

**Les compétences à acquérir...**

- Relier le caractère non total d'une transformation à la présence, à l'état final du système, de tous les réactifs et de tous les produits.
- État final d'un système siège d'une transformation non totale : état d'équilibre chimique.
- Modèle de l'équilibre dynamique.
- Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système.
- Déterminer un taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final et le relier au caractère total ou non total de la transformation.
- Quotient de réaction  $Q_r$ .
- Système à l'équilibre chimique : constante d'équilibre  $K(T)$ .
- Critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique.



**Introduction :** Nous avons vu dans le chapitre précédent que certaines transformations pouvaient être **rapides** et d'autres **lentes**.



La question maintenant : **Les transformations chimiques sont-elles toujours totales ?**

**I- Etat final d'une transformation chimique:****1- Approche expérimentale :**

Vous disposez au bureau de 3 solutions qui ont été obtenues en faisant réagir :

- du chlorure d'hydrogène  $HCl_{(g)}$  avec de l'eau dont la concentration apportée est  $c_0 = 1,0 \times 10^{-2}$  mol/L solution S1
- de l'acide éthanoïque pur de formule  $CH_3COOH$  avec l'eau dont la concentration apportée est  $c_0 = 1,0 \times 10^{-2}$  mol/L . Solution S2
- de l'acide éthanoïque pur de formule  $CH_3COOH$  avec l'eau dont la concentration apportée est  $c'_0 = 1,0 \times 10^{-4}$  mol/L . Solution S3

Ces 3 solutions correspondent à l'état final de la transformation.

**Solution S1 :**

Le chlorure d'hydrogène  $HCl_{(g)}$  réagit avec l'eau.

Prélever un volume  $V = 50$  mL et mesurer le pH de cette solution :  $pH_1 = 2$

Compléter le tableau d'avancement de cette réaction pour un volume  $V$  de solution

Équation de la réaction		$HCl_{(g)} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$			
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$x = 0$	$n_{HCl}^i$	<b>E X C E S</b>	$\frac{1}{-}$	
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	$x$	$n_{HCl}^i - x$		$x$	$x$
Quantité de matière dans l'état final (mol)	$x = x_f$	$n_{HCl}^f = n_{HCl}^i - x_f$		$n_{H_3O^+}^f = x_f$	$n_{Cl^-}^f = x_f$

**Remarque :** l'eau est le solvant, elle est donc en **excès**...

Calcul de la quantité initiale  $n_{HCl}^i$

$$c_0 = \frac{n_{HCl}^i}{V} \Rightarrow n_{HCl}^i = c_0 \times V = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Si la réaction est totale, déterminez la valeur de l'avancement maximal  $x_{max}$

$$n_{HCl}^f = n_{HCl}^i - x_{max} = 0$$

$$\Rightarrow x_{max} = n_{HCl}^i = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Expérimentalement, déterminez la valeur réelle de l'avancement quand la réaction est finie :  $x_f$

$$[H_3O^+]_f = \frac{n_{H_3O^+}^f}{V} = \frac{x_f}{V} = 10^{-pH}$$

$$\Rightarrow x_f = V \times 10^{-pH} = 50 \cdot 10^{-3} \times 10^{-2} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

L'acidité d'une solution est due à la présence des **ions oxonium  $H_3O^+$**

Le **pH** d'une solution aqueuse est lié à la concentration des **ions oxonium  $H_3O^+$** :

$$pH = -\log\left[\frac{H_3O^+}{c^0}\right] \text{ ou } [H_3O^+] = c^0 \times 10^{-pH}$$

Conclusion dans le cas de la solution S1:

$x_f = x_{max}$  ... la réaction est donc totale.

