

## Pile de Clark

par Fabienne VIGNÉ-MAEDER  
E.N.S. - 69001 Lyon

La pile de Clark, schématisée par :

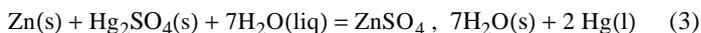
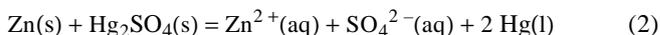
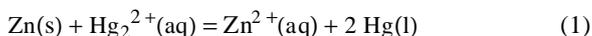


est souvent utilisée pour illustrer l'étude thermodynamique des piles. Bien que simple dans son principe, cette expérience nécessite quelques précautions et une écriture correcte de la réaction mise en jeu pour obtenir une comparaison satisfaisante avec les valeurs des grandeurs thermodynamiques déduites des tables. L'objet de cette note est de préciser ces deux aspects, en illustrant les conséquences de différentes écritures de l'équation chimique sur les grandeurs standard de réaction.

La pile décrite par WILSON [1] est réalisée avec une solution saturée de sulfate de zinc et un amalgame de zinc comme anode. Celle présentée par SARRAZIN et VERDAGUER [2] contient une solution  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de sulfate de zinc et l'anode est un barreau de zinc. Nous considérerons ces deux piles, qualifiées de «saturée» et «non saturée», avec, dans les deux cas, une anode constituée d'un simple fil de zinc (l'utilisation d'un amalgame devrait assurer une meilleure réversibilité du système  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  mais elle ajoute la complication d'une solution de zinc dans le mercure pour la détermination des grandeurs standard). Une description plus détaillée et quelques détails expérimentaux sont donnés dans l'annexe 1.

### 1. RÉACTION CHIMIQUE DE LA PILE : ÉQUATION ET GRANDEURS THERMODYNAMIQUES STANDARD ASSOCIÉES

L'équation de la réaction chimique se produisant dans la pile peut s'écrire de trois façons différentes, aussi correctes les unes que les autres.



Dans l'équation (3), le choix de l'hydrate à sept molécules d'eau est guidé par le diagramme binaire solide-liquide du système  $\text{H}_2\text{O} - \text{ZnSO}_4$ . C'est bien cet hydrate qui est en équilibre avec une solution saturée, dans le domaine de température considéré.

La mesure de la f.é.m. de la pile, E, ne dépend pas bien sûr du choix de l'équation de la réaction. Par contre, comme l'écriture de l'équation suppose un choix implicite des états de référence, des grandeurs thermodynamiques standard différentes seront associées à chacune de ces équations. Dans (1) les états de référence de  $\text{ZnSO}_4$  et  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  sont les solutions infiniment diluées et dans (3) les solides  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  et  $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})$ . Dans (2), l'état de référence de  $\text{ZnSO}_4$  est la solution infiniment diluée, et celui de  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  est le solide. A chaque équation chimique est associée une relation entre E et les grandeurs standard (les parenthèses désignent l'activité de l'ion considéré et on néglige l'influence de la pression) :

$$-2FE = \Delta_r G = \Delta_r G^\circ_{(1)} + RT \ln (\text{Zn}^{2+}) / (\text{Hg}_2^{2+}) \quad (1)$$

$$-2FE = \Delta_r G = \Delta_r G^\circ_{(2)} + RT \ln (\text{Zn}^{2+}) (\text{SO}_4^{2-}) \quad (2)$$

$$-2FE = \Delta_r G = \Delta_r G^\circ_{(3)} \quad (3)$$

La variation de E avec la température ( $-2FE = \Delta_r H - T\Delta_r S$ ) donne directement les valeurs des grandeurs de réaction  $\Delta_r H$ ,  $\Delta_r S$  et  $\Delta_r G$  à condition de négliger les variations de  $\Delta_r H$  et  $\Delta_r S$  avec la température. Remarquons que ces grandeurs ne dépendent pas de l'équation de réaction choisie, pourvu que les coefficients stoechiométriques soient tels qu'il y ait toujours deux électrons mis en jeu.

Les valeurs de  $\Delta_r H$ ,  $\Delta_r S$  et  $\Delta_r G$  ainsi déterminées correspondent à des grandeurs standard uniquement dans le cas de la pile saturée, en choisissant l'écriture (3) de la réaction de la pile.

