'est-à-dire en réalisant la même expérience de coulométrie, mais sans mettre de vitamine C. L'électrolyse dure alors quelques secondes seulement. Cette durée correspond au temps de décision de l'élève pour arrêter le courant en fin d'électrolyse. Elle doit être retranchée aux valeurs finalement obtenues. Cela ne modifie que peu le résultat, mais lors de la discussion du TP, ce blanc aide les élèves à faire la distinction entre une incertitude (sur les masses ou les volumes) et une erreur systématique dont il est possible de s'affranchir dans ce cas.

### Préparation

L'échantillon à analyser est au choix sous la forme :

- ◆ d'un fragment de comprimé de vitamine C (20 à 30 mg, masse connue avec grande précision) ; le fragment de comprimé est avantageusement broyé à même le tampon du bécher de réaction avec une baguette de verre ;
- ◆ ou de 5,00 mL d'une solution d'acide ascorbique ( $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) ;
- ◆ ou encore de 5,00 mL d'une solution constituée en dissolvant complètement un comprimé dans 500 mL d'eau après broyage.

Dans ces deux dernières options, l'utilisation d'une solution déjà préparée est pratique en présence d'un grand nombre de binômes, mais la vitamine C est oxydée par le dioxygène dissous (c'est un antioxydant). La solution doit donc être utilisée rapidement.

Verser environ 50 mL du tampon dans un bécher de forme haute. La forme haute permet d'immerger au mieux les électrodes tout en économisant le tampon. Ajouter 50 mg (la masse n'est pas critique, cela peut être 100 ou 150 mg) d'iodure de potassium solide et un indicateur de diiode (Iotect<sup>®</sup>). Introduire ensuite l'échantillon suivant la forme retenue en ayant pris soin de peser le comprimé avant de l'utiliser.

### Réalisation

Un courant d'environ 20 mA est imposé et maintenu constant pendant toute l'expérience ; le chronomètre est déclenché dès que le courant passe. La présence d'une allonge avec fritté oblige d'imposer une tension entre 10 et 20 V. Des bulles de dihydrogène apparaissent tout de suite à la cathode. Au bout de quelques minutes, des volutes violettes émanent de l'anode. C'est du diiode qui n'est plus consommé par la vitamine C aussi rapidement qu'au début de l'électrolyse. Quand la coloration du diiode envahit le bécher, noter le temps et arrêter le générateur.

### Résultats

L'expérience décrite a été réalisée avec plusieurs groupes d'élèves. Leurs résultats sont présentés dans le tableau 2.

Groupe	$m'$ , masse de comprimé pesé (mg)	$I$ (mA)	$\Delta t$ (s)	$m_0$ , masse de vitamine C par comprimé (g)	$Q_{\text{exp}}$ (C)	$Q_{\text{théo}}$ (C)
1	27,0	20,2	356	0,483	7,19	7,40
2	24,3	20,6	329	0,505	6,78	6,65
3	25,0	20,0	336	0,487	6,72	6,85
4	21,7	20,1	296	0,497	5,95	5,95

**Tableau 2** - Résultats obtenus par quelques groupes d'élèves. Le comprimé utilisé avait une masse  $m_c = 1,9860$  g ; il est donné pour contenir 500 mg d'acide ascorbique.

### Calculs

Deux calculs sont intéressants : celui de la masse  $m_0$  de vitamine C par comprimé et celui de la quantité d'électricité mise en jeu. Ils sont détaillés ici pour la première ligne du tableau 2.

- ♦ La masse de vitamine C, de masse molaire  $M = 176,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ainsi titrée est

$$m_0 = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M \cdot m_c}{z \cdot F \cdot m'} = \frac{20,2 \cdot 10^{-3} \times 356 \times 176,1 \times 1,9860}{2 \times 96500 \times 27,0} = 0,483 \text{ g} \quad (1)$$

- ♦ La quantité d'électricité théorique est déduite de la masse de vitamine C pesée  $m = m' 500/2000 = m'/4$

$$Q_{\text{théo}} = z \cdot F \cdot \frac{m'}{4M} = \frac{2 \times 96500 \times 27,0 \cdot 10^{-3}}{4 \times 176,1} = 7,40 \text{ C.}$$

- ♦ La quantité expérimentale est déduite de la valeur du courant :

$$Q_{\text{exp}} = I \cdot \Delta t = 20,2 \cdot 10^{-3} \times 356 = 7,19 \text{ C.}$$

La précision de ces valeurs est examinée au sous-paragraphe 2.5.