**Solution S2 et S3:**

L'acide éthanoïque pur de formule  $CH_3COOH$  est à  $25^\circ C$  un liquide incolore d'odeur forte et réagit avec l'eau. Prélever un volume  $V = 50 \text{ mL}$  et mesurer le pH de cette solution :  $pH_2 = 3,4$

Compléter le tableau d'avancement de cette réaction pour un volume  $V$  de solution

Équation de la réaction		$CH_3COOH$	+	$H_2O$	->	$CH_3COO^-$	+	$H_3O^+$
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$x = 0$	$m_{ac}^i$				/		/
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	$x$	$m_{ac}^i - x$				$x$		$x$
Quantité de matière dans l'état final (mol)	$x = x_f$	$m_{ac}^f = m_{ac}^i - x_f$				$m_{CH_3COO^-}^f = x_f$		$m_{H_3O^+}^f = x_f$

Calcul de la quantité initiale  $n_{CH_3COOH}^i$

$m_{ac}^i = C_0 \times V = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Si la réaction est totale, déterminez la valeur de l'avancement maximal  $x_{max}$

$m_{ac}^f = m_{ac}^i - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = m_{ac}^i = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

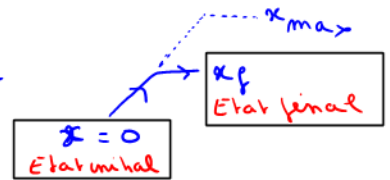
Expérimentalement, déterminez la valeur réelle de l'avancement quand la réaction est finie :  $x_f$

$[H_3O^+]_f = \frac{m_{H_3O^+}^f}{V} = \frac{x_f}{V} = 10^{-pH} \Rightarrow x_f = V \times 10^{-pH} = 50 \cdot 10^{-3} \times 10^{-3,4} \Rightarrow x_f = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

**Solution S3 :**  $pH_3 = 4,47$   $x_{max} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  et  $x_f = 50 \cdot 10^{-3} \times 10^{-4,47} = 1,69 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

Conclusion dans le cas des la solutions S2 et S3:

- Dans les 2 cas  $x_f < x_{max}$ , la réaction est non totale
- En changeant v. l'état final,  $x_f$  est modifié



Dans certaines réactions chimiques le réactif limitant ne disparaît pas **entièrement** en fin de réaction.

La transformation n'est alors pas **totale**  $x_f < x_{max}$

Les questions qui se pose maintenant est : Comment déterminer, théoriquement, l'avancement final d'une transformation non totale ? et comment expliquer qu'une transformation ne soit pas totale ?

**2- Le taux d'avancement :  $\tau$**

Afin de savoir si une transformation est totale ou non total, nous allons comparer  $x_f$  et  $x_{max}$  en définissant le taux d'avancement  $\tau$  (tho)

$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$

si  $x_f$  exprimé en mol,  $x_{max}$  exprimé en mol,  $\tau$  n'a pas d'unité

si  $x_f = x_{max}$  alors  $\tau = 1$  La réaction est **totale**

si  $x_f < x_{max}$  alors  $\tau < 1$  La réaction est **non totale**

**Exercice :** Déterminer les taux d'avancement dans les cas des solutions S1, S2 et S3

solution S1	solution S2	solution S3
$\tau_1 = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-4}}{5,0 \cdot 10^{-4}} = 1 = 100\%$	$\tau_2 = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{5,0 \cdot 10^{-4}} = 0,04 = 4\%$	$\tau_3 = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{1,69 \cdot 10^{-6}}{5,0 \cdot 10^{-4}} = 0,13 = 13\%$

4% de  $CH_3COOH$  a réagi dans la solution S3

**3- Comment expliquer qu'une transformation soit non totale ? Notion d'équilibre chimique**

Une transformation est dite **totale**..., lorsque le réactif limitant est **entièrement** consommé.

Elle est symbolisée par une simple flèche:  $\rightarrow$

- L'avancement final  $x_f = x_{max}$
- Exemple : les réactions d'oxydo-réduction sont, en général, totales :  $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$



Une transformation est dite **non totale**, lorsque le réactif limitant n'est pas **entièrement** consommé.

Elle est symbolisée par une double flèche :  $\rightleftharpoons$

En effet la réaction peut se dérouler dans  $\rightleftharpoons$

- L'avancement final  $x_f < x_{max}$
- A l'état final d'une transformation non Totale, les quantités de matière n'évoluent plus : le système est dans un état d'équilibre

**Exercice :** Réécrire correctement dans les cas des solutions S1, S2 et S3

solution S1	solution S2 et S3
$HCl(g) + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

**Interprétation :**

Soit l'équation chimique suivante :  $a A(aq) + b B(aq) \rightleftharpoons c C(aq) + d D(aq)$

La réaction dans le sens **direct** (1) conduit à la disparition des réactifs et à l'apparition des produits.

