



TP N°10-PROF : LES PILES ELECTROCHIMIQUES

Objectifs :

- Montrer qu'une transformation chimique spontanée impliquant un échange d'électrons peut avoir lieu soit en mélangeant les espèces chimiques de deux couples oxydant/réducteur soit en les séparant ; dans ce dernier cas, montrer que la transformation correspondante est utilisable pour récupérer de l'énergie sous forme d'énergie électrique à l'aide d'un dispositif : la pile.
- Montrer qu'une pile délivre un courant en circuit fermé. Utiliser le critère d'évolution spontanée pour justifier le sens du courant observé ou pour le prévoir.
- Analyser la constitution d'une pile simple (ion métallique/métal) ; étudier son fonctionnement et ses caractéristiques en circuit *ouvert* et en circuit *fermé*.

Présentation de la démarche :

- Réaliser une **première expérience** en mélangeant les espèces chimiques de deux couples oxydant/réducteur pour conclure, sur la base d'une observation, quant au sens spontané d'évolution de la transformation chimique (la transformation doit être choisie de telle manière qu'elle donne lieu à une manifestation visible). En déduire qu'il y a échange d'électrons entre les deux couples. Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation. Connaissant la constante d'équilibre, vérifier que le sens d'évolution, prévu à l'aide du critère d'évolution spontanée, est en accord avec les observations expérimentales.
- Dans une **deuxième expérience**, mettre en évidence que le transfert d'électrons est encore possible en séparant les couples oxydant/réducteur :
 - ✓ Soit en amenant les élèves à construire une pile (par tâtonnement en disposant du matériel approprié) puis à en étudier le fonctionnement et les caractéristiques (en guidant par un questionnement collectif).
 - ✓ Soit en présentant une pile et en amenant les élèves à analyser sa constitution puis à en étudier le fonctionnement et les caractéristiques.

a) Étude du fonctionnement d'une pile en circuit fermé

Montrer à l'aide d'un ampèremètre que des électrons sont échangés par l'intermédiaire du circuit extérieur et que le sens de circulation des électrons satisfait au critère d'évolution spontanée. Préciser le sens de circulation de ce courant. Écrire les équations des réactions aux électrodes. Indiquer le mouvement des porteurs de charge dans l'ensemble du dispositif, en particulier dans le pont salin. Conclure que la pile en fonctionnement est un système hors équilibre.

b) Étude du fonctionnement d'une pile en circuit ouvert

Montrer à l'aide d'un voltmètre qu'il existe une tension aux bornes de la pile (différence de potentiel), appelée force électromotrice, f.é.m. En appliquant le critère d'évolution, montrer que l'on pouvait prévoir le signe de cette tension (ou inversement, ayant la polarité des électrodes prévoir le sens d'évolution).

c) Faire le schéma de la pile étudiée en indiquant la polarité des électrodes.

- Dans une **troisième expérience** (qui peut être collective), simuler l'évolution du comportement électrique d'une pile vers son état d'équilibre (décharge) en réalisant divers « états d'avancement » de l'évolution du système correspondant à des valeurs croissantes de l'avancement de la réaction mise en jeu dans la pile. Étudier alors l'évolution de la f.é.m. lors de l'usure de la pile. Montrer ainsi « qu'une pile s'use si l'on s'en sert ! »



Il est souhaitable qu'une expérience soit exploitée avant de passer à la suivante ; c'est pourquoi, dans le protocole, les questions et les éléments de réponse figurent aussitôt après l'expérience (et non rassemblés à la fin). L'enseignant veille à définir les termes nouveaux au fur et à mesure de leur introduction.

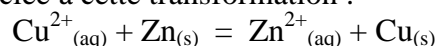
Prolongements possibles (en classe entière, si possible avec expériences de cours)

Construire d'autres piles en utilisant d'autres couples oxydant/réducteur et montrer qualitativement qu'aux bornes d'une pile il existe une tension électrique qui dépend :

- de la nature des couples oxydant/réducteur qui la constituent,
- de la concentration molaire des espèces chimiques qui la constituent.

