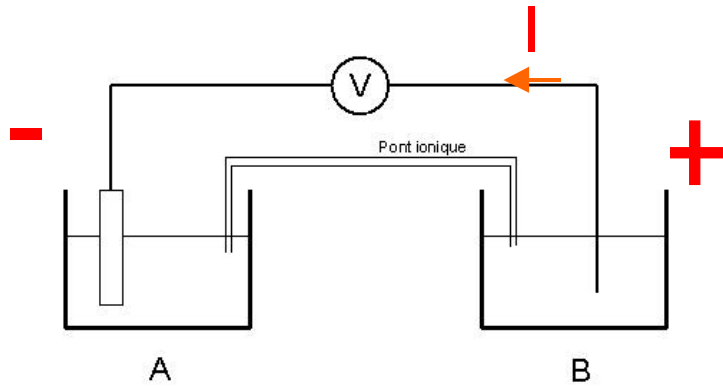


## Les piles et l'oxydo-réduction :

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 :  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.345 \text{ Volt}$  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  $a_{\text{Cu}}=1$

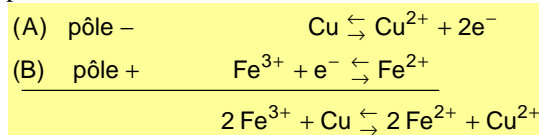
La demi-pile (B) est du type redox, son potentiel s'exprime par  $E_B = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

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  $\text{Cu}^{2+}$ , - 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.

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

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

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

5 - Calculer le rapport  $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$  à l'équilibre (on considère que la concentration de l'électrolyte du compartiment (A) ne varie pas).

A l'équilibre, la pile ne débite plus et  $E_A = E_B$  :

$$E = 0 = E_B = E_A = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0.06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0.06}{2} \log [Cu^{2+}]$$

comme  $[Cu^{2+}] = Cste = \frac{[Cu^{2+}]}{a_{Cu_s}} = \frac{0.5 \text{ mol.L}^{-1}}{1 \text{ mol.L}^{-1}} = 0.5$   $E_A = 0.345 + 0.03 \cdot \log(0.5) = 0.336 \text{ Volt}$

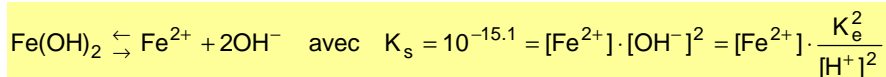
d'où  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0.06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.336$  et  $\log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{0.336 - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0}{0.06} = -\frac{0.434}{0.06} = -7.23$

et  $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 5.8 \cdot 10^{-8}$

6 - On reprend une pile identique avec les concentrations initiales ( 0.5 mol.L<sup>-1</sup> d'ions cuivriques Cu<sup>2+</sup> ; 0.2 mol.L<sup>-1</sup> pour Fe<sup>3+</sup> et 0.1 mol.L<sup>-1</sup> pour Fe<sup>2+</sup> ). On amène le pH de la solution du compartiment (B) à la valeur pH = 4 (sans modification du volume). Que devient la f.e.m. de la pile ?.

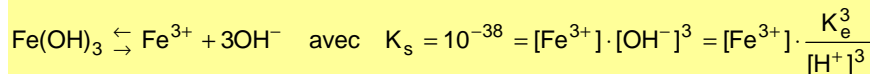
□ Décrire à nouveau les constituants :

l'augmentation du pH peut faire précipiter le fer sous forme d'hydroxydes : Etude des équilibres de précipitation



$$[Fe^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} \cdot [H^+]^2 \quad \text{d'où} \quad \log[Fe^{2+}] = -2pH + 12.9$$

comme  $[Fe^{2+}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $Fe(OH)_2$  précipite à pH = 6.95

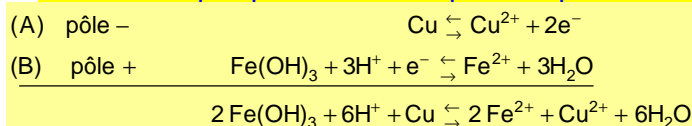


$$[Fe^{3+}] = \frac{K_s}{K_e^3} \cdot [H^+]^3 \quad \text{d'où} \quad \log[Fe^{3+}] = -3pH + 4$$

comme  $[Fe^{3+}] = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $Fe(OH)_3$  précipite à pH = 1.57

□ Ecrire les réactions redox en présence, Réaction globale de fonctionnement,

On conclut qu'à pH=4 les demi-piles en présence sont :



□ 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 :  $pK_s(Fe(OH)_3) = 38$  et  $pK_s(Fe(OH)_2) = 15.1$

On peut exprimer le potentiel de la nouvelle demi-pile ainsi formée :

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

comme  $K_s = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = [Fe^{3+}] \cdot \frac{K_e^3}{[H^+]^3}$  et  $a_{Fe(OH)_3} = 1$  on remplace dans  $E_B$

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

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).

 Retour