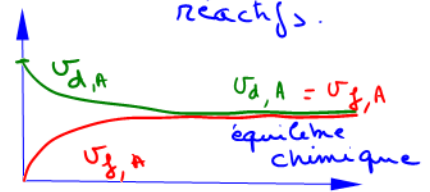
La vitesse volumique de **disparition** de A est :  $v_{d,A} = - \frac{d[A]}{dt}$

La réaction dans le sens **indirect** (2) conduit à la **disparition des produits et l'apparition des réactifs**.

La vitesse d'**apparition** du réactif A vaut  $v_{f,A} = \frac{d[A]}{dt}$

Lorsque la vitesse d'apparition de A est **égale** à sa vitesse de disparition de A, l'**équilibre chimique** est atteint :

$$v_{d,A} = v_{f,A}$$



Au niveau microscopique, la vitesse volumique  $v_d$  de disparition de A ou B est initialement plus élevée que la vitesse volumique  $v_f$  de disparition de C et D car les concentrations en quantité de matière de A et B sont plus grandes que celles de C et D. Mais au fur et à mesure que A et B disparaissent et que C et D apparaissent,  $v_d$  diminue et  $v_f$  augmente. Les vitesses  $v_d$  et  $v_f$  finissent par devenir égales

## II- Comment déterminer l'état final d'une transformation non totale ?

### 1- Le quotient de réaction $Q_r$

A chaque équation chimique  $a A(aq) + b B(aq) \rightleftharpoons c C(aq) + d D(aq)$  on associe un quotient de réaction  $Q_r$

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[A]}{c^0}\right)^a \times \left(\frac{[B]}{c^0}\right)^b}{\left(\frac{[C]}{c^0}\right)^c \times \left(\frac{[D]}{c^0}\right)^d}$$

[...] exprimée en mol/L

$c^0 = 1,0 \text{ mol/L}$  appelée **concentration molaire standard**

$Q_r$  sans unité

Par **convention**, l'eau, solvant, n'intervient pas dans l'écriture du quotient de réaction, même si elle figure dans l'équation de réaction.

Il en est de même pour toute espèce **solide**.

Ecrire le quotient de réaction  $Q_r$  dans le cas de la solution S2  $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

$$Q_r = \frac{\frac{[CH_3COO^-]}{c^0} \times \frac{[H_3O^+]}{c^0}}{\frac{[CH_3COOH]}{c^0}}$$

$$\Rightarrow Q_r = \frac{[CH_3COO^-] \times [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Les coef. sont égaux à 1

Au cours d'une transformation chimique, les concentrations des réactifs et des produits varient. Le quotient de réaction  $Q_r$  évolue donc jusqu'à ce que l'**état d'équilibre dynamique** soit atteint.

On définit le quotient de la réaction à l'équilibre  $Q_{r,eq}$

Calculez dans le cas des solutions S2 et S3 les 2 quotients de réactions  $Q_{r,eq}$  (S2) et  $Q_{r,eq}$  (S3)

Faire le raisonnement sur une feuille :

solution S2	solution S3
$Q_{r,eq}$ (S2) = $1,7 \cdot 10^{-5}$	$Q_{r,eq}$ (S3) = $1,7 \cdot 10^{-5}$

Conclusion : Dans les 2 solutions, les quotients de réaction à l'équilibre sont égaux. Le  $Q_{r,eq}$  est une constante.

