Leçon 9 : étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

E. Capitaine

TSI 2 - Lycée Charles Coëffin

19 novembre 2025

Plan

- Introduction
- Lien entre enthalpie libre et la différence de potentiels
 - Variation d'enthalpie libre au cours d'une décharge
 - Rappel : la loi de Nernst
- Etude d'une pile historique
 - Description
 - Bilan de matière

Plan

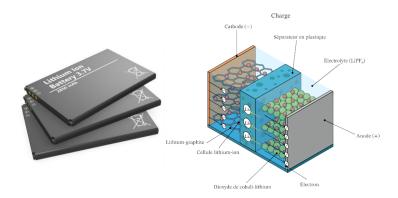
- Introduction
- 2 Lien entre enthalpie libre et la différence de potentiels
 - Variation d'enthalpie libre au cours d'une décharge
 - Rappel : la loi de Nernst
- Etude d'une pile historique
 - Description
 - Bilan de matière

Introduction

Cas introductif L'autonomie des téléphones et des ordinateurs portables repose sur l'utilisation d'accumulateurs lithium-ion.

La réaction d'oxydoréduction impliquée est

$$CoO_{2(s)} + LiC_{6(s)} = LiCoO_2(s) + C_{6(s)} \cdot$$

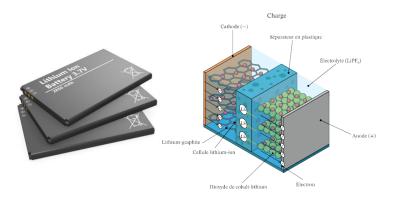


Introduction

Cas introductif L'autonomie des téléphones et des ordinateurs portables repose sur l'utilisation d'accumulateurs lithium-ion.

La réaction d'oxydoréduction impliquée est

$$\mathrm{CoO}_{2(s)} + \mathrm{LiC}_{6(s)} = \mathrm{LiCoO}_2(s) + \mathrm{C}_{6(s)} \cdot$$



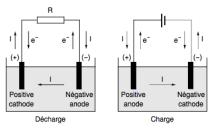
Quel est le lien entre la tension d'un accumulateur en phase de décharge et les grandeurs thermodynamiques?

Plan

- Lien entre enthalpie libre et la différence de potentiels
 - Variation d'enthalpie libre au cours d'une décharge
 - Rappel : la loi de Nernst
- - Description

Variation d'enthalpie libre au cours d'une décharge

Considérons un accumulateur, soit un appareil qui peut mettre en réserve au cours d'une charge et qui restitue cette énergie lorsqu'on l'utilise comme générateur au cours d'une décharge.

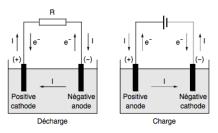


Étudions le comme système thermodynamique dans le cas de sa décharge, en considérant que la décharge est monobare et monotherme. La variation d'enthalpie due à la décharge est

$$\Delta G =$$

Variation d'enthalpie libre au cours d'une décharge

Considérons un **accumulateur**, soit un appareil qui peut mettre en réserve au cours d'une charge et qui restitue cette énergie lorsqu'on l'utilise comme générateur au cours d'une décharge.



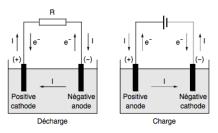
Étudions le comme système thermodynamique dans le cas de sa décharge, en considérant que la décharge est monobare et monotherme. La variation d'enthalpie due à la décharge est

$$\Delta G = -T_{ext}S_c + W_{autres}$$

avec $W_{
m autres}$ le travail électrique différent du travail des forces de pression. Il vient que ΔG est toujours inférieure ou égal à $W_{
m autres}$

Variation d'enthalpie libre au cours d'une décharge

Considérons un **accumulateur**, soit un appareil qui peut mettre en réserve au cours d'une charge et qui restitue cette énergie lorsqu'on l'utilise comme générateur au cours d'une décharge.



Étudions le comme système thermodynamique dans le cas de sa décharge, en considérant que la décharge est monobare et monotherme. La variation d'enthalpie due à la décharge est

$$\Delta G = -T_{ext}S_c + W_{autres}$$

avec $W_{\rm autres}$ le travail électrique différent du travail des forces de pression. Il vient que ΔG est toujours inférieure ou égal à $W_{\rm autres}$

$$\Delta G \leq W_{\text{autres}}$$
.

Variation d'enthalpie libre au cours d'une décharge On peut exprimer le travail électrique sous la forme

$$W_{\text{autres}} = -QU = -Q\Delta E \ge \Delta G$$

avec Q la quantité de charges fournies par l'accumulateur et E la tension ou la différence de potentiels électrique $\Delta E = E_+ - E_-$ aux bornes de l'accumulateur. Le travail électrique est négatif car il est fourni par le système à l'extérieur. De plus, le travail électrique que l'on peut récupérer de l'accumulateur est borné par la variation d'enthalpie libre de la réaction

$$|W_{\rm autres}| < |\Delta G| \quad {\rm et} \quad |W_{\rm autres,rev}| = |\Delta G| \, .$$

La quantité de charges fournies par l'accumulateur peut s'exprimer en fonction du nombre de moles d'électrons échangés n_e au cours de la réaction et la constante de Faraday $\mathcal{F}=e\mathcal{N}_A=96\,500\,\mathrm{C}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$:

$$Q=n_e\mathcal{F}$$
 ; $\Delta G=-n_e\mathcal{F}\Delta E$ cas rév.



Variation d'enthalpie libre au cours d'une décharge Comme pour l'enthalpie, on peut exprimer la variation d'enthalpie libre en fonction de l'enthalpie libre de réaction

$$dG = d\xi \Delta_r G$$

avec $\mathrm{d}\xi$ la différentielle de l'avancement de la réaction. Ainsi

$$\mathrm{d}\xi \Delta_r G = -\mathrm{d}n_e \mathcal{F} \Delta E$$
 soit $\Delta_r G = -\frac{\mathrm{d}n_e}{\mathrm{d}\xi} \mathcal{F} \Delta E$

avec $\mathrm{d}n_e$ la différentielle de quantité de matière d'électrons. Or, on connaît le lien entre quantité de matière n et avancement ξ

$$\frac{\mathrm{d}n_e}{\mathrm{d}\xi} =$$

Variation d'enthalpie libre au cours d'une décharge Comme pour l'enthalpie, on peut exprimer la variation d'enthalpie libre en fonction de l'enthalpie libre de réaction