Pour obtenir les grandeurs thermodynamiques standard liées aux équations (1) et (2) il faut disposer d'autres données thermodynamiques (produits de solubilité, coefficients d'activité) ou faire certaines approximations :

$\alpha$  - Il est souhaitable de pouvoir confondre activité et concentration. La solution de  $\text{ZnSO}_4$  ne doit donc pas être trop concentrée et la pile réalisée avec une solution saturée ne conviendra pas. Par contre, elle a

été proposée à l'inverse pour déterminer des coefficients d'activité [5] (Annexe 2).

**b** - On pourra négliger les ions provenant du sulfate mercurique si la solution de sulfate de zinc n'est pas trop diluée. La concentration  $[\text{SO}_4^{2-}]$  sera alors égale à la concentration de la solution de  $\text{ZnSO}_4$ .

## 2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les valeurs de la f.é.m. mesurées à différentes températures, pour la pile saturée et non saturée, sont reportées sur la figure 1. La droite moyenne passant par ces points est également tracée. Son équation donne les valeurs des grandeurs de réaction, soit, en moyennant sur plusieurs manipulations :

- pile saturée :  $\Delta_r S = -180 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ;  $\Delta_r H = -326 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,
- pile non saturée :  $\Delta_r S = -78 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ;  $\Delta_r H = -311 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

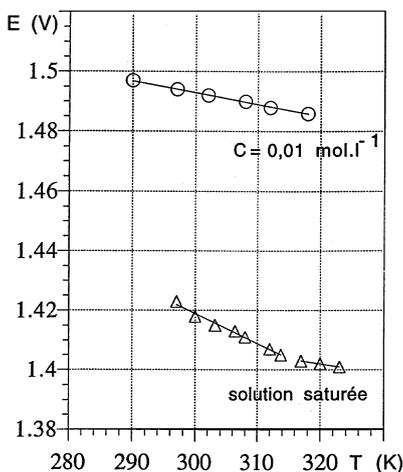


Figure 1 : Valeurs expérimentales de la f.é.m. des piles, saturée et non saturée.

Avec le matériel utilisé, la précision de lecture est  $0.5^\circ$  sur la température et 1 mV sur la ddp. Cela conduit à une incertitude de  $\pm 35 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  sur  $\Delta_r S$  et  $\pm 11 \text{ kJ.mol}^{-1}$  sur  $\Delta_r H$ . En fait, la reproductibilité des mesures est meilleure que ne le laisse prévoir ces valeurs ; les résultats obtenus en pratique se trouvent dans une fourchette deux fois plus petite. Notons aussi que la pile non saturée ne doit pas être écartée du fait de la faible variation de E avec la température, car les

mesures sont très reproductibles (pas de problème de saturation de la solution).

### 3. DÉTERMINATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES STANDARD

Les grandeurs déduites de l'expérience seront notées (exp.). Elles seront comparées aux grandeurs calculées à l'aide des tables de grandeurs thermodynamiques standard à 25°C de la référence 3, rappelées en annexe 3 ; ces valeurs seront notées (calc.).

	Équation 1	
	calc.	exp. (C = 0,01 mol.L <sup>-1</sup> )
$\Delta_r S^\circ \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	- 86	- 57
$\Delta_r H^\circ \text{ kJ.mol}^{-1}$	- 326	- 317
	Équation 2	
	calc.	exp. (C = 0,01 mol.L <sup>-1</sup> )
$\Delta_r S^\circ \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	- 182	- 155
$\Delta_r H^\circ \text{ kJ.mol}^{-1}$	- 320	- 311
	Équation 3	
	calc.	exp. (pile saturée)
$\Delta_r S^\circ \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	- 192	- 180
$\Delta_r H^\circ \text{ kJ.mol}^{-1}$	- 338	- 326

