TP n° 6 – Pile et oxydoréduction

Matériel disponible

Quatre béchers, éprouvette graduée	Sulfates de zinc et de cuivre en solution à 0,10 mol L^{-1}
Fiole jaugée de 100 mL, pipette jaugée de 10 mL, propipette	Lames de zinc et de cuivre, pont salin
Multimètre, résistance 100 Ω, fils, pinces	Eau distillée, papier abrasif
Chronomètre, balance de précision	Matériel de séchage

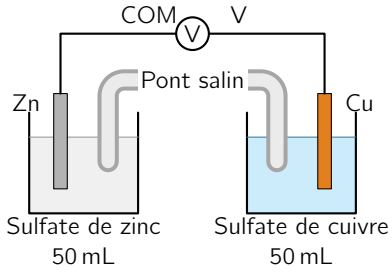
Objectifs. Tester la loi de Nernst et relier la charge délivrée à la consommation de zinc.

I. Réalisation et étude à vide de la pile Daniell

Données à 25 °C : $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76\,V$; $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0{,}34\,V$. Les solutions sont supposées idéales.

1) Prévoir le fonctionnement de la pile

La pile associe les demi-piles Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu, reliées par un pont salin. Initialement, $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 0{,}10\,mol\,L^{-1}$.



1. Écrire les deux demi-équations de réduction. Identifier les réactifs qui réagissent spontanément, puis écrire l'équation-bilan.

2. Identifier l'anode, la cathode et les polarités. Indiquer le sens des électrons lorsque la pile débite. Quel est le rôle du pont salin ?

2) Réaliser la pile et mesurer sa tension à vide

★ Verser 50 mL de chaque solution dans deux béchers. Si nécessaire, décaper les lames, puis les rincer. Plonger chaque lame dans sa solution et installer le pont salin.

★ Régler le multimètre en **voltmètre continu** : borne V au cuivre, borne COM au zinc. Attendre la stabilisation et relever $E_{mes} = \ldots\ldots\ldots$ V.

La grande résistance d'entrée du voltmètre rend le courant débité négligeable : la mesure est dite **à vide**.

3) Comparer au modèle de Nernst

À 25 °C, avec les potentiels et la tension exprimés en volts :

$$E(i=0) = E_{cathode} - E_{anode} = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn) - \frac{0{,}06}{2}\log_{10}\left(\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}\right).$$

3. Calculer E_{th} et l'écart $E_{mes} - E_{th}$.

4. Comment modifier chacune des concentrations pour augmenter E, l'autre restant constante ?

4) Vérifier la loi de Nernst par dilution

On fait varier uniquement $[Cu^{2+}]$; la demi-pile au zinc reste inchangée.

★ Conserver le bécher initial S_0. À partir de solution mère propre à 0,10 mol L^{-1}, préparer S_1 à 0,010 mol L^{-1}, puis S_2 à 0,0010 mol L^{-1}. Pour chaque dilution, prélever 10,0 mL de la solution précédente, compléter à l'eau distillée dans la fiole de 100,0 mL et homogénéiser. Transvaser dans un bécher propre étiqueté.

★ Mesurer la tension à vide dans l'ordre S_2, S_1, puis S_0. Avant chaque mesure, rincer et égoutter la lame de cuivre et l'extérieur de l'extrémité du pont salin côté cuivre. Attendre la stabilisation.

5. Calculer les trois tensions théoriques et compléter le tableau.

Solution	S_0	S_1	S_2
$[Cu^{2+}]$ (mol L^{-1})	0,10	0,010	0,0010
E_{th} (V)			
E_{mes} (V)			

6. La diminution de tension à chaque dilution est-elle conforme à la loi de Nernst ?

II. Étude de la pile en charge et capacité électrique

On reprend les deux béchers initiaux contenant chacun 50 mL de solution à $0{,}10\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$.

Données : $F = 9{,}65 \times 10^4\,\text{C}\,\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Zn}) = 65{,}4\,\text{g}\,\text{mol}^{-1}$.

