

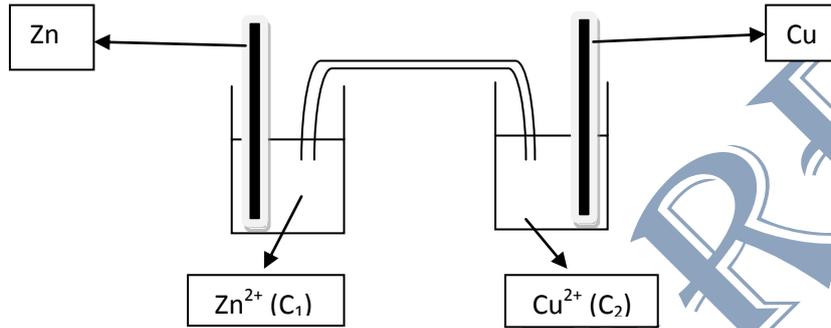
CHIMIE :
INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA FEM D'UNE PILE DANIELL

4^{ème} Sc exp
 2010/2011

<http://www.topphysique.p2h.info>

I/ BUT :

Le principe de la manipulation consiste à étudier la variation de la f.é.m E de la pile Daniell (schéma ci-dessous) en fonction de la concentration des ions Zn^{2+} (en gardant constante celle de Cu^{2+}) puis en fonction de la concentration des ions Cu^{2+} (en gardant constante celle de Zn^{2+}).



II/ PRÉLIMINAIRE :

QUESTION : Ecrire le symbole de la pile.

RÉP : $Zn \mid Zn^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu$

QUESTION : Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.

RÉP : $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$

III/ ÉTUDE EXPÉRIMENTALE :

a- REMPLIR LE TABLEAU SUIVANT.

Pile	1	2	3	4	5	6
$[Zn^{2+}](mol.L^{-1})$	1	0,1	0,01	0,0005	0,001	0,5
$[Cu^{2+}](mol.L^{-1})$	0,05	0,002	0,001	0,5	1	0,01
$\pi = [Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$	20	50	10	0,001	0,001	50
log π	1,3	1,7	1	-3	-3	1,7
f.é.m E (V)	1,06	1,05	1,07	1,19	1,19	1,05

b- EST CE QUE LA F.É.M E DE LA PILE RÉALISÉ DÉPEND DE LA CONCENTRATION ?

RÉP : les valeurs consigné dans le tableau précédent montrent que les concentrations des ions Zn^{2+} et Cu^{2+} ont une influence sur la valeur de la f.é.m E de la pile.

Pour des valeurs différentes de concentrations des ions Zn^{2+} et Cu^{2+} , les piles 2 et 6 d'une part ou 4 et 5 d'autre part ont la même f.é.m.

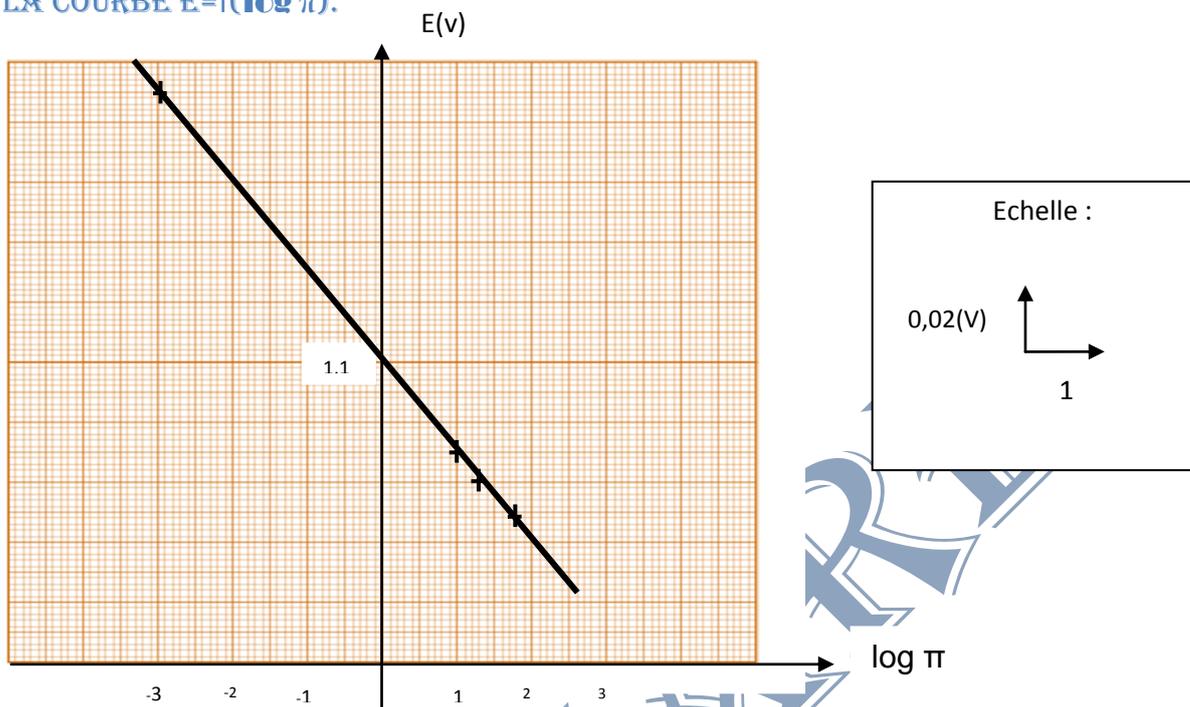
Chacune des paires de ces piles correspond à une même valeur du rapport $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$