$$dG = d\xi \Delta_r G$$

avec $d\xi$ la différentielle de l'avancement de la réaction. Ainsi

$$\mathrm{d}\xi \Delta_r G = -\mathrm{d}n_e \mathcal{F} \Delta E$$
 soit $\Delta_r G = -\frac{\mathrm{d}n_e}{\mathrm{d}\xi} \mathcal{F} \Delta E$

avec dn_e la différentielle de quantité de matière d'électrons. Or, on connaît le lien entre quantité de matière n et avancement ξ

$$\frac{\mathrm{d}n_e}{\mathrm{d}\xi} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi} \left(n_e(t=0) + \nu_e \xi(t) \right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi} \left(\nu_e \xi(t) \right) = \nu_e.$$

avec ν_e le coefficient stœchiométrique des électrons. Il vient que dans le cas réversible l'enthalpie libre de réaction et la quantité de charge fournie par la pile sont

$$\Delta_r G = -\nu_e \mathcal{F} \Delta E \quad \text{et} \quad Q = \nu_e \mathcal{F} \xi.$$



Rappel : la loi de Nernst

Afin de rappeler la loi de Nernst, décomposons la réaction d'oxydo-réduction en demi-équation de réduction et demi-équation d'oxydation

$$\begin{split} \mathrm{CoO_{2(s)}} + \mathrm{Li_{(aq)}^{+}} + \mathrm{e^{-}} &= \mathrm{LiCoO_{2(s)}} \\ \mathrm{LiC_{6(s)}} &= \mathrm{Li_{(aq)}^{+}} + \mathrm{C_{6(s)}} + \mathrm{e^{-}} \end{split}$$

Rappel : la loi de Nernst

Afin de rappeler la loi de Nernst, décomposons la réaction d'oxydo-réduction en demi-équation de réduction et demi-équation d'oxydation

$$\begin{split} \mathrm{CoO_{2(s)}} + \mathrm{Li_{(aq)}^+} + e^- &= \mathrm{LiCoO_{2(s)}} \quad \text{r\'eduction} \\ \mathrm{LiC_{6(s)}} &= \mathrm{Li_{(aq)}^+} + \mathrm{C_{6(s)}} + e^- \end{split}$$

Rappel : la loi de Nernst

Afin de rappeler la loi de Nernst, décomposons la réaction d'oxydo-réduction en demi-équation de réduction et demi-équation d'oxydation

$$\begin{split} \mathrm{CoO_{2(s)}} + \mathrm{Li_{(aq)}^+} + e^- &= \mathrm{LiCoO_{2(s)}} \quad \text{r\'eduction} \\ \mathrm{LiC_{6(s)}} &= \mathrm{Li_{(aq)}^+} + \mathrm{C_{6(s)}} + e^- \quad \text{oxydation} \end{split}$$

Rappel : la loi de Nernst

Afin de rappeler la loi de Nernst, décomposons la réaction d'oxydo-réduction en demi-équation de réduction et demi-équation d'oxydation

$$\begin{split} \mathrm{CoO_{2(s)}} + \mathrm{Li}_{(aq)}^{+} + \mathrm{e^{-}} &= \mathrm{LiCoO_{2(s)}} \quad \text{r\'eduction} \\ \mathrm{LiC_{6(s)}} &= \mathrm{Li}_{(aq)}^{+} + \mathrm{C_{6(s)}} + \mathrm{e^{-}} \quad \text{oxydation} \\ \mathrm{CoO_{2(s)}} + \mathrm{Li}_{(aq)}^{+} + \mathrm{LiC_{6(s)}} + \mathrm{e^{-}} &= \mathrm{LiCoO_{2}(s)} + \mathrm{Li}_{(aq)}^{+} + \mathrm{C_{6(s)}} + \mathrm{e^{-}} \end{split}$$

Rappel : la loi de Nernst

Afin de rappeler la loi de Nernst, décomposons la réaction d'oxydo-réduction en demi-équation de réduction et demi-équation d'oxydation

$$\begin{split} CoO_{2(s)} + Li^{+}_{(aq)} + e^{-} &= LiCoO_{2(s)} \quad \text{r\'eduction} \\ LiC_{6(s)} &= Li^{+}_{(aq)} + C_{6(s)} + e^{-} \quad \text{oxydation} \\ CoO_{2(s)} + Li^{+}_{(aq)} + LiC_{6(s)} + e^{-} &= LiCoO_{2}(s) + Li^{+}_{(aq)} + C_{6(s)} + e^{-} \\ CoO_{2(s)} + LiC_{6(s)} &= LiCoO_{2}(s) + C_{6(s)} \quad \text{oxydo-r\'eduction}. \end{split}$$

Rappel : la loi de Nernst

Afin de rappeler la loi de Nernst, décomposons la réaction d'oxydo-réduction en demi-équation de réduction et demi-équation d'oxydation

$$\begin{split} CoO_{2(s)} + Li^{+}_{(aq)} + e^{-} &= LiCoO_{2(s)} \quad \text{r\'eduction} \\ LiC_{6(s)} &= Li^{+}_{(aq)} + C_{6(s)} + e^{-} \quad \text{oxydation} \\ CoO_{2(s)} + Li^{+}_{(aq)} + LiC_{6(s)} + e^{-} &= LiCoO_{2}(s) + Li^{+}_{(aq)} + C_{6(s)} + e^{-} \\ CoO_{2(s)} + LiC_{6(s)} &= LiCoO_{2}(s) + C_{6(s)} \quad \text{oxydo-r\'eduction}. \end{split}$$

Le réactif **oxydant** se fait réduire, il s'agit de $\mathrm{CoO}_{2(s)}.$ Le réactif **réducteur** se fait oxyder, il s'agit de

Rappel : la loi de Nernst

Afin de rappeler la loi de Nernst, décomposons la réaction d'oxydo-réduction en demi-équation de réduction et demi-équation d'oxydation

$$\begin{split} CoO_{2(s)} + Li^{+}_{(aq)} + e^{-} &= LiCoO_{2(s)} \quad \text{r\'eduction} \\ LiC_{6(s)} &= Li^{+}_{(aq)} + C_{6(s)} + e^{-} \quad \text{oxydation} \\ CoO_{2(s)} + Li^{+}_{(aq)} + LiC_{6(s)} + e^{-} &= LiCoO_{2}(s) + Li^{+}_{(aq)} + C_{6(s)} + e^{-} \\ CoO_{2(s)} + LiC_{6(s)} &= LiCoO_{2}(s) + C_{6(s)} \quad \text{oxydo-r\'eduction}. \end{split}$$

Le réactif **oxydant** se fait réduire, il s'agit de $\mathrm{CoO}_{2(s)}$. Le réactif **réducteur** se fait oxyder, il s'agit de $\mathrm{LiC}_{6(s)}$. Le nombre d'électron échangé dans l'équation correspond au coefficient stœchiométrique $\nu_e=1$.

