

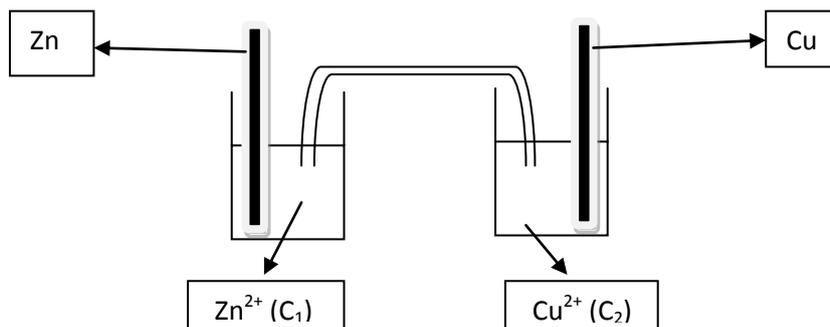
# CHIMIE :

## INFLUENCE DES CONCENTRATIONS SUR LA FEM D'UNE PILE DANIELL

4<sup>ème</sup> Sc exp

### 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 $\pi$	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.

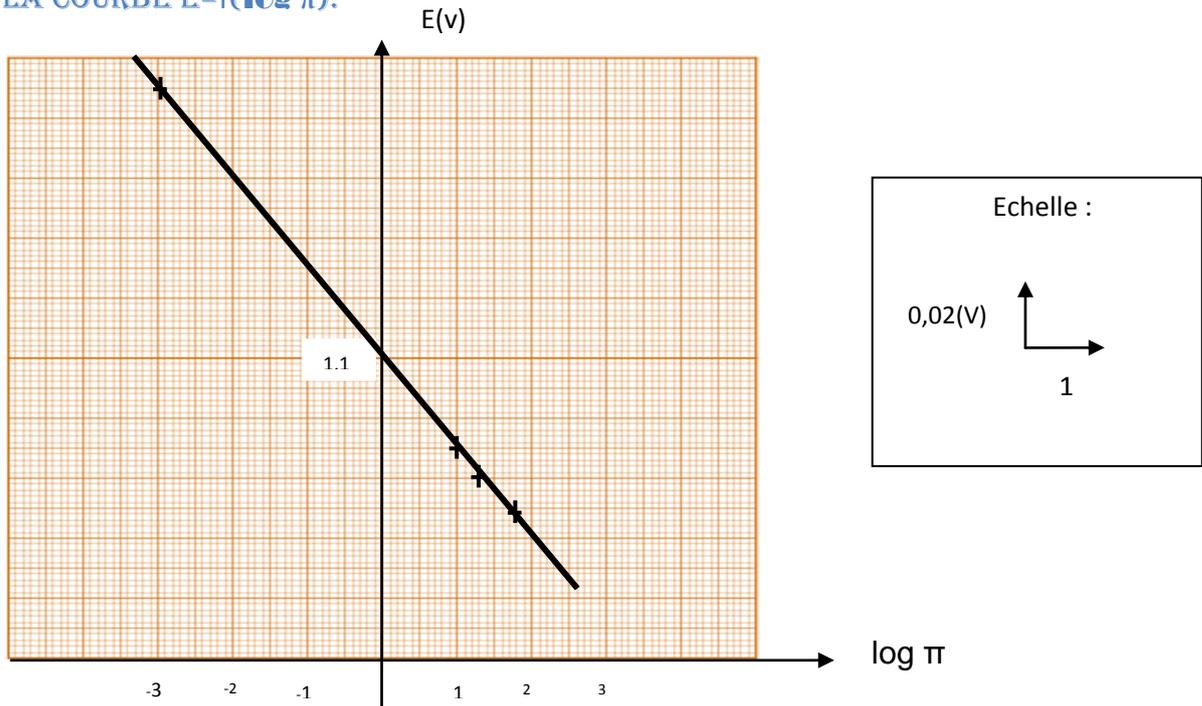
Chacune des paires de ces piles correspond à une même valeur du rapport  $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$

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





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  $\pi$  )

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

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  $E^\circ$  dans ce cas  $E^\circ = 1,1V$ .  
a est une constante qui dépend de la température et qui vaut -0,03

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

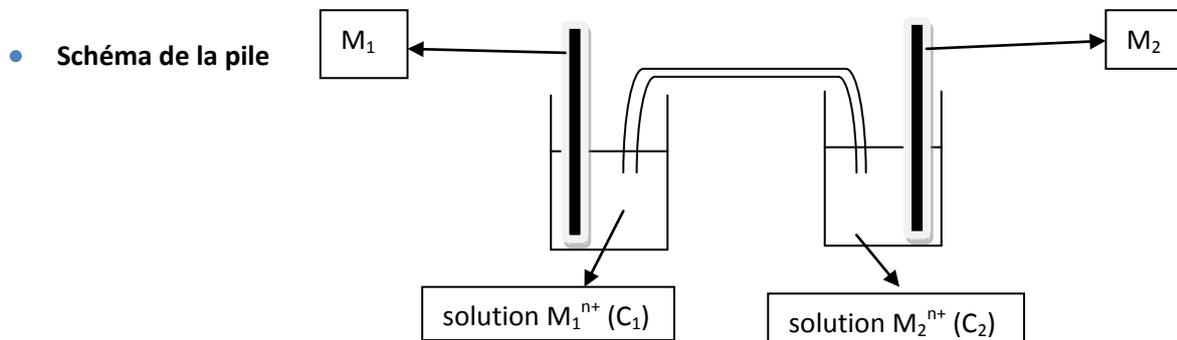
REMARQUE :

- $E = E^\circ$  lorsque  $[ Zn^{2+}]=[Cu^{2+}]$
- $E^\circ$  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  $\pi$  :  $\pi = \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$
- 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 $E^\circ$ 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  $\pi$  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.



**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 :  $\text{Cu} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Sn}$

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

K est très supérieur à 1, en conséquence :

- $\text{Pb}^{2+}$  est un oxydant beaucoup plus fort que  $\text{Zn}^{2+}$ .
- 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  $E^\circ > 0$

