

Activité documentaire : piles et accumulateurs électrochimiques.

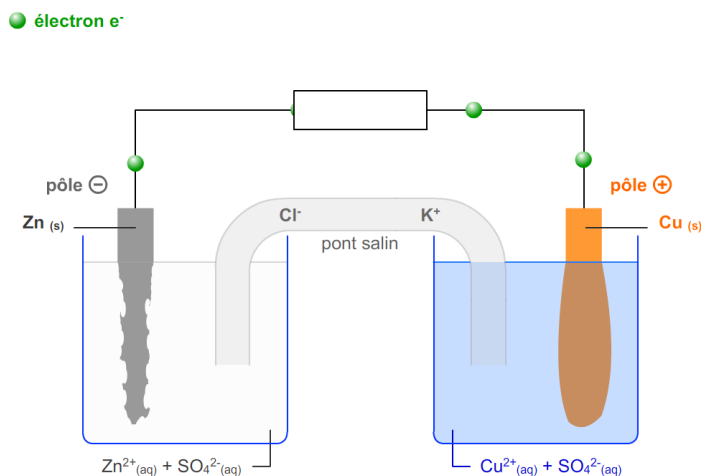
Objectif : décrire une pile à l'échelle microscopique en termes de transformations chimiques.

Document 1 : à la source des piles modernes, la pile Daniell.

Une pile Daniell zinc-cuivre est constituée de deux demi-piles : l'une est formée d'une plaque de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc, l'autre consiste en une plaque de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre. Ces deux demi-piles sont reliées par un dispositif appelé pont salin, qui contient une solution ionique susceptible de conduire le courant électrique par déplacement des ions. Chacune des demi-piles est constituée par un couple oxydant/réducteur. Si l'ion cuivre était mis au contact de la plaque de zinc, alors il se produirait un transfert d'électrons au niveau de la plaque et il se formerait un dépôt de cuivre sur la plaque de zinc. Ici, les réactifs sont séparés et les électrons ne peuvent pas se déplacer dans une solution.

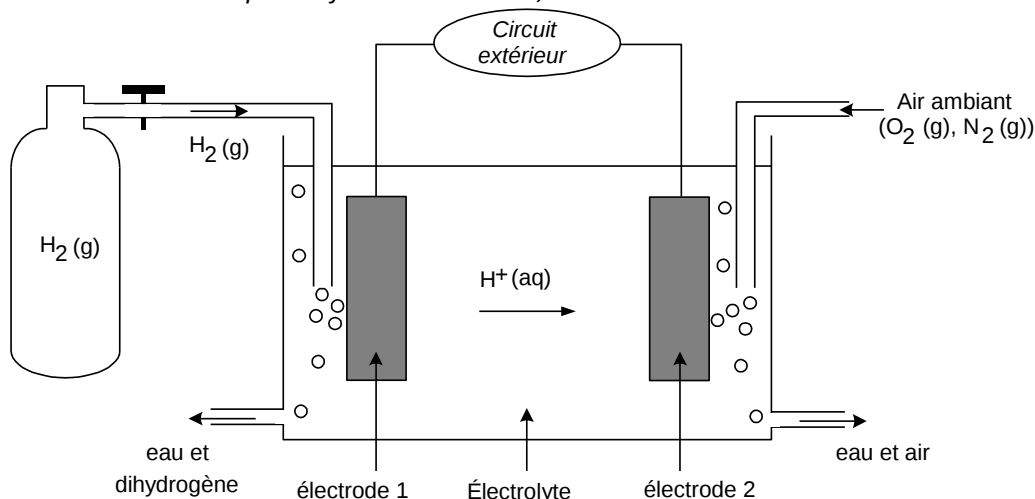
En revanche, lorsque les deux plaques sont reliées par un conducteur, par exemple une résistance électrique, alors un courant électrique circule d'une plaque à l'autre : les électrons sont mis en mouvement dans le circuit extérieur par une différence de potentiel due aux couples oxydant et réducteur mis en jeu.

On peut former des piles Daniell avec d'autres couples : par exemple, le couple Ag^+/Ag ou le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Dans ce dernier cas, un cylindre de graphite remplace la plaque métallique.



Document 2 : pile à combustible

La pile à hydrogène présente des avantages importants en termes d'environnement (rejets non polluants au cours de son utilisation et absence de nuisance sonore). Elle est constituée de deux électrodes à la surface desquelles ont lieu les réactions chimiques d'oxydoréduction et d'un électrolyte dans lequel se déplacent les ions (voir figure). On obtient ainsi une pile de f.é.m voisine de 1,2 V.



Au niveau de l'électrode 1, les molécules de dihydrogène H_2 , provenant d'un réservoir, sont transformées en ions H^+ , qui se déplacent dans la solution électrolytique.

Au niveau de l'électrode 2, des électrons, des ions hydrogène H^+ de l'électrolyte et des molécules de dioxygène O_2 , provenant de l'air ambiant, se combinent pour donner de l'eau.

