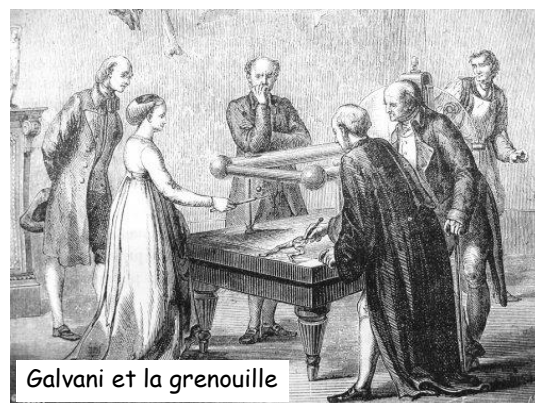


Quelques expériences avec les piles

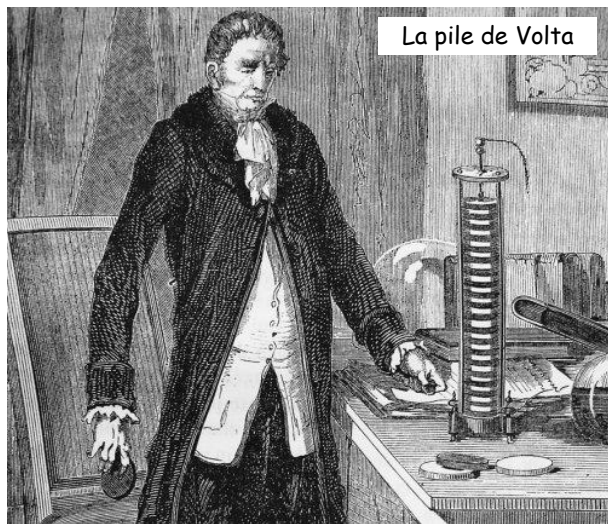
Un peu d'histoire sur l'invention de la pile :

En 1786, Luigi Galvani observe que les muscles d'une cuisse de grenouille se contractent lorsqu'elle est mise en contact avec des métaux, de la même manière que lorsqu'on la branche sur une machine électrostatique. Il découvre que la réaction est plus forte quand il utilise un instrument composé de deux métaux différents.



En opposition avec les travaux de Galvani (électricité d'origine animale), Alessandro Volta invente la première pile à colonne le 17 mars 1800⁶ ; ces premiers systèmes étaient constitués d'un « empilement » de disques de deux métaux différents séparés par des disques de feutre, imbibés d'acide, d'où le nom de l'invention.

Entre 1813 et 1815, William Hyde Wollaston développe la pile Wollaston dans laquelle l'électrode de cuivre entoure l'électrode de zinc. Cela permet de doubler la surface de l'électrode et de prolonger le fonctionnement de la pile.



En 1813, Napoléon fournit à l'École polytechnique une pile voltaïque de 600 couples de cuivre et de zinc, occupant 54 mètres carrés de surface. Humphry Davy fait construire une pile Cruickshank constituée de 200 auges et de 2 000 couples à l'institut Royal de Londres. Avec ces piles monumentales il était possible d'obtenir des intensités de 10 ampères, soit des puissances de l'ordre de la dizaine de kW.

En 1829, Antoine Becquerel crée la première pile à deux liquides séparés en enfermant la plaque de zinc en solution acide dans un gros intestin de bœuf, qui la sépare de l'électrode de cuivre placée dans un bain de sulfate de cuivre.

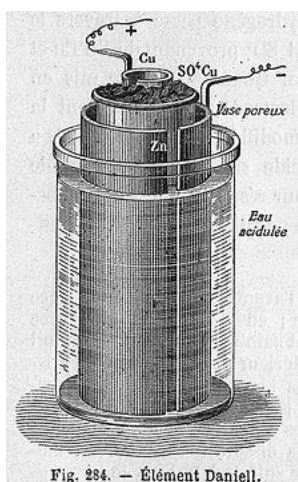
Le principe est amélioré en 1836 par John Frederic Daniell qui remplace l'intestin de bœuf par un vase en terre poreuse. La pile Daniell est la première à offrir une source durable d'énergie.