## 2- Le quotient de réaction à l'équilibre : $Q_{r, \text{éq}} = K(T)$

Considérons l'équation de réaction suivante :  $a A(aq) + b B(aq) \rightleftharpoons c C(aq) + d D(aq)$

L'équilibre dynamique est atteint lorsque, d'un point de vue macroscopique, les concentrations des réactifs et des produits *me varient plus...* au cours du temps. Elles sont constantes et sont notées  $[ \dots ]_{\text{éq}}$

On peut dire que le quotient de réaction  $Q_r$  à l'équilibre est constant :  $Q_{r, \text{éq}} = \text{constante}$

On définit alors  $K(T)$  la constante d'équilibre de cette réaction telle que  $K(T) = Q_{r, \text{éq}}$

$$K(T) = Q_{r, \text{éq}}(T) = \frac{\left(\frac{[C]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^c \times \left(\frac{[D]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^d}{\left(\frac{[A]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^a \times \left(\frac{[B]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^b}$$

$$K(T) = \frac{[C]_{\text{éq}}^c \times [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a \times [B]_{\text{éq}}^b} = \frac{a_c^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b}$$

$[ \dots ]_{\text{éq}}$  exprimée en *mol/L*

$c^0 = 1,0 \text{ mol/L}$  appelée **concentration molaire standard**

$K(T)$  est une **constante** sans *unité*... qui ne dépend que de la *température*... à laquelle la réaction est réalisée.

$a$  : *activité* (espèce en solution  $a = \frac{[ ]}{c^0}$ )

Pour 1 solide, ou le solvant  $H_2O$   $a = 1$

Remarque : Comme dans le cas de  $Q_r$ , l'eau en tant que solvant et les solides « n'apparaissent pas »

### Exercice :

Considérons la réaction d'autoprotolyse de l'eau (l'eau réagit avec l'eau)

Ecrire l'équation de cette réaction ainsi que sa constante d'équilibre que l'on notera  $K_e(T)$  appelée « produit ionique de l'eau »



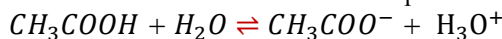
$$K(T) = K_e = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^0} \times \frac{[HO^-]_{\text{éq}}}{c^0} = [H_3O^+]_{\text{éq}} \times [HO^-]_{\text{éq}}$$

T	$K_e$
25°C	$1,0 \cdot 10^{-14}$
37°C	$2,4 \cdot 10^{-14}$
60°C	$9,6 \cdot 10^{-14}$

Remarque : Cette constante d'équilibre  $K_e(T)$  dépend de la *température*.....

### 3- Méthode pour trouver la valeur de l'avancement final $x_f$ connaissant la constante d'équilibre $K$ d'une transformation chimique :

Reprenons la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau



A l'équilibre, on a montré (voir calcul de  $Q_{r, \text{éq}}$ )

$$[CH_3COO^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{V} = 10^{-pH}$$

$$[CH_3COOH]_{\text{éq}} = C_0 - [CH_3COO^-]_{\text{éq}} = C_0 - 10^{-pH}$$

$$\text{et } K = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}}} = \frac{(10^{-pH})^2}{C_0 - 10^{-pH}}$$

Prenons une concentration  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

Déterminer le pH et  $x_f$

$$\text{Posons } x = 10^{-pH}$$

$$\Rightarrow K = \frac{x^2}{C_0 - x} \text{ avec } K = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow x^2 = K(C_0 - x)$$

$$\Rightarrow x^2 + Kx - K \times C_0 = 0$$

Il s'agit donc de résoudre un polynôme du second degré

AN :

$$x^2 - 1,5 \cdot 10^{-7} x - 1,7 \cdot 10^{-5} \times 1,0 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$x^2 - 1,5 \cdot 10^{-7} x - 1,7 \cdot 10^{-8} = 0$$

$$\Delta = K^2 + 4Kc_0$$

$$= (1,7 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \times 1,7 \cdot 10^{-7}$$

$$= 6,8 \cdot 10^{-8}$$

$$\Rightarrow x = \frac{-K + \sqrt{\Delta}}{2a}$$

$$= \frac{-1,7 \cdot 10^{-5} + \sqrt{6,8 \cdot 10^{-8}}}{2}$$

$$x = 10^{-pH} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

$$\log(10^{-pH}) = \log(1,2 \cdot 10^{-4})$$

$$\Rightarrow pH = -\log(1,2 \cdot 10^{-4})$$

$$pH = 3,9$$

$$\text{De plus } [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{V} = 10^{-pH}$$

$$\Rightarrow x_f = V \times 10^{-3,9} \text{ avec } V = 50 \text{ mL}$$

$$x_f = 50 \cdot 10^{-3} \times 10^{-3,9}$$

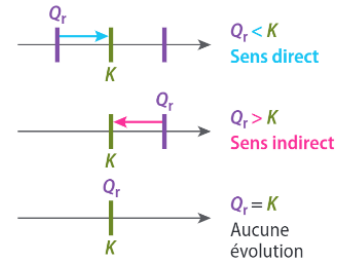
$$= 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

