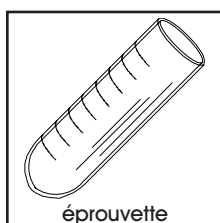


BUTS

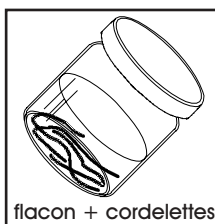
Construire une pile électrochimique et mettre en évidence la tension délivrée par la pile, son principe de fonctionnement, ainsi que la direction selon laquelle les électrons se déplacent.

MATERIEL

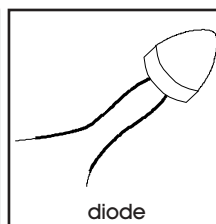
6 éprouvettes, 1 flacon brun à couvercle avec cordelettes en coton, 1 diode, 1 multimètre, 2 fils électriques (1 rouge, 1 noir), 4 pinces crocodile, 1 pile plate 3 V, 1 pincette en plastique.



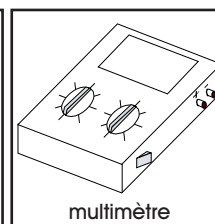
éprouvette



flacon + cordelettes



diode



multimètre

REACTIFS

Solution de sulfate de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 M), solution de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 M), tiges de zinc (Zn), tiges de cuivre (Cu).

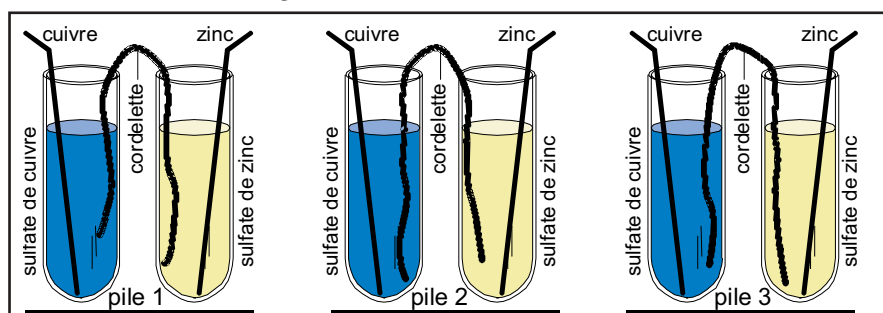
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Zn	Cu
étatsolution 1 M	étatsolution 1 M	étatsolide	étatsolide
MM287.54 g/mol	MM249.68 g/mol	MM65.38 g/mol	MM63.55 g/mol
X	X		
CH 3	CH 3	CH F	CH F
récup M	récup M	récup S	récup S

RECOMMANDATIONS

Manipuler avec précaution les solutions de sulfate de zinc et de sulfate de cuivre: **Ne pas ingérer ou mettre en contact avec la peau.**
Ne pas enclencher le multimètre sans respecter les précautions d'utilisation.

MANIPULATIONS
ET DISCUSSION

1. Remplir 3 éprouvettes, aux 2/3 de leur volume, avec la solution de sulfate de zinc. Introduire dans chacune d'elles une tige de zinc de 15 cm. Remplir 3 autres éprouvettes, aux 2/3 de leur volume, avec la solution de sulfate de cuivre. Introduire dans chacune d'elles une tige de cuivre de 15 cm.
2. Ouvrir le flacon contenant une solution saturée de sulfate de sodium et 3 cordelettes; les saisir une à une avec une pincette en plastique, les égoutter et procéder au montage schématisé ci-dessous.



3. Connecter un fil électrique rouge à la borne positive ("V") du multimètre et à la tige de cuivre de la pile 1.

Connecter un fil électrique noir à la borne négative ("COM") du multimètre et à la tige de zinc de cette pile.

Régler le multimètre en position "DCV 20 V" et l'enclencher. Mesurer et noter la tension délivrée par la pile.

4. Déclencher le multimètre, puis inverser les branchements: fil rouge à la tige de zinc et fil noir à la tige de cuivre de la pile 1.