... A suivre ... , voir par exemple : [http://fr.wikipedia.org/wiki/Pile_&C3%A9lectrique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Pile_%C3%A9lectrique)

Les quatre principales technologies de piles grand public sont :

- pile alcaline : $(\ominus \text{Zn} | \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} | \text{K}^+ + \text{OH}^- | \text{MnO}(\text{OH}) | \text{MnO}_2 | \text{C} \oplus) ;$
- pile saline : $(\ominus \text{Zn} | \text{Zn}^{2+} | \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- | \text{MnO}(\text{OH}) | \text{MnO}_2 | \text{C} \oplus) ;$
- pile au lithium $(\ominus \text{Li}_{(s)} | \text{LiCl}_{(\text{SOCl}_2)} | \text{MnO}_2_{(s)}, \text{Mn}_2\text{O}_3_{(s)} | \text{Fe}_{(s)} \oplus) ;$
- On trouve aussi des piles à l'oxyde d'argent (certaines piles boutons pour montres) ou des piles zinc-air (utilisées notamment dans les prothèses auditives) $(\ominus \text{Zn} | \text{ZnO} || \text{Ag}_2\text{O} | \text{Ag} | \text{C} \oplus) .$

Rq : Depuis décembre 1998, les piles au mercure sont interdites en Europe (directive 98/101/CE) et aux États-Unis en raison de la toxicité et de l'impact environnemental du mercure.



Propriétés des réactifs utilisés

Substances chimiques	Phrases danger et prudence et pictogramme	Masse Molaire, données
Sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	 H302, H315, H319, H410	$M = 249,7 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fus}} = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ Très soluble dans l'eau
Sulfate de zinc $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	 H302, H318, H402	$M = 287,5 \text{ g.mol}^{-1}$
Chlorure de sodium NaCl		$M = 58,4 \text{ g.mol}^{-1}$ Solubilité dans l'eau : de 357 à 391 g/L selon la température
Chlorure de potassium KCl		$M = 74,5 \text{ g.mol}^{-1}$ Solubilité dans l'eau : 340 g/L

Données utiles : $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$; $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g/mol}$

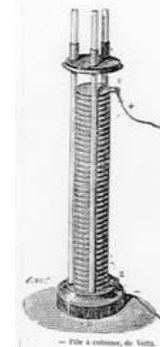
LE PORT DE LUNETTES ET DE GANTS DE PROTECTION EST INDISPENSABLE.

I. L'expérience historique de Volta

Vous disposez du matériel suivant : 2 plaques de zinc et de 2 plaques de cuivre, quelques morceaux de tissus, une solution d'eau salée saturée et un voltmètre.

✕ Réaliser la pile de Volta et en mesurer la force électromotrice (f.e.m) E avec le voltmètre.

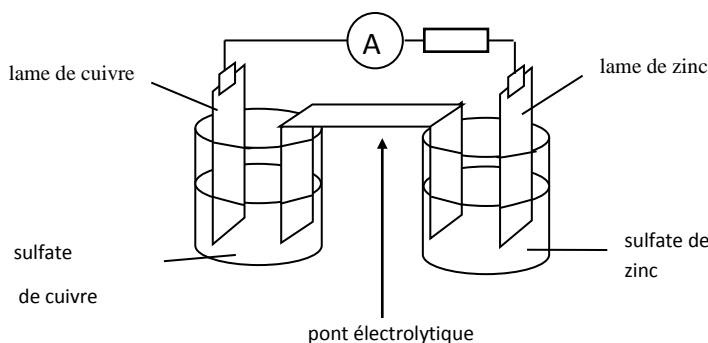
On trouve $E = \dots\dots\dots$



II. La pile Daniell

1) Réalisation et interprétation microscopique

On considère la pile Daniell réalisée avec 100 mL de solutions de concentrations $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, des lames de cuivre et de zinc et un pont électrolytique (tube en verre avec Agar agar ou papier filtre imbibé de solution de KCL saturée par exemple)

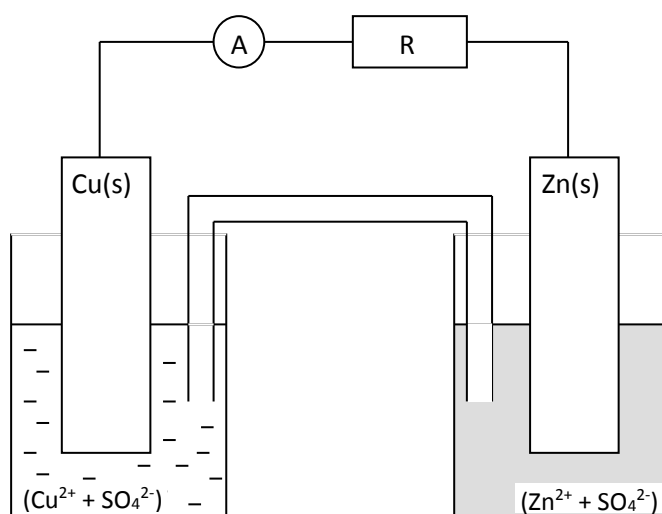


✕ Construire la pile et y brancher un ampèremètre et une résistance de 10Ω sans se soucier du sens.