Ce rapport intervient dans la fonction des concentrations relative à l'équation chimique associée à la pile réalisées.

<http://www.topphysique.p2h.info>



c- TRACER LA COURBE $E=f(\log \pi)$.



d- GRÂCE À DES MESURES GRAPHIQUES, METTRE E SOUS LA FORME: $E = a.\log\pi + b$. DÉTERMINER a ET b.

RÉP : La courbe tracée $E=f(\log \pi)$ est un segment de droite (E est une fonction affine logarithme décimal de la fonction des concentrations π)

$$E = a.\log\pi + b$$
$$a = \frac{1,19-1,05}{-3-1,07} = -0,03$$

pour $\log \pi = 0$ on a $b=E$ d'après la courbe $E= 1,1V$

d- DONNER LA LOI DE VARIATION DE LA F.É.M E DE LA PILE DANIELL EN FONCTION DES CONCENTRATIONS ET PRÉCISER LA VALEUR DE LA F.É.M NORMALE (OU STANDARD) DE LA PILE DANIELL.

RÉP : b est la valeur de E pour $\pi = 1$ appelée f.é.m de la pile notée E° dans ce cas $E^\circ = 1,1V$. a est une constante qui dépend de la température et qui vaut -0,03

$$E = E^\circ - 0,03 . \log\pi = E^\circ - 0,03 . \log\left[\frac{Zn^{2+}}{Cu^{2+}}\right]$$

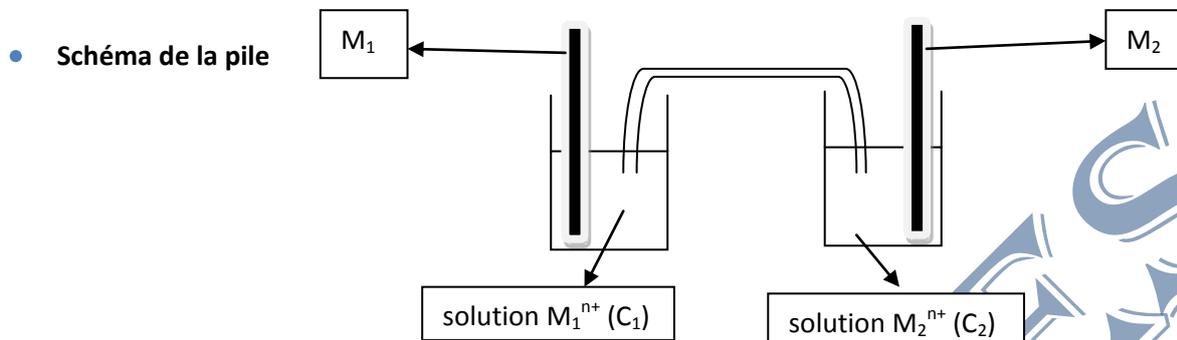
REMARQUE :

- $E = E^\circ$ lorsque $[Zn^{2+}]=[Cu^{2+}]$
- E° est indépendante des concentrations $[Zn^{2+}]$ et $[Cu^{2+}]$



IV/ GÉNÉRALISATION :

Pour une pile analogue à la pile Daniell constituée des couples M_1^{n+}/M_1 à gauche et M_2^{n+}/M_2 à droite.



