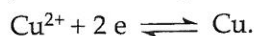


14.1 PILES

Une pile est toujours l'union de deux demi-piles. Chaque demi-pile est constituée d'une électrode et de deux réactifs chimiques formant un couple rédox. À chaque demi-pile est donc associée une demi-équation rédox, par exemple :

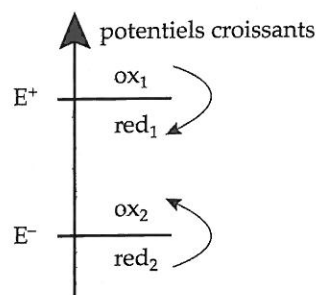


L'électrode d'une telle demi-pile est au potentiel $E_{\text{demi-pile}}$ donné par l'équation de Nernst :

$$E_{\text{demi-pile}} = 0,34 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}].$$

La ddp aux bornes de la pile est donnée par la différence des potentiels de chaque demi-pile. La borne (+) de la pile est celle dont le $E_{\text{demi-pile}}$ est le plus élevé ; on le note E^+ , l'autre étant noté E^- .

Quand la pile fonctionne, l'équation rédox constituée par la combinaison des 2 demi-équations des 2 demi-piles évolue dans le sens donné sur le schéma ci-contre.



À l'une des demi-piles il y a une oxydation et à l'autre il y a une réduction.

Vocabulaire : l'Anode est la demi-pile où il y a Oxydation, la Cathode est la demi-pile où il y a Réduction. Ce vocabulaire est le même que pour les électrolyses.³

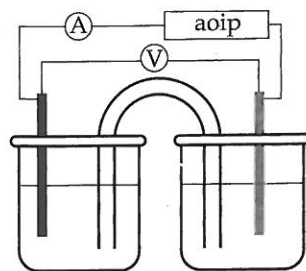
Prép.	Prés.	Compr.
2	2	3

14.1.1 La pile Daniell

14.1.1.1 Expérience

La pile Daniell permet de passer en revue ce qu'il faut connaître sur les piles.

Matériel et produits : 2 béchers de 100 mL, boîtes AOIP 100 et 1000 Ω , fils électriques et pinces croco, ampère-mètre, voltmètre, lame de cuivre et lame de zinc, solution de sulfate de cuivre et solution de sulfate de zinc de même concentration, par exemple 0,1 mol.L⁻¹, pont ionique⁴.



3. Ce qui change, entre pile et électrolyse, c'est le signe (+) ou (-) des électrodes.
4. Un pont ionique très pratique peut-être constitué par un tube en U de quelques millimètres de diamètre rempli d'un gel préparé à partir d'une solution de nitrate de potassium à 5 % en masse et d'agar-agar à 1 % que l'on fait bouillir. Le tube en U a été rempli alors que la solution est encore chaude et liquide. Le gel est ainsi formé dans le tube en U.

Mode opératoire

Préparation de la pile Daniell

• Dans un bécher de 100 mL, mettre une solution $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate de cuivre et tremper une lame de cuivre préalablement frottée à la toile émeri. C'est la première demi-pile.

• Dans un autre bécher, mettre une solution de sulfate de zinc de même concentration et tremper une lame de zinc également propre ; c'est la deuxième demi-pile.

• Relier les deux béchers par un pont ionique.

Utilisation de la pile Daniell

• Mettre en série la pile, 2 boîtes AOIP 100 et 1000Ω , et un ampèremètre.

• Mesurer la tension aux bornes de la pile pour différentes valeurs de la résistance. Tracer, avec 5 ou 6 points, la caractéristique de la pile Daniell, $i = f(e)$ (on peut court-circuiter cette pile sans risque).⁵

Signification

• La lame de cuivre, en présence d'ions Cu^{2+} , est à un potentiel donné par l'équation de Nernst.

• On ne peut avoir accès à la mesure de ce potentiel qu'en constituant une autre demi-pile et en mesurant la ddp entre les deux demi-piles.

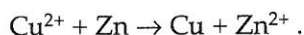
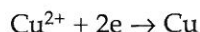
• La lame de zinc, en présence d'ions Zn^{2+} , est à un potentiel donné par l'équation de Nernst.

• Le pont ionique permet le passage des ions d'un bécher à l'autre, sans que les solutions ne se mélangent.

• On va contrôler le courant débité par la demi-pile en modifiant la résistance externe.

• Ce n'est plus de la chimie, c'est de l'électrocinétique.

Les deux demi-équations et l'équation-bilan sont :



RÉSULTATS

Les résultats numériques dépendent de la façon dont la pile a été fabriquée. Avec un pont en gel d'agar-agar, le courant ne dépasse pas quelques mA. Avec du matériel plus sophistiqué, par exemple une membrane poreuse en guise de pont et des électrodes de grande surface, on peut atteindre quelques centaines de mA.