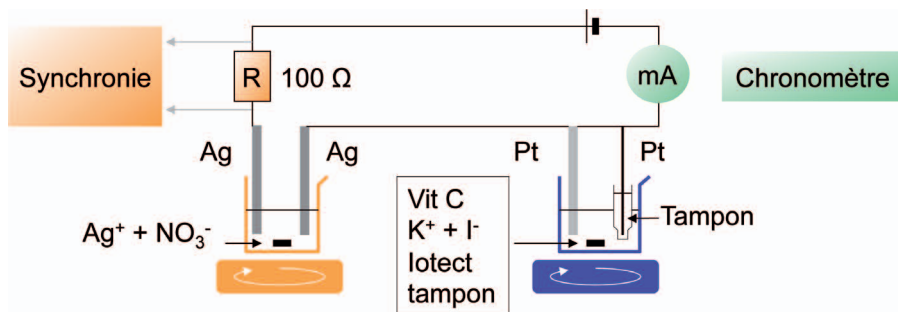
## 2.4. Intégration du courant

À moins d'utiliser un générateur de courant, il est fastidieux de maintenir le courant constant pendant la durée de l'électrolyse. Celui-ci diminue en effet (à potentiel constant) au fur et à mesure de la consommation des électrolytes. Or avoir un courant constant est une condition essentielle pour utiliser la relation  $Q = I \cdot \Delta t$ . Une possibilité est de mettre en série une résistance dont la valeur est très supérieure aux variations de résistance de la solution (montage intensiostatique) [17]. L'autre possibilité est de laisser le courant évoluer naturellement et de l'intégrer ; c'est ce dont il est question dans cette sous-partie. L'intégration du courant peut se faire de deux façons : numérique ou chimique.

- ◆ **L'intégration numérique** consiste à mettre une résistance (par exemple  $100 \Omega$ ) dans le circuit d'électrolyse et à envoyer la tension aux bornes de cette résistance dans Synchronie®. L'intégration de la courbe  $V(t)$  divisée par la valeur de la résistance donne l'intégrale du courant sur la durée de l'expérience, donc la quantité d'électricité.
- ◆ **L'intégration chimique** se réalise en mettant, en série dans le circuit d'électrolyse, de la vitamine C, l'électrolyseur de la solution de nitrate d'argent du sous-paragraphe 2.2.2. Le dépôt d'argent à l'anode « intègre » alors le courant pendant toute la durée de l'électrolyse de la vitamine C. L'intégrateur au cuivre serait trois fois moins précis (voir le sous-paragraphe 2.2.3.).

*Note* : La coûteuse solution de nitrate d'argent peut resservir presque indéfiniment si elle ne sert qu'à cette expérience.

- ◆ **L'intégration simultanée par les deux méthodes** est également réalisable en mettant les deux intégrateurs (numérique et chimique) en série (cf. figure 3), ce qui permet de montrer les deux méthodes avec une seule expérience. Les vertus pédagogiques de la mise en série de plusieurs coulomètres ont déjà été décrites [18]. Il faut simplement pouvoir imposer une ddp (différence de potentiel) plus grande avec le générateur.



**Figure 3** - Coulométrie pour le titrage de la vitamine C, en série avec un intégrateur chimique et une résistance qui permet une intégration numérique.

## 2.5. Incertitudes

Une réflexion sur l'incertitude a deux aspects : les causes de l'incertitude et le calcul de la précision.

### 2.5.1. Causes d'incertitudes

Le travail sur les sources d'erreurs, comme l'indique le programme de terminale 2011, vise à faire réfléchir les élèves sur les causes d'erreurs : « *L'accent doit être mis sur la prise de conscience des causes de limitation de la précision (sources d'erreurs) et de leurs implications sur la qualité de la mesure* ». Elles sont de plusieurs types ici.

#### Stabilité du courant

Dans le cas du titrage de la vitamine C, en l'absence d'intégrateur, le réglage initial et la stabilité du courant sont des sources d'erreurs. Une erreur de 1 mA est réaliste. Elle est plus faible avec un intégrateur chimique et encore plus avec un intégrateur numérique. Pour ce dernier, l'incertitude doit être calculée directement pour la quantité d'électricité avec la précision sur la résistance de 100  $\Omega$  et avec le dispositif de numérisation (calcul non effectué ici).