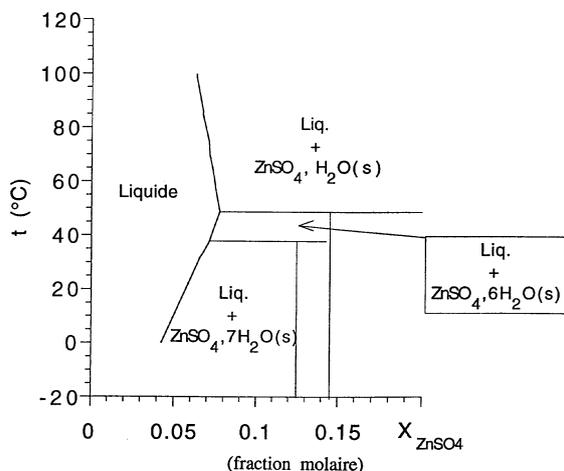
Les grandeurs thermodynamiques standard correspondant aux trois équations peuvent être obtenues en principe aussi bien à partir de la pile saturée que de la pile non saturée. Cependant, les combinaisons équation 3 - pile non saturée ou équation 1, 2 - pile saturée demanderaient de connaître le produit de solubilité de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ou bien les coefficients d'activité dans la solution saturée de sulfate de zinc, valeurs difficilement accessibles pour un sel aussi soluble.

#### 3.1. ÉQUATION 3 (Pile saturée)

Pour le calcul à partir des tables, il est essentiel de tenir compte des sept molécules d'eau introduites par l'hydrate dans l'équation de la réaction. Cet oubli est très souvent l'origine des «mauvais» résultats donnés par la pile de Clark. La valeur assez élevée de  $\Delta_r S^\circ$  est

essentiellement due à la mise en jeu du sel hydraté; la réaction avec le sel anhydre correspondrait à  $\Delta_r S^\circ = 30 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Le changement de pente observé sur la figure 1 au delà de  $40^\circ\text{C}$  peut être attribué à la mise en jeu d'un autre hydrate (figure 2). Il faut donc veiller à ne pas dépasser  $40^\circ\text{C}$ .



**Figure 2 :** Diagramme binaire solide-liquide du système  $\text{H}_2\text{O} - \text{ZnSO}_4$  (dédit des données de solubilité de la référence 4).

### 3.2. Équation 2 (pile non saturée)

Une concentration de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  a été utilisée comme compromis pour satisfaire les approximations **a** et **b**. On obtient les grandeurs standard simplement en ajoutant à  $\Delta_r S$  le terme :

$$R \ln (0,01 \times 0,01) = -77 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

En effet :

**P**  $\Delta_r S = -\partial (\Delta_r G) / \partial T$ . En assimilant activités et concentrations, et en utilisant l'expression de  $\Delta_r G$  donnée ci-dessus, on obtient

$$\begin{aligned} \Delta_r S &= -d \left( \Delta_r G^\circ_{(2)} \right) / dT - R \ln [\text{Zn}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \\ &= \Delta_r S^\circ_{(2)} - R \ln [\text{Zn}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}], \end{aligned}$$

avec les concentrations  $[\text{Zn}^{2+}]$  et  $[\text{SO}_4^{2-}]$  égales à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

P Avec les mêmes approximations,

$$\Delta_r H = -T^2 \partial \left( \Delta_r G / T \right) / \partial T = -T^2 d \left( \Delta_r G^\circ_{(2)} / T \right) / dT = \Delta_r H^\circ_{(2)}$$

### 3.3. Équation 1 (pile non saturée)

L'utilisation des approximations **a** et **b** et du produit de solubilité du sulfate mercurique ( $K_s = 6,13 \cdot 10^{-7}$  à 298,15K [3]) permet d'écrire  $\Delta_r G$  sous la forme :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ_{(1)} + RT \ln [Zn^{2+}] [SO_4^{2-}] / K_s$$

D'où, en faisant les mêmes calculs que précédemment :

$$P \quad \Delta_r S = \Delta_r S^\circ_{(1)} - R \ln [Zn^{2+}] [SO_4^{2-}] + R \ln K_{s(T)} + RT d \left( \ln K_{s(T)} \right) / dT$$

, où la variation de  $K_s$  est donnée par la relation de Vant' Hoff,  $d(\ln K_s) / dT = \Delta_r H_{s(T)}^\circ / RT^2$ .

