

TP « Influence de la température sur la force électromotrice d'une pile - Détermination de grandeurs thermodynamiques »

PSI – 2024/2025

« **Energizer** suggère plus précisément d'entreposer les piles à des températures ambiantes normales (20 à 25 °C) avec des niveaux d'humidité modérés (35 à 65 %).

Panasonic recommande pour sa part de conserver les batteries dans un environnement sec, à une température de 15 °C. À ces températures ambiantes, des piles alcalines cylindriques standard peuvent se conserver entre 5 et 10 ans et des piles lithium cylindriques, entre 10 et 15 ans.

Pour prolonger la vie des piles, **Duracell** recommande aussi de retirer les piles des appareils qui ne sont pas utilisés et de les ranger dans un endroit sec, à température ambiante, en évitant que les bornes ne se touchent. »

Source : <https://www.scientifique-en-chef.gouv.qc.ca/impacts/ddr-mettre-des-piles-au-frigo-mauvaise-idee/>

But (en lien avec le programme)

- Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.
- Etudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques.

Mode opératoire

- Dans un bain thermostaté, introduire deux béchers de 100 ml. 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 ml 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 premier bécher, introduire 100 ml d'une solution de sulfate de zinc à 0,10 mol.L⁻¹ et y plonger une électrode de zinc.
- Dans un second bécher, introduire 50 ml d'une solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium à 0,10 mol.L⁻¹ ainsi que 50 ml d'une solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium à 0,10 mol.L⁻¹ et y plonger une électrode de platine.
- Relier les deux béchers par un pont salin.
- Mesurer la température dans les deux béchers ainsi que la force électromotrice E .
- Augmenter progressivement la température de l'eau du cristalliseur. Quand la nouvelle température est stabilisée, mesurer de nouveau la température dans les deux béchers ainsi que la force électromotrice E .
- Recommencer plusieurs fois pour des températures comprises entre 20 et 50°C (plus il y aura de prises de mesure, meilleurs seront les résultats).

Résultats expérimentaux

Porter sur un graphe (papier millimétré) la force électromotrice E en fonction de la température.

Questions

- Représenter le schéma complet et détaillé du dispositif ainsi que le schéma conventionnel de cette pile (en précisant où est le pôle positif, le pôle négatif, le sens de circulation du courant et des électrons).
- Ecrire les deux demi-réactions d'oxydoréduction ainsi que la réaction mise en jeu pour cette pile.
- Exprimer la force électromotrice E mesurée en fonction des potentiels d'oxydoréduction mis en jeu. En déduire l'expression de cette force électromotrice $E(T)$ en fonction de la température.
- Donner la relation entre l'enthalpie libre de la réaction $\Delta_r G(T)$ et la force électromotrice $E(T)$ à chaque température.
- En déduire une fonction affine $E(T)$ en fonction des enthalpie et entropie de réaction.
- En déduire des données expérimentales les valeurs de $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$.
- Dans l'approximation d'Ellingham et avec l'hypothèse où l'on peut approximer que $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$ et que $\Delta_r S \approx \Delta_r S^\circ$, en déduire un ordre de grandeur de la valeur de K°_{298} de cette réaction d'oxydoréduction à 298 K
(*Remarque : en réalité, on ne peut pas faire l'approximation $\Delta_r S \approx \Delta_r S^\circ$ car l'équation-bilan de cette pile est entropiquement favorisée dans le sens direct du fait de la formation d'ions zinc (II) à partir de zinc solide*).
- Comparer la valeur obtenue à celle calculée par la formule reliant K°_{298} au ΔE° .
- Déterminer la composition de la pile lorsque celle-ci sera totalement utilisée.
- Quelle quantité d'électricité en coulombs aura-t-elle débité ?

Données :

Sulfate de zinc	ZnSO ₄
Hexacyanoferrate (III) de potassium	$K_3 \left[\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{NC} - \text{Fe} - \text{CN} \\ \quad \diagup \\ \text{NC} \quad \text{CN} \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]$
Hexacyanoferrate (II) de potassium	$K_4 \left[\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{NC} - \text{Fe} - \text{CN} \\ \quad \diagup \\ \text{NC} \quad \text{CN} \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]$
Nitrate de potassium	KNO ₃

Valeurs des potentiels standard d'oxydoréduction (par rapport à l'E.S.H)	$E^\circ(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})}) = -0,76 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}_{(\text{aq})}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}_{(\text{aq})}) = +0,36 \text{ V}$
Constante de Faraday	$\mathcal{F} = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$