#### Durée de l'électrolyse

La détermination de la fin du titrage (bleuissement de la solution) peut être délicate. L'utilisation d'un blanc (voire la sous-partie *Réalisation*) permet cependant d'éliminer l'erreur systématique due à l'apparition de la coloration. Nous avons estimé que l'erreur maximale sur la mesure de la durée de l'électrolyse était de trois secondes.

Notons que si l'on ne corrigeait pas du blanc, cette source d'erreur serait beaucoup plus grande : jusqu'à vingt secondes ! Nous avons en effet, après la coulométrie, ajouté à la pipette graduée de 1 mL une solution à 1 g/L d'acide ascorbique jusqu'à faire disparaître la couleur bleu nuit apparue. Nous avons pu, suivant les cas, ajouter jusqu'à 0,3 mL de cette solution, ce qui correspond à 6 % d'erreur.

#### Masse de comprimé pesée

L'erreur sur la détermination d'une masse pour la balance utilisée est de 0,22 mg (cf. annexe).

#### Autres incertitudes

En notant  $u_x/X$  l'incertitude relative sur la grandeur X :

- la masse du comprimé déterminée à 0,22 mg près  $u_{mc}/m_c = 1 \cdot 10^{-4}$  ;
- les volumes prélevés le cas échéant : si des pipettes sont utilisées,  $u_v/V = 8 \cdot 10^{-4}$  ;

Les incertitudes sur ces grandeurs peuvent être prises en compte à titre pédagogique,

ainsi que l'incertitude sur la température.

### Constantes physiques

Le Faraday et la masse molaire de la vitamine C interviennent aussi dans la relation (1). La précision avec laquelle ces grandeurs sont connues est déterminée par le *Committee on Data for Science and Technology* (CODATA) [19–20]. Ces grandeurs sont généralement arrondies pour les calculs courants et le niveau de l'arrondi est susceptible d'introduire une erreur supérieure à l'incertitude. Le choix de l'arrondi doit être géré pédagogiquement, mais, scientifiquement, les méthodes utilisées dans les laboratoires sont moins précises que celles retenues par le CODATA et le chercheur possède donc toujours une « réserve » de décimales pour négliger l'erreur d'arrondi due aux constantes (voir le sous-paragraphe 3.4. pour une discussion sur l'arrondi du Faraday).

#### **2.5.2. Précision des résultats**

Le calcul d'incertitude peut être réalisé soit par la méthode de propagation des erreurs précédemment analysées, soit par une méthode statistique, puisque les mesures de plusieurs binômes sont accessibles.

### La propagation des erreurs

Elle nécessite d'ajouter les incertitudes en quadrature [21] et aboutit à 5,9 % d'incertitude ; la méthode est détaillée en annexe. Pour la ligne 1 du tableau 1, le résultat s'exprime ainsi :  $m_0 = 0,48 \pm 0,03$  g. Les nombres de chiffres significatifs de la valeur de  $m_0$  et de l'incertitude sont fixés par les règles de la référence [22].

### Le calcul statistique

Il prend en compte les différentes données récupérées auprès des élèves et permet d'exprimer le résultat en fonction de la moyenne  $\overline{m_0}$  des masses de vitamine C trouvées par les différents binômes et de l'écart type de ces valeurs  $\sigma_{m_0}$  [21].

Les données du tableau 1 conduisent à  $\overline{m_0} = 0,493$  g et  $\sigma_{m_0} = 0,0099$  g, soit un résultat exprimé (cf. annexe) sous la forme  $m_0 = 0,493 \pm 0,016$  mg.

Les deux valeurs sur la précision sont différentes, car elles résultent de deux types d'approches : la première est l'incertitude sur la méthode réalisée une unique fois en analysant les causes d'erreurs. La seconde est une approche statistique qui ne nécessite pas que les causes d'erreurs soient analysées, mais qui requière que la mesure soit répétée plusieurs fois.

### 3. DISCUSSION

#### 3.1. Coulométrie

Les expériences de coulométrie sont, d'une certaine façon, analogues aux titrages. Au lieu de mesurer un volume, on mesure un temps. La concentration de la solution titrante est analogue à l'intensité du courant, et tourner le robinet de la burette est équivalent à appuyer sur l'interrupteur. La coulométrie peut donc être présentée comme une généralisation de la notion de titrage.