1) Mesurer le courant débité pendant cinq minutes

★ Avant de faire débiter la pile, rincer la lame de zinc à l'eau distillée et la sécher soigneusement. La peser à la balance de précision. Noter m_i et la résolution de la balance.

★ Replacer la lame dans sa solution. Monter la pile, la résistance $R = 100\,\Omega$ et le multimètre en **ampèremètre continu, en série**.

★ Fermer le circuit et déclencher le chronomètre. Relever I dès la fermeture, puis toutes les 30 s pendant 5 min.

★ À $t = 300$ s, effectuer le dernier relevé et ouvrir immédiatement le circuit. Retirer la lame de zinc, la rincer et la sécher comme avant l'expérience, **sans la décaper**. La peser à nouveau.

$m_i =$ ..... g $\quad$ $m_f =$ ..... g $\quad$ Résolution : ..... g

t (s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
I (mA)											

2) Estimer la charge délivrée

Méthode des rectangles

Sur chaque intervalle de 30 s, on suppose le courant égal à sa valeur au début de l'intervalle :

$$q = \int_0^{300\,\text{s}} I(t)\,\mathrm{d}t \simeq \sum_{k=0}^{9} I_k\,\Delta t, \qquad \Delta t = 30\,\text{s}.$$

On utilise les dix valeurs de $t = 0$ à $t = 270$ s, en **ampères**, pour obtenir q en coulombs.

7. Calculer la charge q délivrée pendant les cinq minutes.

3) Comparer les pertes de masse théorique et mesurée

On note $n_0 = [\text{Cu}^{2+}]_0 V = [\text{Zn}^{2+}]_0 V$, avec $V = 50$ mL, $n_{\text{Zn},0} = m_i/M(\text{Zn})$ et $n_{\text{Cu},0}$ la quantité initiale de cuivre métallique.

8. Compléter le tableau d'avancement (quantités de matière en moles) :

Réaction	Avancement	$\text{Zn}_{(s)}$	$+\ \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$	$\longrightarrow\ \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$	$+\ \text{Cu}_{(s)}$
État initial	0	$n_{\text{Zn},0}$	n_0	n_0	$n_{\text{Cu},0}$
Après 5 min	ξ				

Rappel : $\boxed{q = n\xi F}$, où n est le nombre d'électrons échangés par acte réactionnel, ξ l'avancement après cinq minutes et F la constance de Faraday.

9. A partir de la charge électrique q déterminée à la question n°7, calculer ξ. A l'aide du tableau d'avancement, exprimer la quantité de zinc consommée pendant la réaction, en déduire Δn_{th} puis Δm_{th}.

10. Calculer $\Delta m_{\text{mes}} = m_i - m_f$ et comparer les deux pertes de masse. La résolution de la balance permet-elle de conclure ? Quel serait l'effet d'un séchage insuffisant ?

4) Ouverture : capacité et énergie de la pile

11. On suppose les ions Cu^{2+} **limitants**, le zinc en excès et la réaction quantitative. À partir de n_0, déterminer $\xi_{\max}$ puis la **capacité théorique** $Q_{\max} = n\xi_{\max}F$. L'exprimer en coulombs puis en mAh (1 mAh = 3,6 C). La distinguer de la charge mesurée en cinq minutes.

12. L'énergie électrique délivrée vaut $W = \int U(t)I(t)\,\mathrm{d}t = \int U\,\mathrm{d}q$, où U est la tension **en charge**. En supposant U constante et égale à la tension à vide initiale E_0, estimer $W \simeq E_0 Q_{\max}$ en joules et en Wh (1 Wh = 3600 J). Expliquer pourquoi cette estimation surestime l'énergie réellement récupérable. Comment le problème de la chute de tension avec la diminution des concentrations en réactifs est-il en parti résolu dans les piles du commerce (*par exemple la pile alcaline AAA*) ?