

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

3 D.9

 Durée : Préparation 20 min
 Manipulation 10 min

Bibliographie :

[2] [27] [31] [90] [100] [104]

Prérequis

 Savoir :
 - utiliser un millivoltmètre ;
 - faire une dissolution.

Objectifs

- Étudier une pile classique.

Thème d'enseignement

 - Piles
 - Potentiel
 - Courbes $i = f(V)$.

Matériel

 Bêchers de 150 mL
 pile DANIELL de démonstration
 pont salin
 millivoltmètre
 milliampèremètre

4

2

Réactifs

 CuSO_4 , 5 H_2O , solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 mL, 
 ZnSO_4 , 7 H_2O , solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 100 mL, 
 $\text{NH}_3(\text{aq})$, 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 bêchers (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 bêchers 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 bêcher, 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 bêcher, 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 à 0 à 500Ω environ. Tracer $i = f(V_{\text{Zn}})$ et $-i = f(V_{\text{Cu}})$ puis $(V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}}) = f(i)$.

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 :

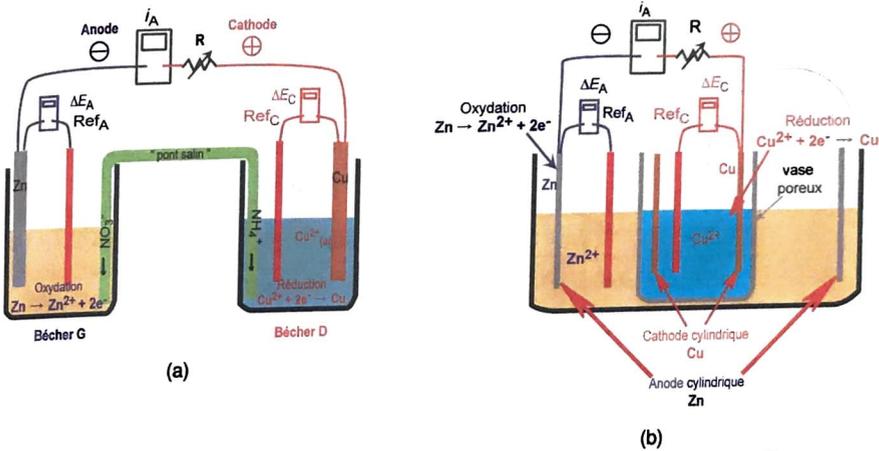


Fig. 3 D.9a : montage pour l'étude de la polarisation des électrodes de la pile DANIELL :

(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.

