

de papier filtre dans une

écipite AgCl)

b. Pour la demi-pile A, la et l'on compare avec les

1) $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
1) $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 $0,321 \pm 0,002$

$9,44 \pm 0,07$
 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $9,75$ à force
d'activité des ions n'a
241, on aurait :

$9,53 \pm 0,07$

Étude de la pile DANIELL :
réactions aux électrodes, résistance interne

3 D.9

Durée : Préparation	20 min	Bibliographie : [2] [27] [31] [90] [100] [104]
Manipulation	10 min	

Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement
Savoir : - utiliser un millivoltmètre ; - faire une dissolution.	- Étudier une pile classique.	- Piles - Potentiel - Courbes $i = f(V)$.

Matériel	Réactifs
Béchers de 150 mL pile DANIELL de démonstration pont salin millivoltmètre milliampèremètre	4 CuSO_4 , 5 H_2O , solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 mL, 2 ZnSO_4 , 7 H_2O , solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 100 mL, 2 $\text{NH}_3(\text{aq})$, NaOH , solutions à $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 50 mL, NH_4NO_3 , solution saturée, 100 mL lames cuivre, zinc

Principe
On étudie la pile DANIELL schématisée par : $\ominus \text{Zn} | \text{Zn}^{2+} :: \text{Cu}^{2+} | \text{Cu} \oplus$ (voir fiche 3 D.3, p. 219). Dans un premier temps on étudie l'effet de la dilution, (voir fiches 3 D.3 §b, p. 219, 3 D.4 §b, p. 222) puis de la complexation ou de la précipitation de Cu^{2+} . Puis on étudie les réactions aux électrodes et la résistance interne de la pile lorsqu'elle débite dans le circuit extérieur.

Mode opératoire

a) Préparation de la pile

On peut :
- soit utiliser une pile figurant aux catalogues des distributeurs de matériel pédagogique, pile dont les électrodes ont une grande surface ; on introduit la solution de sulfate de cuivre dans le compartiment central, poreux, la solution de sulfate de zinc dans le compartiment extérieur ;
- soit réaliser la pile à l'aide de deux béchers (contenant, l'un 50 mL de solution d'ions Cu^{2+} et la lame de cuivre, l'autre 50 mL de solution d'ions Zn^{2+} et la lame de zinc) ; les béchers sont reliés par un pont salin (voir schéma p. 100) ; respecter les polarités indiquées par le schéma de principe ; ce montage convient mieux pour mettre en évidence l'effet de la précipitation (risque de colmater le vase poreux).

b) Influence de la concentration en ions Cu^{2+} sur la f.é.m.

- Dilution : voir fiches 3 D.3 §b, p. 219, 3 D.4 §b, p. 222.
- Complexation : dans un bécher, introduire 50 mL de solution d'ions Cu^{2+} et ajouter (sous hotte aspirante) 10 mL de solution aqueuse à $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ammoniac ; mesurer la nouvelle f.é.m.
- Précipitation : dans un nouveau bécher, introduire 50 mL de solution d'ions Cu^{2+} et ajouter de la solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à atteindre un pH de 8 ou 9 ; mesurer la nouvelle f.é.m.

c) Étude des réactions aux électrodes de la pile débitant un courant i

Intercaler une résistance variable et un ampèremètre entre les lames de cuivre et de zinc. Introduire une électrode au « calomel saturée » dans chaque compartiment (voir schéma dans les compléments pratiques) ; relever les valeurs de i et de V_{Cu} et V_{Zn} (millivoltmètre) lorsque la résistance varie de 0 à 500Ω environ. Tracer $i = f(V_{\text{Zn}})$ et $-i = f(V_{\text{Cu}})$ puis $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}}) = f(i)$.



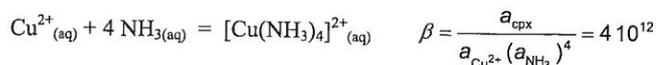
Compléments théoriques

Les solutions de sulfate de zinc et de sulfate de cuivre ont la même concentration, les ions la même charge : l'application de la loi de NERNST montre que la f.é.m. de la pile est égale à la différence des potentiels de référence avec : $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}$ et $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$ soit 1,1 V.

Pour l'influence de la dilution de l'une des solutions, ou même des deux, voir fiches 3 D.3 et 4.

