

Astuces pile électrochimique

⇒ Cu^{2+} subit une réduction, donc $[\text{Cu}^{2+}]$ diminue, par conséquent les ions K^+ se déplacent vers le compartiment contenant les ions Cu^{2+} ($\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$)

la masse de Cu augmente et on a, à l'équilibre: $m(\text{Cu})_{\text{augmentée}} = n(\text{Cu}^{2+})_{\text{réagit}} \cdot M(\text{Cu}) = x_f \cdot M = y_f \cdot V \cdot M$

$$m(\text{Cu})_{\text{augmentée}} = |\Delta m| = y_f \cdot V \cdot M_{\text{Cu}}$$

⇒ Zn subit une oxydation, donc $[\text{Zn}^{2+}]$ augmente, par conséquent les ions NO_3^- se déplacent vers le compartiment contenant les ions Zn^{2+} $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$

Zn s'amincit et on a, à l'équilibre:

$$m(\text{Zn})_{\text{diminuée}} = n(\text{Zn}^{2+})_{\text{formé}} \cdot M = x_f \cdot M = y_f \cdot V \cdot M \Rightarrow m(\text{Zn})_{\text{diminuée}} = |\Delta m| = y_f \cdot V \cdot M_{\text{Zn}}$$

- Tableau d'avancement volumique (ég. associée):

premier cas $E > 0$, la réaction directe se produit spontanément.

Equation de la réaction		Zn	+	Cu^{2+}	\rightleftharpoons	Zn^{2+}	+	Cu
état	Avancement Volumique (y)	Concentration molaire (mol.L ⁻¹)						
t = 0	0	-		C_2		C_1		-
t > 0	y	-		$C_2 - y$		$C_1 + y$		-
t _{éq}	y _f	-		$C'_2 = C_2 - y_f$		$C'_1 = C_1 + y_f$		-

- Déterminer, à l'équilibre, les concentration $C'_1 = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}}$ et $C'_2 = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}$

1^{ère} méthode : (calculons y_f)

$$\pi_{\text{éq}} = K = \frac{C'_1}{C'_2} = \frac{C_1 + y_f}{C_2 - y_f} \text{ donc } y_f = \frac{K \cdot C_2 - C_1}{K + 1} \text{ par suite } C'_1 = C_1 + y_f \text{ et } C'_2 = C_2 - y_f$$

2^{ème} méthode : (système mathématique)

$$\left\{ \begin{array}{l} \pi_{\text{éq}} = K = \frac{C'_1}{C'_2} \\ C'_1 + C'_2 = C_1 + y_f + C_2 - y_f = C_1 + C_2 \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow C'_1 = K \cdot C'_2 \Rightarrow K \cdot C'_2 + C'_2 = C_1 + C_2 \Rightarrow C'_2(K + 1) = C_1 + C_2, \text{ donc } C'_2 = \frac{C_1 + C_2}{K + 1} \text{ et } C'_1 = K \cdot C'_2$$

deuxième cas $E < 0$, la réaction inverse se produit spontanément.

Equation de la réaction		$\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$			
état	Avancement Volumique (γ)	Concentration molaire (mol.L^{-1})			
$t=0$	0	-	C_1	C_2	-
$t>0$	γ	-	$C_1 + \gamma$	$C_2 - \gamma$	-
$t_{\text{éq}}$	γ_f	-	$C'_1 = C_1 + \gamma_f$	$C'_2 = C_2 - \gamma_f$	-

- Déterminer, à l'équilibre, les concentration $C'_1 = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}}$ et $C'_2 = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}$

1^{ère} méthode : (calculons γ_f)

$$\pi_{\text{éq}} = K = \frac{C'_2}{C'_1} = \frac{C_2 - \gamma_f}{C_1 + \gamma_f} \text{ donc } \gamma_f = \frac{C_2 - K.C_1}{K+1} \text{ par suite } C'_1 = C_1 + \gamma_f \text{ et } C'_2 = C_2 - \gamma_f$$

2^{ème} méthode : (système mathématique)

$$\left\{ \begin{array}{l} \pi_{\text{éq}} = K = \frac{C'_2}{C'_1} \\ C'_1 + C'_2 = C_1 + \gamma_f + C_2 - \gamma_f = C_1 + C_2 \end{array} \right.$$

$$C'_1 + C'_2 = C_1 + \gamma_f + C_2 - \gamma_f = C_1 + C_2$$

$$\Rightarrow C'_2 = K.C'_1 \Rightarrow C'_1 + K.C'_1 = C_1 + C_2 \Rightarrow C'_1(K+1) = C_1 + C_2, \text{ donc } C'_1 = \frac{C_1 + C_2}{K+1} \text{ et } C'_2 = K.C'_1$$

- Loi de Nernst : la fem d'une pile est :

$$E = E = E^0 - \frac{0,06}{n} \text{Log } \pi_{\text{ass}} \text{ ; généralement } n = 2, \text{ donc : } E = E^0 - 0,03 \cdot \text{Log } \pi \quad \textcircled{1}$$

d'où : $E^0 = E + 0,03 \cdot \text{Log } \pi$: fem standard de la pile.

- A l'équilibre dynamique : $E = 0\text{V}$ et $\pi = K$

$$\textcircled{1} \text{ donne : } 0 = E^0 - 0,03 \cdot \text{Log } K \quad \textcircled{2} \text{ donc : } E^0 = 0,03 \cdot \text{Log } K \text{ et } K = 10^{\frac{E^0}{0,03}}$$

$$\textcircled{1} - \textcircled{2} : E - 0 = (E^0 - 0,03 \cdot \text{Log } \pi) - (E^0 - 0,03 \cdot \text{Log } K) \text{ donc : } E = 0,03 \cdot \text{Log } \frac{K}{\pi} = - 0,03 \cdot \text{Log } \frac{\pi}{K} ; K = \pi \cdot 10^{\frac{E}{0,03}}$$

- Courbe : $E = f(\text{Log } \pi) : E = E^0 - 0,03 \cdot \text{Log } \pi$