Rappel : la loi de Nernst

$$\begin{aligned} \operatorname{CoO}_{2(s)} + \operatorname{LiC}_{6(s)} &= \operatorname{LiCoO}_{2}(s) + \operatorname{C}_{6(s)} \\ \operatorname{Ox}_{1} + \operatorname{Red}_{2} &= \operatorname{Ox}_{2} + \operatorname{Red}_{1} \cdot \end{aligned}$$

Revenons à l'expression de l'enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = -\nu_e \mathcal{F} \Delta E.$$

La loi de Nernst nous permet d'exprimer le potentiel électrique E au niveau d'une électrode.

Commençons par la **cathode** où a lieu la **réduction** soit le pôle positif car les électrons y convergent lors de la décharge

$$E_{+} =$$

Rappel : la loi de Nernst

$$\begin{aligned} \mathrm{CoO}_{2(s)} + \mathrm{LiC}_{6(s)} &= \mathrm{LiCoO}_2(s) + \mathrm{C}_{6(s)} \\ \mathrm{Ox}_1 + \mathrm{Red}_2 &= \mathrm{Ox}_2 + \mathrm{Red}_1 \, \cdot \end{aligned}$$

Revenons à l'expression de l'enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = -\nu_e \mathcal{F} \Delta E.$$

La loi de Nernst nous permet d'exprimer le potentiel électrique E au niveau d'une électrode.

Commençons par la **cathode** où a lieu la **réduction** soit le pôle positif car les électrons y convergent lors de la décharge

$$E_{+} = E_{\text{CoO}_{2(\text{s})}/\text{LiCoO}_{2(\text{s})}}^{\circ} + \frac{RT}{\nu_{e}\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a(\text{CoO}_{2(\text{s})})}{a(\text{LiCoO}_{2(\text{s})})} \right)$$

$$= E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{\nu_{e}\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \right) \approx E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{\nu_{e}} \log \left(\frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \right).$$

Rappel : la loi de Nernst

$$\begin{aligned} \operatorname{CoO}_{2(s)} + \operatorname{LiC}_{6(s)} &= \operatorname{LiCoO}_{2}(s) + \operatorname{C}_{6(s)} \\ \operatorname{Ox}_{1} + \operatorname{Red}_{2} &= \operatorname{Ox}_{2} + \operatorname{Red}_{1} \cdot \end{aligned}$$

Revenons à l'expression de l'enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = -\nu_e \mathcal{F} \Delta E.$$

La loi de Nernst nous permet d'exprimer le potentiel électrique E au niveau d'une électrode.

Ensuite, étudions l'**anode** où a lieu l'**oxydation** soit le pôle négatif car les électrons en partent lors de la décharge

$$E_{-} =$$

Rappel : la loi de Nernst

$$\begin{aligned} \mathrm{CoO}_{2(s)} + \mathrm{LiC}_{6(s)} &= \mathrm{LiCoO}_2(s) + \mathrm{C}_{6(s)} \\ \mathrm{Ox}_1 + \mathrm{Red}_2 &= \mathrm{Ox}_2 + \mathrm{Red}_1 \, \cdot \end{aligned}$$

Revenons à l'expression de l'enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = -\nu_e \mathcal{F} \Delta E.$$

La loi de Nernst nous permet d'exprimer le potentiel électrique E au niveau d'une électrode.

Ensuite, étudions l'**anode** où a lieu l'**oxydation** soit le pôle négatif car les électrons en partent lors de la décharge

$$E_{-} = E_{\mathrm{C}_{6(\mathrm{s})}/\mathrm{LiC}_{6(\mathrm{s})}}^{\circ} + \frac{RT}{\nu_{e}\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a(\mathrm{C}_{6(\mathrm{s})})}{a(\mathrm{LiC}_{6(\mathrm{s})})} \right)$$

$$= E_{\mathrm{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{\nu_{e}\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a(\mathrm{Ox})}{a(\mathrm{Red})} \right) \approx E_{\mathrm{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{\nu_{e}} \log \left(\frac{a(\mathrm{Ox})}{a(\mathrm{Red})} \right).$$

Rappel : la loi de Nernst

Ainsi l'enthalpie libre de réaction est

$$\Delta_r G =$$

Rappel : la loi de Nernst

Ainsi l'enthalpie libre de réaction est

$$\begin{split} \Delta_{r}G &= -\nu_{e}\mathcal{F}\left(E_{+} - E_{-}\right) \\ &= -\nu_{e}\mathcal{F}\left[E_{\text{CoO}_{2(s)}/\text{LiCoO}_{2(s)}}^{\circ} + \frac{RT}{\nu_{e}F}\ln\left(\frac{a(\text{CoO}_{2(s)})}{a(\text{LiCoO}_{2(s)})}\right) \right. \\ &\left. - E_{\text{C}_{6(s)}/\text{LiC}_{6(s)}}^{\circ} - \frac{RT}{\nu_{e}F}\ln\left(\frac{a(\text{C}_{6(s)})}{a(\text{LiC}_{6(s)})}\right)\right] \\ &= -\nu_{e}\mathcal{F}\left(E_{\text{CoO}_{2(s)}/\text{LiCoO}_{2(s)}}^{\circ} - E_{\text{C}_{6(s)}/\text{LiC}_{6(s)}}^{\circ}\right) \\ &- RT\ln\left(\frac{a(\text{CoO}_{2(s)})a(\text{LiC}_{6(s)})}{a(\text{LiCoO}_{2(s)})a(\text{C}_{6(s)})}\right). \end{split}$$