Enclencher à nouveau le multimètre. Mesurer et noter la tension délivrée par cette pile.

Déclencher le multimètre, puis répéter les mesures de tension pour la pile 2, puis pour la pile 3.

◆ Lorsqu'une réaction chimique s'établit entre des substances qui s'échangent des électrons, on parle de **réaction d'oxydation-réduction**.

Pour construire une **pile électrochimique**, on place dans des compartiments distincts les substances réagissant par oxydation-réduction, puis on met en contact ces compartiments.

On crée ainsi une différence de potentiel et dans ces conditions, la pile électrochimique produit de l'**électricité**.

◆ Par analogie à un système mécanique qui crée une force mécanique, la pile électrochimique génère une **force électromotrice** (fem), ou **tension** (U), qui est exprimée en **volts** [V].

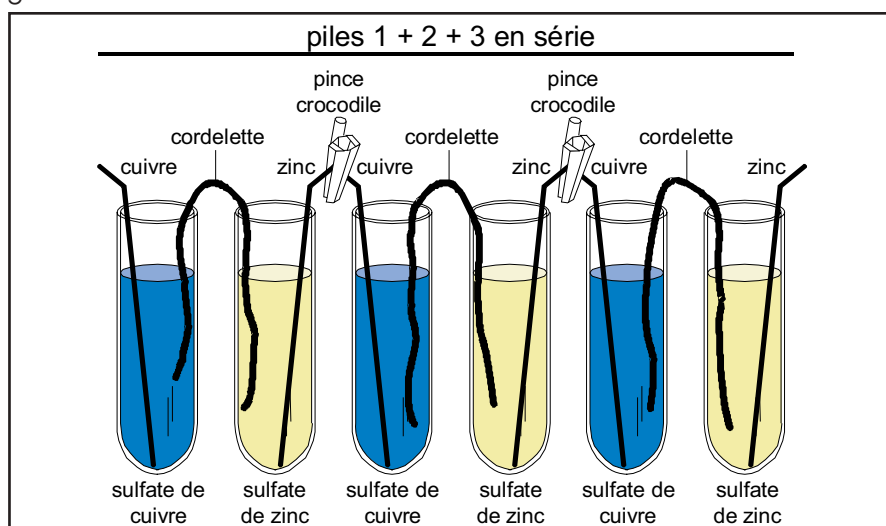
◆ D'autre part, puisque des électrons sont échangés entre les compartiments de la pile électrochimique, cette dernière génère un **courant électrique** (I), qui est exprimé en **ampères** [A].

? 1. Proposer un phénomène à l'origine de la tension mesurée aux bornes de chacune des trois piles.

Comparer la valeur de chaque tension et justifier.

Indiquer pour quelle raison le signe de la tension mesurée change lorsque les branchements sont inversés.

5. A l'issue des mesures, déclencher le multimètre, puis connecter entre elles les piles 1 et 2, ainsi que les piles 2 et 3, selon le schéma ci-dessous. Utiliser des pinces crocodile pour assurer le contact entre les tiges de cuivre et les tiges de zinc.



6. Connecter le fil électrique rouge de la borne positive du multimètre à la tige de cuivre terminale de la pile 1.

Connecter le fil électrique noir de la borne négative ("COM") du multimètre à la tige de zinc terminale de la pile 3.

Enclencher le multimètre (position "DCV 20 V"). Mesurer et noter la tension délivrée par cette pile électrochimique.

? 2. Expliquer la valeur de la tension mesurée aux bornes de la pile électrochimique lorsque les éprouvettes sont connectées en série.

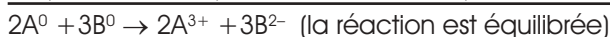
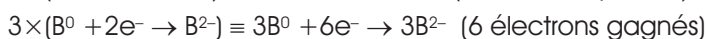
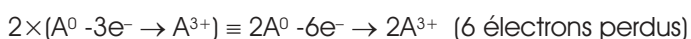
◆ Lors d'une réaction d'oxydation-réduction, deux espèces s'échangent un ou plusieurs électrons.