Q1 Noter la valeur de l'intensité du courant lorsque la pile débite à travers la résistance. $I = \dots\dots\dots$

Q2 Recopier et compléter le schéma ci-dessous en ajoutant :

- la circulation des porteurs de charges
- la polarité des électrodes.
- les réactions aux électrodes.
- la transformation globale qui se produit dans la pile.
- La représentation formelle de la pile Daniell



Q3 A quel moment la pile sera-t-elle usée ?

Q4 En déduire sa durée de fonctionnement si elle débite un courant de 50 mA dans une résistance, ainsi que la masse de Zinc qu'elle aura alors perdue.

2) Force électromotrice (f.e.m) E et caractéristique de la pile

Mesure de la f.e.m

✕ Remplacer l'ensemble ampèremètre - résistance par un voltmètre et mesurer la f.e.m E de la pile

Noter sa valeur : $E = \dots\dots\dots$

Tracé de la caractéristique

✕ Sur le montage précédent, laisser le voltmètre et rajouter entre les électrodes un ampèremètre en série avec une résistance variable.

✕ Faire varier la valeur de la résistance et relever la tension U et l'intensité I correspondante.

Q5 A l'aide d'un tableur Tracer la caractéristique de la pile : $U = f(I)$.

Q6 Modéliser le graphe obtenu à l'aide d'une fonction appropriée et en déduire la valeur de la f.e.m E. Comparer cette valeur à celle mesurée précédemment puis comparer ces valeurs à la valeur théorique de la f.e.m calculée à partir des potentiels normaux donnés en annexe.

Q7 Sachant que pour une pile on a : $U = E - r.I$, avec r, résistance interne de la pile, déterminer la résistance interne de la pile.

3) Influence des concentrations sur la f.e.m. de la pile

Le principe de la manipulation consiste à étudier la variation de la f.e.m E de la pile Daniell en fonction de la concentration des ions Cu^{2+} (en gardant constante celle de Zn^{2+}).

✕ Par dilutions successives à partir de la solution mère de sulfate de cuivre, de concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, préparer les solutions indiquées dans le tableau suivant:

$[Zn^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}
$[Cu^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
$r = [Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$.	.	.
Log r	.	.	.
f.e.m E (V)	.	.	.

✕ Réaliser l'expérience pour pouvoir mesurer la f.e.m. de la pile pour les différentes concentrations de sulfate de cuivre.

Q8 Remplir le tableau précédent avec les valeurs de E.

Q9 Tracer la courbe $E=f(\text{Log } r)$.

Q10 Modéliser le graphe obtenu à l'aide d'une fonction appropriée.

Q11 Donner la loi de variation de la f.e.m E de la pile Daniell en fonction des concentrations.

Cette loi se met sous la forme $E=a.\log r+b$, Donner les valeurs de a et de b

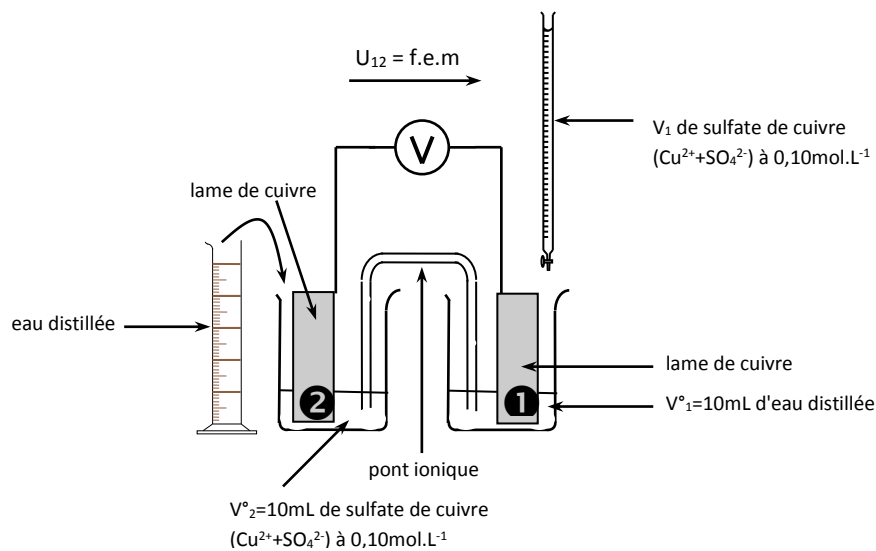
III. Application. Une pile étonnante : la pile de concentration