On peut identifier les deux termes à partir de la définition de $\Delta_r G$

$$\Delta_r G =$$

Rappel : la loi de Nernst

Ainsi l'enthalpie libre de réaction est

$$\begin{split} \Delta_{r}G &= -\nu_{e}\mathcal{F}\left(E_{+} - E_{-}\right) \\ &= -\nu_{e}\mathcal{F}\left[E_{\text{CoO}_{2(s)}/\text{LiCoO}_{2(s)}}^{\circ} + \frac{RT}{\nu_{e}F}\ln\left(\frac{a(\text{CoO}_{2(s)})}{a(\text{LiCoO}_{2(s)})}\right) \right. \\ &\left. - E_{\text{C}_{6(s)}/\text{LiC}_{6(s)}}^{\circ} - \frac{RT}{\nu_{e}F}\ln\left(\frac{a(\text{C}_{6(s)})}{a(\text{LiC}_{6(s)})}\right)\right] \\ &= -\nu_{e}\mathcal{F}\left(E_{\text{CoO}_{2(s)}/\text{LiCoO}_{2(s)}}^{\circ} - E_{\text{C}_{6(s)}/\text{LiC}_{6(s)}}^{\circ}\right) \\ &- RT\ln\left(\frac{a(\text{CoO}_{2(s)})a(\text{LiC}_{6(s)})}{a(\text{LiCoO}_{2(s)})a(\text{C}_{6(s)})}\right). \end{split}$$

On peut identifier les deux termes à partir de la définition de $\Delta_r G$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r.$$

Rappel : la loi de Nernst

$$\begin{split} &\Delta_r G^\circ = -\nu_e \mathcal{F} \left(E^\circ_{\text{CoO}_{2(\text{s})}/\text{LiCoO}_{2(\text{s})}} - E^\circ_{\text{C}_{6(\text{s})}/\text{LiC}_{6(\text{s})}} \right) \\ &\Delta_r G^\circ = -\nu_e \mathcal{F} \left(E^\circ_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^\circ_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} \right) & & & \\ &U^\circ = \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^\circ_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{\nu_e \mathcal{F}}. & & & & & \\ \end{split}$$

$$Q_r = \frac{a(\text{LiCoO}_{2(s)})a(\text{C}_{6(s)})}{a(\text{CoO}_{2(s)})a(\text{LiC}_{6(s)})}$$
$$Q_r = \frac{a(\text{Ox}_2)a(\text{Red}_1)}{a(\text{Ox}_1)a(\text{Red}_2)}.$$

Lien entre enthalpie libre et la différence de potentiels Rappel : la loi de Nernst

Finalement pour une réaction d'oxydo-réduction d'équation

$$Ox_1 + Red_2 = Ox_2 + Red_1$$

la différence de potentiel , ou f.é.m. à vide (sans courant) ΔE de l'accumulateur est

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + \frac{RT}{\nu_e} \ln \left(\frac{a(Ox_1)a(Red_2)}{a(Ox_2)a(Red_1)} \right)$$

avec la f.é.m. à vide standard définie telle que

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} - E^{\circ}_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}}{\nu_e \mathcal{F}} = \frac{RT \ln K^{\circ}}{\nu_e \mathcal{F}} \quad \checkmark$$
$$K^{\circ}(T) = e^{\frac{\nu_e \mathcal{F} \Delta E^{\circ}}{RT}} \quad \checkmark.$$

Rappel : la loi de Nernst

On donne
$$E^{\circ}_{\mathrm{C}_{6(s)}/\mathrm{LiC}_{6(s)}} = -3.05\,\mathrm{V}$$
 et $E^{\circ}_{\mathrm{CoO}_{2(s)}/\mathrm{LiCoO}_{2(s)}} = 0.56\,\mathrm{V}.$

Déterminer la force électromotrice à vide standard ΔE° de l'accumulateur Li-ion. En déduire la constante d'équilibre de la réaction.

Rappel : la loi de Nernst

On donne
$$E^{\circ}_{\mathrm{C}_{6(s)}/\mathrm{LiC}_{6(s)}} = -3.05\,\mathrm{V}$$
 et $E^{\circ}_{\mathrm{CoO}_{2(s)}/\mathrm{LiCoO}_{2(s)}} = 0.56\,\mathrm{V}.$

Déterminer la force électromotrice à vide standard ΔE° de l'accumulateur Li-ion. En déduire la constante d'équilibre de la réaction.

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\mathrm{CoO}_{2(\mathrm{s})}/\mathrm{LiCoO}_{2(\mathrm{s})}} - E^{\circ}_{\mathrm{C}_{6(\mathrm{s})}/\mathrm{LiC}_{6(\mathrm{s})}} = 0.56\,\mathrm{V} + 3.05\,\mathrm{V} = 3.61\,\mathrm{V}.$$

Rappel : la loi de Nernst

On donne
$$E^{\circ}_{\mathrm{C}_{6(s)}/\mathrm{LiC}_{6(s)}} = -3.05\,\mathrm{V}$$
 et $E^{\circ}_{\mathrm{CoO}_{2(s)}/\mathrm{LiCoO}_{2(s)}} = 0.56\,\mathrm{V}$.

Déterminer la force électromotrice à vide standard ΔE° de l'accumulateur Li-ion. En déduire la constante d'équilibre de la réaction.

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\mathrm{CoO}_{2(\mathrm{s})}/\mathrm{LiCoO}_{2(\mathrm{s})}} - E^{\circ}_{\mathrm{C}_{6(\mathrm{s})}/\mathrm{LiC}_{6(\mathrm{s})}} = 0.56\,\mathrm{V} + 3.05\,\mathrm{V} = 3.61\,\mathrm{V}.$$

$$K^{\circ}(T) = \mathrm{e}^{\frac{\nu_e \mathcal{F} \Delta E^{\circ}}{RT}} = \mathrm{e}^{\frac{1 \times 96\,500\,\mathrm{C\cdot mol}^{-1} \times 3,61\,\mathrm{V}}{8,314\,\mathrm{J\cdot K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1} \times 300\,\mathrm{K}}} = 4,5\times 10^{60} \gg 10^4.$$

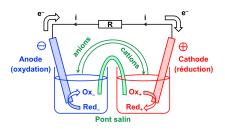
Plan

- Introduction
- 2 Lien entre enthalpie libre et la différence de potentiels
 - Variation d'enthalpie libre au cours d'une décharge
 - Rappel : la loi de Nernst
- Etude d'une pile historique
 - Description
 - Bilan de matière

Etude d'une pile historique Description

Nous allons décrire et expliquer le fonctionnement de la pile Daniel à partir de données sur sa constitution et de tables de potentiels standards.

Une pile Daniell est constituée de deux électrodes, une en cuivre, une autre en zinc, plongeant respectivement dans des solutions d'ions cuivre $Cu_{(aq)}^{2+}$ et zinc $Zn_{(aq)}^{2+}$.



