

Nom:..... Prénom:..... Classe:..... Date:

Étude d'une pile

✔ Objectifs	👤 Classe
<input type="checkbox"/> Transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydoréduction. <input type="checkbox"/> Fonctionnement d'une pile; réactions électrochimiques aux électrodes. Usure d'une pile, capacité électrique d'une pile. <input type="checkbox"/> Pile, demi-piles, pont salin ou membrane, tension à vide. <input type="checkbox"/> Illustrer un transfert spontané d'électrons par contact entre réactifs et par l'intermédiaire d'un circuit extérieur. <input type="checkbox"/> Réaliser une pile, déterminer sa tension à vide et la polarité des électrodes, identifier la transformation mise en jeu, illustrer le rôle du pont salin.	Terminale Spé
	🕒 Durée
	2 h

✂ Sur la paillasse

- Un feutre de tableau noir,
- 3 béchers de 50 mL,
- Un fil de connexion rouge et un noir;
- Deux pinces crocodiles;
- Un multimètre;
- Un pont salin rempli d'un gel de chlorure de potassium (KCl);
- Une lame de zinc, une de cuivre et une de fer;
- Un flacon de 100 mL contenant une solution de sulfate de cuivre (II) de concentration $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- Un flacon de 100 mL contenant une solution de sulfate de zinc de concentration $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- Un flacon de 100 mL contenant une solution de sulfate de fer (II) de concentration $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- Lunettes de protection.

L'objectif de ce TP est de vérifier le sens d'évolution spontanée pour des transformations d'oxydoréduction puis de les mettre en œuvre afin de réaliser une pile.

📄 Document 1: Tension aux bornes d'une pile et pôles.

La tension à vide d'une pile (c'est-à-dire la tension d'une pile qui ne délivre aucun courant) est appelée force électromotrice. On la mesure avec un voltmètre branché comme sur le schéma.

Si elle est **positive** alors le **pôle +** de la pile est du côté de la **borne V** et le **pôle -** du côté de la **borne COM** ce qui signifie que les électrons circulent de la lame branchée sur la borne **COM** vers la lame branchée sur la borne **V**. Le couple ayant le plus fort potentiel est alors du côté de la borne **V** et correspond à la borne positive de la pile. Si la tension est **négative**, tout est **inversé**.

📄 Document 2: Intensité débitée par une pile et sens du courant.

On rappelle qu'un ampèremètre se branche **en série** et qu'il affiche une valeur **positive** si le courant entre par la borne **A** ou **mA** et sort par la borne **COM**.

1 Sens d'évolution spontanée

Pour les deux premières expériences, on donne la valeur de la constante d'équilibre K pour la transformation suivante: $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$. On a $K = 4,6 \times 10^{36}$.

1.1 Expérience 1



Protocole expérimental

- Placer dans un bécher contenant une solution contenant des ions cuivre $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, une lame de zinc.
- Noter vos observations même si il n'y a rien de visible (c'est sûrement qu'il n'y a pas de transformation) et en déduire si il y a réaction.
- Calculer le quotient de réaction dans l'état initial (toutes les solutions ont une concentration de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et vérifier que le sens d'évolution prévisible est compatible avec vos observations.

1. Réaliser le protocole ci-dessus et noter vos calculs, observations et conclusions ci-dessous.

Solution: Observations: On observe un dépôt rouge sur le clou qu'on peut interpréter comme un dépôt de cuivre solide. Il y a donc bien réaction dans le sens direct.

Calcul du quotient de réaction:

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = \frac{0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0 \quad (1)$$

Le quotient de réaction $Q_{r,i}$ est inférieur à la constante de réaction: le sens d'évolution spontanée de la réaction est bien la réaction en le zinc solide et les ions cuivre II pour donner les ions zinc II et le cuivre solide.

1.2 Expérience 2



Protocole expérimental

- Placer dans un bécher contenant une solution contenant des ions zinc $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$, une lame de cuivre.
- Noter vos observations même si il n'y a rien de visible (c'est sûrement qu'il n'y a pas de transformation) et en déduire si il y a réaction.
- Calculer le quotient de réaction dans l'état initial (toutes les solutions ont une concentration de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et vérifier que le sens d'évolution prévisible est compatible avec vos observations.

2. Réaliser le protocole ci-dessus et noter vos calculs, observations et conclusions ci-dessous.

Solution: Observations: On n'observe aucun changement de couleur, ou libération de gaz, ou autre. On en déduit qu'il n'y a pas de réaction.

