

1 La transformation non totale

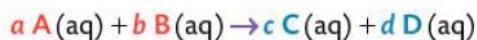
Taux d'avancement

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

sans unité

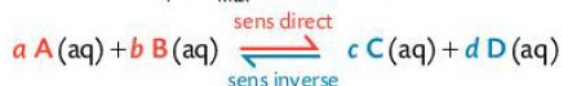
Transformation totale

$$x_f \approx x_{\max} \text{ ou } \tau = 1$$



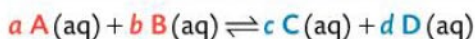
Transformation non totale

$$x_f < x_{\max} \text{ ou } 0 < \tau < 1$$



2 L'évolution spontanée d'un système

Système chimique



- Quotient de réaction Q_r (sans unité) :

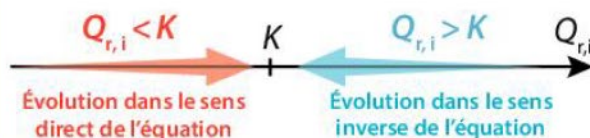
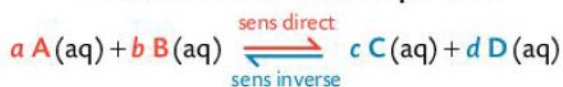
$$Q_r = \frac{\left(\frac{[C]}{c^\circ}\right)^c \times \left(\frac{[D]}{c^\circ}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{c^\circ}\right)^a \times \left(\frac{[B]}{c^\circ}\right)^b}$$

- Constante d'équilibre K (sans unité) : $K = Q_{r,\text{eq}}$

Hors état d'équilibre

$$Q_r \neq K$$

Évolution vers un état d'équilibre :

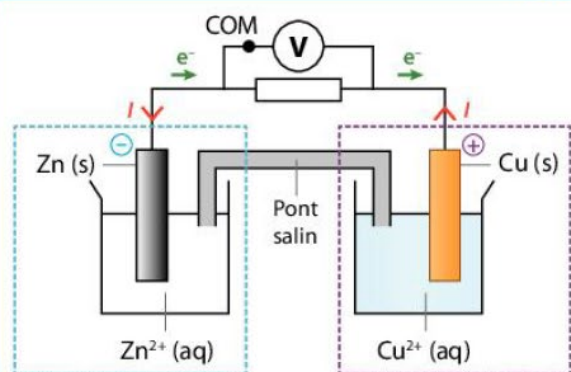


État d'équilibre

$$Q_{r,\text{eq}} = K$$

3 Le transfert spontané d'électrons

Fonctionnement d'une pile



- Le signe de la tension lue indique la polarité de la pile.
- Dans le circuit extérieur à la pile, les électrons circulent de la borne \ominus à la borne \oplus . Le sens conventionnel du courant est inverse.
- Borne \oplus : gain d'électrons, donc réduction.
Borne \ominus : perte d'électrons, donc oxydation.
- Capacité électrique Q_{\max} :

$$Q_{\max} = n(e^-)_{\max} \times N_A \times e$$

C mol mol⁻¹ C
- Le pont salin assure la neutralité des solutions et ferme le circuit.

Réducteurs usuels

- Métaux
Exemples : métaux du bloc s, tel que le lithium Li(s).
- Dihydrogène H₂(g).

Oxydants usuels

Dioxygène O₂(g) ; dichlore Cl₂(g) ; acide ascorbique ; ion hypochlorite ClO⁻(aq).