En faisant varier la résistance aux bornes de la pile, on obtient :

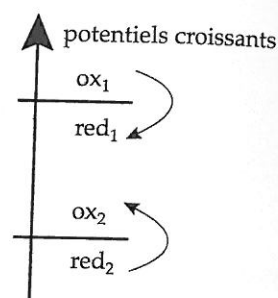
i / mA	0	0,25	0,5	1,02	1,25	1,41
ddp / V	$1,08^6$	0,92	0,75	0,41	0,26	0,15

5. En fait, la résistance interne de la pile est loin d'être négligeable. Le court-circuit des bornes de la pile n'est donc pas un réel court-circuit.

6. À courant nul, on peut également retrouver la fem de la pile Daniell à partir des potentiels

La demi-pile est constituée d'un couple redox. À chaque demi-pile :

Le potentiel est donné par l'équation de

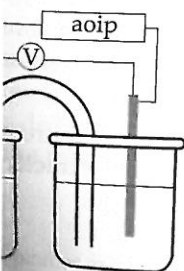


à une réduction.

La Cathode est la demi-pile où se fait l'oxydation.

Prép.	Prés.	Compr.
2	2	3

à faire sur les piles.



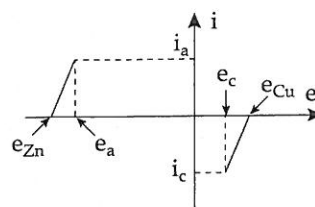
Les électrodes sont immergées dans des solutions de quelques millimètres de hauteur. La solution est encore saturée en ions potassium à 5 % en masse et

COMMENTAIRES

• Si l'on impose une tension extérieure et que la pile fonctionne en électrolyse et non en générateur, on retrouve approximativement les mêmes valeurs mais avec des signes inversés.

• Les courbes intensité-potentiel, telles qu'elles ont été mesurées au 13.2.2, ne sont pas simples à exploiter dans le cas d'une pile. Il est expérimentalement possible⁷ de mettre une électrode au calomel dans chaque demi-pile et de mesurer le potentiel de chaque électrode par rapport à l'électrode au calomel qui se trouve dans la même demi-pile.

On montre alors que le potentiel de chaque électrode varie peu quand le courant débité par la pile augmente (de e_{Zn} à e_a ou de e_{Cu} à e_c sur le schéma ci-contre) ; en effet ce courant reste très faible, de l'ordre du milliampère. C'est la résistance interne de la pile qui provoque toute la différence de potentiel. On peut évaluer cette résistance interne ; en court-circuit⁸ on a environ $i_a = -i_c = 1,5 \text{ mA}$; Comme la fem de la pile vaut alors $e_c - e_a \approx 1 \text{ V}$, la résistance interne est donc $R \approx 1/1,5 \cdot 10^{-3} = 667 \Omega$.

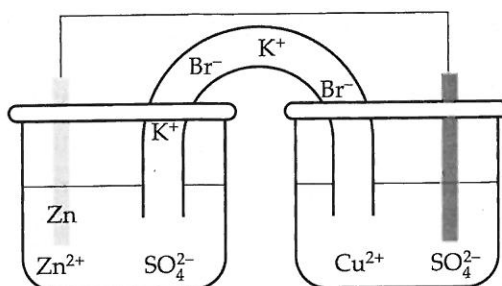


Variation du potentiel de chaque électrode en fonction du courant débité, pour une pile Daniell

14.1.1.2 Fonctionnement de la pile et nécessité du pont ionique

Ces schémas symbolisent le déplacement des ions et des électrons au sein de la pile Daniell pendant son fonctionnement. Ils ne représentent pas la chronologie du fonctionnement ; ce qui est représenté successivement est, en fait, simultané.

La pile Daniell vient d'être assemblée ; la lame de zinc, à gauche, trempe dans la solution de sulfate de zinc et la lame de cuivre, à droite, trempe dans la solution de sulfate de cuivre.



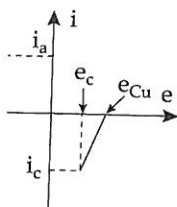
chimiques des ions : $\mu^\circ(\text{Cu}^{2+}) = 66\,546 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\mu^\circ(\text{Zn}^{2+}) = -147\,245 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\mu^\circ(\text{Cu})$ et $\mu^\circ(\text{Zn}) = 0$). Le $\Delta_r G^\circ$ de la réaction qui a lieu au sein de la pile ($\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$) vaut $-2 \times 96\,500 \times E^\circ$ d'une part et $\mu^\circ(\text{Zn}^{2+}) - \mu^\circ(\text{Cu}^{2+})$ d'autre part.

7. J. Sarrazin, M. Verdaguer, *L'Oxydoréduction*, Ellipse, 1991, p. 284.

8. Il y a court-circuit, c'est-à-dire que les deux électrodes sont physiquement reliées aux bornes d'un ampèremètre. Elles sont donc au même potentiel. Comment se fait-il alors que sur le graphe $i = f(e)$, les deux électrodes aient des potentiels différents, e_a et e_c ? Réponse ; ces deux « potentiels » sont, en fait, des « différences de potentiel » entre l'électrode de zinc et l'électrode au calomel d'une part, et entre l'électrode de cuivre et l'autre électrode au calomel d'autre part. Les deux électrodes au calomel sont séparées par le pont ionique de résistance R ; quand le courant qui circule vaut i , les deux électrodes au calomel sont à des potentiels qui diffèrent de $R \cdot i$.

