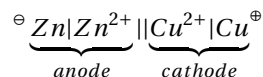


# TP n°2 Chimie des solutions: Etude expérimentale des piles

CAPACITÉS EXPÉRIMENTALES EXIGIBLES: • Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.

OBJECTIFS CONNEXES: • Modéliser et schématiser le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode, ou à partir d'une mesure d'intensité de courant.

Le but de cette manipulation est d'une part de confectionner plusieurs pile rédox à partir de demi-piles et d'en donner un modélisation (cathode, anode, sens de déplacement des électrons, sens de déplacement du courant), et d'autre part de réaliser l'étude de l'influence de la concentration de l'électrolyte d'une demi-pile sur la f.e.m. de la pile Daniell:



## 1 Matériel et solutions disponibles

### • Sur chaque paillasse:

- 5 béchers par groupe  $V = 250 \text{ mL}$
- 1 lame de cuivre, 1 de zinc, 1 de fer, et 1 de plomb
- papier de verre
- 1 pont salin
- 2 multimètres (1 voltmètre, 1 ampèremètre)
- 1 boîte à décade de résistances
- plusieurs fils de connexion
- 2 pinces crocodile

### • Pour toute la salle de TP: (paillasse enseignant)

- Thermomètre mesurant la température de la salle.
- Solutions de nitrate de plomb (II), sulfate de cuivre (II), sulfate de zinc (II), sulfate de fer (II)  $C_i = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (sel de Mohr)
- solutions de sulfate de cuivre (II) de concentration  $C_{Cu^{2+}} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- Solution de sulfate de zinc (II) de concentrations  $C_{1Zn^{2+}} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $C_{2Zn^{2+}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $C_{3Zn^{2+}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , et  $C_{4Zn^{2+}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

## 2 Données

On donne les potentiels standard des différents couples rédox mis en jeu dans ce TP:

Couple	$E^0(V)$
$Cu_{(aq)}^{2+} / Cu_{(s)}$	0,34 V
$Fe_{(aq)}^{2+} / Fe_{(s)}$	-0,44 V
$Pb_{(aq)}^{2+} / Pb_{(s)}$	-0,126 V
$Zn_{(aq)}^{2+} / Zn_{(s)}$	-0,76 V

## 3 Etude expérimentale des piles et modélisation

### 3.1 Modélisation électrochimique d'une pile

#### MANIPULATION:

- Décaper soigneusement les lames métalliques à l'aide du papier de verre avant de les plonger dans les solutions électrolytiques.
- Réaliser dans les béchers fournis les demi-piles suivantes:  $Cu_{(aq)}^{2+} / Cu_{(s)}$ ,  $Fe_{(aq)}^{2+} / Fe_{(s)}$ ,  $Pb_{(aq)}^{2+} / Pb_{(s)}$ ,  $Zn_{(aq)}^{2+} / Zn_{(s)}$
- Constituer toutes les piles possibles à partir des demi-piles confectionnées, et mesurer pour chacune d'entre-elle sa f.e.m.
- En déduire pour chaque pile:
  - la position de la cathode, celle de l'anode, le nom des réactions ayant lieu aux bornes de chacune,
  - Les demi-équations rédox de chaque 1/2 piles,
  - sa notation conventionnelle.

## 3.2 Modélisation électrocinétique d'une pile

On va chercher maintenant à étudier la modélisation électrocinétique d'une pile.

- Proposer un montage permettant de mesurer à la fois le courant débité par la pile dans une résistance (boite à décade) et la tension à ses bornes.
- Si l'on modélise la pile par un générateur de Thévenin (générateur idéal de tension en série avec une résistance), proposer un protocole expérimental ainsi qu'une exploitation des mesures permettant la détermination de sa f.e.m (tension de la pile à vide), ainsi que de sa résistance interne.

## 4 Influence de la concentration en électrolyte sur la f.e.m.

### MANIPULATION:

- Réaliser à 4 reprises la pile Daniell avec les concentrations suivantes:

- $[Cu^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}, [Zn^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- $[Cu^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}, [Zn^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- $[Cu^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}, [Zn^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- $[Cu^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}, [Zn^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

et mesurer dans chaque cas la f.e.m.

- Rappeler l'équation bilan rédox de la pile et donner l'expression du quotient réactionnel  $Q_r$
- En déduire l'expression de la f.e.m. de la pile  $\Delta E = E(Cu^{2+}/Cu) - E(Zn^{2+}/Zn)$  en fonction de la f.e.m. standard  $\Delta E^0 = E^0(Cu^{2+}/Cu) - E^0(Zn^{2+}/Zn)$  et de  $Q_r$ .
- Par le tracé d'une droite judicieusement choisie, déterminer la valeur expérimentale  $n_{exp}$  du nombre d'électrons échangés dans cette réaction rédox. Comparer à la valeur théorique attendue  $n_{th} = 2$ . On pourra présenter les résultats dans un tableau:

$[Zn^{2+}]$ en $\text{mol.L}^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$
$[Cu^{2+}]$ en $\text{mol.L}^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$
$\log_{10}(Q_r)$				
$\Delta E$ en V				

- Compléter le code python suivant (fichier python disponible sur le site) afin de déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite tracée ci-dessus, toutes deux accompagnées de leur incertitude. En déduire un encadrement de la valeur de  $n_{exp}$ .

Listing 1: Détermination des incertitudes

```
1 import numpy as np
2 from numpy import random as rd
3
4 lnQ=np.log10(np.array([.....])) # à compléter (tableau des valeurs de log(Q))
5 DeltaE=np.array([.....]) #à compléter (tableau des valeurs de DeltaE)
6 uDeltaE=np.array([.....]) #à compléter (tableau des valeurs des incertitudes sur DeltaE)
7 N=len(DeltaE)
8
9 nbsim=int(1e5)
10 tab_a=np.zeros((nbsim), dtype=float)
11 tab_b=np.zeros((nbsim), dtype=float)
12
13 ##### Lancement des nbsim simulations #####
14 for i in range(nbsim):
15     mDeltaE=rd.normal(DeltaE, uDeltaE)
16     a,b=np.polyfit(lnQ, mDeltaE, 1)
17     tab_a[i], tab_b[i]=a, b
18
19 a_sim, b_sim=np.mean(tab_a), np.mean(tab_b)
20 u_a, u_b=np.std(tab_a, ddof=1), np.std(tab_b, ddof=1)
21 print("Valeur de la pente simulée: a_sim={0}V".format(a_sim))
22 print("L'incertitude type sur la pente vaut: u(a)={0}V".format(u_a))
23 print("Valeur de l'ordonnée à l'origine simulée: b_sim={0}V".format(b_sim))
24 print("L'incertitude type sur l'ordonnée à l'origine vaut: u(b)={0}V".format(u_b))
```