Etude d'une pile historique

Description On ne sait pas, a priori, quelle électrode correspond à l'électrode positive ou négative, respectivement de potentiel électrique E_+ et E_- tels que $E_{+} > E_{-}$, soit $\Delta E = E_{+} - E_{-} > 0$.

Pour le déterminer il faut calculer les valeurs des potentiels des deux électrodes à partir de grandeurs thermodynamiques.

Commençons avec l'électrode de cuivre en contact avec la solution de $Cu_{(aq)}^{2+}$. La demi-équation de réduction est

Etude d'une pile historique

Description. On ne sait pas, a priori, quelle électrode correspond à l'électrode positive ou négative, respectivement de potentiel électrique E_+ et E_- tels que $E_+ > E_-$, soit $\Delta E = E_+ - E_- > 0$.

Pour le déterminer il faut calculer les valeurs des potentiels des deux électrodes à partir de grandeurs thermodynamiques.

Commençons avec l'électrode de cuivre en contact avec la solution de $\mathrm{Cu}^{2+}_{(\mathrm{aq})}.$ La demi-équation de réduction est

$$Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^{-} = Cu_{(s)}$$
.

L'oxydant se fait réduire, c'est donc $Cu^{2+}_{(aq)},$ et le réducteur est $Cu_{(s)}.$ D'après la relation de Nernst

$$E_{\mathrm{Cu}_{\mathrm{(aq)}}^{2+}/\mathrm{Cu}_{\mathrm{(s)}}}$$

Etude d'une pile historique

Description. On ne sait pas, a priori, quelle électrode correspond à l'électrode positive ou négative, respectivement de potentiel électrique E_+ et E_- tels que $E_+ > E_-$, soit $\Delta E = E_+ - E_- > 0$.

Pour le déterminer il faut calculer les valeurs des potentiels des deux électrodes à partir de grandeurs thermodynamiques.

Commençons avec l'électrode de cuivre en contact avec la solution de $\mathrm{Cu}^{2+}_{(\mathrm{aq})}.$ La demi-équation de réduction est

$$Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^{-} = Cu_{(s)}$$
.

L'oxydant se fait réduire, c'est donc $Cu^{2+}_{(aq)}$, et le réducteur est $Cu_{(s)}$. D'après la relation de Nernst

$$E_{\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}} = E_{\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^{\circ} + \frac{RT}{\nu_e \mathcal{F}} \ln \left(\frac{a(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+})}{a(\text{Cu}_{(\text{s})})} \right)$$
$$= E_{\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}]}{c^{\circ}} \right).$$

Description

La concentration $[\mathrm{Cu}^{2+}_{(\mathrm{aq})}]$ est connue, il nous manque donc à obtenir le potentiel standard $E^{\circ}_{\mathrm{Cu}^{2+}_{(\mathrm{aq})}/\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})}}$. On peut le calculer en fonction de $\Delta_r G^{\circ}$

$$E^{\circ}_{{\rm Cu}^{2+}_{\rm (aq)}/{\rm Cu}_{\rm (s)}} =$$

Description

La concentration $[\mathrm{Cu}^{2+}_{\mathrm{(aq)}}]$ est connue, il nous manque donc à obtenir le potentiel standard $E_{{
m Cu}_{({
m aq})}^{(-)}/{
m Cu}_{({
m s})}}^{(-)}$. On peut le calculer en fonction de $\Delta_r G^\circ$

$$E_{\mathrm{Cu}_{(\mathrm{aq})}^{2+}/\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})}}^{\circ} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{\nu_e \mathcal{F}} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{2\mathcal{F}}$$
$$\Delta_r G^{\circ}(T) =$$

Description

La concentration $[\mathrm{Cu}^{2+}_{(\mathrm{aq})}]$ est connue, il nous manque donc à obtenir le potentiel standard $E^{\circ}_{\mathrm{Cu}^{2+}_{(\mathrm{aq})}/\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})}}$. On peut le calculer en fonction de $\Delta_r G^{\circ}$

$$E_{\mathrm{Cu}_{(\mathrm{aq})}^{2+}/\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})}}^{\circ} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{\nu_e \mathcal{F}} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{2\mathcal{F}}$$
$$\Delta_r G^{\circ}(T) = \Delta_r H^{\circ} - T\Delta_r S^{\circ}.$$
$$\Delta_r H_{\mathrm{Cu}_{(\mathrm{aq})}^{2+}/\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})}}^{\circ} =$$
$$\Delta_r S_{\mathrm{Cu}_{(\mathrm{aq})}^{2+}/\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})}}^{\circ} =$$

Description

La concentration $[\mathrm{Cu}^{2+}_{(\mathrm{aq})}]$ est connue, il nous manque donc à obtenir le potentiel standard $E^{\circ}_{\mathrm{Cu}^{2+}_{(\mathrm{aq})}/\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})}}$. On peut le calculer en fonction de $\Delta_r G^{\circ}$

$$E_{\operatorname{Cu}_{(\operatorname{aq})}^{2+}/\operatorname{Cu}_{(\operatorname{s})}}^{\circ} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{\nu_e \mathcal{F}} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{2\mathcal{F}}$$

$$\Delta_r G^{\circ}(T) = \Delta_r H^{\circ} - T\Delta_r S^{\circ}.$$

$$\Delta_r H_{\operatorname{Cu}_{(\operatorname{aq})}^{2+}/\operatorname{Cu}_{(\operatorname{s})}}^{\circ} = \Delta_f H^{\circ}(\operatorname{Cu}_{(\operatorname{s})}) - \Delta_f H^{\circ}(\operatorname{Cu}_{(\operatorname{aq})}^{2+})$$

$$\Delta_r S_{\operatorname{Cu}_{(\operatorname{aq})}^{2+}/\operatorname{Cu}_{(\operatorname{s})}}^{\circ} = S_m^{\circ}(\operatorname{Cu}_{(\operatorname{s})}) - S_m^{\circ}(\operatorname{Cu}_{(\operatorname{aq})}^{2+})$$