- Symbole de la pile : $M_1 | M_1^{n+} || M_2^{n+} | M_2$
- Equation associée à la pile : $M_1 + M_2^{n+} \rightleftharpoons M_1^{n+} + M_2$
- Fonction π : $\pi = \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$
- F.é.m : $E = V_{bD} - V_{bG} = V_{bM2} - V_{bM1}$
 A 25 ° c : $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \pi$ loi de Nernst
 (avec n : nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation associée à la pile)

V/ RELATION ENTRE E° ET K :

- Au cours de l'évolution de la pile $M_1 | M_1^{n+} || M_2^{n+} | M_2$, les concentrations de M_1^{n+} et M_2^{n+} varient de manière à rapprocher la valeur de la fonction des concentrations π à celle de la constante d'équilibre K.
- Quand la réaction qui se produit dans la pile s'arrête, le transfert d'électrons s'arrête et le courant électrique s'annule. La pile est usée. Le système atteint un état d'équilibre.
- A l'équilibre dynamique $\pi = K$ et la f.é.m $E = 0$ v.
- D'après la relation de Nernst : $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \pi = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log K = 0$
 Soit $E^\circ = \frac{0,06}{n} \log K$ d'où $K = 10^{\frac{n \cdot E^\circ}{0,06}}$

VI/ COMPARAISON DES FORCES DES OXYDANTS ET DES RÉDUCTEURS DE DEUX COUPLES :

EXEMPLE 1 : La f.é.m standard de la pile $Cu | Cu^{2+} || Sn^{2+} | Sn$ est $E^\circ = -0,48V$

L'équation chimique associée à cette pile : $Cu + Sn^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Sn$

$$K = 10^{\frac{n \cdot E^\circ}{0,06}} \quad \text{avec } n=2 \quad \text{AN : } K = 10^{\frac{2 \cdot (-0,48)}{0,06}} = 10^{-16}$$

K est très inférieur à 1, en conséquence :

- Sn^{2+} est un oxydant beaucoup plus faible que Cu^{2+} .
- Sn est un réducteur beaucoup plus fort que Cu.



<http://www.topphysique.p2h.info>

EXEMPLE 2 : La f.é.m standard (normale) de la pile $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$ est $E^\circ = + 0,64\text{V}$

L'équation chimique associée à cette pile : $\text{Cu} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Sn}$

$$K = 10^{\frac{n.E^\circ}{0,06}} \quad \text{avec } n=2 \quad \text{AN : } K = 10^{\frac{2(0,64)}{0,06}} = 2,1510^{21}$$

K est très supérieur à 1, en conséquence :

- Pb^{2+} est un oxydant beaucoup plus fort que Zn^{2+} .
- Pb est un réducteur beaucoup plus faible que Zn.

CONCLUSION :

Pour une pile symbolisée par $M_1 \mid M_1^{n+} \parallel M_2^{n+} \mid M_2$

- Si $E^\circ > 0$ ($K > 1$), la réaction est possible spontanément dans le sens direct.
 M_1^{n+} est un oxydant plus fort que M_2^{n+} et M_1 est un réducteur plus fort que M_2
- Si $E^\circ < 0$ ($K < 1$), la réaction est possible spontanément dans le sens indirect.
 M_1^{n+} est un oxydant plus faible que M_2^{n+} et M_1 est un réducteur plus faible que M_2

JE RETIENS :

Pour une pile symbolisée par $M_1 \mid M_1^{n+} \parallel M_2^{n+} \mid M_2$

L'oxydant M_1^{n+} est plus fort que M_2^{n+} si $E^\circ > 0$

Enseignant : SAÄD FARES KSAR GAFSA 2010/2011