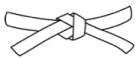


Oxydoréduction

Travailler avec vos cours et TD ouverts est **chaudement recommandé** : un DM est un entraînement, pas une évaluation. Réfléchir ensemble est une bonne idée, mais le travail de rédaction doit être individuel. En cas de besoin, **n'hésitez pas à me poser des questions**, idéalement à la fin d'un cours ou éventuellement par mail.

Ceinture		Travail à réaliser
	Ceinture blanche	Questions 1 à 5 puis 8 à 10
	Ceinture jaune	En entier
	Ceinture rouge	En entier
	Ceinture noire	En entier



Flasher ou cliquer pour accéder au corrigé

Étude d'une pile fer-iode

Cet exercice concerne une pile fer-iode, réalisée à 298 K à partir des deux demi-piles préparées de la façon suivante.

- **Demi-pile 1** : $V_1 = 250$ mL d'une solution aqueuse maintenue à pH = 8 par un tampon acido-basique et contenant $n_1 = 1,25 \cdot 10^{-3}$ mol d'hexacyanoferrate(III) de potassium ($K^+ + Fe(CN)_6^{3-}$) et $n'_1 = 0,625 \cdot 10^{-3}$ mol d'hexacyanoferrate(II) de potassium ($K^+ + Fe(CN)_6^{4-}$), dans laquelle trempe une électrode de platine.
- **Demi-pile 2** : $V_2 = 100$ mL d'une solution aqueuse dans laquelle sont apportées $n_2 = 1,00 \cdot 10^{-4}$ mol de diiode I_2 totalement dissout et $n'_2 = 6,00 \cdot 10^{-2}$ mol d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$), dans laquelle trempe une électrode de platine.

Données :

- on considérera $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059$ V à 298 K ;
- potentiel de l'électrode au calomel saturé : $E_{ECS} = 0,245$ V.

Toutes les applications numériques seront réalisées avec trois chiffres significatifs.

A - Étude de la demi-pile au fer

On plonge une électrode de référence au calomel saturé (ECS) dans la demi-pile 1 et on mesure une tension $U_1 = E_{Pt,1} - E_{ECS}$.

- 1 - Schématiser la demi-pile et le dispositif permettant la mesure de U_1 .
- 2 - Le potentiel standard du couple vaut $E_1^\circ = 0,403$ V. Déterminer numériquement U_1 .

B - Étude de la demi-pile à l'iode

En présence de diiode et d'un excès d'ions iodure, il se forme un complexe I_3^- (ion triiodure) selon la réaction $I_2 + I^- = I_3^-$, de constante d'équilibre β à 298 K. Les ions iodure étant en excès devant le diiode, le couple à considérer est I_3^-/I^- , de potentiel standard E_2° .

3 - Calculer le nombre d'oxydation de l'iode dans chaque espèce. Comment interpréter la valeur trouvée pour I_3^- ?

4 - En supposant la réaction de complexation très déplacée, déterminer la concentration des deux espèces iodées majoritaires dans la demi-pile 2.

5 - La tension mesurée entre une électrode de platine et une ECS plongeant dans la demi-pile 2 vaut $U_2 = E_{Pt,2} - E_{ECS} = 211$ mV. En déduire le potentiel standard E_2° .

6 - Le couple usuel de l'iode est I_2/I^- , de potentiel standard $E_3^\circ = 610$ mV. Établir une relation entre E_2° , E_3° et β puis en déduire la valeur numérique de β .

7 - Calculer la concentration résultante en diiode. L'approximation très déplacée envisagée question 4 était-elle pertinente ?

C - Fonctionnement en pile électrochimique

8 - On relie les deux demi-piles par un pont salin pour former une pile. Que vaut sa force électromotrice e ?

9 - Schématiser la pile débitant dans une résistance. Indiquer sur le schéma la polarité des électrodes et le sens de déplacement des porteurs de charge, en justifiant. Identifier l'anode et la cathode.

10 - Écrire la réaction globale de fonctionnement de la pile. Établir¹ l'expression de sa constante d'équilibre K° en fonction des potentiels standard E_1° et E_2° .

11 - Exprimer la fém e de la pile en fonction de K° et du quotient réactionnel Q de la réaction de fonctionnement. Que vaudra-t-elle si elle débite pendant une très grande durée ?

1. J'attends ici une démonstration du résultat, même si je vous recommande aussi de le connaître par cœur.