Données :

couples oxydant/réducteur : $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$

En 1860, G. Planté réalisa le premier accumulateur au plomb. Depuis, les accumulateurs ont beaucoup évolué, mais le principe reste le même. Un accumulateur est un générateur électrochimique lorsqu'il est relié à un récepteur électrique. Inversement, il se comporte comme un récepteur électrochimique lorsqu'il est branché aux bornes d'un générateur électrique : il est alors rechargé.

Un accumulateur au plomb peut se modéliser de la façon suivante : une plaque de plomb (Pb) et une plaque de dioxyde de plomb (PbO_2) plongées dans une solution d'acide sulfurique : ($2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$).

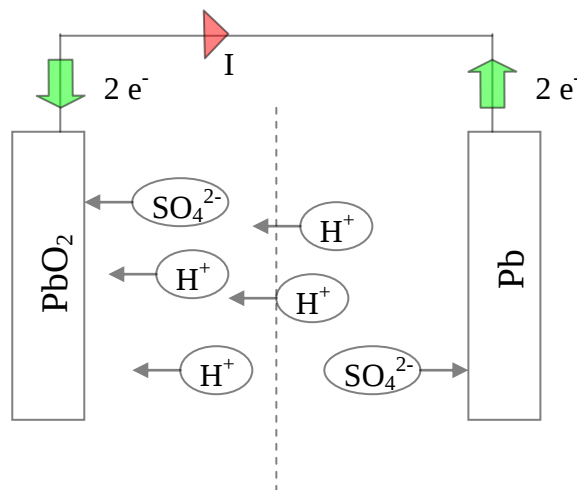
Les deux plaques sont séparées par une membrane.

La tension à vide mesurée entre les deux plaques est alors très proche de 2 V.

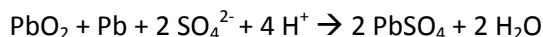
Lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, il se décharge.

Les réactions chimiques qui se produisent sont les suivantes :

- Au niveau de la plaque de plomb :
 - Le plomb s'oxyde en ions Plomb (II) et en deux électrons libres : $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$
 - Les ions Plomb (II) forment ensuite un précipité avec les ions sulfate : $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4$
- Au niveau de la plaque de dioxyde de plomb :
 - Le dioxyde de plomb capte les deux électrons fournis par le plomb, il est réduit : $\text{PbO}_2 + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
 - Les ions plomb (II) formés régissent comme précédemment avec les ions sulfate : $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4$



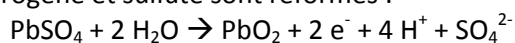
Finalement, le bilan de la transformation permettant le transfert d'énergie chimique en énergie électrique lors de la décharge de l'accumulateur s'écrit :



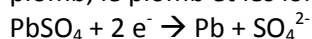
Quand l'accumulateur est déchargé, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus d'ions H^+ dans la solution (la quantité de plomb et de dioxyde de plomb est toujours très grande devant celle d'acide), il faut le recharger.

On peut modéliser la recharge par les transformations suivantes :

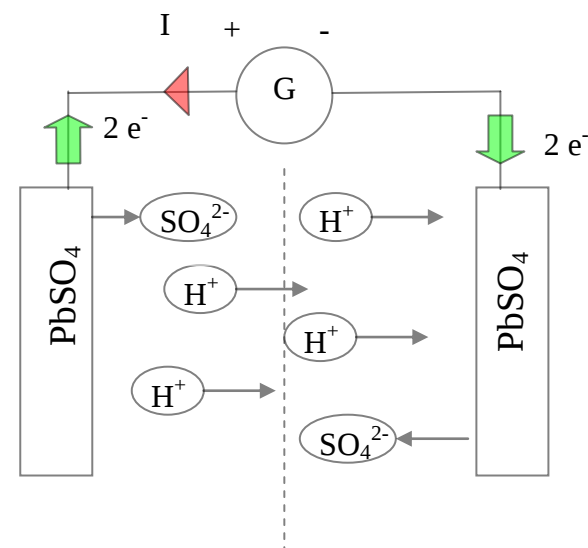
- Au niveau de la plaque de dioxyde de plomb recouverte du précipité de sulfate de plomb, l'oxyde de plomb et les ions hydrogène et sulfate sont reformés :



- Au niveau de la plaque de plomb recouverte de sulfate de plomb, le plomb et les ions sulfates sont reformés :



Au final, la recharge est la transformation chimique qui permet le transfert d'énergie électrique en énergie chimique. Le bilan est le suivant :



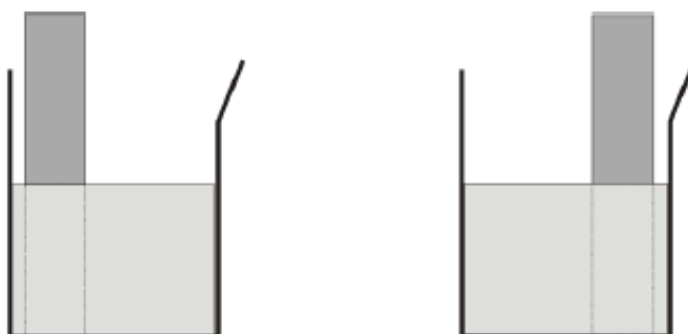
L'accumulateur au plomb est historiquement le plus ancien et actuellement le plus utilisé : les batteries d'accumulateurs au plomb, où les accumulateurs sont placés en série, servent au démarrage des véhicules et au stockage de l'énergie électrique produite par conversion d'énergie mécanique (éoliennes, usines marémotrices) ou lumineuse (panneaux solaires photovoltaïques).