Influence de la complexation

Pour l'influence de la complexation voir fiche 1 .8, p. 31. L'ajout de solution aqueuse d'ammoniac conduit à la formation du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(\text{aq})}$ pour lequel $\log_{10}\beta = 12,59$. L'équation stœchiométrique de la réaction est :



Quantités introduites / mmol : 5 40

Quantités finales / mmol : ε 20 5

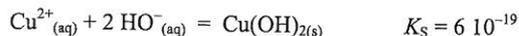
Avec un volume de solution de 60 mL, on calcule le nouveau potentiel d'électrode en appliquant la relation [4], p. 31, avec un potentiel de référence apparent $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = -0,38 \text{ V}$: on obtient $E_{\text{Cu}} = -0,013 \text{ V}$.

Le potentiel de l'électrode Zn^{2+}/Zn reste : $E_{\text{Zn}} / \text{V} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log_{10} [\text{Zn}^{2+}] = -0,79$

La différence de potentiel est alors $e_{\text{cpx}} / \text{V} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} \approx 0,75$ pour 1,1 V avant complexation.

Influence de la précipitation

Pour l'influence de la précipitation voir fiche 1 .8, p. 33. L'ajout de solution d'hydroxyde de sodium entraîne la précipitation de l'hydroxyde de cuivre(II) pour lequel $\text{p}K_S = -\log_{10}K_S = 18,2$ pour une force ionique de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Si $\text{pH} = 8$, $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 6$ et $[\text{HO}^-] = 10^{-6}$ soit $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ dans 50 mL. De la même façon, on écrit le tableau d'avancement, l'équation stœchiométrique de la réaction étant :



Quantités introduites dans 50 mL / mmol : 5

Quantités finales dans 50 mL / mmol : ε $5 \cdot 10^{-5}$ 5

La quantité d'ions Cu^{2+} résiduelle est alors : $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = \frac{K_S}{[\text{HO}^-]^2} = 6,0 \cdot 10^{-7}$

Le potentiel de l'électrode Cu^{2+}/Cu devient donc : $E_{\text{Cu}} / \text{V} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log_{10} [\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}} \approx 0,15$

La différence de potentiel est alors $e_{\text{ppt}} / \text{V} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} \approx 0,91$ pour 1,1 V avant précipitation.

Étude des réactions aux électrodes

Lorsque l'on fait débiter la pile dans le circuit extérieur, la différence de potentiel est de la forme :

$$E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = U_{\text{Cu-Zn}} = e_{\text{pile}} - r i$$

avec e = f.é.m. de la pile, r , sa résistance interne et i le courant qui parcourt le circuit. En faisant varier la résistance R on fait varier le courant i .

En ajoutant une électrode de référence (ECS, avec $E_{\text{ECS}} = 0,244 \text{ V}$) dans chacun des compartiments, on atteint la valeur relative du potentiel de l'anode (ΔE_{Zn}) et de la cathode (ΔE_{Cu}) par rapport à cette référence.

En traçant $i = f(E_{\text{Zn}})$ avec $E_{\text{Zn}} = \Delta E_{\text{Zn}} - E_{\text{ECS}}$ et $-i = f(E_{\text{Cu}})$ avec $E_{\text{Cu}} = \Delta E_{\text{Cu}} + E_{\text{ECS}}$ on trace les courbes de polarisation des électrodes de la pile DANIELL (voir tableau 3 D.9b).

Détermination de la résistance interne de la pile

Comme $(E_{Cu} - E_{Zn}) = e - r i$ la courbe représentative de la fonction $E_{Cu} - E_{Zn} = f(i)$ est une droite de pente r et d'ordonnée à l'origine $(E_{Cu} - E_{Zn})$.

Compléments pratiques

Le schéma de la page 100 est modifié de la façon suivante :