L'enthalpie standard de dissolution du sulfate mercurique  $\Delta_r H_{s(T)}^\circ$  se calcule à partir des tables :  $\Delta_r H_{s(T)}^\circ = 6,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à 298,15K. En introduisant la dépendance de  $K_s$  avec la température et en notant  $T^\circ = 298,15K$ , on aboutit finalement à :

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ_{(1)} &= \Delta_r S^\circ + R \ln [Zn^{2+}] [SO_4^{2-}] - R \ln K_{s(T^\circ)} - \Delta_r H_{s(T^\circ)}^\circ / T^\circ \\ &= \Delta_r S^\circ_{(2)} + 119 - 21 \text{ (J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$P \quad \Delta_r H = \Delta_r H^\circ_{(1)} + RT^2 d \left( \ln K_{s(T)} \right) / dT = \Delta_r H^\circ_{(1)} + \Delta_r H_{s(T)}^\circ ;$$

$$\text{soit} \quad \Delta_r H^\circ_{(1)} = \Delta_r H^\circ_{(2)} - 6 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}.$$

La valeur obtenue pour la f.é.m. standard  $E^\circ = -\Delta_r G^\circ_{(1)} / 2F$  peut aussi être comparées à la valeur déduite des potentiels normaux d'oxydoréduction : à 25°C,  $E^\circ = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = 1,555 \text{ V}$ . Valeur expérimentale à 25°C = 1,553 V.

Dans les trois cas considérés, la comparaison entre grandeurs calculées et expérimentales est satisfaisante, compte tenu de l'incertitude des mesures.

## CONCLUSION

Bien réalisée, la pile de Clark est une expérience «qui marche» et qui peut être couplée en Travaux Pratiques avec une autre expérience demandant plus de manipulations.

Elle peut être abordée à plusieurs niveaux :

**1** - simple vérification de la dépendance linéaire de la f.é.m. avec la température ;

**2** - détermination des grandeurs standard associées à l'équation de réaction la mieux adaptée à la pile considérée (pile saturée : équation 3 ; pile non saturée : équation 2) ;

**3** - réflexion sur la notion de grandeur standard, l'écriture de l'équation d'une réaction chimique, les composés définis (hydrate), l'ordre de grandeur des entropie de réaction...

## BIBLIOGRAPHIE

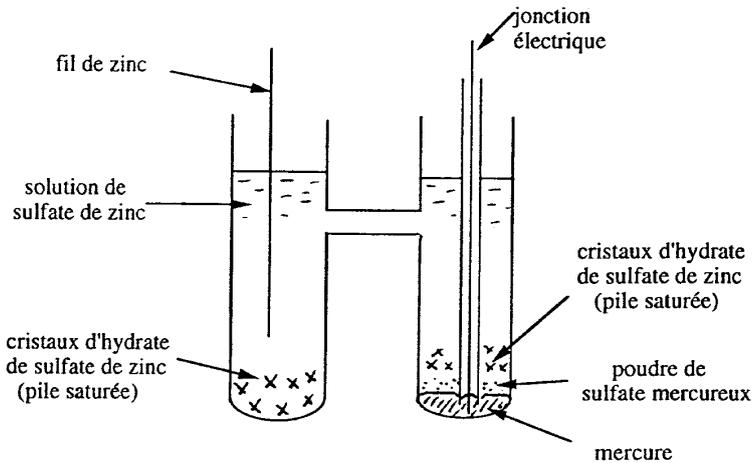
- [1] J.-M. WILSON, R.-J. NEWCOMBE, A.-R. DENARO, R.M.W. RICKETT : «*Manipulations de Chimie Physique*», Gauthier-Villars (Paris) 1964, page 131.
- [2] J. SARRAZIN et M. VERDAGUER : «*L'oxydoréduction*», Ellipses (Paris) 1991, page 78.
- [3] M. BERNARD et F. BUSNOT : «*Usuel de Chimie Générale et Minérale*», Dunod 1984, page 461.
- [4] W.-F. LINKE : «*Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*» : volume II, Édition American Chemical Society (Washington) 1965, page 1681.
- [5] V. FENEUIL, P. PAGIS et M. PAGIS : «*31 Expériences de Chimie*», ENS Cachan, 1987, page 50.

## *Annexe 1*

### *Réalisation expérimentale des piles*

---

La cellule est construite avec des tubes d'environ 2 cm de diamètre et 10 cm de hauteur.