L'espèce qui donne des électrons est appelée réducteur, tandis que celle qui les reçoit est appelée oxydant:



◆ Lors de la réaction, les électrons ne peuvent pas exister sous forme libre; le nombre d'électrons gagnés par l'oxydant doit donc être exactement égal au nombre d'électrons perdus par le réducteur.

Par conséquent, la réaction d'oxydation-réduction nécessite d'être équilibrée par rapport au nombre d'électrons échangés; pour l'exemple précédent:



◆ Le réducteur est appelé ainsi car, en cédant des électrons, il contribue à réduire la charge portée par l'oxydant (B^{2-} a une charge nette réduite, plus petite, par rapport à B^0).

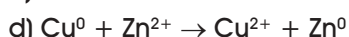
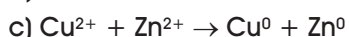
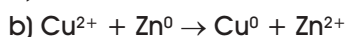
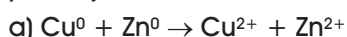
Inversément, l'oxydant, en captant des électrons, contribue à accroître la charge portée par le réducteur (A^{3+} a une charge nette plus élevée que A^0).

Mnémotechniquement, on peut se souvenir que:

le réducteur réduit son partenaire et s'oxyde (A^0 s'oxyde et réduit B^0),

l'oxydant oxyde son partenaire et se réduit (B^0 se réduit et oxyde A^0).

? 3. En tenant compte des considérations ci-dessus choisir, parmi les réactions suivantes, les deux qui permettent d'expliquer le fonctionnement de la pile et justifier:



7. Connecter, avec des pinces crocodile et des fils électriques, l'extrémité positive (borne rouge) de la diode à la borne positive d'une pile 3 V du commerce, puis l'extrémité négative (borne noire) de la diode à la borne négative de la pile.

Observer et noter le comportement de la diode.

Inverser la connection, puis observer et noter le comportement de la diode.

◆ Une diode électroluminescente est un composant électronique assimilable à une porte ne laissant passer les électrons que dans un sens.

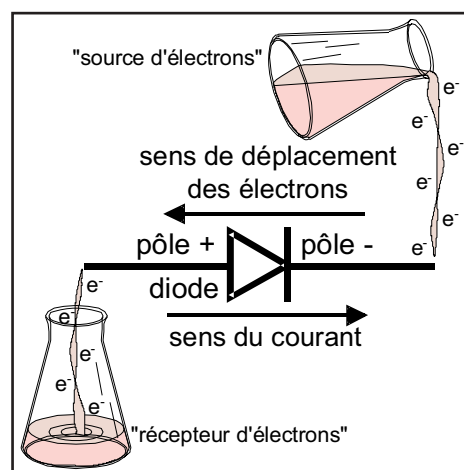
Lorsque la diode est correctement branchée (voir le schéma ci-après), les

électrons qui la traversent génèrent la luminescence d'une substance chimique.

Si le branchement est inversé, le courant ne passe pas et aucune luminescence n'est produite.

- ♦ En physique, le sens du courant est défini comme l'inverse de la direction que les électrons suivent effectivement.

C'est la raison pour laquelle, sur le schéma de la diode, les électrons circulent de droite à gauche, tandis que le courant est défini comme allant de gauche à droite.



- ? 4. Connaissant le fonctionnement d'une diode, déduire le sens du courant et le sens du déplacement des électrons dans la pile du commerce. Identifier sur cette pile la borne, positive ou négative, fonctionnant comme source d'électrons.

8. Connecter les deux extrémités de la diode électroluminescente à la tige de cuivre terminale (pile 1) et à la tige de zinc terminale (pile 3) de la pile électrochimique préparée précédemment.

Observer et noter le comportement de la diode (il est nécessaire de travailler en lumière atténuée pour cette observation).

