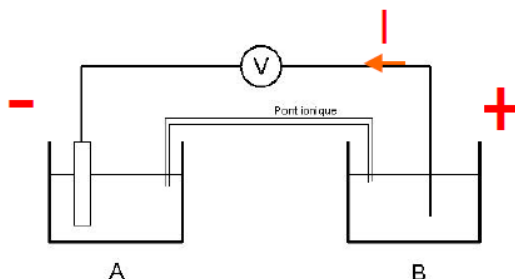


## Les piles et l'oxydo-réduction :

On considère une pile, fonctionnant à température et pression normale, et constituée des éléments suivants :

- Le compartiment (A) comporte une électrode de cuivre métallique plongeant dans une solution à  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions cuivriques  $\text{Cu}^{2+}$ .
- Le compartiment (B) est formé par un fil de platine métallique plongeant dans une solution d'ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  et d'ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  ; les concentrations respectives sont :  $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$  pour  $\text{Fe}^{3+}$  et  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour  $\text{Fe}^{2+}$ .



Les deux compartiments sont reliés par un pont salin (gel de chlorure de potassium). V représente un voltmètre. On négligera la différence de potentiel de jonction et on confondra les notions d'activité et de concentration.

On donne les potentiels normaux des couples redox :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.345 \text{ Volt} \text{ et } E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.770 \text{ Volt}$$

- Quel type d'électrodes (ou demi-piles) sont en présence ? Donner l'expression du potentiel dans chaque cas.
- Indiquer le signe des pôles de la pile formée ainsi que le sens de passage du courant.
- Décrire la nature des réactions d'oxydation et réduction se produisant au niveau des électrodes et la réaction globale qui traduit le fonctionnement de la pile ainsi formée.
- Déterminer la force électromotrice (fem) de la pile.

- Calculer le rapport  $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$  à l'équilibre (on considère que la concentration de l'électrolyte du

compartiment (A) ne varie pas).

- On reprend une pile identique avec les concentrations initiales ( $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions cuivriques  $\text{Cu}^{2+}$  ;  $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$  pour  $\text{Fe}^{3+}$  et  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour  $\text{Fe}^{2+}$ ). On amène le pH de la solution du compartiment (B) à la valeur  $\text{pH} = 4$  (sans modification du volume). Que devient la f.e.m. de la pile ?
  - Décrire à nouveau les constituants :
  - Ecrire les réactions redox en présence, Réaction globale de fonctionnement,
  - Valeur de la f.e.m. au moment où le pH est ajusté à 4.

On donne les produits de solubilité des hydroxydes de fer :

$$\text{pKs}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38 \text{ et } \text{pKs}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15.1$$