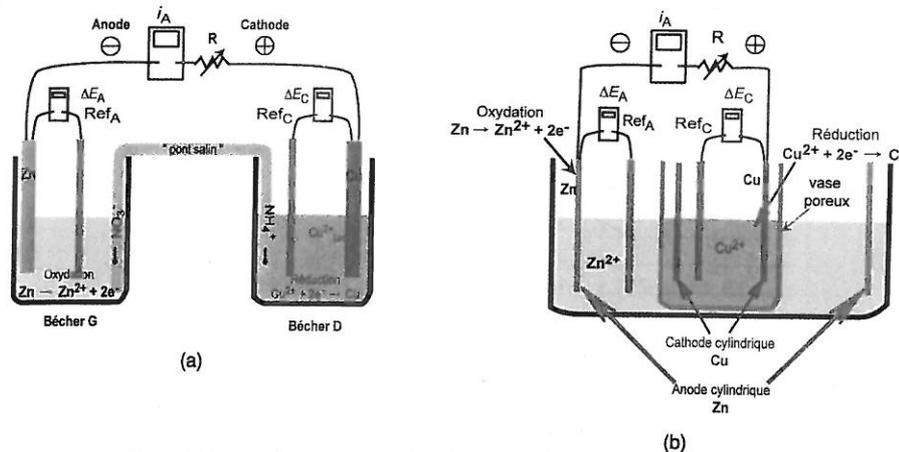


Fig. 3 D.9a : montage pour l'étude de la polarisation des électrodes de la pile DANIELL :

(a) : demi-piles séparées et pont salin

(b) : coupe d'une pile commerciale.

Compléments culturels

De la pile « VOLTA » en 1800 jusqu'à la pile DANIELL en 1836, différentes modifications ont été apportées : CRUIKSHANK, 1801, WOLLASTON, vers 1812. GAUTHEROT mit en évidence l'accumulation de dihydrogène gazeux sur l'anode, (due à la décomposition de l'eau dans les bacs), qu'il appela « polarisation ». BECQUEREL, en 1828, permit d'éliminer ce phénomène en séparant les deux compartiments par une membrane semi-perméable. DANIELL enfin, en 1836, lui donna la forme que nous lui connaissons. Son nom lui est resté associé. Elle constitua le premier générateur de courant électrique de caractéristiques constantes et permit l'utilisation et le développement du télégraphe.



Mesures

Variation des concentrations

La force électromotrice observée pour différentes valeurs du rapport $[Cu^{2+}] / [Zn^{2+}]$ figure dans le tableau 3 D.9a et conduit à la figure 3 D.9b.

Cette figure montre que la fonction $e_{Zn-Cu} = f(\log_{10}R)$ est bien une droite de pente 0,03 V, en parfait accord avec le facteur $2,3 RT / 2F$ de la relation de NERNST. L'ordonnée à l'origine, 1,051 V correspond à la valeur calculée à partir des valeurs des potentiels de référence des couples Zn^{2+} / Zn et Cu^{2+} / Cu (1,10 V).

tration, les ions la même
t égale à la différence des
/.

vir fiches 3 D.3 et 4.

ion aqueuse d'ammoniac
 $\beta = 12,59$. L'équation

$$\frac{a_{epx}}{a_{Cu^{2+}} (a_{NH_3})^4} = 4 \cdot 10^{12}$$

ectrode en appliquant la
= -0,38 V : on obtient

$$\gamma^{2+}] = -0,79$$

nt complexation.

d'hydroxyde de sodium
 $\log_{10}K_S = 18,2$ pour une
soit $5,0 \cdot 10^{-8}$ mol dans
stœchiométrique de la

$$K_S = 6 \cdot 10^{-19}$$

$$\log_{10} [Cu^{2+}]_{libre} \approx 0,15$$

précipitation.

tiel est de la forme :

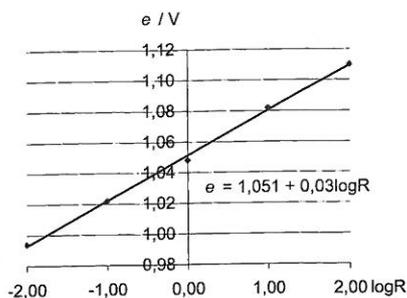
t le circuit. En faisant

un des compartiments,
 E_{Cu} par rapport à cette

$E_{Cu} + E_{ECS}$ on trace les

Tab. 3 D.9a : valeurs du potentiel observé pour différentes valeurs du rapport $[Cu^{2+}]/[Zn^{2+}]$.

$[Cu^{2+}]$	1	1	1	0,1	0,01
$[Zn^{2+}]$	0,01	0,1	1	1	1
$\log_{10}R = \log_{10}[Cu^{2+}]/[Zn^{2+}]$	2	1	0	-1	-2
e_{Zn-Cu} / V	1,110	1,082	1,048	1,022	0,994

Fig. 3 D.9b : évolution de la force électromotrice de la pile en fonction de $\log_{10}R$.**Influence de la complexation et de la précipitation**

La valeur de la force électromotrice de la pile mesurée à 25 °C avant ajout de solution d'ammoniac ou d'hydroxyde de sodium est 1,07 V pour des solutions à 0,1 mol·L⁻¹ d'ions Cu²⁺ et Zn²⁺.