II Questions 1 :

- 1) On observe la décoloration de la solution initialement bleue. Cette observation se traduit par l'écriture de l'équation de la réaction associée à cette transformation :



- 2) Le quotient de réaction dans l'état initial vaut :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = 1$$

Le quotient de réaction dans l'état d'équilibre s'écrit :

$$Q_{r,\text{éq.}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq.}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq.}}} ; \text{ or } Q_{r,\text{éq.}} = K \quad \text{et} \quad K = 10^{37}$$

Puisque $Q_{r,i} < K$, l'application du critère d'évolution permet de conclure que le système évolue dans le sens direct qui est bien celui qui a été observé.

III Expérience 2 :

Les ponts salins peuvent être remplacés par une large bande de papier filtre imbibée de solution de nitrate d'ammonium saturée, de dimensions : 8 cm de long, 4 cm de large, pliée en 4 dans le sens de la largeur.

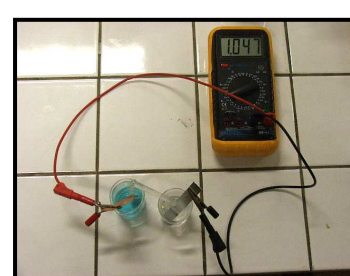
Compte tenu de la forte résistance interne de cette pile, on pourrait placer directement l'ampèremètre aux bornes de la pile (mesure du courant de court-circuit) mais, pour des raisons pédagogiques, il est préférable de lui associer une résistance, par exemple 22 Ω.



Circuit fermé



ZOOM



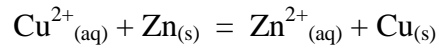
Circuit ouvert

IV Questions 2 :

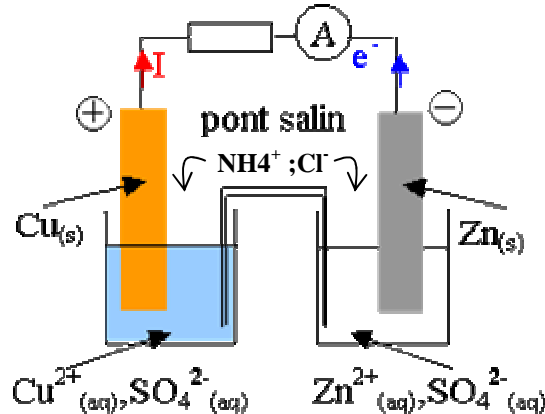
- 1) Lorsque le multimètre est placé en mode ampèremètre, on observe le passage d'un courant électrique, ce qui permet de dire que des porteurs de charges circulent dans le circuit. Dans le circuit extérieur, le sens de **circulation du courant du cuivre au zinc permet de dire que des électrons circulent du zinc vers le cuivre** ; transfert d'électrons à distance. Ces observations vérifient le critère d'évolution (voir expérience 1).

- 2) Les équations des réactions aux électrodes sont :
- $$\begin{aligned} \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^- &= \text{Cu}_{(\text{s})} \\ \text{Zn}_{(\text{s})} &= \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^- \end{aligned}$$

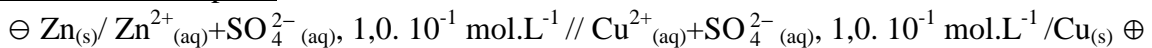
L'équation de la réaction associée à la transformation ayant lieu dans la pile est :



