

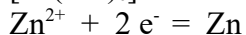
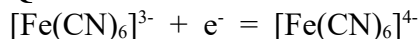
TP n°13 – Correction
LES PILES

Q1 :

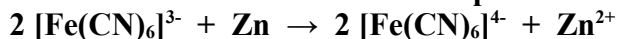
Dans la cadre de l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température T.

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

Q2 :



Réaction de fonctionnement de la pile :



Q3 :

$$\Delta E = E_+ - E_-$$

à la cathode, on observe la réduction du complexe de fer :

$$E_+ = E^\circ_2 + 0,06/1 \cdot \log\left(\frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}\right)$$

La solution étant un mélange équimolaire des deux complexes de fer, $E_+ = E^\circ_2$.

à l'anode, on observe l'oxydation du zinc :

$$E_- = E^\circ_1 + 0,06/2 \cdot \log[\text{Zn}^{2+}]$$

La solution est molaire en ion Zn^{2+} , $E_- = E^\circ_1$.

$$\Delta E = E^\circ_2 - E^\circ_1$$

$$\Delta E^\circ = \Delta E$$

Q4 :

$\Delta_r G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$ où n est le nombre total d'électrons échangés (ici n = 2).

$$\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -2 \cdot F \cdot \Delta E$$

$$\Delta E = -\Delta_r H^\circ / (2F) + T \cdot \Delta_r S^\circ / (2F)$$

On trace ΔE (mesuré au voltmètre) en fonction de T.

On obtient une droite de pente $\Delta_r S^\circ / (2F)$ et d'ordonnée à l'origine $-\Delta_r H^\circ / (2F)$.

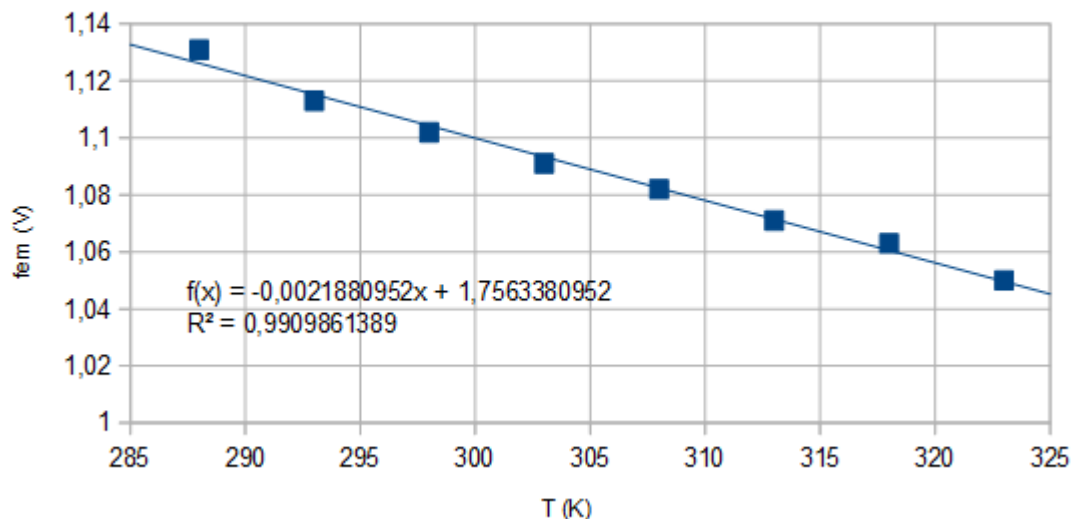
Q5 :

Lors des mesures, la pile ne débite pas car elle est branchée sur un voltmètre qui a une grande résistance interne. **Le courant qui circule dans le circuit est négligeable. La réaction redox n'a donc pas lieu, les concentrations des différentes espèces restent constantes.**

Q6 :

T (°C)	15	20	25	30	35	40	45	50
ΔE (V)	1,131	1,113	1,102	1,091	1,082	1,071	1,063	1,050

Suivi de la fem en fonction de T



Le coefficient de corrélation, $R^2 > 0,99$, montre que le modèle est correct (approximation d'Ellingham en particulier).

On obtient :

$$-\Delta_r H^\circ / (2F) = 1,76$$

$$\text{soit } \Delta_r H^\circ = -338 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

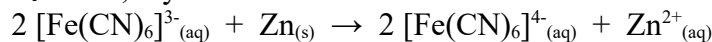
$$\Delta_r S^\circ / (2F) = -2,19 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{soit } \Delta_r S^\circ = -422 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Q7 :

$\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est exothermique.

$\Delta_r S^\circ < 0$, il y a création d'ordre lors de la réaction.



Au premier abord, cela peut sembler contradictoire puisque l'on passe de 2 espèces en solution à 3 espèces en solution (donc augmentation du désordre).

Il ne faut pas oublier la solvatation qui accompagne la mise en solution de Zn^{2+} à partir de Zn. La mise en solution entraîne une **organisation des molécules de solvant autour du soluté**.

Il en découle une augmentation de l'ordre en cohérence avec le signe 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.

En utilisant $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$ et les valeurs obtenues :

$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -212 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G = -R \cdot T \cdot \ln K^\circ$$

$$K^\circ(298 \text{ K}) = 10^{+37,2}$$

Avec les données :

$$\log K^\circ = 2/0,06 \cdot (E^\circ_{\text{ox}} - E^\circ_{\text{red}}) = 2/0,06 \cdot (E^\circ_2 - E^\circ_1)$$

$$\log K^\circ(298 \text{ K}) = 37,3$$

L'accord est parfait.