### III- Critère d'évolution d'un système chimique :

Si un système chimique n'est pas à l'équilibre alors le système évolue spontanément de façon à ce que le quotient de réaction  $Q_r$  évolue pour atteindre la constante d'équilibre  $K(T)$ .

Si  $Q_r \neq K(T)$  alors le système chimique n'est pas à l'équilibre.

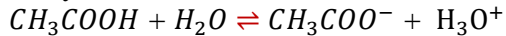
- $Q_r < K(T)$ , le quotient de réaction  $Q_r$  augmente... pour s'approcher de la constante d'équilibre : le système évolue dans sens direct
- $Q_r > K(T)$ , le quotient de réaction  $Q_r$  diminue... pour s'approcher de la constante d'équilibre : le système évolue dans sens indirect



Si  $Q_r = K(T)$  alors le système chimique est à l'équilibre. Le système n'évolue pas.

#### Exercice :

Dans le cas de la solution S2, montrer que, à l'état initial, le système évolue dans le sens direct



On notera le quotient de réaction à l'état initial  $Q_{r,i}$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i \times [\text{H}_3\text{O}^+]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i}$$

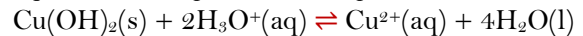
À l'état initial,

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = [\text{H}_3\text{O}^+]_i = 0 \text{ mol/L}$$

$$\text{donc } Q_{r,i} = 0$$

Donc  $Q_{r,i} < K(T)$  ; la réaction a bien lieu dans le sens direct

Déterminer l'expression du quotient de réaction  $Q_r$  correspondant à l'équation chimique suivante :



À 25°C, la constante de réaction est  $K(25^\circ\text{C}) = 30$

À un instant t, le pH du mélange réactionnel est

$$\text{pH} = 3,0 \text{ et } [\text{Cu}^{2+}](t) = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Lorsque le système continue à évoluer, le pH va-t-il augmenter ou diminuer ?

Expression de  $Q_r$

$$Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}]/c^0}{([\text{H}_3\text{O}^+]/c^0)^2} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$\Rightarrow Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{(10^{-\text{pH}})^2} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{(10^{-3,0})^2} = 1,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{donc } Q_r > K(25^\circ\text{C})$$

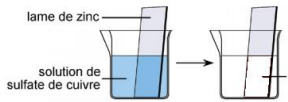
Donc le système évolue dans le sens indirect

$\Rightarrow$  la  $[\text{H}_3\text{O}^+] \uparrow$  donc le pH  $\downarrow$



#### IV- Cas d'une pile électrochimique :

##### 1- Réaction d'oxydo-réduction entre le zinc Zn et les ions cuivre Cu<sup>2+</sup> :



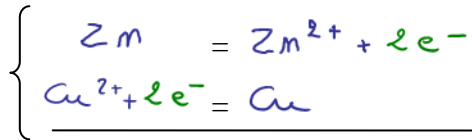
Une lame de zinc est immergée en partie dans un volume V<sub>1</sub> = 50 mL d'une solution sulfate de cuivre (Cu<sup>2+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) de concentration

$$C = [Cu^{2+}]_0 = [SO_4^{2-}]_0 = 0,10 \text{ mol/L}$$

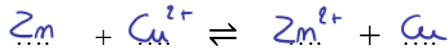
Une réaction d'oxydo-réduction a lieu mettant en jeu les couples Zn<sup>2+</sup>/Zn et Cu<sup>2+</sup>/Cu