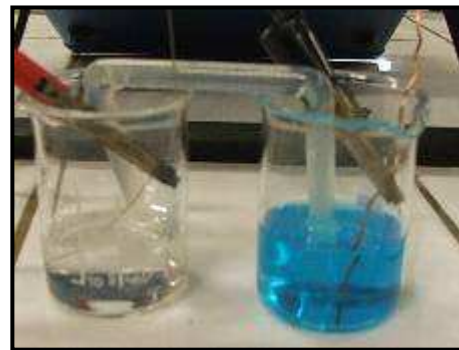
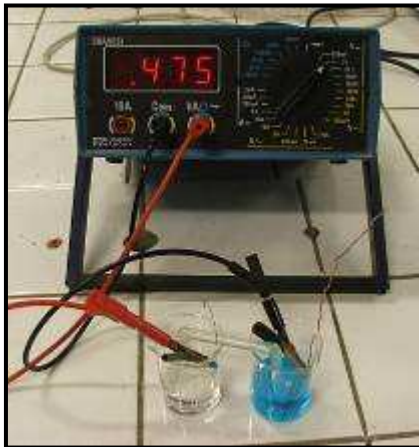
- 3) Le pont salin maintient l'**électroneutralité** des solutions d'électrolytes en permettant les échanges ioniques entre le pont et les solutions dans lesquelles il plonge et la continuité du **circuit électrique qui doit être fermé**.
- 4) La pile est un **système hors équilibre** car, tant qu'elle peut délivrer un courant, des électrons peuvent être échangés et le système peut évoluer car il n'a pas encore atteint son état d'équilibre.
- 5) et 6) Lorsque le multimètre est placé en mode voltmètre, on observe l'existence d'une **tension aux bornes de la pile, appelée force électromotrice**. Cela nous permet d'avoir la polarité des électrodes, celle-ci étant prévue par le critère d'évolution est déterminée.
- 7) Montage :



Schématisation de la pile :



V Expérience 3 (manipulation professeur) : simulation du comportement électrique d'une pile :



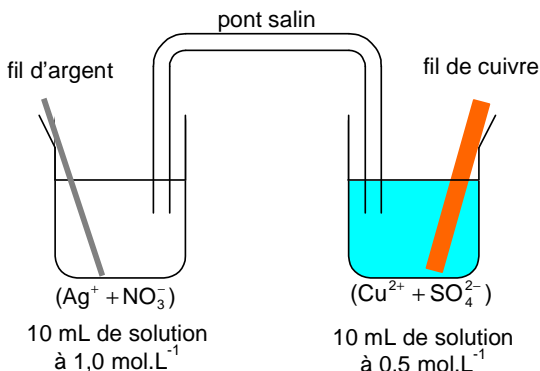
La transformation étant très lente, diverses piles sont construites pour simuler différents états du système chimique au cours de son évolution. Un multimètre permet de mesurer la tension à vide aux bornes de la pile.

La simulation faite avec la pile cuivre-zinc ne conduit pas à des résultats satisfaisants, il est donc proposé de travailler avec la pile cuivre-argent.

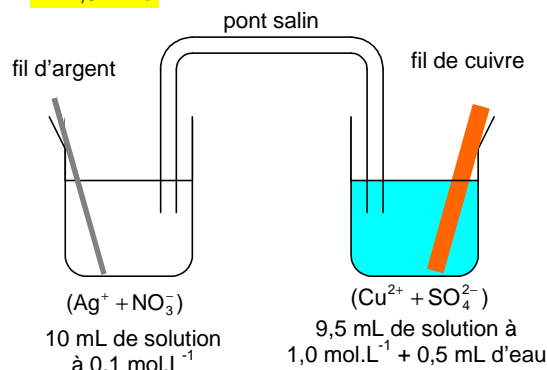
Pour des raisons de coût, une expérience collective est envisagée (un fil de 6 cm de long et de 0.5 mm de diamètre coûte environ 1,5 €).

