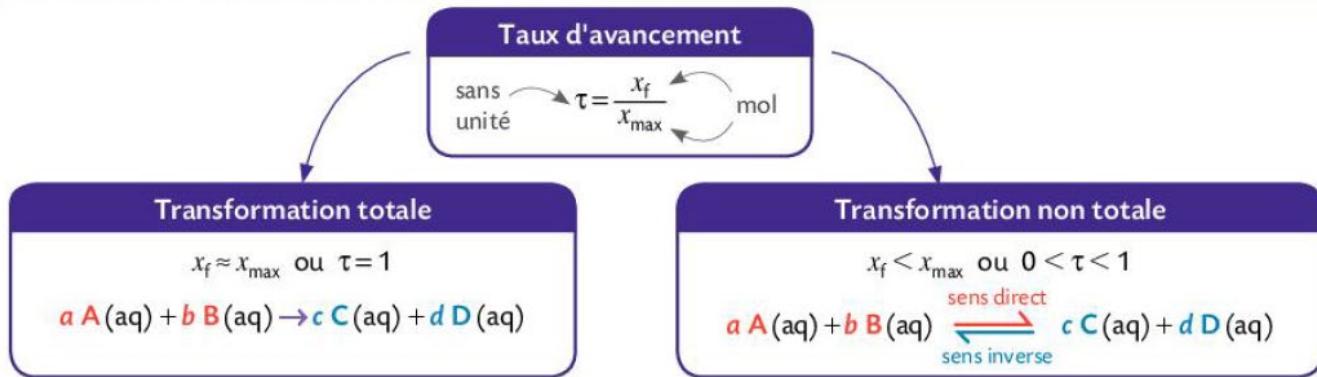
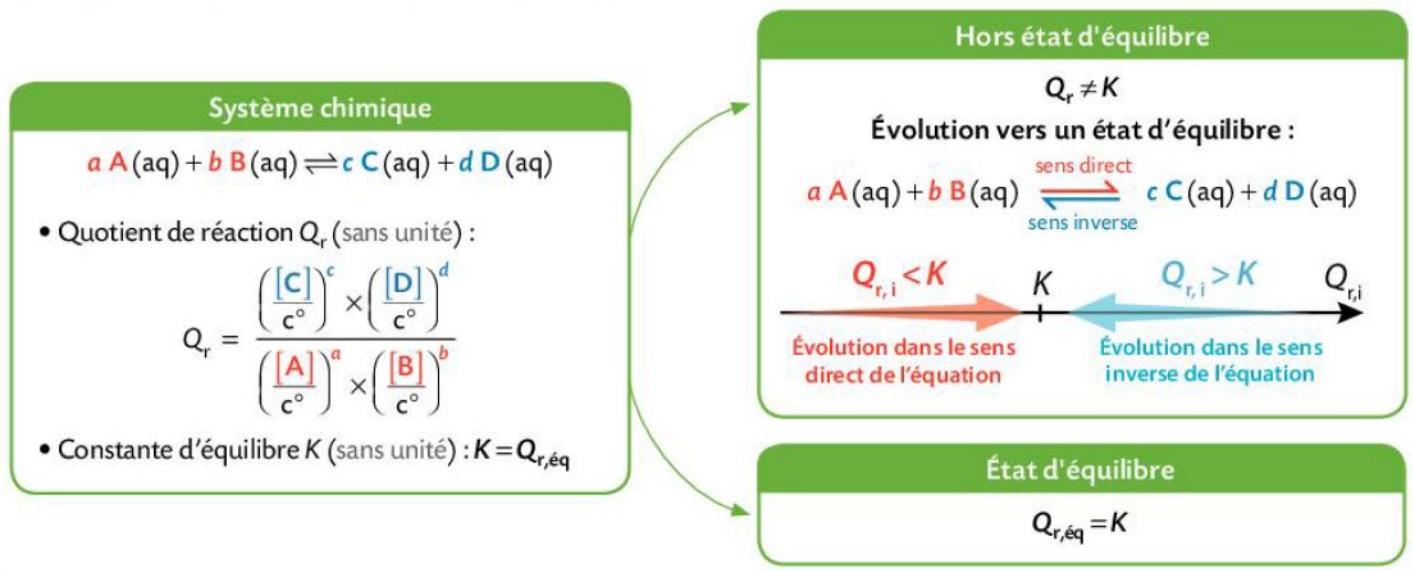