Ecrire les 2 demi-équations ainsi que l'équation de la réaction :

les 2 demi-équations d'oxydoréduction



l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction



donc  $Q_{r,i} < K$ . Au début de la transformation a bien lieu dans le sens direct

Calculez la quantité d'électrons n<sub>e</sub> transférée lorsque la fin de la réaction est atteinte ?

$$K = \frac{[Zn^{2+}]_f}{[Cu^{2+}]_f} = \frac{x_f / V}{\frac{m_{Cu^{2+}}^i - x_f}{V}}$$

$$\Rightarrow K = \frac{x_f}{m_{Cu^{2+}}^i - x_f} \Rightarrow K \times (m_{Cu^{2+}}^i - x_f) = x_f$$

$$\Rightarrow K \times m_{Cu^{2+}}^i = K x_f + x_f$$

Combien d'électrons sont ils transférés ? ...

Cette transformation chimique est non totale. La constante d'équilibre est  $K = 1,9 \cdot 10^{37}$ . Montrer que la transformation a bien lieu dans le sens direct

Calculons  $Q_{r,i}$

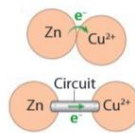
$$Q_{r,i} = \frac{a_{Zn^{2+}} \times a_{Cu}}{a_{Zn} \times a_{Cu^{2+}}} = \frac{\frac{[Zn^{2+}]_i}{C^0} \times 1}{1 \times \frac{[Cu^{2+}]_i}{C^0}}$$

$$\Rightarrow Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = \frac{0}{0,10} = 0$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow (K+1)x_f &= K \times m_{Cu^{2+}}^i \\ \Rightarrow x_f &= \frac{K}{K+1} \times m_{Cu^{2+}}^i \quad \text{or} \quad \frac{K}{K+1} \approx \frac{1,9 \cdot 10^{37}}{1,9 \cdot 10^{37} + 1} \approx 1 \\ \Rightarrow x_f &= m_{Cu^{2+}}^i \\ \text{or } m(e) &= 2x_f = 2m_{Cu^{2+}}^i = 2 \times C \times V_1 \\ &= 2 \times 0,10 \times 50 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

$$m(e) = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

En résumé :



A la surface de la lame de zinc, il a eu un transfert « direct » des électrons entre les atomes de zinc et les ions cuivre.

Essayons maintenant de faire circuler ces électrons transférés à l'extérieur de la solution.

Dans ce cas, nous aurons fabriqué une pile électrochimique.

##### 2- Composition d'une pile électrochimique :

Une pile électrochimique est constituée de deux compartiment séparés, appelés demi-piles, reliés par un pont salin.

- Chaque demi-pile est constituée d'une électrode (exemple lame de cuivre) et d'un électrolyte (exemple solution contenant les ions Cu<sup>2+</sup>)

Remarque : Si l'oxydant et le réducteur sont non métalliques, on utilise des électrodes inerte en graphite ou en platine.

- Le pont salin constitué généralement d'un gel contenant des ions assurant l'électroneutralité des électrolytes des deux demi-piles.

- La polarité de la pile (borne + et -) peuvent être obtenue en utilisant un ampèremètre ou un voltmètre.

- La tension à vide de la pile est obtenue en utilisant un voltmètre sans montage extérieur.

- Les électrons échangés, lors de la réaction d'oxydo-réduction se déplacent, à l'extérieur de la pile, de la borne positive vers la borne positive. Alors que le courant électrique I, par convention, circule de la borne positive vers la borne positive.

##### 3- Réalisation d'une pile électrochimique : la pile Daniell

Voir schéma sur la page suivante

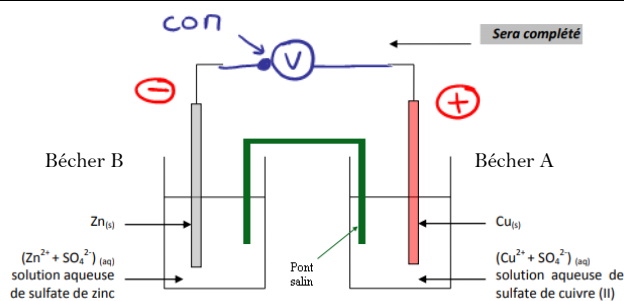
- Dans un bécher **A** de 100 mL,

Introduire V<sub>1</sub> = 50 mL d'une solution de sulfate de cuivre (II), Cu<sup>2+</sup>(aq) + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(aq), de concentration C<sub>1</sub> = 0,10 mol.L<sup>-1</sup> et une plaque de cuivre préalablement décapée munie d'une pince crocodile.