Inverser la connection, puis observer et noter le comportement de la diode.

- ? 5. Déduire le sens du courant et le sens de déplacement des électrons dans la pile électrochimique.

Identifier sur cette pile la borne (cuivre ou zinc) fonctionnant comme source d'électrons. Cette borne est-elle positive ou négative?

- ? 6. Connaissant le sens de déplacement des électrons dans la pile électrochimique, indiquer clairement laquelle des réactions de la question 3 permet effectivement à cette pile de fonctionner.

- ? 7. Dessiner un schéma de principe avec une légende de la pile Cu-Zn de tension env. 1.1 V, en indiquant ce qu'il advient des tiges de cuivre et de zinc, ainsi que des solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc, lors du fonctionnement à long terme de la pile électrochimique.

9. Connecter, avec des pinces crocodile et des fils électriques, les bornes du multimètre aux bornes de la pile plate 3 V. Le fil noir sera connecté à la borne "COM" et le fil rouge à la borne "A" du multimètre.

Régler le multimètre en position "DCA 20 mA" et l'enclencher.

Mesurer et noter le courant délivré par la pile.

10. Déclencher le multimètre puis le connecter à la tige de cuivre terminale (pile 1) et à la tige de zinc terminale (pile 3) de la pile électrochimique.

Enclencher à nouveau le multimètre, puis mesurer et noter le courant délivré par cette pile.

- ♦ Il existe une relation simple entre la tension et le courant délivrés par une pile, d'une part, et la résistance que cette pile oppose au passage des électrons,

d'autre part. Cette relation est:

$$U = R \cdot I$$

U: tension en volts [V] délivrée par la pile,

R: résistance en ohms [Ω] opposée par la pile,

I: courant en ampères [A] délivré par la pile.

? 8. Discuter la différence de courants mesurés sur la pile du commerce et sur la pile électrochimique.

Proposer notamment, en se basant sur l'équation $U = R \cdot I$, une explication pour rendre compte de la différence de luminosité de la diode connectée sur la pile du commerce et sur la pile électrochimique.

? 9. Discuter, dans le cadre d'une utilisation dans la vie quotidienne, les avantages et les inconvénients de la pile électrochimique préparée lors de cette expérience.

RECUPERATION ET NETTOYAGE

Récupérer, rincer et sécher les tiges de zinc et de cuivre pour une utilisation ultérieure.

Récupérer les solutions de sulfate de zinc et de sulfate de cuivre dans le récipient de déchets **M (métaux lourds)**.

Récupérer les segments de cordelette, les rincer abondamment à l'eau tiède du robinet, puis les replacer dans le flacon brun.

Laver la verrerie utilisée à l'eau, puis la rincer à l'eau déminéralisée.

PREPARATION

Expérience pour un groupe de 2 étudiants.**1. Solution saturée de sulfate de sodium:**

Sous agitation, ajouter du $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dans 1000 mL d'eau déminéralisée, jusqu'à ce que le sel ne se dissolve plus.

A 30 °C, il est possible de dissoudre environ 900 g/L de ce sel.

2. Solution de sulfate de zinc 1 M:

Pour 1000 mL de solution (suffisant pour environ 15-20 groupes), peser 287.5 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 1000 mL avec de l'eau déminéralisée.

3. Solution de sulfate de cuivre 1 M:

Pour 1000 mL de solution (suffisant pour environ 15-20 groupes), peser 249.7 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 1000 mL avec de l'eau déminéralisée.

4. Tige de zinc:

Utiliser une languette de zinc de 125×8×0.5 mm.

En cas d'oxydation de surface, pré-laver rapidement le fil dans une solution faiblement acidifiée (p. ex. HCl 1M), puis le rincer à l'eau déminéralisée et le poncer à la paille de fer.

5. Tige de cuivre:

Utiliser une languette de cuivre de 125×8×0.5 mm.

