

**COURS n°9** « Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique »**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)	$x = 0$	m_{HCl}^i	/	/
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	x	$m_{HCl}^i - x$	x	x
Quantité de matière dans l'état final (mol)	$x = x_f$	$m_{HCl}^f = m_{HCl}^i - x_f$	$m_{H_3O^+}^f = x_f$	$m_{Cl^-}^f = x_f$

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

Calcul de la quantité initiale n_{HCl}^i

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

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

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

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

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

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

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

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°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	$m_{\text{ac}}^i - x$			E X C E S	x		x
Quantité de matière dans l'état final (mol)	$x = x_f$	$m_{\text{ac}}^f = m_{\text{ac}}^i - x_f$				$m_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^f = x_f$		$m_{\text{H}_3\text{O}^+}^f = x_f$

Calcul de la quantité initiale $n_{\text{CH}_3\text{COOH}}^i$

$$m_{\text{ac}}^i = c_0 \times V = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

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

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

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

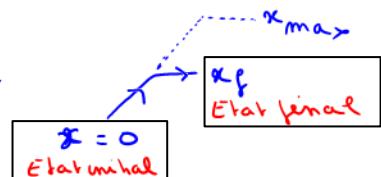
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_p = \frac{m_{\text{H}_3\text{O}^+}^f}{V} = \frac{x_f}{V} = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow x_f = V \cdot 10^{-\text{pH}} = 50 \cdot 10^{-3} \times 10^{-3,4}$$

$$\Rightarrow x_f = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

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

Conclusion dans le cas des solutions S2 et S3 :

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

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

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

x_f exprimé en mol...
 x_{\max} exprimé en mol
 τ 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
$\zeta_1 = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-4}}{5,0 \cdot 10^{-4}} = 1$ $= 100\%$	$\zeta_2 = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{5,0 \cdot 10^{-4}} = 0,04$ $= 4\%$	$\zeta_3 = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{1,69 \cdot 10^{-6}}{5,0 \cdot 10^{-6}} = 0,13$ $= 13\%$

4% de CH_3COOH a réagi dans la solution S3

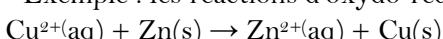
3- Comment expliquer qu'une transformation soit non totale ? Notion d'équilibre chimique

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 :



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.

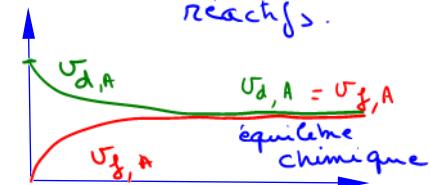
La vitesse volumique de **disparition** de A est : $v_{d,A} = -\frac{d[A]}{dt}$

La réaction dans le sens **indirect** (2) conduit à la **disparition des produits et l'augmentation 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'_d 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'_d augmente. Les vitesses v_d et v'_d 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**...

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

Q_r dans **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

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

Les coef. sont égaux à 1



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

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 et 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 : $a A(\text{aq}) + b B(\text{aq}) \rightleftharpoons c C(\text{aq}) + d D(\text{aq})$

L'équilibre dynamique est atteint lorsque, d'un point de vue macroscopique, les concentrations des réactifs et des produits ~~ne 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) $a = \frac{[C]}{C^0}$

Pour un 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 »



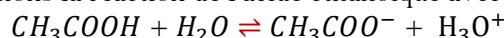
$$K_e(T) = K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{C^0} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}$$

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 :

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



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

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{V} = 10^{-pH}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = C_0 - [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} = C_0 - 10^{-pH}$$

$$\text{et } K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} = \frac{(10^{-pH})^2}{C_0 - 10^{-pH}}$$

Prenons une concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

Déterminer le pH et x_f

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

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

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

$$\Rightarrow X^2 + KX - K \cdot C_0 = 0$$

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

AN:

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

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

$$\Delta = K^2 + 4KC_0$$

$$= (1,7 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \times 1,7 \cdot 10^{-5} \cdot C_0$$

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

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

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

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

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

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

$$\text{pH} = 3,9$$

$$\text{De plus } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{V} = 10^{-pH}$$

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

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

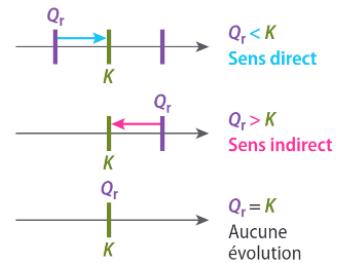
$$= 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

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.

