

**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)	$x = 0$	n_{HCl}^i	E X C E S	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$
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°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 : $\text{pH}_2 = 3,4$

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)	$x = x_f$	$m_{ac}^f = m_{ac}^i - x_f$				$m_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^f = x_f$		$m_{\text{H}_3\text{O}^+}^f = x_f$

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

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

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

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

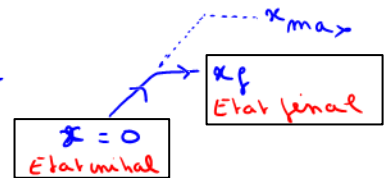
Expérimentalement, déterminez la valeur réelle de l'avancement quand la réaction est finie : x_f

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{m_{\text{H}_3\text{O}^+}^f}{V} = \frac{x_f}{V} = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow x_f = V \times 10^{-\text{pH}} = 50 \cdot 10^{-3} \times 10^{-3,4} \\ \Rightarrow x_f = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Solution S3 : $\text{pH}_3 = 4,47$ $x_{max} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ 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 l'état final, x_f est modifié



Dans certaines réactions chimiques le réactif limitant ne disparaît pas complètement 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 : τ

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 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
$\tau_1 = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-4}}{5,0 \cdot 10^{-4}} = 1$ $= 100\%$	$\tau_2 = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{5,0 \cdot 10^{-4}} = 0,04$ $= 4\%$	$\tau_3 = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{1,69 \cdot 10^{-6}}{5,0 \cdot 10^{-4}} = 0,00338$ $= 0,338\%$

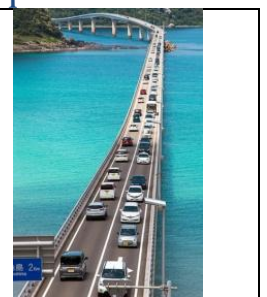
4% de CH_3COOH a réagi dans la solution S3

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 :
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$



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
$\text{HCl}_{(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Interprétation :

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

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

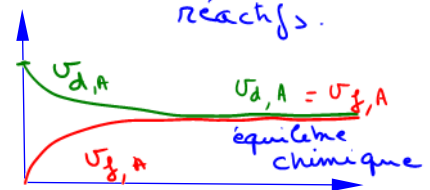
La vitesse volumique de disparition de A est : $v_{d,A} = - \frac{d[A]}{dt}$

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



$$Q_r = \frac{\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c^0} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}}{\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{c^0}}$$

$$\Rightarrow Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

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

Conclusion : Dans les 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 : $Q_{r,eq} = K(T)$

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 ~~ne varient plus~~ au cours du temps. Elles sont constantes et sont notées $[...]_{eq}$

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

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

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

$[...]_{eq}$ 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 »



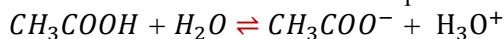
$$K(T) = K_e = \frac{[H_3O^+]_{eq}}{C^0} \times \frac{[HO^-]_{eq}}{C^0} = [H_3O^+]_{eq} \times [HO^-]_{eq}$$

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 éthanóïque avec l'eau



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

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

$$[CH_3COOH]_{eq} = C_0 - [CH_3COO^-]_{eq} = C_0 - 10^{-pH}$$

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

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

Déterminer le pH et x_f

Puisque $x = 10^{-pH}$

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

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

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

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

AN :

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

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

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

$$= (1,7 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \times 1,7 \cdot 10^{-8}$$
$$= 6,8 \cdot 10^{-8}$$

$$\Rightarrow x = \frac{-K + \sqrt{\Delta}}{2a}$$
$$= \frac{-1,7 \cdot 10^{-5} + \sqrt{6,8 \cdot 10^{-8}}}{2}$$

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

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

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

$$pH = 3,9$$

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

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

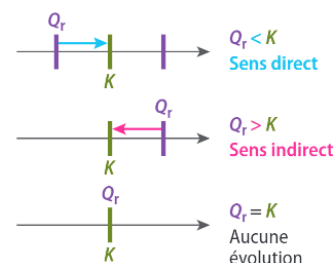
$$x_f = 50 \cdot 10^{-3} \times 10^{-3,9}$$
$$= 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

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.

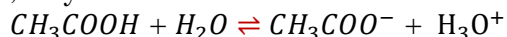
- $Q_r < K(T)$, le quotient de réaction Q_r **augmente** pour s'approcher de la constante d'équilibre : le système évolue dans sens **direct**...
- $Q_r > K(T)$, le quotient de réaction Q_r **diminue** pour s'approcher de la constante d'équilibre : le système évolue dans sens **indirect**...