Description

La concentration $[\mathrm{Cu}_{(\mathrm{aq})}^{2+}]$ est connue, il nous manque donc à obtenir le potentiel standard $E_{\mathrm{Cu}_{(\mathrm{aq})}^{2+}/\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})}}^{\circ}$. On peut le calculer en fonction de $\Delta_r G^\circ$

$$E_{\operatorname{Cu}_{(\operatorname{aq})}^{2+}/\operatorname{Cu}_{(\operatorname{s})}}^{\circ} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{\nu_e \mathcal{F}} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{2\mathcal{F}}$$

$$\Delta_r G^{\circ}(T) = \Delta_r H^{\circ} - T\Delta_r S^{\circ}.$$

$$\Delta_r H_{\operatorname{Cu}_{(\operatorname{aq})}^{2+}/\operatorname{Cu}_{(\operatorname{s})}}^{\circ} = \Delta_f H^{\circ}(\operatorname{Cu}_{(\operatorname{s})}) - \Delta_f H^{\circ}(\operatorname{Cu}_{(\operatorname{aq})}^{2+})$$

$$\Delta_r S_{\operatorname{Cu}_{(\operatorname{aq})}^{2+}/\operatorname{Cu}_{(\operatorname{s})}}^{\circ} = S_m^{\circ}(\operatorname{Cu}_{(\operatorname{s})}) - S_m^{\circ}(\operatorname{Cu}_{(\operatorname{aq})}^{2+})$$

On donne directement $E^{\circ}_{\rm Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}}=0.34\,\rm V$ et $[\rm Cu^{2+}_{(aq)}]=0.01\,mol\cdot L^{-1}$, ainsi

$$E_{\mathrm{Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}}} = E_{\mathrm{Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}}}^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{[\mathrm{Cu_{(aq)}^{2+}}]}{c^{\circ}} \right) = 0.28 \, \mathrm{V}.$$

Description

On poursuit avec l'électrode de zinc en contact avec la solution de ${\rm Zn}^{2+}_{\rm (aq)}.$ La demi-équation de réduction est

$$\operatorname{Zn_{(aq)}^{2+}} + 2 e^{-} = \operatorname{Zn_{(s)}} \cdot$$

Description

On poursuit avec l'électrode de zinc en contact avec la solution de ${\rm Zn}^{2+}_{\rm (aq)}.$ La demi-équation de réduction est

$$\operatorname{Zn_{(aq)}^{2+}} + 2e^{-} = \operatorname{Zn_{(s)}}$$

L'oxydant se fait réduire, c'est donc $Zn^{2+}_{\rm (aq)}$, et le réducteur est $Zn_{\rm (s)}$. D'après la relation de Nernst

$$E_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}}$$

Description

On poursuit avec l'électrode de zinc en contact avec la solution de $\mathrm{Zn}^{2+}_{(\mathrm{aq})}$. La demi-équation de réduction est

$$Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^{-} = Zn_{(s)}$$

L'oxydant se fait réduire, c'est donc $Zn^{2+}_{(aq)}$, et le réducteur est $Zn_{(s)}$. D'après la relation de Nernst

$$E_{\rm Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}} = E_{\rm Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}^{\circ} + \frac{RT}{\nu_e \mathcal{F}} \ln \left(\frac{a(\rm Zn_{(aq)}^{2+})}{a(\rm Zn_{(s)})} \right)$$
$$= E_{\rm Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}^{\circ} + \frac{0.06}{2} \ln \left(\frac{[\rm Zn_{(aq)}^{2+}]}{c^{\circ}} \right).$$

Description

La concentration $[\mathrm{Zn}^{2+}_{(\mathrm{aq})}]$ est connue, il nous manque donc à obtenir le potentiel standard $E^{\circ}_{\mathrm{Zn}^{2+}_{(\mathrm{aq})}/\mathrm{Zn}_{(\mathrm{s})}}$. On peut le calculer en fonction de $\Delta_r G^{\circ}$

$$E_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}}^{\circ} =$$

Description

La concentration $[\operatorname{Zn}^{2+}_{(\operatorname{aq})}]$ est connue, il nous manque donc à obtenir le potentiel standard $E^{\circ}_{\operatorname{Zn}^{2+}_{(\operatorname{aq})}/\operatorname{Zn}_{(\operatorname{s})}}$. On peut le calculer en fonction de $\Delta_r G^{\circ}$

$$E_{\mathrm{Zn_{(aq)}}/\mathrm{Zn_{(s)}}}^{\circ} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{\nu_e \mathcal{F}} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{2\mathcal{F}}$$
$$\Delta_r G^{\circ}(T) =$$

Description

La concentration $[\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}}]$ est connue, il nous manque donc à obtenir le potentiel standard $E^{\circ}_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}}/\mathrm{Zn_{(s)}}}$. On peut le calculer en fonction de $\Delta_r G^{\circ}$

$$E_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}}^{\circ} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{\nu_e \mathcal{F}} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{2\mathcal{F}}$$
$$\Delta_r G^{\circ}(T) = \Delta_r H^{\circ} - T\Delta_r S^{\circ}.$$
$$\Delta_r H_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}}^{\circ} =$$
$$\Delta_r S_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}}^{\circ} =$$

Description

La concentration $[\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}}]$ est connue, il nous manque donc à obtenir le potentiel standard $E^{\circ}_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}}$. On peut le calculer en fonction de $\Delta_r G^{\circ}$

$$E_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}}^{\circ} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{\nu_e \mathcal{F}} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{2\mathcal{F}}$$

$$\Delta_r G^{\circ}(T) = \Delta_r H^{\circ} - T\Delta_r S^{\circ}.$$

$$\Delta_r H_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}}^{\circ} = \Delta_f H^{\circ}(\mathrm{Zn_{(s)}}) - \Delta_f H^{\circ}(\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}})$$

$$\Delta_r S_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}}^{\circ} = S_m^{\circ}(\mathrm{Zn_{(s)}}) - S_m^{\circ}(\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}})$$

Description

La concentration $[\mathrm{Zn}_{(\mathrm{aq})}^{2+}]$ est connue, il nous manque donc à obtenir le potentiel standard $E_{(\mathrm{2n})/\mathrm{Zn}(\mathrm{s})}^{2+}$. On peut le calculer en fonction de $\Delta_r G^\circ$

$$E_{\mathrm{Zn}_{(\mathrm{aq})}^{2+}/\mathrm{Zn}_{(\mathrm{s})}}^{\circ} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{\nu_e \mathcal{F}} = -\frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{2\mathcal{F}}$$

$$\Delta_r G^{\circ}(T) = \Delta_r H^{\circ} - T\Delta_r S^{\circ}.$$

$$\Delta_r H_{\mathrm{Zn}_{(\mathrm{aq})}^{2+}/\mathrm{Zn}_{(\mathrm{s})}}^{\circ} = \Delta_f H^{\circ}(\mathrm{Zn}_{(\mathrm{s})}) - \Delta_f H^{\circ}(\mathrm{Zn}_{(\mathrm{aq})}^{2+})$$

$$\Delta_r S_{\mathrm{Zn}_{(\mathrm{aq})}^{2+}/\mathrm{Zn}_{(\mathrm{s})}}^{\circ} = S_m^{\circ}(\mathrm{Zn}_{(\mathrm{s})}) - S_m^{\circ}(\mathrm{Zn}_{(\mathrm{aq})}^{2+})$$