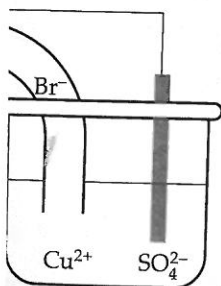
électrolyse et non en
rais avec des signes

u 13.2.2, ne sont pas
possible⁷ de mettre
potentiel de chaque
même demi-pile.



du potentiel
de l'électrode
du courant débité,
de la pile Daniell

inique



La pile Daniell débite ; la lame de zinc s'oxyde⁹ ; 2 électrons sont fournis par la lame de zinc pour chaque atome de zinc qui se transforme en ion Zn^{2+} .

Ces électrons vont jusqu'à la lame de cuivre et vont se fixer à un ion Cu^{2+} en solution. Sur le schéma, on s'arrange pour que les flèches indiquant le déplacement des électrons n'aillent pas dans la solution.

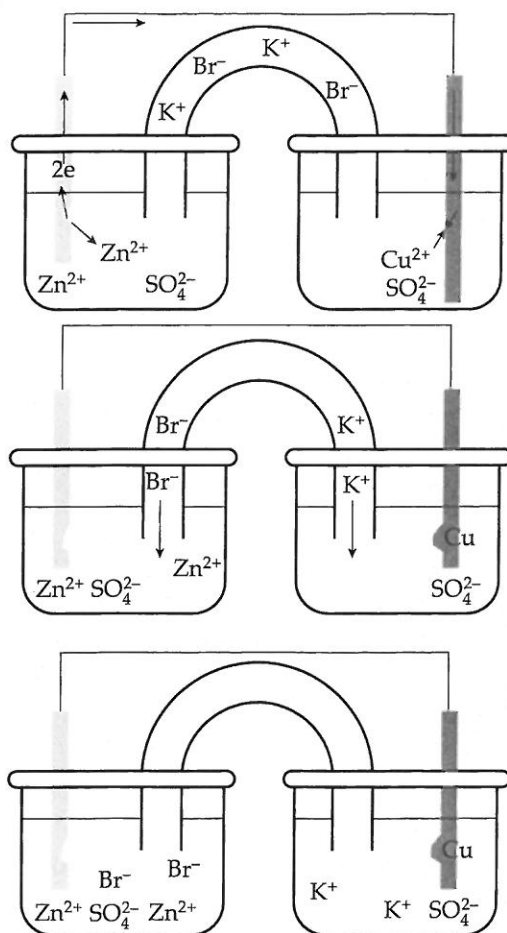
Bien que la neutralité électrique globale soit conservée pour l'ensemble de la pile, on constate qu'il y a un excès de cations dans le bécier de gauche et un excès d'anions dans le bécier de droite.

Cela ne peut rester ainsi ; le pont ionique permet la migration d'anions et de cations pour compenser ce déséquilibre de charge¹⁰.

Dans cet état, la neutralité électrique de chaque partie de la pile est rétablie.

Le pont ionique contient toujours des ions (non représentés), de même que le bécier de gauche contient toujours une solution bleue, témoignant qu'il reste encore une solution de sulfate de cuivre, mais moins concentrée bien sûr.

Le pont ionique permet également la migration de Cu^{2+} , Zn^{2+} et SO_4^{2-} , ce qui n'a pas été représenté ici.



Prep.	Prés.	Compr.
2	2	2

14.1.2 Pile de concentration

Le potentiel d'une électrode de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre de concentration $[\text{Cu}^{2+}]$, traversée par un courant nul ou très faible est donné par l'équation de Nernst : $E = E^\circ + 0,03 \log[\text{Cu}^{2+}]$. Comme ce potentiel est fonction de la concentration en ions Cu^{2+} , deux lames de cuivre ont des potentiels différents dès qu'elles trempent dans des solutions de concentration différente. On appelle pile de concentration, une pile constituée de deux demi-piles de même nature mais dont la concentration en électrolyte diffère.

9. Il ne faut surtout pas représenter un fonctionnement de la pile pour lequel les électrons seraient fournis par la lame de cuivre. La réaction rédox n'est spontanément possible que dans un seul sens : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

10. On comprend grâce à ce schéma la nécessité absolue du pont ionique. En son absence, il ne peut y avoir de fonctionnement possible puisque la règle d'électroneutralité de la matière est réellement incontournable.

($\mu^\circ(\text{Cu})$ et $\mu^\circ(\text{Zn}) = 0$).
vaut $-2 \times 96\,500 \times E^\circ$

liées aux bornes d'un
e sur le graphe $i = f(e)$,
aux « potentiels » sont,
au calomel d'une part,
les deux électrodes au
qui circule vaut i , les