

**TP n°13**  
**DÉTERMINATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES**  
**D'UNE RÉACTION REDOX À L'AIDE D'UNE PILE**

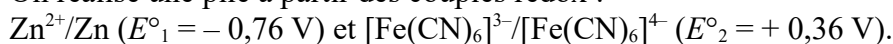
## 1. Détermination de grandeurs standard de réaction

### 1.1. Principe

On souhaite calculer les grandeurs standard  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ$  et pour une réaction d'oxydo-réduction. On se place dans l'approximation d'Ellingham.

**Q1** : Rappeler en quoi consiste cette approximation. Relier alors les trois grandeurs.

On réalise une pile à partir des couples redox :



**Q2** : Écrire la réaction de fonctionnement de la pile.

**Q3** : Exprimer la fem  $\Delta E$  de cette pile en fonction de  $\Delta E^\circ$  et des concentrations de différentes espèces. En déduire l'expression de  $\Delta E^\circ$ .

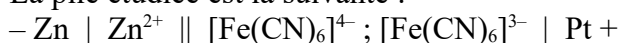
On réalise des mesures de la fem de cette pile à différentes températures.

**Q4** : Montrer comment cela permet d'accéder à  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$ .

**Q5** : Pourquoi peut-on considérer que les concentrations des espèces redox sont constantes lors des mesures ?

### 1.2. Manipulation

La pile étudiée est la suivante :



La réaliser en reliant par un pont salin au nitrate de potassium ( $\text{K}^+$  ;  $\text{NO}_3^-$ ), 2 béchers de 50 mL contenant :

- à gauche, une lame de zinc trempant dans 30 mL de solution de sulfate de zinc à  $c_g = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
- à droite, une électrode de platine trempant dans 30 mL du mélange  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  chacun à la concentration  $c_d = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Placer la pile entière sur un agitateur magnétique chauffant avec un thermomètre dans un des deux béchers. Agiter les deux solutions et mettre le chauffage en route. La température augmente progressivement. Prendre, au vol, 8 couples de points ( $\Delta E_i$ ,  $T_i$ ) entre 20 °C et 50 °C.

### 1.3. Exploitation

**Q6** : Calculer  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$ .

**Q7** : Commenter le signe de  $\Delta_r H^\circ$  et de  $\Delta_r S^\circ$ .

**Q8** : En déduire la valeur de l'enthalpie libre standard de réaction à 25 °C, puis la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction à 25 °C. Vérifier l'accord avec les données.