On donne directement $E^{\circ}_{\mathrm{Zn_{(a\alpha)}^{2+}/Zn_{(s)}}} = -0.76\,\mathrm{V}$ et

 $[\mathrm{Zn}_{(aq)}^{2+}] = 0.02 \, \mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$, ainsi

$$E_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}}} = E_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}}^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{[\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}}]}{c^{\circ}} \right) = -0.81 \, \mathrm{V}.$$



Description

On peut alors comparer les potentiels standards des deux électrodes pour identifier les bornes positive et négative

$$\begin{split} E_{\mathrm{Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}}}^{\circ} &> E_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}}^{\circ} \\ E_{+} &= E_{\mathrm{Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}}} \ \ \text{et} \quad E_{-} = E_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}}. \end{split}$$

La force électromotrice à vide ΔE est donc

$$\Delta E =$$

Description

On peut alors comparer les potentiels standards des deux électrodes pour identifier les bornes positive et négative

$$\begin{split} E_{\mathrm{Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}}}^{\circ} &> E_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}}^{\circ} \\ E_{+} &= E_{\mathrm{Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}}} \ \ \text{et} \quad E_{-} = E_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}}. \end{split}$$

La force électromotrice à vide ΔE est donc

$$\begin{split} \Delta E &= E_{+} - E_{-} = E_{\mathrm{Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}}} - E_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}} \\ &= 0.28\,\mathrm{V} + 0.81\,\mathrm{V} = 1.09\,\mathrm{V}. \end{split}$$

Description

L'électrode positive est donc l'électrode de cuivre car $E_{\mathrm{Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}}}^{\circ} > E_{\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}}}^{\circ}$. Dans une pile (ou un générateur), l'**électrode positive** est celle qui **reçoit des électrons**. Elle est donc le siège d'une **réduction**, donc c'est une **cathode**.

$$Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^{-} = Cu_{(s)}$$

Description

L'électrode positive est donc l'électrode de cuivre car $E_{\mathrm{Cu}_{(\mathrm{aq})}^{2+}/\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})}}^{\circ} > E_{\mathrm{Zn}_{(\mathrm{aq})}^{2+}/\mathrm{Zn}_{(\mathrm{s})}}^{\circ}$. Dans une pile (ou un générateur), l'**électrode positive** est celle qui **reçoit des électrons**. Elle est donc le siège d'une **réduction**, donc c'est une **cathode**.

$$Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^{-} = Cu_{(s)}$$

L'électrode négative est donc l'électrode de zinc. Dans une pile (ou un générateur), l'**électrode négative** est celle qui **émet des électrons**. Elle est donc le siège d'une **oxydation**, donc c'est une **anode**.

$$Zn_{(s)} = Zn_{(aq)}^{2+} + 2e$$
-.

Description

L'équation d'oxydo-réduction de la pile est donc

$$\begin{split} Cu_{(aq)}^{2+} + 2\,e^- &= Cu_{(s)} \\ &+ Zn_{(s)} = Zn_{(aq)}^{2+} + 2\,e\text{-}. \\ &= Cu_{(aq)}^{2+} + Zn_{(s)} = Cu_{(s)} + Zn_{(aq)}^{2+} \,\cdot \end{split}$$

On peut alors décrire la pile par sa **chaîne tensiométrique** : on place à droite l'électrode dont le couple électrochimique a le plus haut potentiel, soit le cuivre ici, et à gauche l'électrode dont le couple à le plus bas potentiel

$$\operatorname{Zn}_{(s)}\mid\operatorname{Zn}_{(aq)}^{2+}\mid\mid\operatorname{Cu}_{(aq)}^{2+}\mid\operatorname{Cu}_{(s)}$$

avec le symbole || représentant le pont salin constitué d'une solution de chlorure de potassium. Les ions Cl^- et K^+ assurent la circulation du courant dans la solution (les cations vers la borne négative, et les anions vers la borne positive).

Bilan de matière

On réalise le tableau d'avancement de la réaction d'oxydo-réduction. Si on considères que les solutions ont le même volume $V=200\,\mathrm{mL}$, les quantités de matières initiales de $\mathrm{Cu}_{\mathrm{(aq)}}^{2+}$ et $\mathrm{Zn}_{\mathrm{(aq)}}^{2+}$ sont

$$n_1 = \left[\mathrm{Cu_{(aq)}^{2+}} \right] \times V_1 = 0.01 \, \mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1} \times 2.00 \times 10^{-3} \, \mathrm{L} = 2 \times 10^{-5} \, \mathrm{mol}$$

$$n_2 = \left[\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}} \right] \times V_2 = 0.02 \, \mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1} \times 2.00 \times 10^{-3} \, \mathrm{L} = 4 \times 10^{-5} \, \mathrm{mol}.$$

État	$Cu_{(aq)}^{2+}$	+	$Zn_{(s)}$	=	$Cu_{(s)}$	+	$\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}}$
Initial	n_1		excès		excès		n_2
Quelconque	$n_1 - \xi$		excès		excès		$n_2 + \xi$
Final	$n_1 - \xi_f$		excès		excès		$n_2 + \xi_f$

Bilan de matière

On réalise le tableau d'avancement de la réaction d'oxydo-réduction. Si on considères que les solutions ont le même volume $V=200\,\mathrm{mL}$, les quantités de matières initiales de $\mathrm{Cu}_{\mathrm{(aq)}}^{2+}$ et $\mathrm{Zn}_{\mathrm{(aq)}}^{2+}$ sont

$$n_1 = \left[\mathrm{Cu_{(aq)}^{2+}} \right] \times V_1 = 0.01 \, \mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1} \times 2.00 \times 10^{-3} \, \mathrm{L} = 2 \times 10^{-5} \, \mathrm{mol}$$

$$n_2 = \left[\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}} \right] \times V_2 = 0.02 \, \mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1} \times 2.00 \times 10^{-3} \, \mathrm{L} = 4 \times 10^{-5} \, \mathrm{mol}.$$

État	$Cu_{(aq)}^{2+}$	+	$\mathrm{Zn}_{(\mathrm{s})}$	=	$Cu_{(s)}$	+	$\mathrm{Zn_{(aq)}^{2+}}$
Initial	n_1		excès		excès		n_2
Quelconque	$n_1 - \xi$		excès		excès		$n_2 + \xi$
Final	$n_1 - \xi_f$		excès		excès		$n_2 + \xi_f$

A-t-on affaire à une réaction totale ou équilibrée?