En cas d'oxydation de surface, pré-laver rapidement le fil dans une solution faiblement acidifiée (p. ex. HCl 1M), puis le rincer à l'eau déminéralisée et le poncer à la paille de fer.

6. Diode électroluminescente:

Monter la diode sur un support muni d'une borne positive rouge et d'une borne négative noire (identifier au préalable les pôles + et - de la diode pour procéder à un montage correct).

Il est nécessaire d'utiliser des diodes caractérisées par un courant de fonctionnement bas et une luminosité élevée. Les diodes suivantes, disponibles chez Distrelec (Nänikon), satisfont ces contraintes:

#25'25'01: LED jaune, 20 mA, luminosité 3100 mcd (très lumineuse de face),

#25'23'47: LED rouge, 2 mA, luminosité 200 mcd (lumineuse de face),

#25'15'68: LED rouge, 2 mA, luminosité 2.1 mcd (assez lumineuse).

Certaines diodes de caractéristiques identiques, mais de couleur différente, sont susceptibles de donner de moins bons résultats.

7. Matériel nécessaire pour un groupe de 2 étudiants:

6 éprouvettes courtes (10 cm)

1 porte-éprouvettes

1 flacon brun avec bouchon à vis

3 cordelette en coton (environ 10 cm; diamètre 5 mm) conservées dans le flacon brun contenant la solution saturée de sulfate de sodium

1 diode électroluminescente sur support à bornes rouge et noire

1 multimètre (voltmètre/ampèremètre)

2 fils électriques (1 rouge, 1 noir)

4 pinces crocodile

1 pile plate 3 V (pile 4.5 V charbon-zinc du commerce, dont l'un des éléments est court-circuité)

1 pincette en plastique

8. Durée de l'expérience:

Environ 90 min de manipulations avec les questions.

DISCUSSION

? 1. Proposer un phénomène à l'origine de la tension mesurée aux bornes de chacune des trois piles.

Comparer la valeur de chaque tension et justifier.

Indiquer pour quelle raison le signe de la tension mesurée change lorsque les branchements sont inversés.

La tension mesurée par le voltmètre est la représentation extérieure d'une différence de potentiel (différence d'énergie électrique) entre les tiges de cuivre et de zinc.

a) La différence de potentiel indique que des électrons circulent dans le circuit et que, par conséquent, des électrons sont échangés entre les deux éprouvettes (les deux demi-piles) constituant la pile.

Ce phénomène trouve son origine dans la capacité qu'ont chacune des demi-piles à donner ou prendre des électrons. Lorsque les deux demi-piles sont connectées, il suffit que l'une d'elles ait un "surplus" d'électrons par rapport à l'autre (cette dernière a donc un "déficit" d'électrons par rapport à la première) pour que des électrons soient perdus par la première pour être gagnés par la seconde.

La relation entre "surplus" et "déficit" génère la différence de potentiel (une tension, exprimée en [V]) et il en résulte un transport d'électrons (un courant, exprimé en [A]).

Puisqu'il y a transport d'électrons, l'espèce qui les cède s'oxyde (il y a oxydation dans une éprouvette), au profit de l'espèce qui les récolte et se réduit (il y a réduction dans l'autre éprouvette).

A ce point des observations, il est donc possible de proposer qu'une réaction d'oxydation-réduction a lieu dans le système, c'est-à-dire entre les substances contenues dans les deux éprouvettes.

b) Le fait que la tension mesurée, proche de 1.1 V, soit identique pour les trois piles, suggère que la composition de la pile gouverne cette tension.

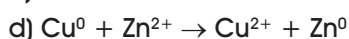
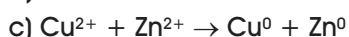
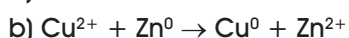
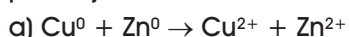
c) Lorsque les branchements entre la pile et le voltmètre sont inversés, la tension mesurée passe à -1.1 V, ce qui indique que les électrons échangés circulent dans une direction donnée, qu'il n'est pas encore possible de préciser.

