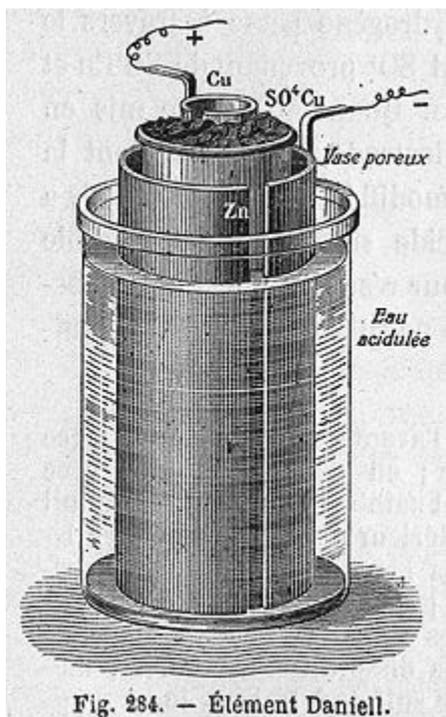


TP - La pile Daniell

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 1806 ; 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.



I. Propriétés des réactifs utilisés

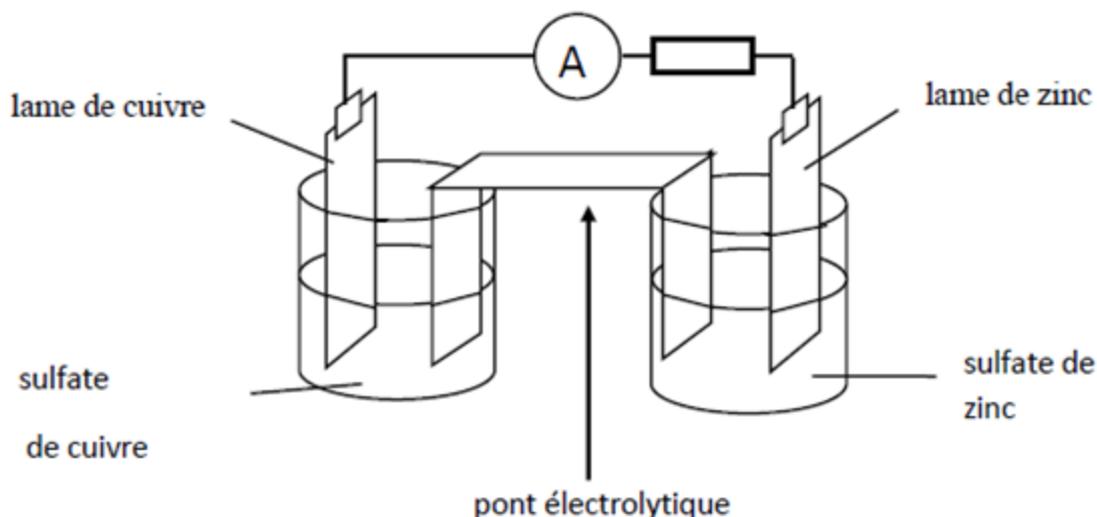
Substance chimique	Risques et sécurité	données
Sulfate de cuivre pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	H302, H315, H319, H410 	Tfus = 110 °C Très soluble dans l'eau M= 249,6 g mol ⁻¹
Sulfate de zinc heptahydraté $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	H302, H318, H402 	M= 287,5 g mol ⁻¹
Chlorure de potassium KCl		Très soluble dans l'eau

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

II. Réalisation et interprétation microscopique

On considère la pile Daniell réalisée avec environ 15 mL de solutions de concentrations 0,100 mol.L⁻¹, des lames de cuivre et de zinc et un pont électrolytique (papier filtre imbibé de solution de KCl saturée).

Pour cela, préparer V= 100 mL d'une solution de sulfate du cuivre à 0,100 mol.L⁻¹ par pesée du sel correspondant.