Il existe aussi des piles dites de concentration qui sont des dispositifs électrochimiques comme les piles (deux solutions et un pont salin) qui tirent leur énergie de la différence de concentration d'un soluté d'une solution à l'autre. Les solutions et les anodes sont toutes de même type. C'est une méthode simple pour fabriquer de l'électricité. Ce modèle de pile intervient surtout dans l'industrie métallurgique au niveau de la galvanisation et de l'étude de la corrosion.

Ici, on va considérer la pile basée sur la réaction $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$

Le but de la manipulation est de faire varier les concentrations dans les béchers 1 et 2 par des ajouts de sulfate de cuivre ou d'eau distillée, de mesurer la f.e.m de la pile et d'en déduire, dans chaque cas, le sens de la réaction qui s'y déroule.

✕ Réaliser le montage ci-dessous en prenant bien soin d'identifier les deux béchers.



✕ Pour chaque ajout, mesurer la f.e.m de la pile (après avoir homogénéisé les solutions) et compléter le tableau :

V_1 de sulfate de cuivre (mL)	1	3	5	10	20	25	25
$[\text{Cu}^{2+}]_{b1}$ (mol.L^{-1})							
V_2 d'eau distillée (mL)	0	0	0	10	20	40	80
$[\text{Cu}^{2+}]_{b2}$ (mol.L^{-1})							
$U_{12} = \text{f.e.m}$ (V)							

Q12 Selon le signe de la f.e.m faire :

- préciser les pôles de la pile.
- préciser la transformation qui se produit dans la pile lorsque celle-ci débite (bien identifier chaque couple du cuivre par les indices b_1 et b_2)
- donner le sens spontané de la transformation.

Annexe - Quelques notions sur les piles

Une pile électrochimique est un générateur qui transforme de l'énergie chimique en énergie électrique.

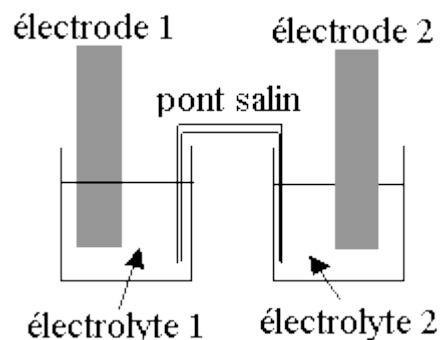
Constitution

Une pile est constituée par deux demi-piles reliées par un **pont salin**.

Chaque demi-pile est composée des espèces d'un couple oxydant/réducteur. Souvent le couple est formé d'un ion métallique M^{n+} et du métal M . L'électrode alors constituée du métal M . Les deux métaux sont appelés électrodes et constituent les pôles de la pile.

L'électrode qui est le siège de l'**oxydation** est appelée **anode** et constitue le **pôle -** de la pile.

L'électrode qui est le siège de la **réduction** est appelé **cathode** et constitue le **pôle +** de la pile.



Le pont salin est constitué d'un tube en U creux rempli d'une solution gélifiée conductrice concentrée (ou d'une simple feuille de papier imbibé d'une solution conductrice).

Les ions présents dans le pont salin (en général K^+ et Cl^- ou NO_3^-) n'interviennent pas dans la réaction d'oxydoréduction. Leur rôle est de permettre le passage du courant dans la pile et d'assurer la neutralité électrique des solutions.

Mouvement des porteurs de charges :

Les porteurs de charges sont des entités qui en se déplaçant, assurent le passage du courant.