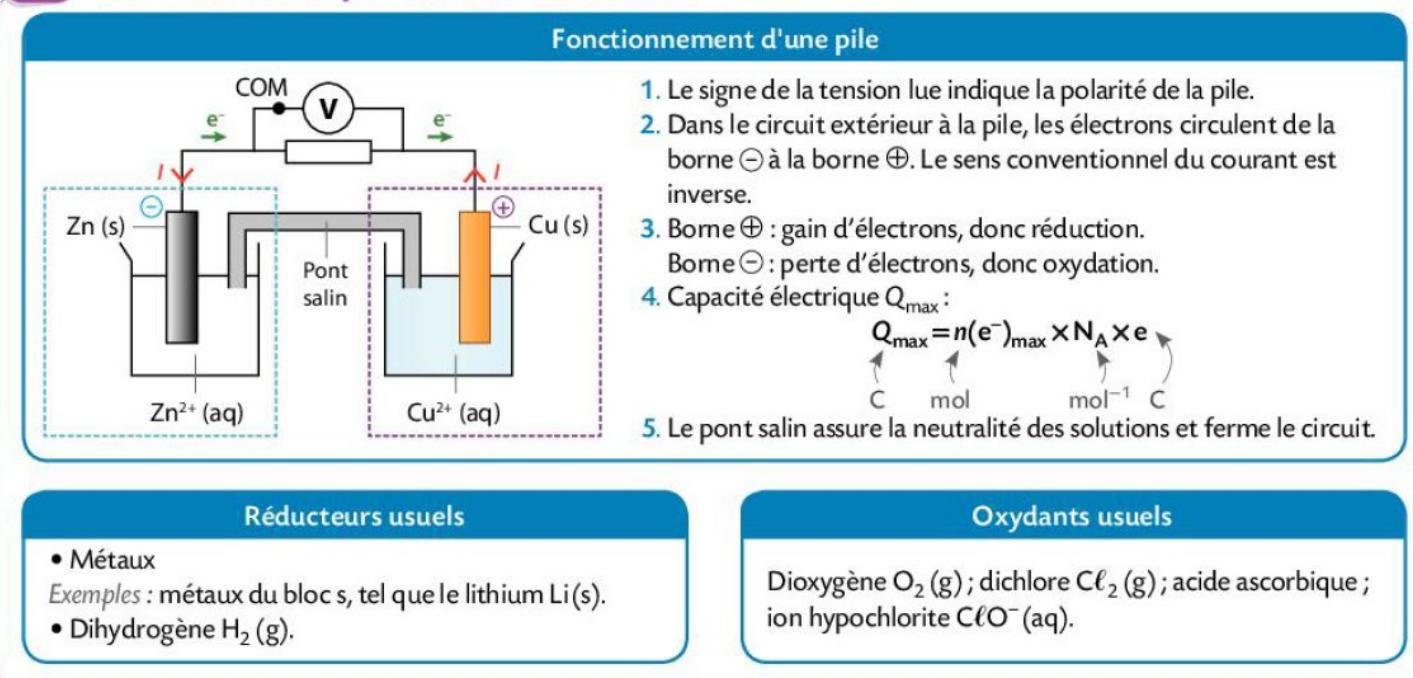
1 La transformation non totale



2 L'évolution spontanée d'un système



3 Le transfert spontané d'électrons



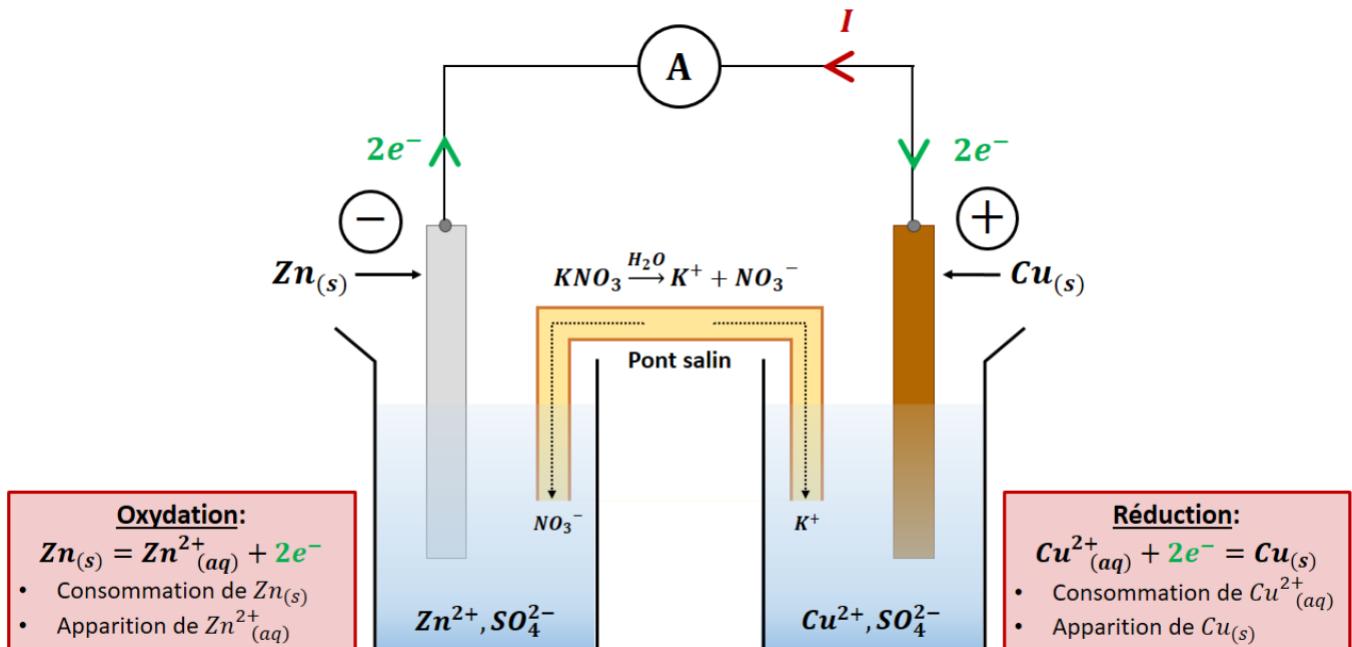


Schéma d'une pile Daniell, exemple de pile électrochimique

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.



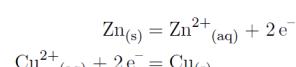
Les quantités de matières initiales des réactifs sont :

$$n_i(Cu^{2+}) = c_1 \times V_1 = 0,10 \times 20 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_i(Zn) = \frac{m_2}{M(Zn)} = \frac{2,0}{65,4} = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Ainsi, d'après la stoechiométrie de la réaction, les ions cuivre (II) sont limitant et le zinc solide en excès. $x_f = n_i(Cu^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

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



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 :

$$Q = n(e^-)x_f \mathcal{F} = 2 \times 2,0 \cdot 10^{-3} \times 96500 = 386 \text{ C}$$