

## TP 30. Étude thermodynamique d'un pile bouton

**Objectif :** On envisage l'étude d'un système électrochimique sous l'angle thermochimique : détermination des grandeurs standard des réactions rédox d'une pile bouton à l'oxyde d'argent.

### I Détermination des grandeurs standard de réaction d'une pile bouton

#### I.1 Données

Données à 298K :

- $E_{\text{ZnO}_{(s)}/\text{Zn}_{(s)}}^0 = -1,260 \text{ V}$
- $E_{\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}}^0 = 0,344 \text{ V}$

espèces	$\text{Ag}_{(s)}$	$\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{Zn}_{(s)}$	$\text{ZnO}_{(s)}$
• $\Delta_f H^0 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	-30,6	0	-348,1
• $S^0 \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	42,7	121,7	41,6	43,9

#### I.2 Présentation de la pile étudiée

On s'intéresse à une pile bouton dite "à l'oxyde d'argent" de type Duracell MS76, VARTA V76PX, Sony SR44SW, Renata SR301. Sa représentation schématique est la suivante :

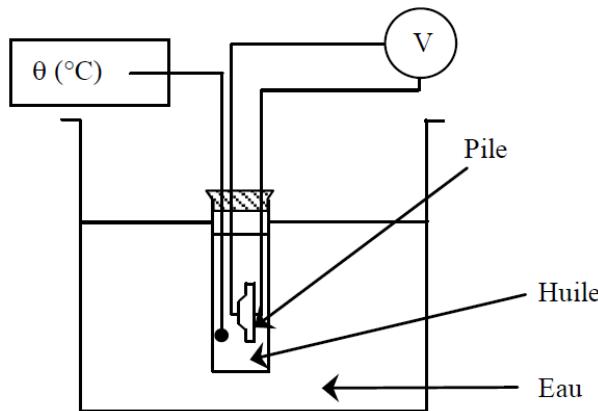


On se place dans l'approximation d'Ellingham.

1. Déterminer la polarité de la pile et sa f.é.m  $e$  à l'instant initial.
2. Écrire les réactions ayant lieu sur chaque électrode ainsi que le bilan de la réaction de fonctionnement. Indiquer la cathode et l'anode.
3. Pourquoi peut-on considérer que les quantités de matière des espèces redox sont constantes lors des mesures ?
4. Donner la relation entre la f.é.m.  $e$ , la température, l'enthalpie standard  $\Delta_r H^0$  et l'entropie standard  $\Delta_r S^0$  associées à la réaction de fonctionnement de la pile. La f.é.m dépend-elle de l'usure de la pile ?

#### I.3 Mise en œuvre expérimentale et exploitation

Le montage est le suivant. La pile est placée dans un bain d'huile de paraffine.



### Protocole :

- Placer le dispositif sur une plaque chauffante ;
- Porter l'ensemble à une température voisine de 45 °C , en faisant un relevé de température "à la volée" entre la température ambiante et 45 °C, en notant pour chaque température la fem e de la pile.
- couper ensuite le chauffage et veiller à ce que l'inertie thermique n'augmente pas trop la température au-delà de cette valeur.

1. Qu'apporte selon vous l'usage de l'huile de paraffine ?
2. Saisir vos données (valeurs et incertitudes) dans le fichier Piles.py qui contient déjà quelques lignes de code à compléter (sous formes de listes). Vous choisirez pour  $X$  la grandeur caractérisée par les incertitudes les meilleures. Pour les incertitudes on supposera que ce sont les mêmes pour tous les  $x_i$  d'une part, et les mêmes pour tous les  $y_i$  d'autre part.  
Pour le multimètre Metrix mtx 3250 en mesure de tension continue la précision est 0,08% + 3U.R..  
Pour le thermomètre Jeulin, la précision est 1% + 4U.R.
3. À l'aide de python exploiter graphiquement vos mesures pour valider a priori le modèle linéaire. C'est la première étape de contrôle !
4. À l'aide de python et en utilisant la fonction polyfit du module numpy, proposer une méthode de détermination de  $\Delta_rH^0$  et  $\Delta_rS^0$ . Note très importante : dans la régression linéaire  $Y = aX + b$  il faut choisir pour  $X$  la grandeur caractérisée par les incertitudes les meilleures (d'où la contrainte imposée plus haut).
5. Rajouter au graphe des points des mesures celui de la droite de régression linéaire.
6. Remplir le tableau (au tableau !) rassemblant les résultats de la classe.
7. À l'aide de python déterminer l'incertitude-type de type A (travail statistique) sur ces grandeurs.
8. Comparer les valeurs de  $\Delta_rH^0$  et  $\Delta_rS^0$ , obtenues avec les valeurs théoriques à l'aide des données thermodynamiques fournies.
9. Travail en commun sur la détermination des incertitudes sur la pente et l'ordonnée à l'origine (coefficients  $a$  et  $b$ ) par méthode de Monte Carlo. Exploitation pour détermination des incertitudes sur  $\Delta_rH^0$  et  $\Delta_rS^0$ .