Calcul du quotient de réaction:

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = \frac{1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \infty \quad (2)$$

(Note: votre prof de maths n'aimerait pas lire la division par 0...)

Le quotient de réaction $Q_{r,i}$ est très supérieur à la constante de réaction: le sens d'évolution spontanée de la réaction est bien la réaction en le zinc solide et les ions cuivre II pour donner les ions zinc II et le cuivre solide.

1.3 Expérience 3

Pour la troisième expérience, on donne la valeur de la constante d'équilibre K pour la transformation suivante : $\text{Cu}_{(s)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Fe}_{(s)}$. On a $K = 1,0 \times 10^{-26}$.



Protocole expérimental

- ⚠ On ne veut réaliser que l'expérience qui va donner une transformation spontanée entre les deux couples $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}/\text{Fe}_{(s)}$ et $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}$. L'expérience sera du même type que celles des expériences précédentes une lame métallique dans une solution contenant les ions métalliques « autres ».
- Calculer le quotient de réaction dans l'état initial (toutes les solutions ont une concentration de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et vérifier que le sens d'évolution prévisible est compatible avec vos observations.
- Réaliser l'expérience et vérifier que les observations sont bien compatibles avec vos observations.

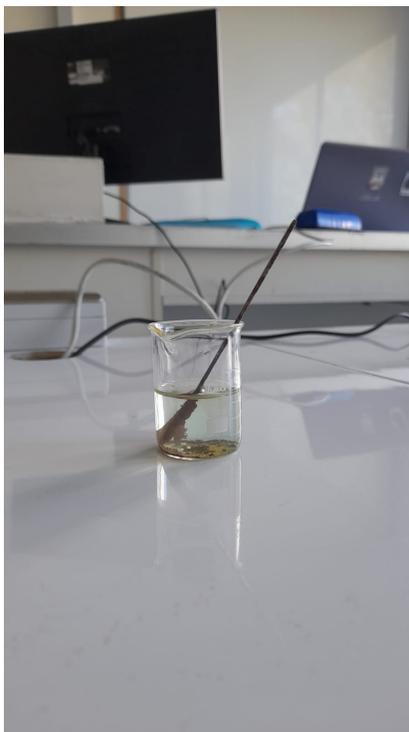
3. Réaliser le protocole ci-dessus et noter vos calculs, observations et conclusions ci-dessous.

Solution: Calculons le quotient de réaction initial:

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Fe}^{2+}]_i} \quad (3)$$

Dans le sens direct, cette réaction ne peut pas avoir lieu: comme il n'y a pas d'ions Fe^{2+} , $Q_{r,i} = \infty > K$. La réaction a donc lieu dans le sens indirect. Il faut plonger une lame de fer dans une solution contenant des ions cuivre II.

On observe un dépôt de cuivre sur la lame de fer et si on la laisse suffisamment longtemps, la solution se décolore, signifiant la disparition des ions Cu^{2+} .



2 Réalisation d'une pile et fonctionnement

2.1 Réalisation de la pile

Une pile est l'association de 2 demi-piles relié par un pont ionique. Une demi-pile est constituée d'un métal plongé dans une solution contenant l'ion métallique correspondant comme le montre le schéma de la page suivante.

On va travailler ici avec les couples $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$ et $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$.

On verse 40 mL de solution de chaque ion dans les deux béchers.

On branchera un voltmètre aux bornes de la pile à l'aide de pinces crocodiles.

