

MONTAGE 21

Expériences portant sur les piles électrochimiques et les accumulateurs.

Introduction

- Importance vie quotidienne : piles salines, alcalines, ...
- Accumulateurs : batteries de voiture
- 1^{ère} pile : Volta (début XIX^{ème})
- Définition d'oxydant, réducteur, pile, ...

I. Couple oxydant/réducteur

Dans un bécher, introduire 10 mL de solution de sulfate de cuivre 0,5 mol/L et une lame de zinc. Montrer la formation d'ions Zn(II) par le test à $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

Dans un bécher, introduire 10 mL de solution de sulfate de zinc 0,5 mol/L et une lame de cuivre. Il ne se passe rien (pas formation d'ions Cu(II)).

Cette manipulation sert à introduire la notion de pile électrochimique. En effet, il y a réaction entre les ions cuivre et le métal zinc, le zinc étant plus réducteur que le cuivre. Il y a donc transfert spontané d'électrons lorsque les deux couples redox sont en contact. Par contre, la réaction inverse ne se fait pas, le sens de réaction étant prédit par la thermodynamique (potentiels). On veut montrer si le transfert d'électrons est encore possible lorsque les couples sont séparés, ce qui est le cas d'une pile.

II. Les piles : générateurs électrochimiques

1. La pile de concentration

Dans trois béchers, introduire une lame de cuivre. Dans deux béchers, introduire 20 mL de solution de sulfate de cuivre à 0,01 mol/L et dans le troisième 20 mL de solution à 0,1 mol/L. Mesurer la ddp entre chaque bécher et conclure.

Les phénomènes mis en jeu dans une pile sont des phénomènes d'oxydoréduction. La loi de Nernst, qui régit ces phénomènes (en partie) implique l'intervention de la concentration. Le but principal de cette manipulation est la notion de demi-pile. Une pile, constituée de deux demi-piles (métal plongeant dans une solution contenant son cation), est le siège d'échanges électroniques visant à la réduction du métal le plus réducteur et à l'oxydation du métal le plus oxydant.

Expérimentalement on réalise trois demi-piles, et on constate qualitativement que le pôle + est celui de plus forte concentration. On réalise la pile de même concentration à gauche et à droite pour constater que la ddp est nulle.

La concentration des solutions électrolytiques a donc un effet non négligeable sur les potentiels des demi-piles et donc sur l'énergie qui peut être fournie par la pile.

2. La pile Daniell

Lame de cuivre plongeant dans une solution saturée de sulfate de cuivre et lame de zinc plongeant dans une solution saturée de sulfate de zinc. Les deux demi-piles sont reliées par un poreux.

A l'aide d'un rhéostat, d'un voltmètre et d'un ampèremètre, on trace la caractéristique courant-tension de la pile. On en déduit ainsi la fém de la pile ainsi que sa résistance interne.

Pour finir, on pourra rajouter un petit buzzer fonctionnant sous 1V : il sonne. Interpréter.

On écrira la réaction globale ayant lieu, le schéma conventionnel de la pile et on calculera la constante de réaction à l'état initial, que l'on comparera à la constante d'équilibre afin de confirmer le sens de la réaction. On n'oubliera pas de préciser l'anode, la cathode et les transferts de charges ayant lieu. On précisera également qu'une pile à l'équilibre est une pile usée, qui ne peut plus débiter de courant.

La pile est un générateur électrochimique, c'est-à-dire qu'il transforme une énergie chimique en une énergie électrique.

III. Accumulateur au plomb

Introduire dans un grand b cher deux plaques de plomb dans une solution d'acide sulfurique à 6 mol/L. Brancher un générateur de tension continue délivrant une tension de l'ordre de 2,1V pendant 10 minutes. Débrancher le générateur et placer une lampe : elle brille pendant quelques secondes. Recharger alors de nouveau l'accumulateur et montrer à nouveau que la lampe brille.

Lors de la **première charge** : $\text{Pb} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2$

Lors de la **charge** : $2 \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{Pb}$

Lors de la **décharge** : $\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{Pb} \rightarrow 2 \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Le premier accumulateur au plomb a été mis au point par le français Gaston Plant  en 1859.

Contrairement aux piles, les accumulateurs peuvent être rechargés électriquement : on effectue pour cela une électrolyse qui génère les réactifs.

Pour charger et recharger l'accumulateur au plomb, il est nécessaire de fournir une tension supérieure à la ddp, c'est-à-dire 2,1V. Or on devrait réaliser l'électrolyse de l'eau, mais en fait, cette réaction est extrêmement lente sur électrodes de plomb (fortes surtensions) et n'apparaissent que pour des tensions supérieures à 2,4V.

La première charge est très importante car elle correspond à la formation de tous les ions plomb II et ainsi de tout le dioxyde de plomb (les ions plomb II précipitent en présence d'ions sulfate pour former un précipité blanc de sulfate de plomb) qui sera par la suite consommé lors de la décharge. Il faut donc charger pour la première fois pendant un long moment.

Conclusion

- Utilisation des accumulateurs au plomb dans la vie courante : batteries de voiture (12V) et camions (24V).
- Environnement : toxicité du plomb
- Pile à combustible : pile "propre" car synthèse d'eau uniquement et réactifs (dihydrogène et dioxygène) présents en abondance. Problème : très encombrant. Utilisation dans les navettes spatiales.
- Consommation de masse des piles : piles salines et alcalines. Différences d'utilisation.