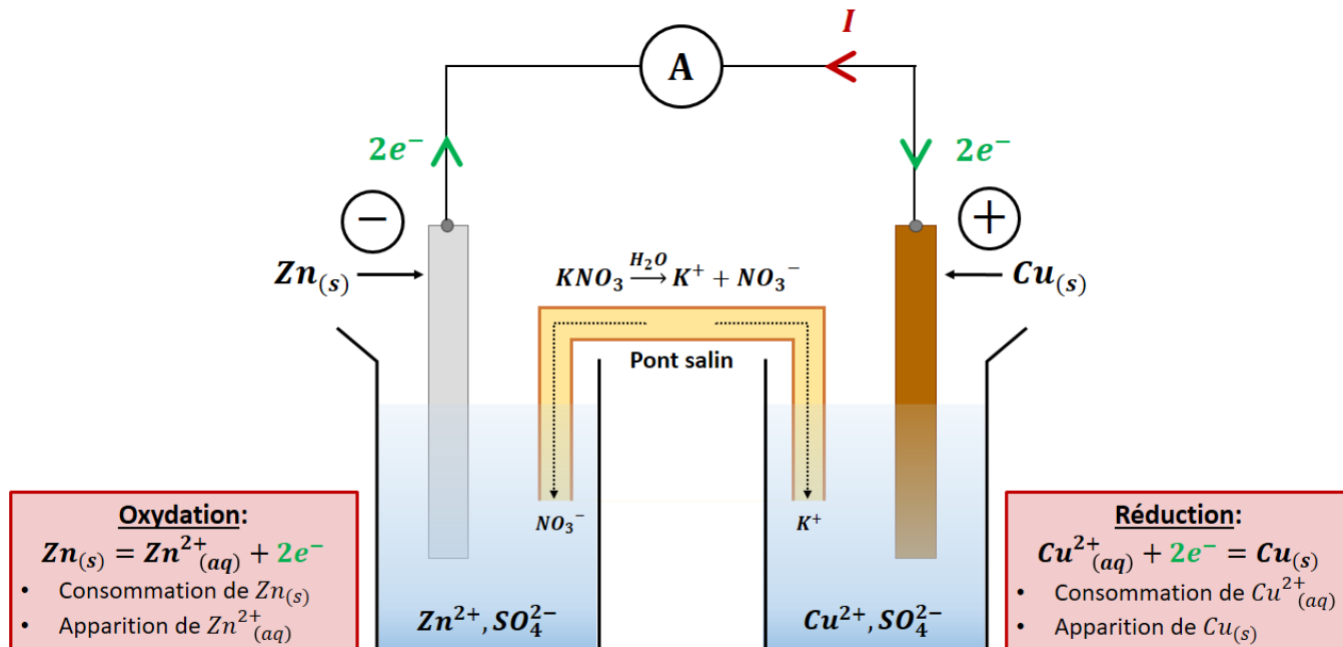


Schéma d'une pile Daniell, exemple de pile électrochimique

Capacité d'une pile en fonction du nombre d'électrons

Soit x_f l'avancement final de la réaction d'oxydoréduction à l'origine du fonctionnement de la pile, et $n(e^-)$ le nombre d'électrons échangés. Alors la capacité Q de la pile s'obtient par la relation suivante :

$$Q = n(e^-)x_f\mathcal{F}$$

Q la capacité (en C)

$n(e^-)$ le nombre d'électrons échangés (sans unité)

x_f l'avancement final (en mol)

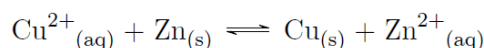
$\mathcal{F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ la constante de Faraday

Exemple de la pile Daniell :

On introduit dans un bécher un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de cuivre (II) à la concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. De même, on introduit dans un second bécher un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de zinc à la concentration $c_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

On réalise le montage de la pile comme présenté sur la figure 2.1. La lame de cuivre a une masse $m_1 = 2,0 \text{ g}$ et celle de zinc une masse $m_2 = 2,0 \text{ g}$ également.

La constante d'équilibre K associée à la réaction d'oxydoréduction de la pile est $K = 10^{37}$. On peut donc considérer que cette réaction est totale.



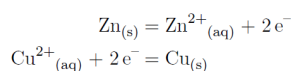
Les quantités de matières initiales des réactifs sont :

$$n_i(\text{Cu}^{2+}) = c_1 \times V_1 = 0,10 \times 20.10^{-3} = 2,0.10^{-3} \text{ mol.}$$

$$n_i(\text{Zn}) = \frac{m_2}{M(\text{Zn})} = \frac{2,0}{65,4} = 3,1.10^{-2} \text{ mol.}$$

Ainsi, d'après la stoechiométrie de la réaction, les ions cuivre (II) sont limitant et le zinc solide en excès. $x_f = n_i(\text{Cu}^{2+}) = 2,0.10^{-3} \text{ mol.}$

Pour déterminer le nombre d'électrons échangés, observons les demi-équations électroniques des couples $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}/\text{Zn}_{(s)}$ et $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}$:



Il y a donc deux électrons échangés pour un équivalent de zinc ou d'ion cuivre (II). Ainsi $n(e^-) = 2$.

D'après la formule de la capacité, on obtient :

$$Q = n(e^-)x_f\mathcal{F} = 2 \times 2,0.10^{-3} \times 96500 = 386 \text{ C.}$$