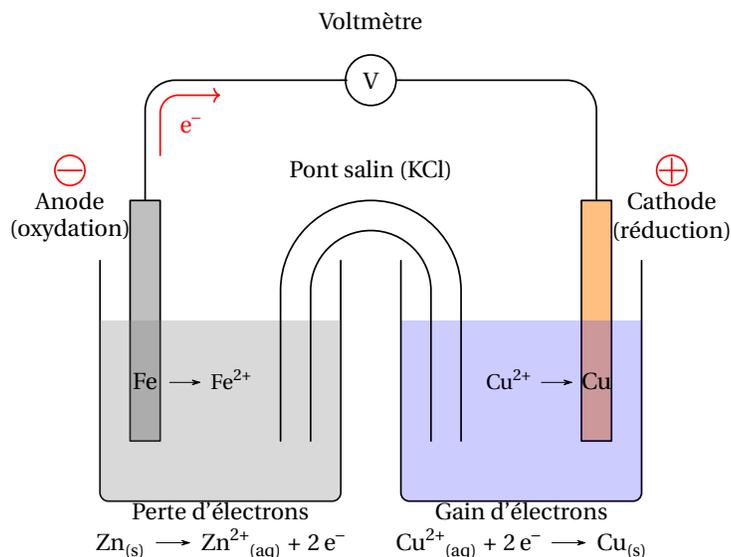


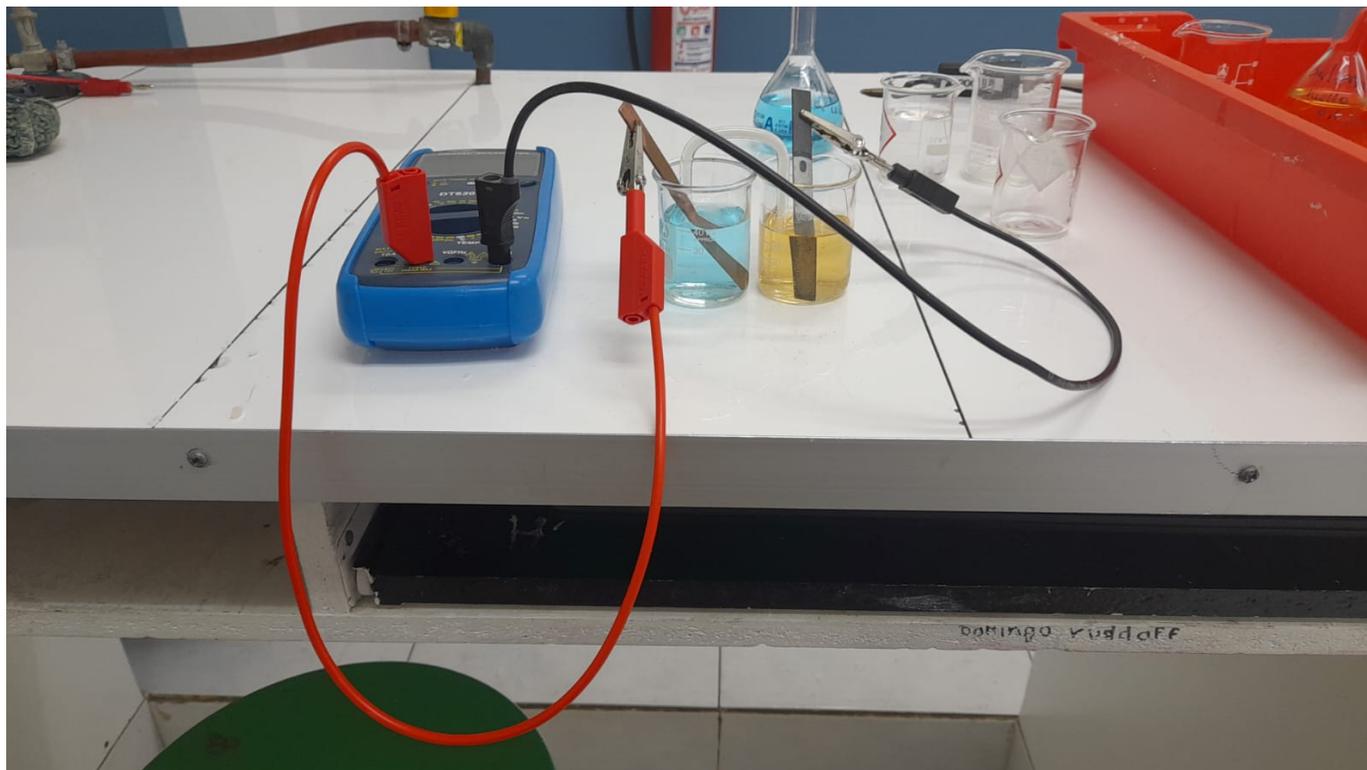
Figure 1: Schéma à compléter de la pile étudiée.

4. Compléter le schéma suivant en précisant l'emplacement de : la solution de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, la lame de $\text{Fe}_{(\text{s})}$, la solution de $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, et la lame de $\text{Cu}_{(\text{s})}$.

2.2 Exploitation de la mesure de la tension

5. À partir de la mesure de la tension à vide, notée E , déterminer la polarité de la pile (pôles + et -), le sens de passage du courant et de circulation des électrons.

