

TD d'électrochimie Thermodynamique de l'oxydoréduction — solution

5 — Pile Daniell

La pile Daniell est constituée de deux électrodes : une lame de cuivre plonge dans une solution de sulfate de cuivre(II) de concentration $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une lame de zinc plonge dans une solution de sulfate de zinc(II) de concentration $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

Les deux compartiments sont séparés par un verre fritté qui autorise le contact électrique entre les deux phases aqueuses mais évite le mélange des deux électrolytes. Les ions cuivre(II) ne sont pas en contact avec le zinc métallique.

On se place à $T = 298 \text{ K}$.

Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})) = 0,34 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})) = -0,76 \text{ V};$$

$$S_m^\circ(\text{Cu}(\text{s})) = 33,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$S_m^\circ(\text{Zn}(\text{s})) = 41,65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$S_m^\circ(\text{Cu}^{2+}) = -99,62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- Déterminer le pôle \oplus et le pôle \ominus de la pile.
- Les couples en jeu sont $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})$.

Les potentiels des deux électrodes sont données par la formule de Nernst :

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ}\right)$$

soit ici $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})) = 0,34 \text{ V}$, et

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ}\right)$$

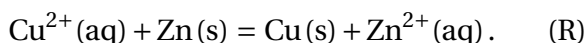
soit ici $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})) = -0,76 \text{ V}$.

On peut alors classer les pôles de la pile :

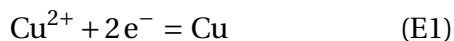
pôle \oplus : électrode de cuivre.

pôle \ominus : électrode de zinc.

La réaction de fonction est celle de l'oxydation du réducteur de plus bas potentiel (« règle du γ » pour le retrouver), soit



On a



et



On peut écrire

$$(\text{R}) = (\text{E1}) - (\text{E2})$$

d'où

$$\Delta_r G_R^\circ = \Delta_r \tilde{G}_{\text{E1}} - \Delta_r \tilde{G}_{\text{E2}}$$

avec

$$\Delta_r \tilde{G}_{\text{E1}} = -2FE_1^\circ \quad \text{et} \quad \Delta_r \tilde{G}_{\text{E2}} = -2FE_2^\circ.$$

On a donc

$$\Delta_r G_R^\circ = -RT \ln K^\circ = -2FE_1^\circ + 2FE_2^\circ$$

d'où

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{RT}{2F} \ln K^\circ = \frac{0,06}{2} \log K^\circ.$$

On calcule

$$K^\circ = 10^{\frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{0,03}} = 10^{36}.$$

On a $K^\circ \gg 1$: la réaction est quantitative.

- La f.é.m. standard est $e^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$. D'après la question précédente, on a pour la réaction de fonctionnement

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -2Fe^\circ$$

d'où

$$e^\circ = T \frac{\Delta_r S^\circ}{2F} - \frac{\Delta_r H^\circ}{2F}.$$

On a donc

$$\frac{de^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r S^\circ}{2F} = -0,167 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}.$$

On calcule

$$\Delta_r S^\circ = 2F \frac{de^\circ}{dT} = 2 \times 96485 \times (-0,167 \times 10^{-3})$$

$$\text{soit } \Delta_r S^\circ = -32,23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- Pour la réaction (5), on a

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{Cu}(\text{s})) + S_m^\circ(\text{Zn}^{2+}) - S_m^\circ(\text{Cu}^{2+}) - S_m^\circ(\text{Zn}(\text{s})).$$

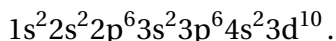
On en déduit

$$S_m^\circ(\text{Zn}^{2+}) = -32,23 - 33,32 + 41,65$$

$$\text{soit } S_m^\circ(\text{Zn}^{2+}) = -23,90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

6 — Pile pour appareil auditif

1. Configuration électronique du zinc :

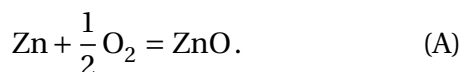


2. La réaction spontanée qui se produit dans la pile est celle de la réduction de l'oxyde de zinc par le dioxygène (oxydant le plus fort, de plus haut potentiel standard).

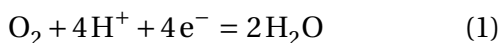
Le nombre d'oxydation de l'oxygène est 0 dans O_2 et $-II$ dans H_2O .

Le nombre d'oxydation du zinc est 0 dans $Zn(s)$ et $+II$ dans Zn^{2+} .

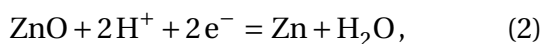
La réaction, qui met en jeu un échange de deux électrons, est



Les réactions électrochimiques en jeu sont



et



avec

$$\Delta_r \tilde{G}_1^\circ = -4FE^\circ(O_2/H_2O)$$

et

$$\Delta_r \tilde{G}_2^\circ = -2FE^\circ(ZnO/Zn).$$

On peut écrire (A) = $\frac{1}{2}(1) - (2)$, d'où

$$\Delta_r G_A^\circ = -RT \ln K^\circ = -2FE^\circ(O_2/H_2O) + 2FE^\circ(ZnO/Zn)$$

d'où

$$E^\circ(O_2/H_2O) - E^\circ(ZnO/Zn) = \frac{RT}{2F} \ln K^\circ = 0,03 \log K^\circ.$$

On calcule

$$K^\circ = 10^{(1,23+1)0,03} = 2 \times 10^{74}.$$

On a $K^\circ \gg 1$: la réaction est quantitative (peut être considérée comme totale).

3. Un trou dans la pile permettant d'avoir en permanence de l'oxygène, le réactif limitant est le zinc.

4. La charge totale Q (capacité de la pile) débitée pendant la durée de fonctionnement Δt est donnée par $Q = I \Delta t$ où I est l'intensité nominale de la pile. On a donc

$$\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{600 \times 10^{-3}}{0,8 \times 10^{-3}} = 600 \text{ h}$$

soit 31 jours et 6 heures.

5. La quantité initiale de zinc (égale à la quantité de zinc consommée, la réaction étant considérée comme totale) est

$$n(Zn) = \frac{m}{M(Zn)}$$

où m est la masse de zinc consommée.

La réaction (A) correspondant à l'échange de 2 électrons, le nombre d'électrons échangés pendant le fonctionnement de la pile est (en moles)

$$n(e^-) = 2n(Zn) = \frac{2m}{M(Zn)}.$$

La charge d'une mole d'électrons étant donnée (en valeur absolue) par la constante de Faraday, la charge totale débitée est

$$Q = n(e^-)F = \frac{2Fm}{M(Zn)}.$$

On calcule¹

$$m = \frac{600 \times 10^{-3} \times 3600 \times 65}{2 \times 96500}$$

soit $m = 0,73 \text{ g}$ de zinc.

1. On rappelle que $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 3600 \text{ C}$.