Une coulométrie peut également être présentée comme une expérience d'électrolyse quantitative. Deux sortes de bilans sont accessibles, un bilan électrique et un bilan chimique. Les deux concordent. Ces bilans sont utilisables également pour prévoir la durée de fonctionnement d'une pile connaissant les masses de réactifs introduites, ou pour estimer ces masses à partir de l'indication en A.h. fourni sur les piles ou les accumulateurs (1 A.h. = 3600 C).

#### 3.2. Réactions aux électrodes

Les réactions aux électrodes peuvent facilement être confondues par les élèves avec les demi-équations des couples rédox. Ces dernières sont purement formelles alors que dans le cas d'une électrolyse, la réaction a effectivement lieu et les électrons qui apparaissent avec la forme oxydée ont une existence réelle. L'expérience de coulométrie met bien en évidence ces électrons puisque le courant qu'ils constituent fait l'objet d'une grande attention pendant l'expérience (il faut le maintenir constant ou l'intégrer) et qu'il intervient dans les calculs. Un tel travail contribue donc à distinguer les demi-équations et les équations aux électrodes, il aide les élèves à combattre les erreurs classiques dans ce domaine.

#### 3.3. Grandeur physique et pédagogie

Enseigner une grandeur, c'est aussi donner aux élèves des repères quantitatifs. Le travail ci-dessus permet de toucher du doigt que 1 C permet d'électrolyser une masse de cuivre  $m = 1 \times M/z \cdot F = 1 \times 63,54/2 \times 96500 = 0,33$  mg de cuivre ! C'est peu comparé à une mole de cuivre par exemple.

L'affinage industriel du cuivre se déroule comme l'expérience ci-dessus, mais avec des anodes initialement de 350 kg et de 1 m<sup>2</sup> de surface [23]. L'électrolyse dure vingt jours. Ces données permettent d'utiliser la loi de Faraday comme ci-dessus, mais avec des ordres de grandeur différents de ceux du TP. Ainsi, pour purifier 350 kg de cuivre, il faut impliquer un milliard de coulombs !

### 3.4. Chiffres significatifs du Faraday

Le Faraday est associé à la valeur « mythique » 96500. Faire recalculer ce nombre par des élèves est tentant, mais attention, la gestion des chiffres significatifs n'est pas aussi simple qu'il n'y paraît. Sa valeur précise est  $96485,3365 \pm 0,0021 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Une question pédagogiquement pertinente est de choisir le nombre de chiffres significatifs sur  $N$  et sur  $e$  qu'il faut fournir aux élèves pour qu'ils retrouvent la valeur enseignée de  $F$  à partir de la définition  $F = N \times e$ . Le tableau 3 montre que la valeur 96500 n'apparaît jamais dans les calculs, quel que soit le nombre de chiffres significatifs mis en jeu. Ce nombre résulte d'un arrondi suite à un calcul avec au moins quatre chiffres significatifs.

Ce tableau montre de surcroît que l'erreur relative systématique introduite par l'arrondi  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  est de  $1,5 \cdot 10^{-4}$ , négligeable devant nos erreurs aléatoires expérimentales (cf. paragraphe A.). Elle montre également qu'adopter  $F = 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  introduit également une erreur faible.

$N/10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$e/10^{-19} \text{ C}$	$N \times e/10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\left(\frac{u_F}{F}\right)$
6,0	1,6	9,6	$5,0 \cdot 10^{-3}$
6,02	1,60	9,63	$1,9 \cdot 10^{-3}$
6,022	1,602	9,647	$1,6 \cdot 10^{-4}$
6,0221	1,6021	9,6480	$5,5 \cdot 10^{-5}$
		9,6500	$1,5 \cdot 10^{-4}$
		10	$3,6 \cdot 10^{-2}$

**Tableau 3** - Valeurs du Faraday en fonction du nombre de chiffres significatifs donnés pour le nombre d'Avogadro et la charge élémentaire, et en dernière colonne, l'erreur relative systématique provoquée par l'arrondi.

## CONCLUSION

La grandeur quantité d'électricité, pour abstraite qu'elle paraisse, peut-être mise en jeu dans des expériences de coulométrie accessibles dès le lycée. Ses applications sont nombreuses tant sur le plan historique, expérimental, industriel que dans la vie de tous les jours. Il nous semble efficace d'inclure la coulométrie dans les TP ou les démarches d'investigation de chimie, car c'est l'occasion d'utiliser des concepts qui restent souvent incompris, même après des exercices.

