

Ref: Chimie inorganique et générale  
F. Brinon-Audat F. Rafflegeau  
D. PrévotEAU  
Travaux pratiques commentés  
Dunod, p 127

### III. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA F.E.M. DE LA PILE $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} :: \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} | \text{Pt}$ . DÉTERMINATION DE GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

#### III.1. Mode opératoire et résultats expérimentaux

• **Réaliser le montage représenté figure 4.**

Dans un bain thermostaté introduire deux béchers de 100 cm<sup>3</sup>. Les maintenir à l'aide de pinces à quelques centimètres du fond et assez proches l'un de l'autre pour être reliés par un pont salin.

Si l'on ne dispose pas d'un bain thermostaté, le remplacer par un cristalliseur en pyrex pouvant contenir les deux béchers de 100 cm<sup>3</sup> et le placer sur une plaque chauffante munie d'un thermostat et d'un agitateur magnétique. Dans ce cas les mesures sont prises au vol. Cela permet d'obtenir plus de valeurs en moins de temps.

Dans le bécher n° 5, introduire 100 cm<sup>3</sup> d'une solution de nitrate de zinc(II) à 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Y plonger une électrode de zinc.

Dans le bécher n° 6, introduire 50 cm<sup>3</sup> de solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium 0,10 mol L<sup>-1</sup> et 50 cm<sup>3</sup> de solution d'hexacyanoferrate(II) de potassium 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Y plonger une électrode de platine.

Relier les deux béchers par le pont salin.

Mesurer la température dans les deux béchers et la f.e.m.

Augmenter progressivement la température de l'eau du cristalliseur.

Quand la nouvelle température est stabilisée, mesurer à nouveau la f.e.m.

Recommencer plusieurs fois pour des températures comprises entre 20 et 45 °C.

• **Résultats expérimentaux**

Porter sur un graphe la f.e.m. en fonction de la température. Cf. figure 5.

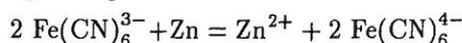
La variation est linéaire.

#### III.2. Interprétation et détermination de grandeurs de réaction

##### III.2.1. Interprétation

Le pôle positif de la pile est l'électrode de platine.

La réaction mise en jeu a pour équation bilan :



2 moles d'électrons sont échangées par mole de zinc.

La f.e.m. mesurée s'exprime en fonction des potentiels des couples redox mis en jeu :

$$E = E \left( \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \right) - E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$$

La relation entre l'enthalpie libre de réaction et la f.e.m. à chaque température est [6] :

$$\Delta_r G(T) = -2 \times F \cdot E(T) \quad (2)$$

En supposant les enthalpie et entropie de réaction,  $\Delta_r H$  et  $\Delta_r S$ , constantes dans l'intervalle de température étudié, il est possible d'écrire la relation  $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$ . En utilisant la relation (2) on obtient :

$$E = -\frac{\Delta_r H}{2F} + \frac{T \cdot \Delta_r S}{2F}$$

La f.e.m. varie donc bien linéairement en fonction de la température.

Il est possible de déterminer  $\Delta_r S$  par la pente et  $\Delta_r H$  par l'ordonnée à l'origine.

### III.2.2. Détermination des grandeurs de réaction

En prenant pour le Faraday la valeur  $96485 \text{ C mol}^{-1}$  on obtient pour le domaine de température  $22 < T / ^\circ\text{C} < 40$

$$\Delta_r S = -484,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (\text{pente} - 2,51 \cdot 10^{-3} \text{ V K}^{-1})$$

$$\text{et } \Delta_r H = -363,9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{ordonnée à l'origine } 1885,7 \cdot 10^{-3} \text{ V})$$

Comme  $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$  [6] ces mesures permettent d'atteindre l'enthalpie standard de réaction. Par contre  $\Delta_r S$  et  $\Delta_r S^\circ$  ne peuvent être confondues.