

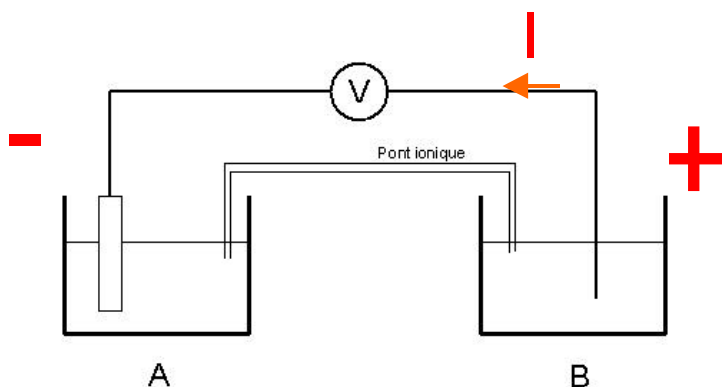
Les piles et l'oxydo-réduction :

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 mol.L^{-1} d'ions cuivriques Cu^{2+} .
- Le compartiment (B) est formé par un fil de platine métallique plongeant dans une solution d'ions ferriques Fe^{3+} et d'ions ferreux Fe^{2+} ; les concentrations respectives sont : 0.2 mol.L^{-1} pour Fe^{3+} et 0.1 mol.L^{-1} pour 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 : $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.345 \text{ Volt}$ et $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.770 \text{ Volt}$



- 1 - Quel type d'électrodes (ou demi-piles) sont en présence ? Donner l'expression du potentiel dans chaque cas.

La demi-pile (A) est du type métal-ion, son potentiel s'exprime par $E_A = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0.06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$ car $a_{\text{Cu}}=1$

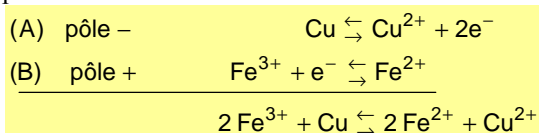
La demi-pile (B) est du type redox, son potentiel s'exprime par $E_B = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

- 2 - Indiquer le signe des pôles de la pile formée ainsi que le sens de passage du courant.

Le couple du fer est oxydant vis à vis de celui du cuivre ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.770 \text{ Vo} \gg E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.345 \text{ Volt}$), le cuivre de l'électrode (A) va donc se faire oxyder (attaque de l'électrode métallique et formation de Cu^{2+} , - augmentation de $[\text{Cu}^{2+}]$) et le rapport $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ va diminuer.

Les signes et sens du courant sont sur le dessin

- 3 - 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.



- 4 - Déterminer la force électromotrice (fem) de la pile.

$$E = \text{f.e.m.} = E_B - E_A = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] \right)$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{0.2 \text{ mol.l}^{-1}}{0.1 \text{ mol.l}^{-1}} = 2 \quad \text{et} \quad [\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}_s]} = \frac{0.5 \text{ mol.l}^{-1}}{1 \text{ mol.l}^{-1}} = 0.5$$

d'où $E = 0.770 + 0.06 \cdot \log 2 - 0.345 - 0.03 \cdot \log(0.5)$
 $E = 0.452 \text{ Volt}$

Pour obtenir la valeur de $E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}}^0$, il faut identifier avec l'expression du potentiel redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ classique (car les couples $\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ cohabitent dans l'électrode B) :

$$E_B = E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot K_e^3}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot K_s} \equiv E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

on en tire :

$$E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.06 \log \frac{K_e^3}{K_s} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 \quad \text{d'où} \quad E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - 0.06 \text{p}K_s + 0.18 \text{p}K_e$$

$$E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.770 - 0.06 * 38 + 0.18 * 14 = 1.01 \text{ Volt}$$

Il reste à écrire la f.e.m. de la pile

$$E = E_B - E_A = E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \text{Cu}^{2+}]$$

$$E = 1.01 - 0.18 \text{pH} - 0.06 \log [\text{Fe}^{2+}] - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \text{Cu}^{2+}]$$

comme $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 4$, $[\text{Cu}^{2+}] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$ on obtient :

$$E = 1.01 - 0.18 * 4 - 0.06 * (-1) - (0.345 + 0.03 * \log(0.5))$$

$$E = 0.014 \text{ Volt}$$

On peut donc constater que le seul fait d'amener la solution $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ à $\text{pH} = 4$ suffit pour "tuer" la pile (elle ne débite pratiquement plus).