On réalise les piles suivantes, chacune d'entre elles et relié à un voltmètre qui mesure la fém (on travaille pour un volume de 10 mL dans chaque compartiment) :

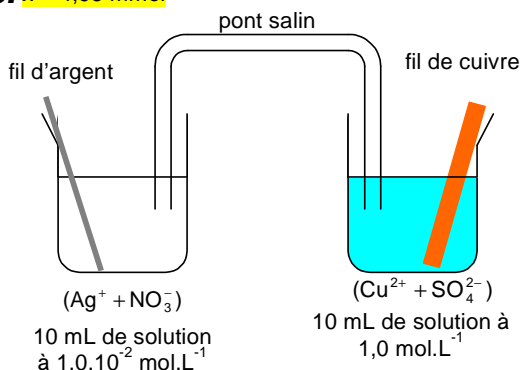
1. $x = 0,0 \text{ mmol}$



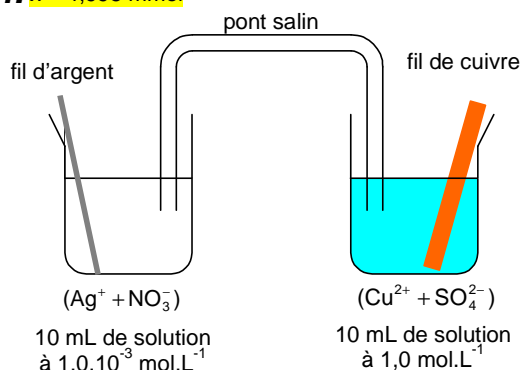
2. $x = 4,5 \text{ mmol}$



3. $x = 4,95 \text{ mmol}$



4. $x = 4,995 \text{ mmol}$



Pile n°	Equation de la réaction	$2\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{Cu}_{(\text{s})}$	$=$	$2\text{Ag}_{(\text{s})}$	$+$	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$	U (V)
1	Quantité de matière dans l'état initial (mmol)	10		excès		excès		5	0,45
	Quantité de matière au cours de la transformation : avancement x (mmol)	$10 - 2x$		excès		excès		$5 + x$	
2	Quantité de matière à l'avancement $x = 4,5 \text{ mmol}$	1,0		excès		excès		9,5	0,40
3	Quantité de matière à l'avancement $x = 4,95 \text{ mmol}$	0,10		excès		excès		9,95	0,36
4	Quantité de matière à l'avancement $x = 4,995 \text{ mmol}$	0,010		excès		excès		9,995	0,28

Observations :

Lorsque la pile débite, on épuise les réactifs et la fém chute.

La pile est donc complètement déchargée lorsque l'état d'équilibre de la réaction mise en jeu dans celle-ci est atteint.

On peut montrer que la concentration des ions argent I à l'équilibre est pratiquement nulle.

Remarque : lorsque la pile est déchargée, l'état d'équilibre chimique est atteint, la concentration molaire en ion argent(I), $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}$, est pratiquement égale à zéro.

$$\text{En effet } Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2} = \frac{(5 \cdot 10^{-3} + x_{\text{éq}}) \cdot V}{(10^{-2} - 2 \cdot x_{\text{éq}})^2} = K = 2,15 \cdot 10^{15}$$

$$\text{ce qui donne : } [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = 2,15 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \approx 0 \text{ mol.L}^{-1}$$



Conclusion :

Lorsque la pile débite, le système évolue vers son état d'équilibre. La tension à vide diminue pour s'annuler dans l'état d'équilibre. Dans cet état, on dit que la pile est usée : « La pile s'use si l'on s'en sert. »

Prolongements possibles :

Débattre sur la récupération des piles usagées, l'existence de piles rechargeables et pourquoi elles ne le sont pas toutes : Toutes les piles ne sont pas rechargeables, car lors de leur fonctionnement en récepteur, les réactions aux électrodes ne sont pas les réactions inverses de celles observées lorsque la pile fonctionne en générateur.

Il est possible, pour certains dispositifs appelés « piles rechargeables », de les recharger : c'est l'électrolyse. Un tel dispositif, dans lequel la transformation peut être forcée, moyennant un apport d'énergie, prend le nom d'accumulateur.

VI Expérience et questions 4 : De quels facteurs dépend la fém d'une pile ?

Dans le premier cas, en changeant un des couples oxydoréducteurs mis en jeu, on diminue la fém de la pile (pile A et B).

Dans le deuxième cas, en changeant uniquement la concentration d'un électrolyte, on augmente la fém de la pile (pile A et C).