? 2. Expliquer la valeur de la tension mesurée aux bornes de la pile électrochimique lorsque les éprouvettes sont connectées en série.

Lorsque les trois piles sont connectées en série, la tension mesurée au bornes du système est de 3.3 V.

Il est donc possible de déduire que les tensions des piles sont additives, chacune contribuant pour 1/3 de la différence de potentiel totale du système.

? 3. En tenant compte des considérations ci-dessus choisir, parmi les réactions suivantes, les deux qui permettent d'expliquer le fonctionnement de la pile et justifier:



Les réactions (a) et (c) ne sont pas correctes, puisqu'elles n'impliquent pas un oxydant et un réducteur, mais deux réducteurs s'oxydant (réaction (a)), respectivement deux oxydants (réaction (c)).

Dans l'éprouvette contenant la tige de cuivre métallique (Cu^0) et la solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+}), il est possible d'envisager les réactions suivantes:
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ (réduction du cuivre en solution), ou
 $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ (oxydation du cuivre métallique).

Par analogie, les réactions suivantes sont envisageables dans l'éprouvette contenant la tige de zinc métallique (Zn^0) et la solution de sulfate de zinc (Zn^{2+}):

$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0$ (réduction du zinc en solution), ou
 $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ (oxydation du zinc métallique).

Etant donné que les réactions d'oxydation et de réduction doivent être couplées pour satisfaire au principe que les électrons libres n'existent pas en solution, les réactions (b) et (d) sont donc plausibles:

$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$, ou
 $\text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0$.

A ce stade de l'expérience, il n'est pas possible de privilégier l'une ou l'autre des deux réactions d'oxydation-réduction, pour autant que les valeurs des potentiels standards de réduction des réactions individuelles ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$; $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0$) ne soient pas connues.

- ? **4. Connaissant le fonctionnement d'une diode, déduire le sens du courant et le sens du déplacement des électrons dans la pile du commerce. Identifier sur cette pile la borne, positive ou négative, fonctionnant comme source d'électrons.**

Lorsque la diode luminesce, le branchement est correct. Les électrons circulent du pôle négatif au pôle positif de la diode, tandis que, par définition, le courant circule en sens opposé.

On constate que lorsque le pôle négatif (noir) de la diode est connecté à la borne négative de la pile 3 V, la diode luminesce. On peut ainsi conclure que la borne négative de la pile est la source d'électrons et que les électrons circulent à partir de la borne négative en direction de la borne positive, le courant circulant en sens inverse.

- ? **5. Déduire le sens du courant et le sens de déplacement des électrons dans la pile électrochimique. Identifier sur cette pile la borne (cuivre ou zinc) fonctionnant comme source d'électrons. Cette borne est-elle positive ou négative?**

La diode luminesce exclusivement lorsque son pôle négatif est connecté à la tige de zinc terminal de la pile électrochimique.

Par conséquent, la tige de zinc métallique fait office de source d'électrons et est la borne négative, tandis que la tige de cuivre fait office de récepteur d'électrons et est la borne positive.

- ? **6. Connaissant le sens de déplacement des électrons dans la pile électrochimique, indiquer clairement laquelle des réactions de la question 3 permet effectivement à cette pile de fonctionner.**

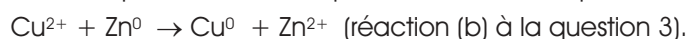
L'identification du sens dans lequel circulent les électrons permet donc enfin de distinguer clairement la réaction d'oxydation-réduction qui prend place dans la pile.

En effet, puisque le zinc métallique est source d'électrons, il doit nécessairement perdre ceux-ci lors d'un processus d'oxydation donné par:
 $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$.