Les batteries au plomb sont toutefois très polluantes et très lourdes. Actuellement, les accumulateurs à base de Cadmium-Nickel ou de Nickel-Métal hydrure, et plus récemment la technologie Lithium-ions polymères, sont des pistes prometteuses car permettant des batteries plus légères.

Bilan de l'activité documentaire	Critères de réussite
Décrire une pile du point de vue microscopique.	<i>Ecrire l'équation de la réaction se produisant quand la pile zinc-cuivre débite.</i>
	<i>Ecrire les transferts d'électrons se produisant sur chacune des plaques.</i>
	<i>Illustrer les mouvements des porteurs de charges électriques sur un schéma.</i>
	<i>Indiquer la polarité de la pile : les pôles + et -</i>
	<i>Généraliser l'ensemble par une phrase.</i>

Activité expérimentale : pile Daniell et caractéristique d'une pile alcaline.

Objectif : réaliser une pile électrochimique et tracer la caractéristique d'une pile.



Questions :

1. Compléter le schéma ci-dessus permettant d'obtenir une pile Daniell zinc-cuivre.
2. Placer sur ce schéma un multimètre afin de mesurer la force électromotrice E de la pile, c'est-à-dire sa tension à vide.
3. Le courant électrique circule-t-il lorsque la pile n'est pas connectée à un circuit extérieur ?
4. Schématiser le circuit électrique suivant : pile, résistance de 10 Ohms, ampèremètre
5. Expliquer comment vérifier expérimentalement le sens de circulation des porteurs de charge lorsque la pile débite.

Critères de réussite

Vous légenderez et ferez figurer un élément important.

Le multimètre sera correctement schématisé.

Le schéma sera correctement complété.

Un raisonnement sera rédigé.

Manipulation n°1

Réaliser la pile notée P_1 avec des solutions contenant des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, en remplissant chaque bécber jusqu'à l'indication 40 mL.	<i>Le montage sera stable et complet.</i>
Mesurer la force électromotrice E_1 de la pile, c'est-à-dire sa tension à vide.	<i>L'instrument de mesure sera bien placé.</i>
Mesurer l'intensité du courant lorsque la pile est en court-circuit.	<i>L'instrument de mesure sera bien placé.</i>

En remplaçant la demi-pile zinc/ion zinc (II) par la demi-pile Argent/ion argent, on obtient la pile P_2 cuivre – argent.

Manipulation n°2

Construire la pile électrochimique cuivre – argent, avec un fil d'argent et 20 mL d'une solution de nitrate d'argent à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, une lame de cuivre et 20 mL de sulfate de cuivre à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.	<i>Le montage sera stable.</i>
Mesurer la tension à vide et en déduire la polarité de la pile ainsi que la f.é.m E_2 de cette pile.	<i>Les résultats de mesure seront bien exploités.</i>

En remplaçant la demi-pile zinc/ion zinc (II) par la demi-pile ion fer III/ion fer II, on obtient la pile P_3 cuivre – ions fer.

Manipulation n°3

 Construire la pile électrochimique P_3 avec une électrode de graphite, 20 mL d'une solution de sulfate de fer (III) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, 20 mL d'une solution de sulfate de fer (II) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, une lame de cuivre et 20 mL de sulfate de cuivre à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.	Le montage sera stable.
 Mesurer la tension à vide et en déduire la polarité de la pile ainsi que la f.é.m E_3 de cette pile.	Les résultats de mesure seront bien exploités.

Manipulation n°4

On cherche maintenant à étudier la caractéristique tension-intensité d'une pile alcaline.

 Proposer le schéma d'un circuit électrique contenant une résistance électrique variable (symbole au tableau) afin de réaliser une série de mesures visant à mesurer la tension électrique U_{PN} aux bornes de la pile et l'intensité du courant I .	Les symboles seront correctement représentés.
 Réaliser le circuit en respectant votre schéma.	Les instruments de mesure seront bien placés.
 Réaliser une série de 10 mesures en utilisant la résistance variable afin de représenter graphiquement U_{PN} en fonction de I .	Les mesures seront correctement étalées.



Attention : Relever rapidement les valeurs et ouvrir l'interrupteur entre chaque mesure pour ne pas décharger la pile !

$I \text{ (A)}$										
$U_{PN} \text{ (V)}$										

Bilan de l'activité expérimentale

Critères de réussite

Décrire une pile électrochimique du point de vue énergétique.

Ecrire la relation mathématique entre la tension électrique aux bornes d'une pile et l'intensité du courant dans le circuit.

Interpréter les deux constantes intervenant dans cette relation.

Faire le bilan énergétique de la pile lorsqu'elle débite à l'aide d'un diagramme des transferts d'énergie.

Faire une phrase résumant les transferts d'énergie dans une pile en utilisant la conservation de l'énergie.