**Figure 3**

- Introduire du mercure dans l'un des compartiments et y faire plonger la jonction électrique (elle peut être constituée simplement par un tube de verre plongeant dans le mercure et contenant un fil de cuivre ; il faut alors veiller à ce que la solution ne pénètre pas à l'intérieur du tube).
- Ajouter un peu de sulfate mercureux trituré avec un peu de solution (pour éviter que cette poudre très fine ne flotte).
- Pour la pile saturée, ajouter dans les deux compartiments des cristaux de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  pour maintenir la saturation durant l'élévation de température : une solution saturée contient 54 g de  $\text{ZnSO}_4$  pour 100 ml d'eau à 20°C, et 66 g à 35°C. Le choix de l'hydrate est dicté par la nature du solide en équilibre avec la solution saturée pour des températures inférieures à 40°C (figure 2).
- Remplir la cellule en versant doucement la solution de sulfate de zinc dans le compartiment anodique (coté zinc), pour éviter le passage de  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  solide dans ce compartiment, c'est-à-dire pour empêcher la

réaction directe. La solution saturée doit être préparée soigneusement, en chauffant un peu puis en laissant refroidir.

– Pour la pile saturée, prévoir une tige de verre dans chaque compartiment pour homogénéiser la solution qui est très visqueuse ; agiter avec précaution, en particulier dans le compartiment contenant  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ . On doit toujours observer du sulfate de zinc solide en excès dans les deux compartiment tout au long de l'expérience.

– Placer un fil de zinc bien décapé (frotter à la toile émeri, tremper dans de l'acide chlorhydrique dilué, rincer) dans le compartiment sans mercure.

– Placer le thermomètre dans l'un des compartiment.

– Plonger la pile entièrement dans le bain thermostaté, c'est-à-dire au moins jusqu'au niveau de la solution.

– Brancher les électrodes aux bornes d'un millivoltmètre électronique donnant une précision de 1 mV.

– Faire la mesure de f.é.m. lorsque la température est restée stable au moins 5 mn.

Une pile saturée peut être utilisée pendant plusieurs mois. Il faut retirer l'électrode de zinc entre les manipulations sinon il se forme un peu d'amalgame qui la rend cassante. La pile non saturée se conserve un peu moins longtemps à cause de la variations de la concentration.

## *Annexe 2*

### *Détermination des coefficients d'activité*

---

Réaliser une pile de Clark non saturée avec une solution concentrée de sulfate de zinc, de concentration C. Thermostater à 25°C. Mesurer la f.é.m. Le coefficient d'activité moyen  $\gamma^{\pm}$  sera donné par la relation suivante, la valeur de  $\Delta_r G^\circ_{(2)}$  à 25°C étant déduite des tables :

$$\begin{aligned} -2FE &= \Delta_r G = \Delta_r G^\circ_{(2)} + RT \text{Ln} (\text{Zn}^{2+}) (\text{SO}_4^{2-}) \\ &= \Delta_r G^\circ_{(2)} + RT \text{Ln} [\text{Zn}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] (\gamma^{\pm})^2 \end{aligned}$$

Soit :  $\text{Ln } \gamma^{\pm} = -FE/RT - \Delta_r G^\circ_{(2)}/2RT - \text{Ln} C$

## *Annexe 3*

### *Table des grandeurs fonctions thermodynamiques standard à 298,15 K*

---

Formule	État	$\Delta H^\circ_f$	$\Delta G^\circ_f$	$S^\circ$
		kJ.mol <sup>-1</sup>		J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
Hg	liq.	0	0	76,0
Zn	crist.	0	0	41,6
ZnSO <sub>4</sub>	crist.	- 982,8	- 874,5	119,7
ZnSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	crist.	- 2 777,5	- 2 324,8	357,7
ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	crist.	- 3077,8	- 2 563,1	388,7
Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	crist.	- 743,1	- 625,9	200,6
H <sub>2</sub> O	liq.	- 285,2	- 237,2	69,9
Zn <sup>2+</sup>	aq.	- 153,9	- 147	- 112,1
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	aq.	172,4	153,6	84,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	aq.	- 909,3	- 744,6	20,1