- Dans un bécher **B** de 100 mL

Introduire V<sub>2</sub> = 50 mL d'une solution de sulfate de zinc (II), Zn<sup>2+</sup>(aq) + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(aq), de concentration C<sub>2</sub> = 0,10 mol.L<sup>-1</sup> et une plaque de zinc préalablement décapée (d'où le grattoir !) munie d'une pince crocodile.

- Plonger une extrémité du papier imbibé de K<sup>+</sup>(aq) + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq), dans la solution du bécher **A** et l'autre dans celle du bécher **B**. Ce système est appelé pont salin.

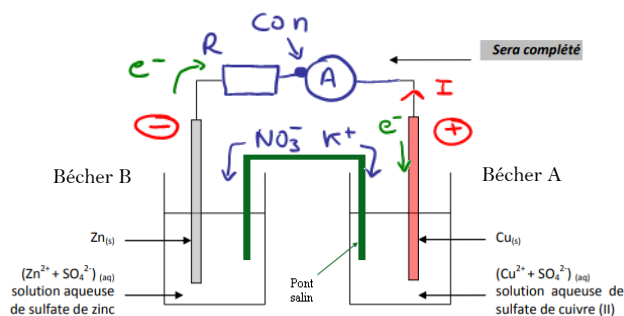


Mesure de la tension à vide  $E = 1,08 \text{ V}$ .  
 La borne + est donc la lame de Cuivre.....  
 La borne - est donc la lame de Zinc.....

Attention, il ne circule pas de courant à l'extérieur d'un voltmètre

**Coup de pouce :**

- Utilisation du voltmètre : borne COM et borne V, calibre 2V ..... position continu.
- si la mesure est positive alors la borne COM est du côté de la borne -



Mesure de l'intensité I délivrée par la pile :  
 Montez en série un ampèremètre et une résistance  
 $R = 10 \Omega$   
 $I = 12 \text{ mA}$

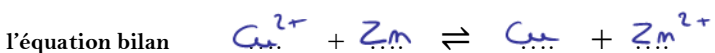
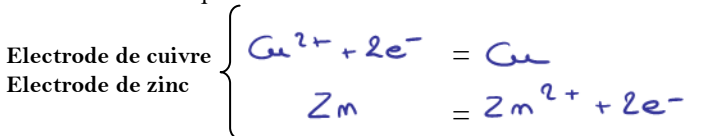
**Coup de pouce :**

- Utilisation d'un ampèremètre: borne COM et borne mA, calibre 20mA ..... position continu.
- si la mesure est positive, le courant I sort par la borne mA

Compléter le schéma ci-dessus en faisant apparaître le courant I et le déplacement des électrons  
 Les électrons se déplacent de la borne de Zinc..... vers la borne de Cuivre..... à l'extérieur de la pile.

**4- Interprétation :**

Ecrire les 2 demi-équations ainsi que l'équation de la réaction dans la pile:



À la borne négative (lame de Zinc...), le réducteur Zn cède des électrons qui transitent par les fils de connexion.  $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

Ces électrons sont récupérés à la borne positive (lame de Cuivre...) par l'oxydant, qui est alors réduit  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$

**Rôle du pont salin ( $\text{K}^+ + \text{NO}_3^-$ ):**

- A l'électrode de cuivre borne (+): Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont consommés... Afin d'assurer l'électroneutralité de la solution dans le bêcher A, les ions  $\text{K}^+$  migrent vers cette solution.

- A l'électrode de Zn borne (-): Les ions  $\text{Zn}^{2+}$  sont produits..... Afin d'assurer l'électroneutralité de la solution dans le bêcher B, les ions  $\text{NO}_3^-$  migrent vers cette solution.