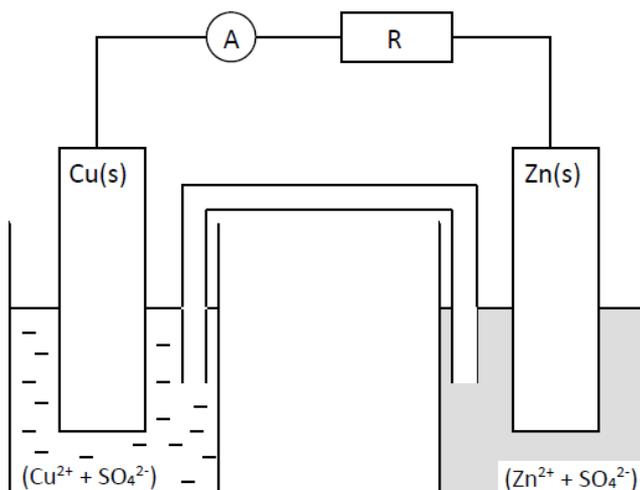


☒ Construire la pile et y brancher un ampèremètre et une résistance variable réglée (cf. annexes) à 10 Ω sans se soucier du sens.

Question 1 : Noter la valeur de l'intensité du courant lorsque la pile débite à travers la résistance.

Question 2 : En s'aidant des annexes, 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



Question 3 : A quel moment la pile sera-t-elle usée ?

Question 4 : 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.

III. 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.

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 entre 10 et 100 Ohm par pas de 10 Ohm et relever la tension U et l'intensité I correspondante.

Question 5 : Tracer sur papier millimétré la caractéristique de la pile : $U = f(I)$.

Question 6 : 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.

Question 7 : 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.

III. 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 $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, préparer 100 mL des solutions indiquées dans le tableau suivant :

$[Zn^{2+}] \text{ mol. L}^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
$[Cu^{2+}] \text{ mol. L}^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$r = [Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$			
log r			
fem (V)			

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

Question 8 : Remplir le tableau précédent avec les valeurs de E.

Question 9 : Tracer la courbe $E = f(\log r)$ sur papier millimétré.

Question 10 : Modéliser le graphe obtenu à l'aide d'une fonction appropriée.

Question 11 : 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

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 Mn^+ et du métal M . L'électrode est 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.

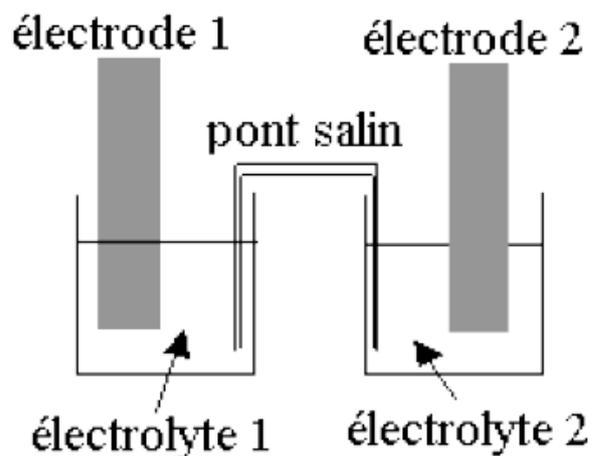
Mouvement des porteurs de charges :

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 - vers la borne +.

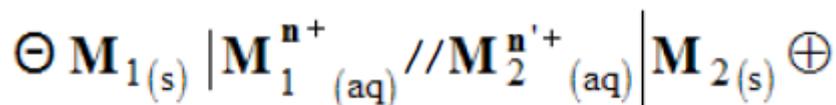
* Dans le pont salin et dans les solutions, ce sont des ions qui se déplacent. Le mouvement des ions dans le pont salin permet aux solutions de rester électriquement neutres.



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 - à gauche, la borne + 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 : $U_{PN} = E - r I$.