La valeur de la force électromotrice mesurée, $e_{\text{cpx}} = 0,78$ V pour une valeur calculée de 0,75 V.

La valeur de la force électromotrice mesurée, $e_{\text{ppt}} = 0,95$ V pour une valeur calculée de 0,91 V.

Les valeurs expérimentales sont donc en très bon accord avec les valeurs calculées en appliquant la relation de NERNST : la complexation et la précipitation des ions cuivre(II) entraînent une diminution de la force électromotrice de la pile DANIELL.



Fig. 3 D.9c : mesure des forces électromotrices après complexation (gauche) et précipitation (droite)

Réactions aux électrodes et mesure de la résistance interne

Les valeurs relevées figurent dans le tableau 3 D.9b. Elles permettent de tracer les courbes des figures 3 D.9c, d et e.

rt $[Cu^{2+}]/[Zn^{2+}]$.

- 01
- 1
- 2
- 94

de $\log_{10}R$.

de solution d'ammoniac
: Cu^{2+} et Zn^{2+} .

calculée de 0,75 V.

calculée de 0,91 V.

calculées en appliquant la
ivre(II) entraînent une



tracer les courbes des

Tab. 3 D.9b : valeurs des potentiels de l'anode et de la cathode et des intensités correspondantes.

R / Ω	0	10	20	40	60	80	100	200	400
$10^2 i_{Zn} / A$	5,78	3,72	2,63	1,75	1,31	1,05	0,87	0,48	0,25
$\Delta E_{Zn} / V$	-0,966	-0,984	-0,994	-1,001	-1,006	-1,009	-1,01	-1,015	-1,018
E_{Zn} / V	-0,725	-0,743	-0,753	-0,76	-0,765	-0,768	-0,769	-0,774	-0,777
$\Delta E_{Cu} / V$	0,004	0,018	0,024	0,030	0,033	0,035	0,036	0,040	0,042
E_{Cu} / V	0,245	0,259	0,265	0,271	0,274	0,276	0,277	0,281	0,283
i_{Cu} / A	-5,78	-3,72	-2,63	-1,75	-1,31	-1,05	-0,87	-0,48	-0,25
$U_{Cu-Zn} = E_{Cu} - E_{Zn} / V$	0,970	1,002	1,019	1,031	1,039	1,044	1,046	1,055	1,060

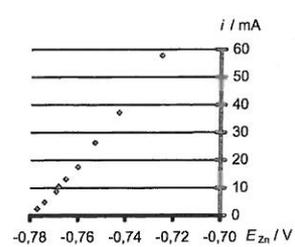


Fig. 3 D.9c : $i_a = f(E_a)$ pour l'électrode de zinc

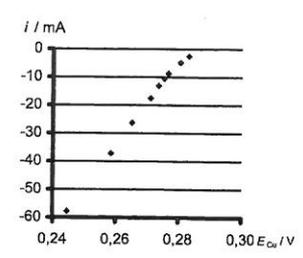


Fig. 3 D.9d : $i_c = f(E_c)$ pour l'électrode de cuivre

On retrouve, pour $i \approx 0$, des valeurs assez proches de celles des potentiels de référence des couples, -0,76 V pour Zn^{2+} / Zn et 0,34 V pour Cu^{2+} / Cu .

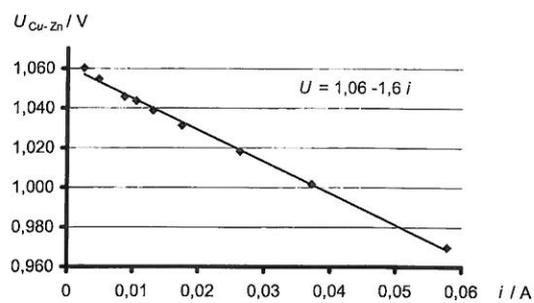


Fig. 3 D.9e : tension aux bornes de la pile et détermination de sa résistance interne.

La variation de U_{Cu-Zn} en fonction de i est bien une fonction affine : la pente correspond à la résistance interne de la pile, 1,6 Ω ce qui correspond à une valeur courante pour une telle pile ([100]). L'ordonnée à l'origine est égale à sa force électromotrice, 1,06 V, valeur très proche de la valeur calculée.