Simultanément, ces électrons sont captés par le cuivre métallique, qui ne peut pas se réduire (la réaction $\text{Cu}^0 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2-}$ n'est pas possible); les électrons sont donc transmis aux cations Cu^{2+} présents en solution, lors d'un processus de réduction donné par:



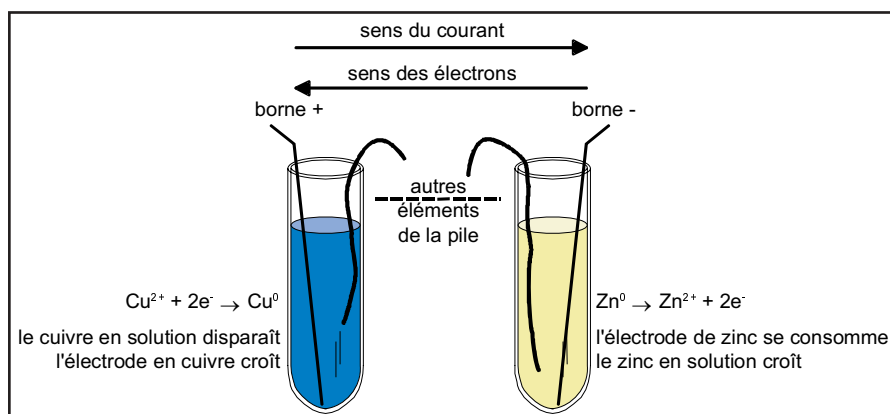
La réaction d'oxydation-réduction globale qui gouverne le fonctionnement de cette pile électrochimique est ainsi donnée par:



- ? 7. Dessiner un schéma de principe avec une légende de la pile Cu-Zn de tension env. 1.1 V, en indiquant ce qu'il advient des tiges de cuivre et de zinc, ainsi que des solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc, lors du fonctionnement à long terme de la pile électrochimique.

En considérant la réaction d'oxydation-réduction globale dans la pile électrochimique ($\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$), on constate que le zinc métallique se dissout et accroît la concentration de Zn^{2+} en solution. A terme, l'électrode de zinc se corrode considérablement.

Inversément, la concentration de Cu^{2+} en solution diminue tandis que l'électrode de cuivre s'alourdit.



- ? 8. Discuter la différence de courants mesurés sur la pile du commerce et sur la pile électrochimique.

Proposer notamment, en se basant sur l'équation $U = R \cdot I$, une explication pour rendre compte de la différence de luminosité de la diode connectée sur la pile du commerce et sur la pile électrochimique.

Le courant mesuré sur la pile 3 V du commerce est de l'ordre de quelques mA, alors qu'il n'est que de quelques dizaines à quelques centaines de μA sur la pile électrochimique.

Cette dernière oppose donc une résistance importante au passage des électrons; cette résistance électrique ($R [\Omega] = 3.3 [\text{V}] / I_{\text{mesuré}} [\text{A}]$) est largement supérieure à celle de la pile 3 V ($R [\Omega] = 3 [\text{V}] / I_{\text{mesuré}} [\text{A}]$).

Ceci s'explique par le fait que les connections entre les compartiments sont de piètre qualité (contact entre les fils de cuivre et de zinc, cordelette imbibée d'électrolyte assurant le passage des charges).

La résistance élevée de la pile électrochimique est d'autre part à l'origine de la luminosité faible de la diode; en effet, cette dernière requiert un courant nominal non négligeable pour fonctionner de manière optimale.

- ? 9. Discuter, dans le cadre d'une utilisation dans la vie quotidienne, les avantages et les inconvénients de la pile électrochimique préparée lors de cette expérience.

La pile électrochimique de cette expérience (pile de Daniell) présente peu d'avantages pour une utilisation simple. Elle requiert l'utilisation de solutions (maniabilité restreinte) et ne développe qu'un courant faible (peu utile pour la plupart des appareils d'électronique de loisirs courants).

Il est de plus nécessaire de coupler en série un grand nombre de ces piles pour atteindre une tension élevée (différence de potentiel d'un élément: 1.1 V).