

Manipulation n° 43

■ Etude de la pile Daniell

• Objectifs

- Déterminer les caractéristiques physiques : résistance interne et force électromotrice de la pile Daniell.
- Déterminer les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la réaction de la pile.

■ 43.1. Caractéristiques (E,r) de la pile Daniell

La pile Daniell correspond à l'association des deux demi-piles $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$ et $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$. On peut la fabriquer sans difficulté, mais elle est disponible dans le commerce et donc dans les laboratoires de lycée sous forme d'un vase poreux cylindrique contenant une solution de sulfate de cuivre(II) et une électrode en cuivre, entouré par une enveloppe cylindrique contenant la solution de sulfate de zinc dans laquelle plonge l'électrode en zinc.

• Matériel et réactifs

- 2 bechers de 100mL ; un ampèremètre ; un voltmètre ; une résistance variable de 0 à 100 Ω .
- Une lame de cuivre et une lame de zinc ; vase poreux.
- Solution de sulfate de cuivre à 0,5 mol L^{-1} ; solution de sulfate de zinc à 0,5 mol L^{-1} .
- Plaque chauffante et cristalliseur de 500 mL pouvant contenir les deux bechers.

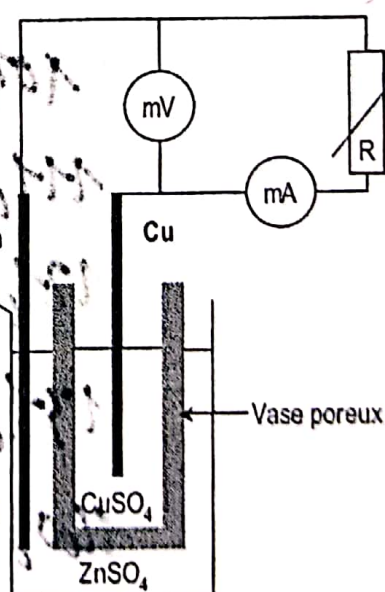
• Mode opératoire et résultats

- Réaliser une pile Daniell en associant l'électrode de cuivre dans la solution à 0,5 mol L^{-1} en ions Cu^{2+} , le vase poreux, la solution à 0,5 mol L^{-1} en ions Zn^{2+} et l'électrode de zinc.

- Réaliser un circuit comprenant la pile Daniell, la résistance, l'ampèremètre en série. Le voltmètre est branché aux deux bornes métalliques.

- Fermer le circuit et mesurer les couples de valeurs (I, U) pour la résistance R variant de 0 à 100 Ω .

- Tracer la caractéristique : $U = f(I)$.



Exemple de valeurs expérimentales :

$10^3 I / A$	0	0,93	1,94	3,03	4,07	4,23	4,59	5,27	6,57	7,0
U / V	1,098	0,951	0,809	0,647	0,498	0,476	0,423	0,327	0,142	0,081

Une analyse de régression linéaire fournit: $U = 1,0896 - 144,7 I$.

La force électromotrice de la pile utilisée est égale à 1,09 V et sa résistance interne est de 145 Ω .

■ 43.2. Grandeurs thermodynamiques associées à la réaction de la pile

• Mode opératoire

Placer les deux bechers contenant 100 mL de chaque solution dans le cristalliseur, lui-même placé sur la plaque chauffante. Installer les électrodes, le pont salin, le dispositif d'agitation, le thermomètre dans un des bechers.

Lancer le chauffage et faire une série de mesures de la ddp E en fonction de la température entre 20 et 60°C.

• Résultats

Réaction chimique lorsque la pile débite : $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

Grandeurs thermodynamiques associées : $\Delta_r G = -2 F \cdot E$; $\Delta_r S = 2 F \cdot \frac{dE}{dT}$; $\Delta_r H = 2 F(T \frac{dE}{dT} - E)$.

De la mesure de la pente de la droite $E = f(T)$, on déduit le coefficient de température de la pile $\frac{dE}{dT}$, d'où la valeur de $\Delta_r S$; à une température donnée, calculer $\Delta_r G$ et en déduire $\Delta_r H$.

Remarque : avec les concentrations utilisées, les grandeurs thermodynamiques se rapprochent des valeurs des grandeurs standard tabulées ci-dessous.

Espèce	Zn(s)	Zn ²⁺ (aq)	Cu(s)	Cu ²⁺ (aq)
$\Delta_r G^0 / kJ mol^{-1}$	0	- 147,16	0	65,7