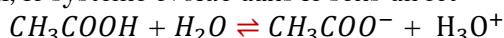
- $Q_r < K(T)$, le quotient de réaction Q_r **augmente**... pour s'approcher de la constante d'équilibre : le système évolue dans sens **direct**...
- $Q_r > K(T)$, le quotient de réaction Q_r **diminue**... pour s'approcher de la constante d'équilibre : le système évolue dans sens **indirect**...



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** $Q_{r,i}$

$$Q_{r,i} = \frac{[CH_3COO^-]_i \times [H_3O^+]_i}{[CH_3COOH]_i}$$

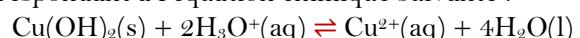
A l'état initial,

$$[CH_3COOH]_i = [H_3O^+]_i = 0 \text{ mol/L}$$

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 :



A $25^\circ C$, la constante de réaction est $K(25^\circ C) = 30$

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

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

Expression de Q_r

$$Q_r = \frac{[Cu^{2+}] / C^\circ}{([H_3O^+] / C^\circ)^2} = \frac{[Cu^{2+}]}{[H_3O^+]^2}$$

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

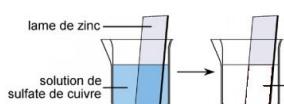
donc $Q_r > K(25^\circ C)$

Donc le système évolue dans le sens indirect

\Rightarrow la $[H_3O^+] \uparrow$ donc le pH \downarrow

IV- Cas d'une pile électrochimique :

1- Réaction d'oxydo-réduction entre le zinc Zn et les ions cuivre Cu²⁺ :



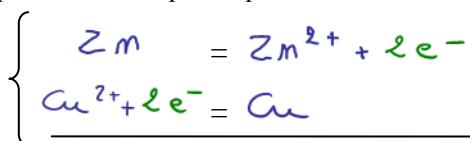
Une lame de zinc est immergée en partie dans un volume V₁ = 50 mL d'une solution sulfate de cuivre (Cu²⁺ + SO₄²⁻) de concentration

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

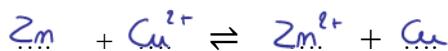
Une réaction d'oxydo-réduction a lieu mettant en jeu les couples Zn²⁺/Zn et Cu²⁺/Cu

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

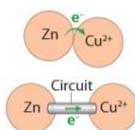
Calculez la quantité d'électrons ne transférée lorsque la fin de la réaction est atteinte ?

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

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

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

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 Cu²⁺)

Remarque : Si l'oxydant et le réducteur sont non métalliques, on utilise des électrodes inertes 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 négative vers la borne positive. Alors que le courant électrique I, par convention, circule de la borne positive vers la borne négative.

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

Voir schéma sur la page suivante

- Dans un bêcher A de 100 mL,

Introduire V₁ = 50 mL d'une solution de sulfate de cuivre (II), Cu²⁺(aq) + SO₄²⁻(aq), de concentration C₁ = 0,10 mol.L⁻¹ et une plaque de cuivre préalablement décapée munie d'une pince crocodile.

- Dans un bêcher B de 100 mL

Introduire V₂ = 50 mL d'une solution de sulfate de zinc (II), Zn²⁺(aq) + SO₄²⁻(aq), de concentration

C₂ = 0,10 mol.L⁻¹ et une plaque de zinc préalablement décapée (d'où le grattoir !) munie d'une pince crocodile.

- Plonger une extrémité du papier imbibé de K⁺(aq) + NO₃⁻(aq), dans la solution du bêcher A et l'autre dans celle du bêcher B. Ce système est appelé pont salin.

Combien d'électrons sont ils transférés ?

Cette transformation chimique est non totale.