Après un tel travail, l'élève attribue à la notion de quantité d'électricité et à son

unité bien plus que la charge d'une mole d'électrons. Grâce à des mesures, à des observations et à des calculs, il la relie à une masse de cuivre, à un titrage, à un temps, autant de notions qui lui sont plus familières que celle de mole ou d'électron. Au-delà de l'interprétation formelle de cette grandeur, il l'a utilisée dans une situation sur laquelle il a eu une emprise. Il l'a mise en jeu dans des procédures intuitives qu'il réinvestira ou transférera à d'autres situations : recharge de son téléphone portable, de la batterie des véhicules par exemple...

## REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient chaleureusement Philippe Richard (Institut de chimie moléculaire de l'Université de Bourgogne) pour son aide sur les calculs d'incertitudes.

## BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] J. Bridge, "Students' Misconceptions in Electrochemistry Regarding Current Flow in Electrolyte Solutions and the Salt", *J. Chem. Educ.*, vol. 74 n° 7, p. 819, 1997.
- [2] M. J. Sanger and T. J. Greenbowe, "Common Student Misconceptions in Electrochemistry: Galvanic, Electrolytic, and Concentration Cells", *J. Res. Sci. Teach.*, vol. 34, n° 4, p. 377-398, 1997.
- [3] I. Hawkins and A. J. Phelps, "Virtual laboratory vs. traditional laboratory: which is more effective for teaching electrochemistry?", *Chem. Educ. Res. Pract.*, vol. 14, p. 516-523, 2013.
- [4] P. F. Lott, "Instrumentation for electrodeposition and coulometry – Part one", *J. Chem. Educ.*, vol. 42 n° 4, p. A261-A282, 1965.
- [5] J. Sarrazin et M. Verdaguer, *L'oxydoréduction, concepts et expériences*, Paris : Ellipse 1991.
- [6] R. Barbe et J.-F. Le Maréchal, *La chimie expérimentale – 2. Chimie organique et minérale*. Paris : Dunod 2007.
- [7] E. Martinand-Lurin et R. Grüber, *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*, Paris : de Boeck, 2012.
- [8] J. T. Stock, "A century and a half of silver-based coulometry", *J. Chem. Educ.*, vol. 69, n° 12, p. 949-952, 1992.
- [9] <http://www.sizes.com/units/ampHist.htm>

- [10] A.A. Noyes, D. Devault, C.D. Coryell et T.J. Deahl, "Argentate Salts in Acid Solution. V. Oxidation Potentials, Equilibria with Higher Silver Oxides, and Formation of Nitrate Complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 59, n° 7, p. 1326–1337, 1937.
- [11] <http://www.chimix.com/an9/bac9/an95.htm>
- [12] <http://sgbd.ac-poitiers.fr/bde/exos/98VAL109/98VAL109.htm>
- [13] M. Dumoulin et J. Mesplede, *Un pas vers la Sup en Chimie: de la terminale à la prépa MPSI-PCSI-PTSI*, Paris : Bréal, p. 94, 2005.
- [14] I. Náray-Szabó, G. Argay and P. Szabó, "The structure of the Ag(I, III) Oxide Phases", *Acta Cryst.*, vol. 19 p. 180–184, 1965.
- [15] E.J.B. Rodijk, A.W. Maijenburg, M.G. Maas, D.H.A. Blank and J.E. ten Elshof, "Templated electrodeposition of Ag<sub>7</sub>NO<sub>11</sub> nanowires with very high oxidation states of silver", *Matter. Lett.*, vol. 65, p. 3374–3376, 2011.
- [16] M. Bertotti, J. Moreira Vaz and R. Telles, "Ascorbic Acid Determination in Natural Orange Juice: As a Teaching Tool of Coulometry and Polarography", *J. Chem. Educ.*, vol. 72, n° 5, p. 445, 1995.
- [17] B. Fosset, C. Lefrou, A. Masson et C. Mingotaud, *Chimie physique expérimentale*, Paris : Hermann, p. 93, 2000.
- [18] K.A. Van Lente, "Coulometry: A series experiment", *J. Chem. Educ.*, vol. 43, n° 6, p. 306–307, 1966.
- [19] <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/Table/allascii.txt>
- [20] <http://fr.arxiv.org/abs/1203.5425v1>
- [21] F.-X. Bally et J.-M. Berroir, « Incertitudes expérimentales », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 104, n° 928, p. 995–1019, novembre 2010.
- [22] [http://eduscol.education.fr/rnchimie/recom/lopes/chiffres\\_significatifs.pdf](http://eduscol.education.fr/rnchimie/recom/lopes/chiffres_significatifs.pdf)
- [23] <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm>
- [24] [http://www.labcluster.com/news2\\_3/Conseils\\_pesage.pdf](http://www.labcluster.com/news2_3/Conseils_pesage.pdf)
- [25] [http://eduscol.education.fr/rnchimie/phys/kohl/tp/tp\\_phys\\_ts1\\_stud.pdf](http://eduscol.education.fr/rnchimie/phys/kohl/tp/tp_phys_ts1_stud.pdf)