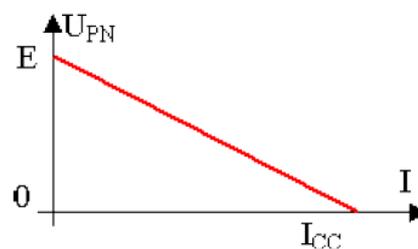
E est la force électromotrice (f.e.m) de la pile, mesurée en volt(V). $E > 0$. C'est la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite pas ($I = 0$ A).

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).

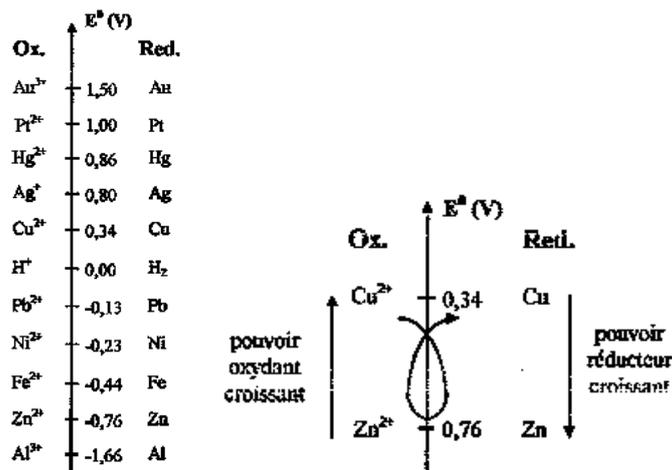
ICC est le courant de court-circuit.



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° 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 :

$$Q = I \Delta t$$

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 :

$$Q_{\text{max}} = I \cdot \Delta t_{\text{max}}$$

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)

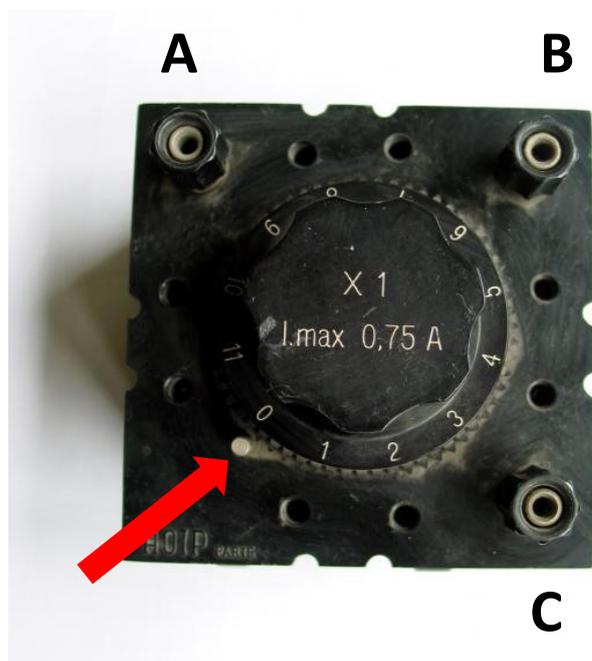
N_A : nombre d'Avogadro ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ;

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

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

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

Utilisation d'un boîtier AOIP à décades



Le branchement du dipôle s'effectue entre les bornes A et B. La valeur de la résistance en Ohm correspond au chiffre indiqué sur le plot (flèche) multiplié par le coefficient multiplicateur indiqué sur la roue (ici X1).

Matériel par élève:

5 Bêchers

1 plaque de cuivre et 1 plaque de zinc

1 verre de montre

1 spatule

2 pinces crocodiles, 5 fils électriques, 2 multimètres une résistance variable

Un pont électrolytique (papier filtre à imbiber d'une solution saturée de chlorure de potassium)

150 mL de solution de sulfate de zinc

Pipette jaugée de 10 mL + propipette ou poire à pipeter

Fiole jaugée de 100 mL

1 éprouvette graduée

1 pissette d'eau distillée, lunettes

2 feuilles de papier millimétré

Un schéma expliquant le fonctionnement de la résistance variable (branchements ...) ?