Lorsque la pile débite, les porteurs de charges sont de deux sortes :

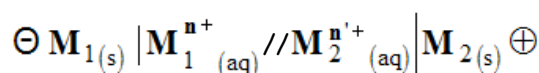
* Dans le circuit extérieur à la pile, ce sont des électrons qui circulent dans les fils et les conducteurs de la borne \ominus vers la borne \oplus .

* Dans le pont salin et dans les solutions, ce sont des ions qui se déplacent. Le mouvement des ions dans le pont salin permet aux solutions de rester électriquement neutres.

Représentation formelle d'une pile :

Cas de couples de la forme M^{n+} / M (M métal servant d'électrode).

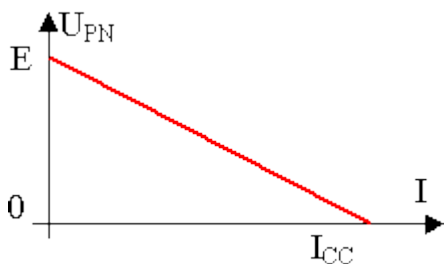
La représentation formelle de la pile est obtenue en plaçant la borne \ominus à gauche, la borne \oplus à droite et en indiquant les espèces chimiques rencontrées dans la pile. Le pont salin (ou la paroi poreuse) est représenté par une double barre //



Grandeurs caractéristiques :

1) Force électromotrice E et résistance interne r :

La caractéristique intensité-tension d'une pile est le graphique représentant U_{PN} en fonction de I .



Son équation est : $U_{PN} = E - r I$.

E est la force électromotrice (f.e.m) de la pile, mesurée en volt(V). $E > 0$
 C 'est la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite pas ($I = 0$ A).

Pour la mesurer, on branche un voltmètre aux bornes de la pile hors circuit,

E est la valeur absolue de la mesure.

r est la résistance interne de la pile, mesurée en ohm (Ω).

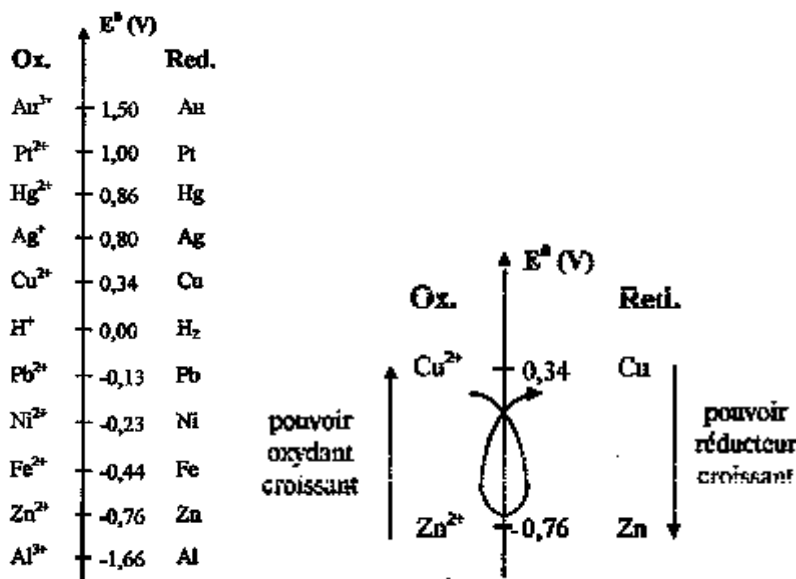
I_{cc} est le courant de court-circuit.

Rq : Les piles salines et alcalines ont une f.e.m. de 1,5 V, tandis que celle des piles au lithium varie de 1,5 à 3,6 V. Les piles de f.e.m. plus élevées sont constituées d'une association en série de cellules de 1,5 V (3 dans un pile 3LR12 de 4,5 V ; 6 dans une pile 6LF22 de 9V).

Détermination théorique de la force électromotrice

On peut prévoir la réaction spontanée entre deux couples oxydant/réducteur

Les travaux de Volta ont permis d'associer un potentiel normal d'oxydoréduction E_0 (en V) à chaque couple oxydant/réducteur. A partir de ces valeurs, un classement de tous les couples a donc été possible.



Plus E_0 est grand, plus l'oxydant du couple est fort et plus le réducteur est faible.

Exemple : Cu^{2+} est plus oxydant que Zn^{2+} et Zn est plus réducteur que Cu.

La réaction d'oxydoréduction spontanée entre deux couples s'effectue toujours entre le réducteur le plus fort et l'oxydant le plus fort (règle dite "du gamma").

