

THERMODYNAMIQUE D'UNE PILE

1) Principe

La force électromotrice d'une pile dépend de sa température. A partir du coefficient de température de la f.e.m.. et de la valeur de cette f.e.m.. à une température donnée, on peut calculer trois grandeurs thermodynamiques associées à la réaction se produisant dans la pile. Ces grandeurs sont :

- l'enthalpie libre de réaction : $\Delta_r G$
- l'entropie de réaction : $\Delta_r S$
- l'enthalpie de réaction : $\Delta_r H$

Si E est la f.e.m.. de la pile, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction et T la température, rappeler les expressions des 3 grandeurs de réaction en fonction de E, T et n.

La pile utilisée est la pile de Clark : $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$

Commencer par repérer, à l'aide du voltmètre, la polarité respective de chaque borne et en déduire la réaction mise en jeu lorsque la pile débite du courant.

2) Méthode

La pile se trouve dans un thermostat où elle doit être immergée (pense, notamment, au bras qui relie les deux compartiments) . Relier les électrodes aux bornes du voltmètre électronique. Lire la température à l'aide d'un thermomètre gradué au $1/2^\circ\text{C}$, thermomètre que l'on aura disposé le plus près possible de la pile.

L'équilibre thermique établi, mesurer E, puis augmenter de 5° la température du bain. On attend, à nouveau, que l'équilibre thermique soit établi avant de relever E. On continue ainsi jusqu'à 70°C .

La manipulation terminée, débrancher le thermostat puis vider le bain thermostatique en le siphonnant.

3) Résultats

Tracer E en fonction de T.
Calculer $\Delta_r G$, $\Delta_r S$ et $\Delta_r H$ à 25°C .

Montrer que l'on peut envisager 3 réactions différentes.

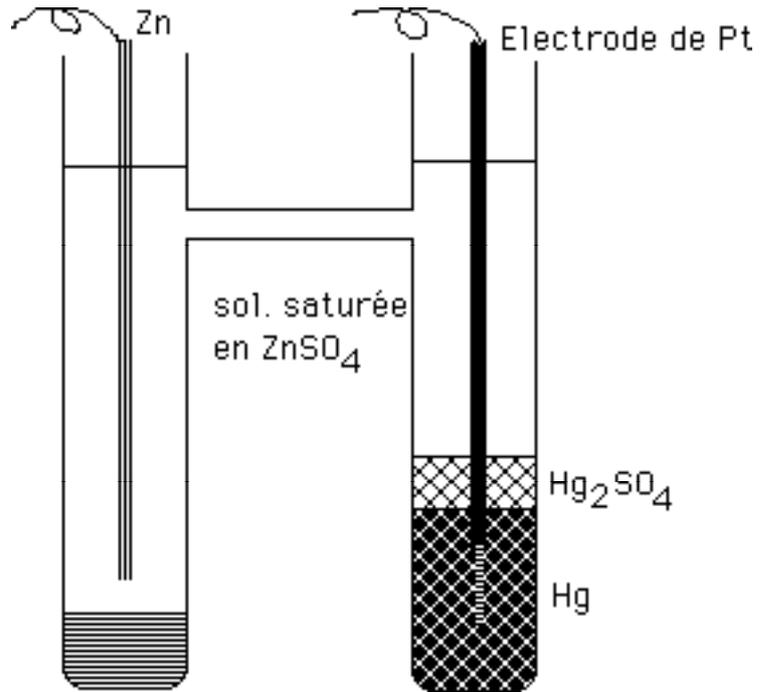
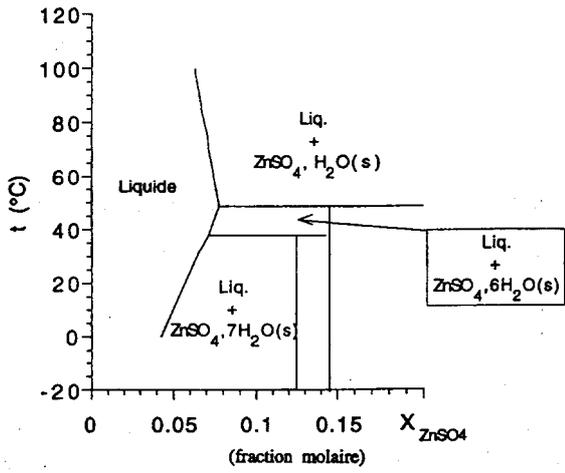
Déterminer leur $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

Quelle relation existe-t-il entre les grandeurs standard et non standard pour cette pile ?

Tracer, sur le même graphe que le graphe expérimental, la courbe E(T) obtenue à partir des données thermodynamiques des tables.

La comparaison entre les enthalpies de réactions calculées et mesurées permet-elle de lever l'indétermination sur la réaction mise en jeu ? Même question pour l'entropie de réaction. Conclusion ?

Quels sont les phénomènes dont on n'a pas tenu compte?



ATTENTION à ne pas renverser la pile !