Bilan de matière

Il faut étudier la valeur de la constante d'équilibre $K^{\circ}(T)$.

$$K^{\circ}(T) =$$

Bilan de matière

Il faut étudier la valeur de la constante d'équilibre $K^{\circ}(T)$.

$$\begin{split} K^{\circ}(T) = \, \exp\left(\frac{\nu_{e}\mathcal{F}\Delta E^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2\times96\,500\,\mathrm{C}\cdot\mathrm{mol^{-1}}\times1,\!09\,\mathrm{V}}{8,\!314\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol^{-1}}\times300\,\mathrm{K}}\right) \\ K^{\circ}(T) = 4\times10^{36} \gg 10^{4}. \end{split}$$

La réaction est totale, donc $\xi_f = \xi_{\rm max} = n_1 = 2 \times 10^{-5} \, {\rm mol.}$

Bilan de matière

Il faut étudier la valeur de la constante d'équilibre $K^{\circ}(T)$.

$$\begin{split} K^{\circ}(T) = \, \exp\left(\frac{\nu_e \mathcal{F} \Delta E^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \times 96\,500\,\mathrm{C}\cdot\mathrm{mol}^{-1} \times 1,09\,\mathrm{V}}{8,314\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1} \times 300\,\mathrm{K}}\right) \\ K^{\circ}(T) = 4 \times 10^{36} \gg 10^4. \end{split}$$

La réaction est totale, donc $\xi_f = \xi_{\rm max} = n_1 = 2 \times 10^{-5} \, {\rm mol.}$

État	$Cu_{(aq)}^{2+}$	+	$\mathrm{Zn}_{(\mathrm{s})}$	=	$Cu_{(s)}$	+	$\operatorname{Zn^{2+}_{(aq)}}$
Initial	n_1		excès		excès		n_2
Quelconque	$n_1 - \xi$		excès		excès		$n_2 + \xi$
Final	0		excès		excès		$6 imes 10^{-5}\mathrm{mol}$

Bilan de matière

L'avancement de la réaction est donc $\xi_{\rm max}=2\times 10^{-5}$ mol. On peut ainsi calculer la quantité de charges fournies par la pile Q, qu'on appelle également **capacité de la pile** que l'on exprime en ${\sf A}\cdot{\sf h}.$

$$Q =$$

Bilan de matière

L'avancement de la réaction est donc $\xi_{\rm max}=2\times 10^{-5}\,{\rm mol.}$ On peut ainsi calculer la quantité de charges fournies par la pile Q, qu'on appelle également **capacité de la pile** que l'on exprime en A · h.

$$\begin{split} Q &= \nu_e \mathcal{F} \xi_{\rm max} = 2 \times 96\,500\,{\rm C\cdot mol^{-1}} \times 2 \times 10^{-5}\,{\rm mol} = 3{,}86\,{\rm C} \\ Q &= 3{,}86\,{\rm A\cdot s} = 3{,}86\,{\rm A} \times \frac{1}{3600}{\rm h} = 1{,}07 \times 10^{-3}\,{\rm A\cdot h}. \end{split}$$

Bilan de matière

On peut également calculer la masse de cuivre solide produite par cette réaction, et la masse de zinc solide consommée par cette réaction.

$$\textit{Donn\'ees}: M(\mathrm{Cu}_{(s)}) = 63.5\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}} \,\,\mathrm{et}\,\, M(\mathrm{Zn}_{(s)}) = 65.4\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}.$$

$$\Delta m_{\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})}} =$$

$$\Delta m_{
m Zn_{(s)}} =$$

Bilan de matière

On peut également calculer la masse de cuivre solide produite par cette réaction, et la masse de zinc solide consommée par cette réaction.

$$\textit{Donn\'ees}: M(\mathrm{Cu}_{(s)}) = 63.5\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}} \,\,\mathrm{et}\,\, M(\mathrm{Zn}_{(s)}) = 65.4\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}.$$

$$\begin{split} \Delta m_{\rm Cu_{(s)}} &= M({\rm Cu_{(s)}}) \times \frac{\xi_{\rm max}}{\nu({\rm Cu_{(s)}})} = 63.5\,{\rm g\cdot mol^{-1}} \times 2 \times 10^{-5}\,{\rm mol} \\ \Delta m_{\rm Cu_{(s)}} &= 1.27 \times 10^{-3}\,{\rm g} \\ \Delta m_{\rm Zn_{(s)}} &= \end{split}$$

Bilan de matière

On peut également calculer la masse de cuivre solide produite par cette réaction, et la masse de zinc solide consommée par cette réaction.

$$\textit{Donn\'ees}: M(\mathrm{Cu}_{(s)}) = 63.5\,\mathrm{g\cdot mol}^{-1} \ \mathrm{et} \ M(\mathrm{Zn}_{(s)}) = 65.4\,\mathrm{g\cdot mol}^{-1}.$$

$$\begin{split} \Delta m_{\rm Cu_{(s)}} &= M({\rm Cu_{(s)}}) \times \frac{\xi_{\rm max}}{\nu({\rm Cu_{(s)}})} = 63.5\,{\rm g\cdot mol^{-1}} \times 2 \times 10^{-5}\,{\rm mol} \\ \Delta m_{\rm Cu_{(s)}} &= 1.27 \times 10^{-3}\,{\rm g} \\ \Delta m_{\rm Zn_{(s)}} &= M({\rm Zn_{(s)}}) \times \frac{\xi_{\rm max}}{\nu({\rm Zn_{(s)}})} = -65.4\,{\rm g\cdot mol^{-1}} \times 2 \times 10^{-5}\,{\rm mol} \\ \Delta m_{\rm Zn_{(s)}} &= -1.31 \times 10^{-3}\,{\rm g}. \end{split}$$