2) Capacité en charge de la pile :

a) Quantité d'électricité débitée :

Lorsqu'une pile débite un courant d'intensité I constante pendant une durée t , la quantité d'électricité Q vaut :

$$Q = I \cdot \Delta t$$

Q : quantité d'électricité en coulomb (C)

I : intensité du courant continu en ampère (A)

Δt : durée en seconde (s)

On appelle capacité de la pile, la quantité maximale d'électricité fournie Q_{max} par la pile : $Q_{max} = I \cdot \Delta t_{max}$

b) Relation Quantité d'électricité - Quantité de matière

Soit $n(e^-)$ la quantité de matière d'électrons échangés pendant Δt_{max} , La quantité d'électricité mise en jeu au cours du fonctionnement d'une pile est égale à :

$$Q = n(e^-) \cdot N_A \cdot e = n(e^-) \cdot F$$

Q : quantité d'électricité Coulomb (C)

$n(e^-)$: la quantité de matière d'électrons échangés (mol)

N_A : nombre d'Avogadro ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ;

e : quantité d'électricité transportée par un électron = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

F est le faraday $1 F = N_A \cdot e \approx 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

C'est la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons

Matériel et produits

Paillasse pour un groupe

I. L'expérience historique de Volta

Deux plaques de cuivre, deux plaques de zinc
Tissus, feutre,
Eau salée saturée
Voltmètre, deux fils et deux pinces crocodiles

II. La pile Daniell

4 béchers de 150 mL
1 plaque de cuivre et 1 plaque de zinc
2 pinces crocodiles, 5 fils électriques, un ampèremètre, un voltmètre, une résistance de 10 Ohm, une résistance variable ou un rhéostat
Un pont électrolytique (tube en verre avec agar-agar ou papier filtre imbibé d'une solution saturée de chlorure de potassium)
150 mL de solution de sulfate de cuivre, 150 mL de solution de sulfate de zinc
Ordinateur avec tableur - grapheur
Pipette jaugée de 10 mL + propipette ou poire à pipeter
Fiole jaugée de 100 mL
1 pissette d'eau distillée, gants, lunettes

III. Application. Une pile étonnante : la pile de concentration

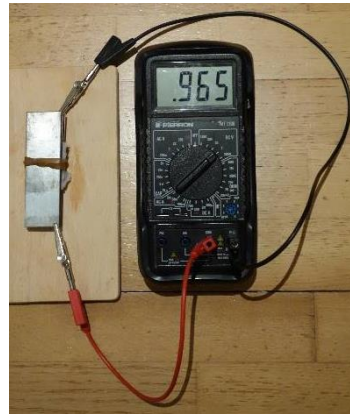
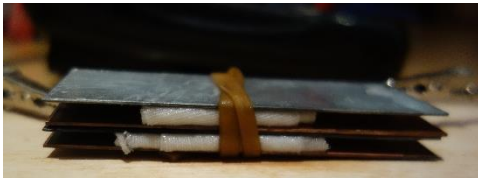
2 béchers de 150 mL
2 pinces crocodiles, 2 fils électriques et un voltmètre.
Un pont électrolytique (tube en verre avec agar-agar ou papier filtre imbibé d'une solution saturée de chlorure de potassium)
1 éprouvette graduée de 100 mL
1 burette graduée avec son support
100 mL de solution de sulfate de cuivre
1 pissette d'eau distillée, gants, lunettes

Au total, prévoir pour chaque élève :