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** $Q_{r,i}$

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

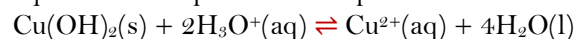
À l'état initial,

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

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

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

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

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

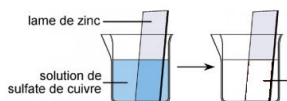
$$\text{donc } Q_r > K(25^\circ\text{C})$$

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^{2+} :



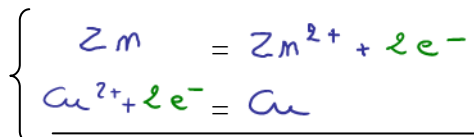
Une lame de zinc est immergée en partie dans un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) de concentration

$$C = [\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{SO}_4^{2-}]_0 = 0,10 \text{ mol/L}$$

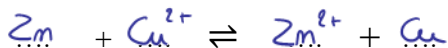
Une réaction d'oxydo-réduction a lieu mettant en jeu les couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu

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

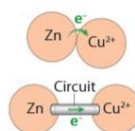
Calculez la quantité d'électrons n_e transférée lorsque la fin de la réaction est atteinte ?

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_f}{[\text{Cu}^{2+}]_f} = \frac{x_f/V}{\frac{m'_{\text{Cu}^{2+}} - x_f}{V}}$$

$$\Rightarrow K = \frac{x_f}{m'_{\text{Cu}^{2+}} - x_f} \Rightarrow K \times (m'_{\text{Cu}^{2+}} - x_f) = x_f$$

$$\Rightarrow K \times m'_{\text{Cu}^{2+}} = K x_f + x_f$$

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 Cu^{2+})

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 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 bécher A de 100 mL,

Introduire $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de cuivre (II), $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, de concentration

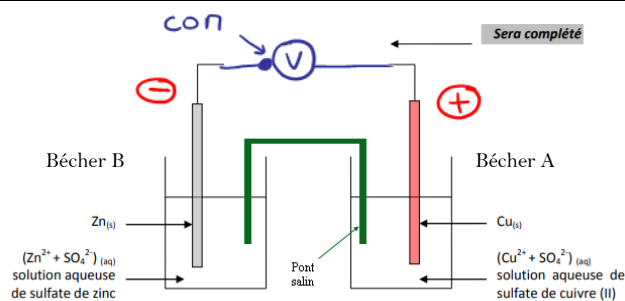
$C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et une plaque de cuivre préalablement décapée munie d'une pince crocodile.

- Dans un bécher B de 100 mL

Introduire $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de zinc (II), $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, de concentration

$C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et une plaque de zinc préalablement décapée (d'où le grattoir !) munie d'une pince crocodile.

- Plonger une extrémité du papier imbibé de $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$, dans la solution du bécher A et l'autre dans celle du bécher B. Ce système est appelé pont salin.

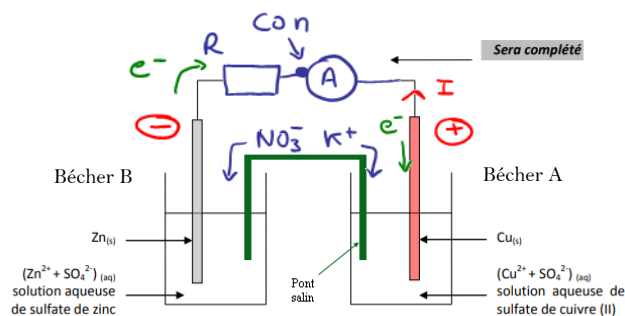


Mesure de la tension à vide $E = 1,08 \text{ V}$
 La borne + est donc la lame de cuivre.....
 La borne - est donc la lame de zinc.....

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
 $R = 10 \Omega$
 $I = 12 \text{ mA}$

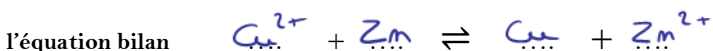
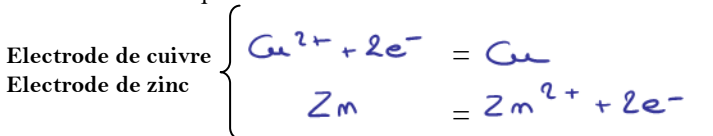
Coup de pouce :

- 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 COM

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 Cu^{2+} sont consommés... Afin d'assurer l'électroneutralité de la solution dans le bécier 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 bécier 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

$$I =$$

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

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 $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et $e = 1,60.10^{-19} \text{ C}$
donc $N_A \times e =$
correspond à la charge électrique d'une mole d'électrons
appelée la constante de Faraday et notée F
 $F = 9,95.10^4 \text{ C}$

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

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^-

=

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^- / 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 $C_6H_6O_6 / C_6H_8O_6$

=