

Réf: 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 $Zn | Zn^{2+} :: Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-} | Pt$. 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^3 . 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^3 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^3 d'une solution de nitrate de zinc(II) à $0,10\text{ mol L}^{-1}$. Y plonger une électrode de zinc.

Dans le bécher n° 6, introduire 50 cm^3 de solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium $0,10\text{ mol L}^{-1}$ et 50 cm^3 de solution d'hexacyanoferrate(II) de potassium $0,10\text{ mol L}^{-1}$. 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.

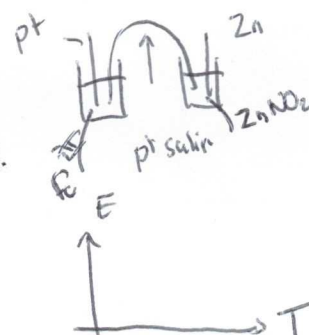
Quand la nouvelle température est stabilisée, mesurer à nouveau la f.e.m.

Recommencer plusieurs fois pour des températures comprises entre 20 et $45\text{ }^\circ\text{C}$.

• Résultats expérimentaux

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

La variation est linéaire.

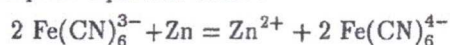


III.2. Interprétation et détermination de grandeurs de réaction

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.

T°	14	15,5	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
E	991	990		977	976	975	973	971	970	969	969	968	966	965

mV

28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42/43
967	962	961	960	958	958	956	955	954	953	954	955	955	954	953/952

44	45	46	47	48	49	50
951	950	948	946	944	941	938

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

ordonnée à l'origine

— pente

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\text{pente} = -0,001019$$

$$\text{o.à.o} = 1,271$$

$$\Delta_r S = -196,6 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H = 245,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Rem $\Delta_r H^{\circ} \approx \Delta_r H$ ms $\Delta_r S^{\circ} \neq \Delta_r S$!

$$C = 0,1 \quad V = 50 \text{ mL}$$

$$n = 0,1 \times 50 \times 10^{-3}$$

$$= 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m = 5 \times 10^{-3} \times 329,95$$

$$= 1,65 \text{ g} \quad (\text{III})$$

$$(\text{II}) \quad m = 5 \times 10^{-3} \times 368,34$$

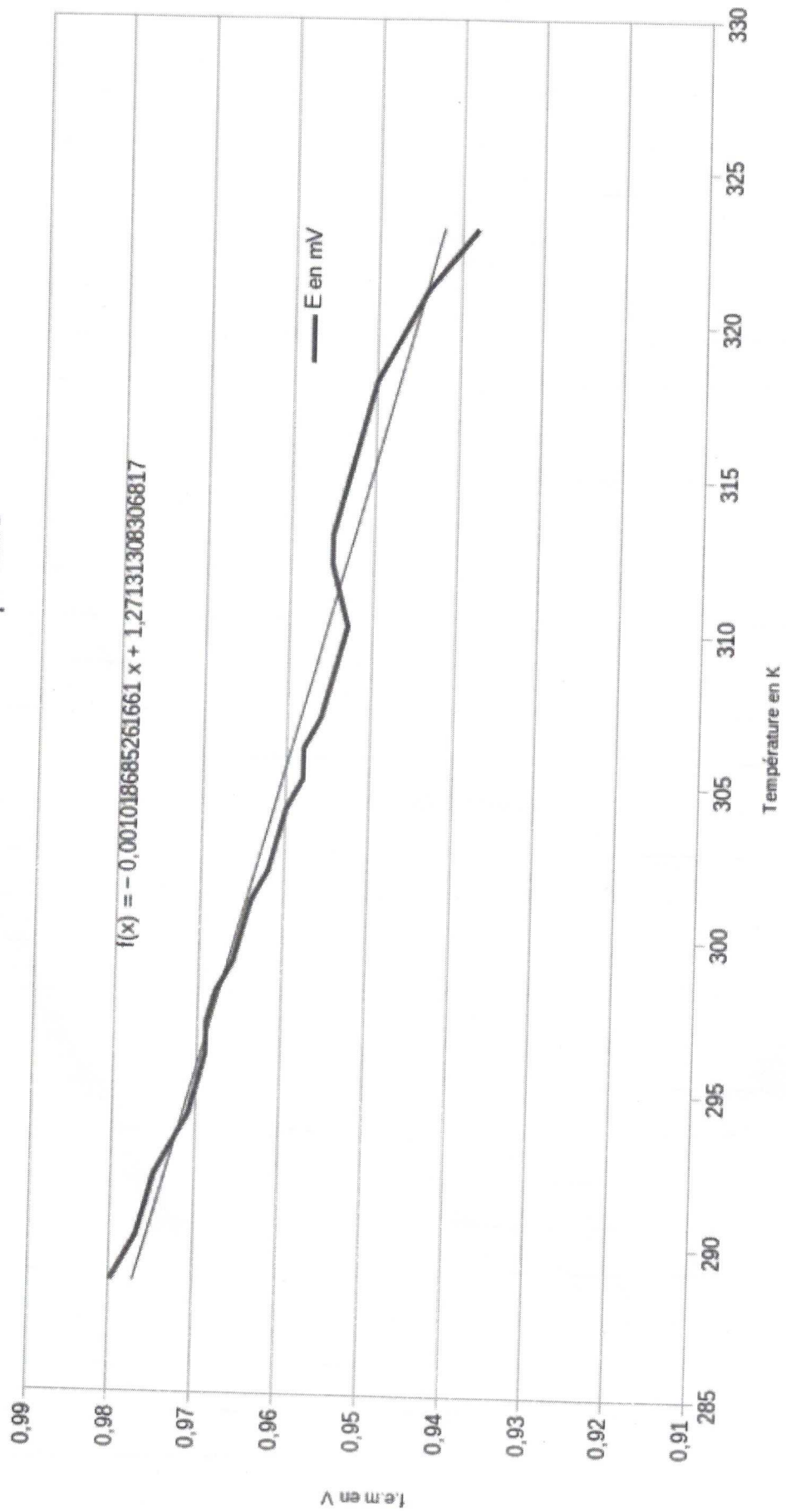
$$M = 368,34$$

$$m = 1,84 \text{ g}$$

$$C = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \quad M = 297,47 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = \frac{5 \times 10^{-3} \times 297,47}{0,015} = 1,14 \text{ g}$$

f.e.m pile en fonction de la température



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

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

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 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.