250 mL de solution de sulfate de cuivre et 150 mL de solution de sulfate de zinc

CORRECTION

I. L'expérience historique de Volta

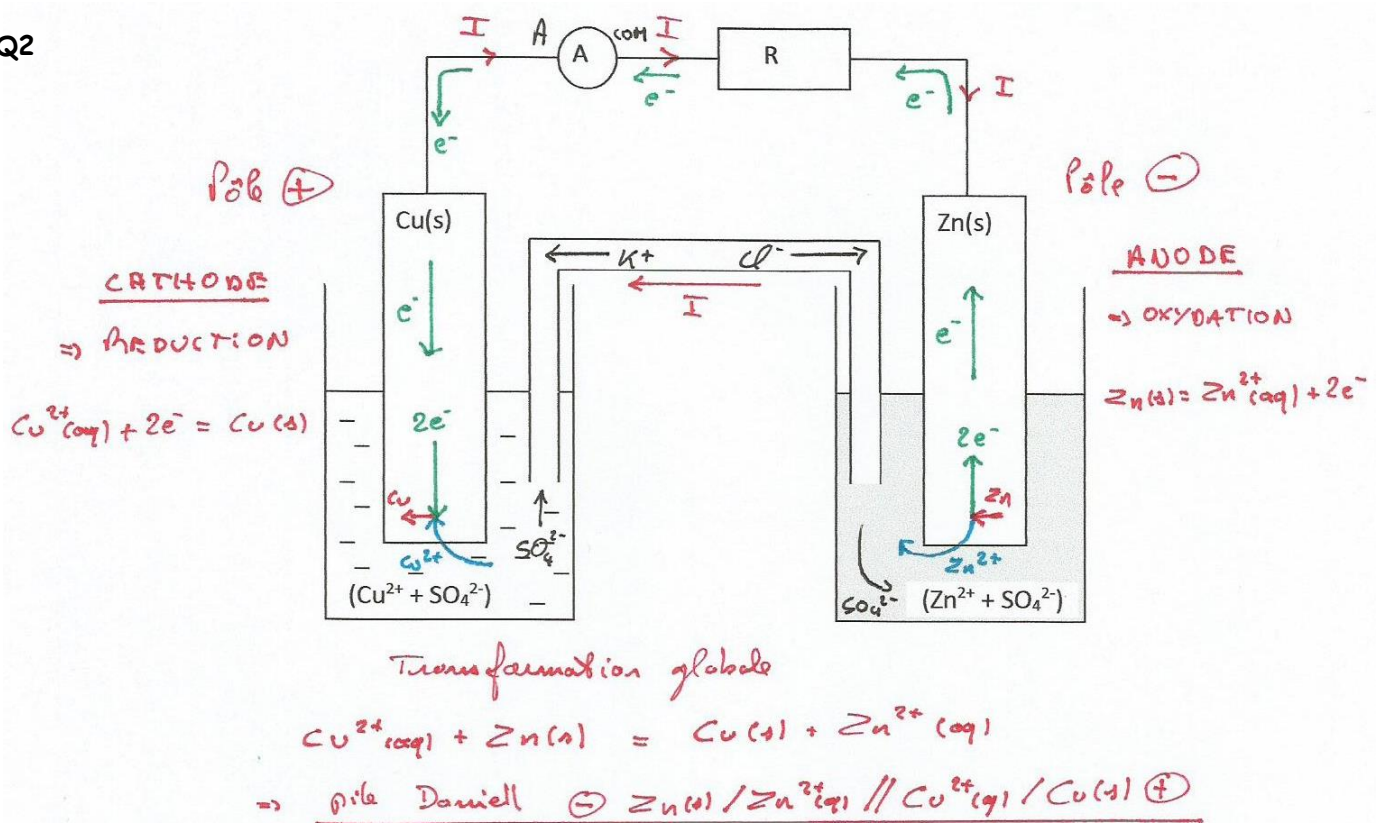


II. La pile Daniell

1) Réalisation et interprétation microscopique

Q1 On trouve $I = 0,7 \text{ mA}$

Q2



Q3 La pile sera utilisée lorsque les Cu^{2+} seront entièrement consommés (ou lorsque le Zinc sera entièrement consommé mais c'est impossible dans ce cas, car les ions Cu^{2+} sont nettement en défaut)

Q4 Réaction à la cathode : $\text{Cu}^{2+}(\text{s}) + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$

On sait que $Q = I \cdot \Delta t \Rightarrow \Delta t = Q/I = n(\text{e}^-) \cdot F / I$ avec $n(\text{e}^-)$ quantité de matière d'électrons échangés

Quantité de matière de Cu^{2+} dans le bécher : $n = C \cdot V = 0,1 \times 100 \cdot 10^{-3} = 10^{-2} \text{ mol}$.