## Annexe

### Précisions sur les calculs d'incertitudes

Nous présentons ici le détail des calculs des incertitudes utilisées dans l'article. Nous exprimons par commodité les valeurs intermédiaires des calculs d'incertitudes avec deux chiffres significatifs.

#### A. LA MÉTHODE DE PROPAGATION DES ERREURS

Cette méthode s'utilise en ajoutant les incertitudes en quadrature [21]. Seules les erreurs aléatoires sont à considérer. En particulier, l'erreur systématique induite par l'arrondi ne doit pas entrer dans ce calcul. Les incertitudes considérées sont :

##### ◆ Stabilité du courant

Un intervalle de demi-largeur 1,0 mA (en l'absence d'intégrateur) associé à une distribution rectangulaire de l'intensité du courant conduit à l'incertitude

$$u_I = \frac{1,0}{\sqrt{3}} = 0,58 \text{ mA}.$$

##### ◆ Durée de l'électrolyse

En supposant que la distribution de l'erreur est triangulaire, l'incertitude sur la mesure de temps est

$$u_t = \frac{3,0}{\sqrt{6}} = 1,2 \text{ s}.$$

Puisque la durée de l'électrolyse est corrigée de la durée du blanc,  $\Delta t = t_{\text{exp}} - t_{\text{blanc}}$ , l'incertitude associée est

$$u_{\Delta t} = \sqrt{u_{t_{\text{exp}}}^2 + u_{t_{\text{blanc}}}^2} = \sqrt{2} \times \frac{3,0}{\sqrt{6}} = 1,7 \text{ s}.$$

##### ◆ Masse de comprimé pesée

L'erreur sur la détermination d'une masse a deux sources : la répétabilité et la linéarité [24]. Le manuel de la balance utilisée donne une incertitude de répétabilité de 0,10 mg associée à une distribution normale, soit  $u_{\text{rep}} = 0,10 \text{ mg}$ , et une erreur de linéarité de 0,20 mg associée à une distribution rectangulaire pour la linéarité, soit

$$u_l = \frac{0,20}{\sqrt{3}} = 0,12 \text{ mg}.$$

L'incertitude sur une mesure est donc

$$u_m = \sqrt{u_{\text{rep}}^2 + u_l^2} = 0,15 \text{ mg}.$$

Puisque chaque mesure se fait avec un tarage préalable, l'incertitude sur la détermi-

nation de la masse est en fait

$$u_{mass} = \sqrt{2} u_m = 0,22 \text{ mg}$$

Partant de l'équation (1), l'incertitude associée aux erreurs aléatoires sur la masse déduite du titrage coulométrique pour la ligne 1 du tableau 2 est donc :

$$\begin{aligned} \frac{u_{m_0}}{m_0} &= \sqrt{\left(\frac{u_I}{I}\right)^2 + \left(\frac{u_{\Delta t}}{\Delta t}\right)^2 + \left(\frac{u_{mass}}{m_c}\right)^2 + \left(\frac{u_{mass}}{m'}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{1,0/\sqrt{3}}{20,2}\right)^2 + \left(\frac{3,0/\sqrt{3}}{356}\right)^2 + \left(\frac{0,22}{1986,0}\right)^2 + \left(\frac{0,22}{27,0}\right)^2} \\ &= \sqrt{(2,9 \cdot 10^{-2})^2 + (4,9 \cdot 10^{-3})^2 + (1,1 \cdot 10^{-4})^2 + (8,1 \cdot 10^{-3})^2} \\ &= 0,030 \end{aligned}$$

Cette incertitude est entachée d'une erreur systématique due aux arrondis sur le Faraday et la masse molaire, mais cette erreur a été rendue négligeable en considérant suffisamment de chiffres significatifs pour ces constantes (cf. sous-paragraphes 2.5.1 et 3.4).