La constante d'équilibre est K = 1,9. 10³⁷

Montrer que la transformation a bien lieu dans le sens direct

Calculons Q_{r,i}

$$Q_{r,i} = \frac{\alpha_{Zn^{2+}} \times \alpha_{Cu}}{\alpha_{Zn} \times \alpha_{Cu^{2+}}} = \frac{\frac{[Zn^{2+}]_i}{C^o} \times 1}{1 \times \frac{[Cu^{2+}]_i}{C^o}} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = \frac{0}{0,10} = 0$$

$$\Rightarrow (K+1)x_f = K \times m_{Cu^{2+}}$$

$$\Rightarrow x_f = \frac{K}{K+1} \times m_{Cu^{2+}} \text{ ou } \frac{K}{K+1} = \frac{1,9 \cdot 10^{37}}{1,9 \cdot 10^{37} + 1} \approx 1$$

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

$$\text{or } m(e) = 2x_f = 2m_{Cu^{2+}} = 2 \times C \times V_1 = 2 \times 0,10 \times 50 \cdot 10^{-3}$$

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

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

Voir schéma sur la page suivante

- Dans un bêcher A de 100 mL,

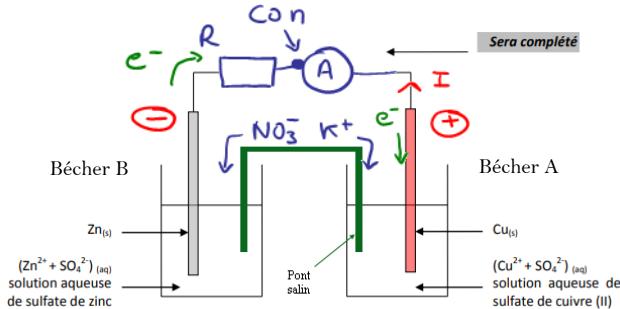
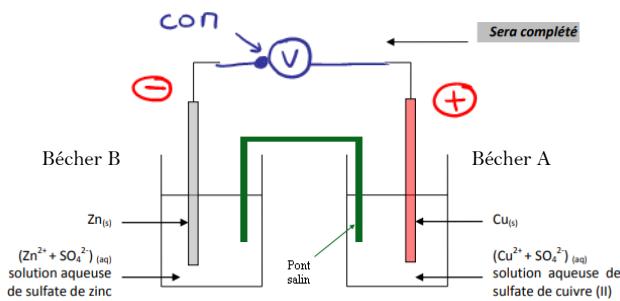
Introduire V₁ = 50 mL d'une solution de sulfate de cuivre (II), Cu²⁺(aq) + SO₄²⁻(aq), de concentration C₁ = 0,10 mol.L⁻¹ et une plaque de cuivre préalablement décapée munie d'une pince crocodile.

- Dans un bêcher B de 100 mL

Introduire V₂ = 50 mL d'une solution de sulfate de zinc (II), Zn²⁺(aq) + SO₄²⁻(aq), de concentration

C₂ = 0,10 mol.L⁻¹ et une plaque de zinc préalablement décapée (d'où le grattoir !) munie d'une pince crocodile.

- Plonger une extrémité du papier imbibé de K⁺(aq) + NO₃⁻(aq), dans la solution du bêcher A et l'autre dans celle du bêcher 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'intérieur 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 délivré 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 con

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:

$$\begin{array}{l} \text{Electrode de cuivre} \\ \text{Electrode de zinc} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu} \\ \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^- \end{array} \right.$$

$$\text{l'équation bilan} \quad \text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$$

À la borne négative (lame de zinc.....), le réducteur Zn cède des électrons qui transittent 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 (K^+ + NO_3^-) :

- A l'électrode de cuivre borne +: Les ions Cu^{2+} sont consommés.... Afin d'assurer l'électroneutralité de la solution dans le bêcher A, les ions K^+ migrent vers cette solution.
- A l'électrode de Zn borne -: Les ions Zn^{2+} sont produits.... Afin d'assurer l'électroneutralité de la solution dans le bêcher B, les ions NO_3^- migrent vers cette solution.

Complétez le schéma ci-dessus en précisant la migration des ions K^+ et 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}

L'intensité I du courant délivrée par une pile est liée à la quantité d'électricité Q transférée et à la durée de fonctionnement Δt

$$I =$$

$$\text{Donc } Q = \dots$$

La quantité d'électricité est la charge électrique de la quantité d'électrons $n(e^-)$ ayant traversé le circuit pendant la durée Δt

$$Q =$$

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

donc $N_A \times e =$

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

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

Équation de la transformation	 +	\rightleftharpoons +		Nombre d'électrons échangés $n(e^-)$
Etat Initial (mol)	$x = ...$					
Etat Final (mol)	$x_f = ...$					

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 $\text{ClO}^- / \text{ClO}_2$

=

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 $\text{Cl}^- / \text{Cl}_2$

=

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 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

=