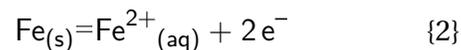
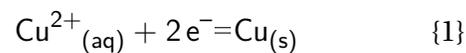
Solution:



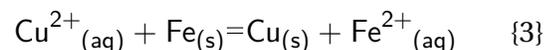
On mesure grâce au voltmètre, une tension à vide $E = 1,058\text{V}$ lorsque la borne V est connectée au cuivre: le pôle positif de la pile est donc la demi-pile $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ et le pôle négatif du côté de la demi-pile $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$. Les électrons se déplacent donc de la borne - vers la borne +, c'est-à-dire de la lame de fer à celle de cuivre.

6. En déduire les réactions (demi-équations) se produisant à chaque électrode (lame métallique) et enfin l'équation de la transformation qui a lieu dans la pile.

Solution: On a donc les deux demi-équation redox suivantes:



On a donc l'équation:



7. Est-ce compatible avec le sens d'évolution spontanée

? (il faudra calculer le quotient de réaction initial)

Solution: Le quotient de réaction initial est:

$$Q_i = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = \frac{1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1 \quad (4)$$

Or la constante d'équilibre pour cette réaction est $K = 1,0 \times 10^{26}$. $Q_i < K$ donc la réaction se fait bien dans le sens direct.

8. Indiquer sur la figure 1 le sens du courant et le sens de déplacement des électrons, ainsi que l'anode et la cathode.

9. Que se passe-t-il si on retire le pont salin ? Pourquoi ?

Solution: Si on enlève le pont salin, la pile ne délivre plus aucun courant électrique. Le pont salin sert à maintenir la neutralité des solutions dans chaque demi-pile.

2.3 Mesure de l'intensité débitée dans un circuit

10. À la place du voltmètre, on place, cette fois, un ampèremètre en série avec une résistance. Retrouver le sens du courant et la polarité de la pile.

Solution: Le courant est positif quand la borne mA de l'ampèremètre est connectée du côté du cuivre. La demi-pile de cuivre est donc bien la borne positive. On mesure $I = 0,317 \text{ mA}$.

11. Qu'est-ce qui pourrait amener la pile à ne plus débiter de courant ?

Solution: La pile peut s'arrêter de débiter du courant si elle atteint l'équilibre (la concentration en ions Cu^{2+} devient très faible) ou si le métal à l'anode disparaît complètement (deuxième condition à ne pas oublier : le métal, solide, n'intervient pas dans le quotient de réaction !).

12. Déterminer la durée de fonctionnement de la pile dans ce cas, sachant qu'on fera l'hypothèse que le réactif limitant se situe dans une des deux solutions. On rappelle que:

- la constante d'Avogadro: $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- la charge élémentaire: $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- les masses molaires se situent dans le tableau périodique des éléments.

Solution: On peut déterminer la durée de fonctionnement à partir de la formule suivante:

$$I = \frac{Q}{\Delta t} \iff \Delta t = \frac{Q}{I} \quad (5)$$

On a mesuré I grâce à l'ampèremètre ($I = 0,317 \text{ mA}$). On doit donc déterminer la charge totale échangée. On émet l'hypothèse que le réactif limitant est l'ion Cu^{2+} .

Pour chaque mole d'ion cuivre II, deux moles d'électrons circulent dans le circuit. Or on a introduit dans le bécher $n(\text{Cu}^{2+}) = C \times V$.

Le quantité de matière totale d'électrons échangés est donc $n(e^-) = 2 \times C \times V$, ce qui correspond au nombre total d'électrons $N(e^-) = n(e^-) \times \mathcal{N}_A = 2 \times C \times V \times \mathcal{N}_A$.

Finalement on obtient la charge totale $Q(e^-) = N(e^-) \times e = 2 \times C \times V \times \mathcal{N}_A \times e$.

On calcule donc le temps de fonctionnement de la pile:

$$\begin{aligned}\Delta t &= \frac{Q}{I} \\ &= \frac{2 \times C \times V \times \mathcal{N}_A \times e}{I} \\ &= \frac{2 \times 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 40 \times 10^{-3} \text{ L} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}}{0,317 \times 10^{-3} \text{ A}}\end{aligned}$$

$$\Delta t \approx 2,4 \times 10^6 \text{ s} \approx 28 \text{ j}$$

La pile peut fonctionner 28 jours à cette intensité.