Pour avoir un degré de confiance de 95 % dans l'intervalle proposé, suite à ce calcul, il faut multiplier  $u_{m_0}$  par 1,96. Ce nombre est le coefficient d'élargissement en supposant que l'erreur résultante est à distribution normale. L'incertitude relative sur la masse de vitamine C dans le comprimé est donc de 5,9 % ; cela valide *a posteriori* que nous avons utilisé suffisamment de chiffres significatifs pour le Faraday et pour la masse molaire.

Le nombre de chiffres significatifs à conserver pour la valeur de la masse et celle de l'incertitude absolue est normalisé [22]. Il est recommandé d'exprimer le résultat ainsi :

$$m_0 = 0,48 \pm 0,03 \text{ g.}$$

La valeur 500 mg annoncée par le fabriquant est bien dans l'intervalle de confiance.

Il peut être intéressant d'analyser la contribution des principaux termes en réécrivant la relation ci-dessus comme :

$$\begin{aligned} (u_{m_0})^2 &= m_0^2 \left(\frac{u_I}{I}\right)^2 + m_0^2 \left(\frac{u_{\Delta t}}{\Delta t}\right)^2 + \left(\frac{u_{mass}}{m_c}\right)^2 + m_0^2 \left(\frac{u_{mass}}{m'}\right)^2 \\ &= 1,9 \cdot 10^2 + 5,5 + 2,9 \cdot 10^{-3} + 15 = 2,1 \cdot 10^2 \text{ mg}^2 \end{aligned}$$

Dans cette relation de propagation des erreurs, une erreur relative trois fois plus petite que la plus grande des erreurs relatives apporte une contribution négligeable. Qui plus est, nous aurions eu une bonne valeur de l'incertitude en ne considérant que l'incertitude sur l'intensité du courant. Cette relation montre également que la mesure de l'intensité est la clé pour améliorer cette méthode, d'où l'usage des intégrateurs.

Il faut noter que cette relation de propagation des erreurs relatives en quadrature n'est valable que si le résultat est un produit. Une relation plus générale [section 2.2.1 de la ref. 21] doit être utilisée pour les autres types de résultats comme les calculs de pH ou la relation de Snell-Descartes par exemple.

## B. LE CALCUL STATISTIQUE

Dans l'approche statistique, la masse mesurée s'exprime sous la forme suivante [21] :  $m_0 = \overline{m}_0 \pm k \frac{\sigma_{m_0}}{\sqrt{n}}$ , avec  $n$  le nombre de mesures.

Le peu de résultats disponibles (il en faudrait au moins une vingtaine) ne permet pas de considérer que la distribution des données suit une loi normale. Il faut alors utiliser la loi  $t$  de Student pour trouver le coefficient d'élargissement  $k$  donnant un degré de confiance de 95 %. Pour  $n = 4$  mesures, soit trois degrés de liberté, les tables [25] donnent 3,182.

L'écart type sur  $m_0$  se détermine par :

$$\sigma_{m_0} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_1^n (m_{0,i} - \overline{m}_0)^2} = 0,0099 \text{ g}$$

La précision sur la masse de vitamine C dans le comprimé est donc

$$\frac{\delta_{m_0}}{m_0} = 3,182 \frac{\sigma_{m_0}}{m_0 \sqrt{n}} = 3,182 \frac{0,0099}{0,483 \times \sqrt{4}} = 0,032 \text{ soit } 3,2 \%$$

La masse de vitamine C dans le comprimé s'exprime ainsi :

$$m_0 = 0,493 \pm 0,016 \text{ mg.}$$



**Jean-François LE MARÉCHAL**

*Maître de conférences*

Laboratoire de chimie

École normale supérieure (ENS)

Lyon (Rhône)



**Belén ALBELA**

*Maître de conférences*

Laboratoire de chimie

École normale supérieure (ENS)

Lyon (Rhône)



**Paul FLEURAT-LESSARD**

*Maître de conférences*

Laboratoire de chimie

École normale supérieure (ENS)

Lyon (Rhône)