Deux électrons sont échangés à chaque réaction donc $n(\text{e}^-) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$\Rightarrow \Delta t = 2 \cdot 10^{-2} \times 96500 / 50 \cdot 10^{-3} = 38600 \text{ s} = 10 \text{ h } 43 \text{ min } 20 \text{ s}$

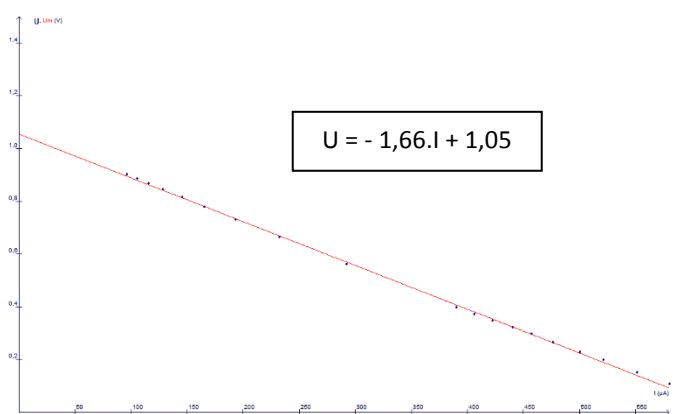
Pour la masse de zinc perdue on utilise le fait qu'il y a à l'anode la même quantité de matière d'électrons échangés.

On aura donc $n_{\text{Zn}} = 10^{-2} \text{ mol}$ donc masse perdue : $m_{\text{Zn}} = n \cdot M = 10^{-2} \times 65,4 = 0,654 \text{ g}$

2) Force électromotrice (f.e.m) E et caractéristique de la pile

On trouve $E = 1,08 \text{ V}$ par exemple

Q5 Caractéristique



Q6 On obtient la f.e.m E de la pile pour $I = 0 \text{ A}$ donc $E = 1,05 \text{ V}$, valeur proche de celle déterminée précédemment.

Avec les potentiels normaux et la règle du « gamma » on aura :

$$E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V}$$

Les valeurs expérimentales correspondent bien à la valeur théorique.

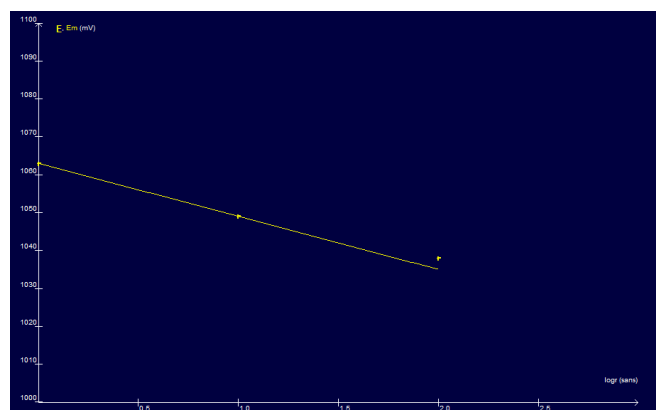
Q7 Résistance interne r

On a $U = E - r.I = -1,66.I + 1,05$ donc $r = 1,66 \Omega$

3) Influence des concentrations sur la f.e.m. de la pile

Q8 Q9

$[\text{Zn}^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}
$[\text{Cu}^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
$r = [\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$	1	10^1	10^2
Log r	0	1	2
f.e.m E (V)	1,063	1,049	1,038



Q10 Q11

$$E = -0,014 r + 1,063$$

III. Application. Une pile étonnante : la pile de concentration

Q12

Lorsque la f.e.m est positive on a : $U_{12} > 0$:

Aux électrodes, lorsque la pile débite, il se produit les transformations :

bécher 1 : Réduction Pôle + : $(\text{Cu}^{2+})_{b1} + 2e^- = (\text{Cu})_{b1}$

bécher 2 : Oxydation Pôle - : $(\text{Cu})_{b2} = (\text{Cu}^{2+})_{b2} + 2e^-$

Bilan : $(\text{Cu}^{2+})_{b1} + (\text{Cu})_{b2} = (\text{Cu}^{2+})_{b2} + (\text{Cu})_{b1}$ Le sens spontané de la transformation est le sens direct.

Lorsque la f.e.m est négative on a : $U_{12} < 0$:

Aux électrodes, lorsque la pile débite, il se produit les transformations :

bécher 1 : Oxydation Pôle - : $(\text{Cu})_{b1} = (\text{Cu}^{2+})_{b1} + 2e^-$

bécher 2 : Réduction Pôle + : $(\text{Cu}^{2+})_{b2} + 2e^- = (\text{Cu})_{b2}$

Bilan : $(\text{Cu})_{b1} + (\text{Cu}^{2+})_{b2} = (\text{Cu}^{2+})_{b1} + (\text{Cu})_{b2}$ Le sens spontané de la transformation est le sens inverse.