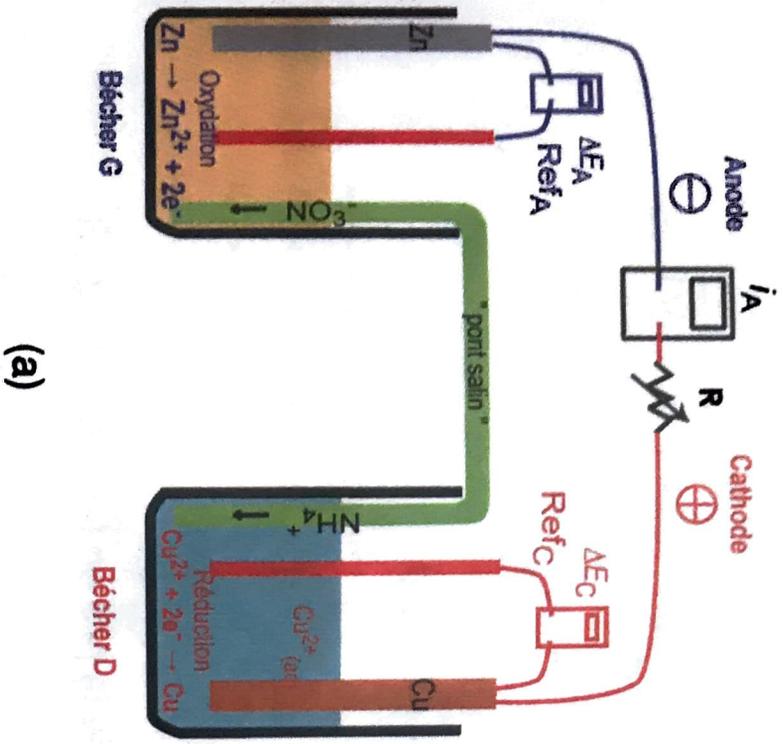
Mesures

Variation des concentrations

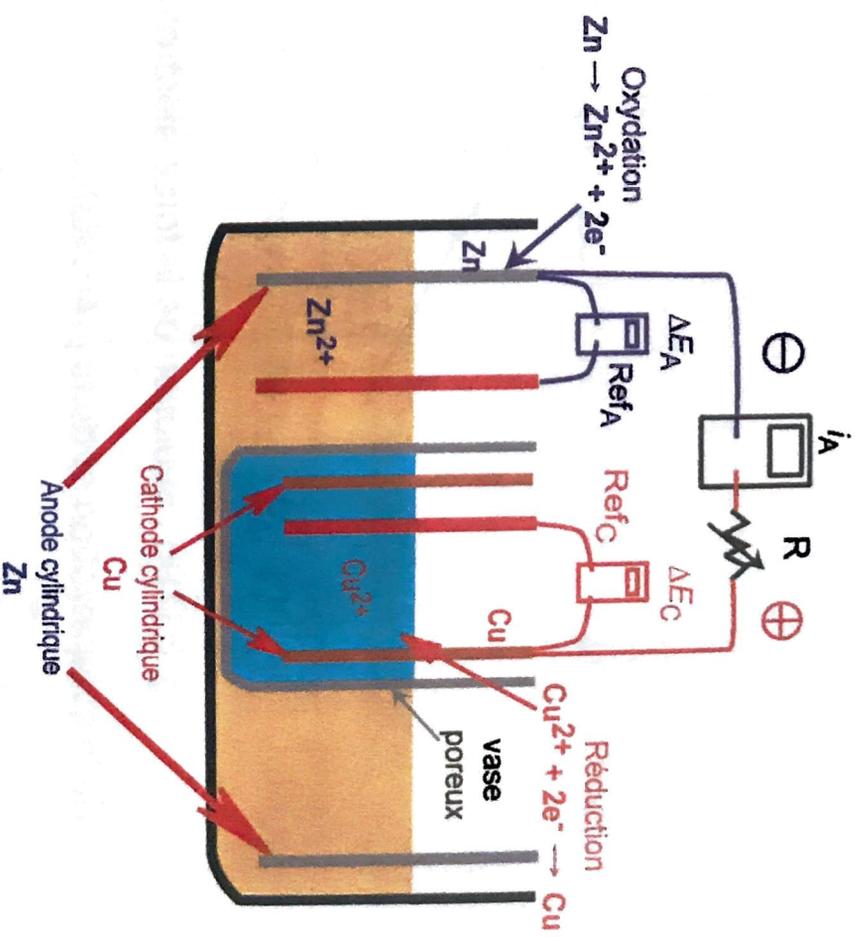
La force électromotrice observée pour différentes valeurs du rapport $[Cu^{2+}] / [Zn^{2+}]$ figure dans le tableau 3 D.9a et conduit à la figure 3 D.9b.

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 Zn²⁺ / Zn et Cu²⁺ / Cu (1,10 V).

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



(a)



(b)

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.

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

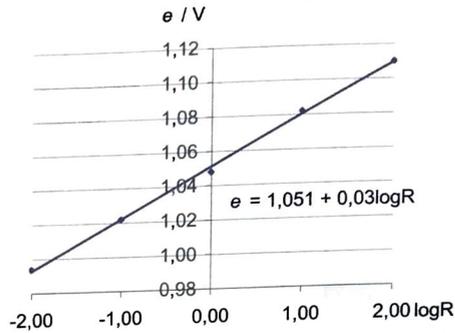


Fig. 3 D.9b : évolution de la force électromotrice de la pile en fonction de $\log_{10}R$.

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.