Complétez le schéma ci-dessus en précisant la migration des ions  $\text{K}^+$  et  $\text{NO}_3^-$

**5- Bilan et capacité électrique de la pile :**

Une pile électrochimique est un système hors équilibre.....

- Tant que le quotient  $Q_r$  n'a pas atteint la constante d'équilibre K de la réaction, la pile fournit... un courant électrique I :  $Q_r \neq K$ .....
- Quand  $Q_r = K$ . La réaction est terminée: la pile est usée.
- La pile peut être usée aussi si le réactif limitant est totalement consommé.. avant que  $Q_r$  n'atteigne  $K(T)$ .

La **capacité électrique**  $q_{max}$  d'une pile représente la quantité maximale de charges électriques qu'elle peut fournir au cours de son fonctionnement. Elle se mesure en coulomb (C).

$q_{max}$  dépend de la quantité de matière initiale du réactif limitant.

Calculons la capacité de notre pile  $Q_{max}$

On a montré que  $x_g = n \text{ Cu}^{2+}$ . Cela veut dire que la transformation est quasiment totale car K est très grand. De plus, on suppose que le réactif limitant est l'ion  $\text{Cu}^{2+}$

Donc  $q_{max} = n(e^-) \times N_A \times x$

L'intensité I du courant délivrée par une pile est liée à la quantité d'électricité Q transférée et à la durée de fonctionnement  $\Delta t$

Donc  $Q = I \cdot \Delta t$   $I = \frac{Q}{\Delta t}$

$$\begin{aligned} \rightarrow q_{max} &= 2 \alpha_f \times N_A \times e \\ &= 2 \times 1,0 \cdot 10^{-2} \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,60 \cdot 10^{-19} \\ &= 1,9 \cdot 10^3 \text{ C} \end{aligned}$$

$$Q_{ri} = \frac{[Zm]_i}{[Cu^{2+}]_i} \neq 0$$

La quantité d'électricité est la charge électrique de la quantité d'électrons  $n(e^-)$  ayant traversé le circuit pendant la durée  $\Delta t$

$$Q = n(e^-) \times N_A \times e$$

avec  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  et  $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

donc  $N_A \times e = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,60 \cdot 10^{-19} =$

correspond à la charge électrique d'une mole d'électrons appelée la constante de Faraday et notée F

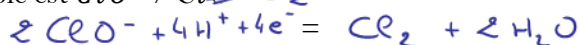
$$F = 9,95 \cdot 10^4 \text{ C}$$

des produits à l'état ini.

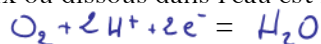
Équation de la transformation		$Cu^{2+} + Zm \rightleftharpoons \dots + \dots$				Nombre d'électrons échangés $n(e^-)$
Etat Initial (mol)	$x = 0$	$m_{Cu^{2+}}^i$	$m_{Zm}^i$	$m_{Cu}^i$	$m_{Zm^{2+}}^i$	0
Etat Final (mol)	$x_f = \dots$	$m_{Cu^{2+}}^f = m_{Cu^{2+}}^i - \alpha_f$	$m_{Zm}^f = m_{Zm}^i - \alpha_f$	$m_{Cu}^f = \alpha_f$	$m_{Zm^{2+}}^f = \alpha_f$	$n(e^-) = 2 \alpha_f$

#### IV- Quelques couples d'oxydant-réducteur usuels :

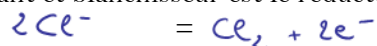
- L'eau de javel, oxydante, utilisée pour désinfecter et blanchir, est une solution d'ions hypochlorite  $ClO^-$  en milieu basique. Le couple est  $ClO^- / Cl_2$



Le dioxygène  $O_2$  gazeux ou dissous dans l'eau est l'oxydant du couple  $O_2 / H_2O$



Le dichlore  $Cl_2$  désinfectant et blanchisseur est le réducteur du couple  $Cl_2 / Cl_2^-$



L'acide ascorbique ou vitamine C est réducteur donc qualifié d'anti-oxydant, utilisé en médecine contre le scorbut et dans l'industrie alimentaire comme conservateur. Le couple est  $C_6H_6O_6 / C_6H_8O_6$

