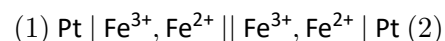


Pile de concentration et électrolyse

On construit une pile en associant deux électrodes de platine selon le schéma :



Dans la demi-pile (1) les concentrations sont : $[\text{Fe}^{3+}]_1 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}]_1 = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans la demi-pile (2) les concentrations sont : $[\text{Fe}^{3+}]_2 = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}]_2 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le volume de la solution de chacune des demi-piles est $V_0 = 50 \text{ mL}$.

1) Faire un schéma de la pile. Calculer sa force électromotrice en précisant la polarité de chaque électrode de platine. Si on relie les électrodes par un résistor, dans quel sens circulent les électrons ?

2) Écrire l'équation traduisant le fonctionnement de la pile. Quelle est sa constante d'équilibre ?

3) Déterminer la charge totale qui aura traversé la résistance quand la pile sera à l'équilibre, c'est-à-dire déchargée.

4) Déterminer l'état final de la pile si on la relie à un générateur qui impose une différence de potentiel $U = V_2 - V_1$ entre les deux demi-piles :

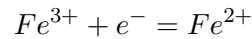
- $U = 1,5 \text{ V}$
- $U = -1,5 \text{ V}$

Donnée : constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$



Correction

1) On note : $E^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$. Demi-équation :



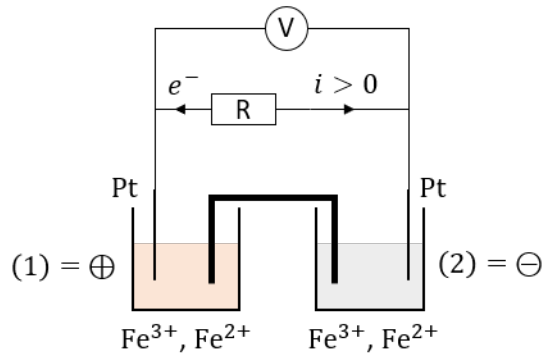
Les potentiels d'électrode de chaque demi-pile valent respectivement :

$$\begin{cases} E_1 = E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_1}{[\text{Fe}^{2+}]_1} \right) \simeq E^\circ + 0,018 \\ E_2 = E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_2}{[\text{Fe}^{2+}]_2} \right) \simeq E^\circ - 0,018 \end{cases}$$

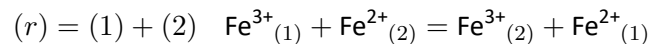
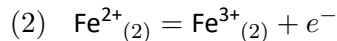
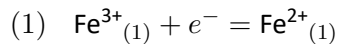
Le pôle + (la cathode, lieu de la réduction) est donc la demi-pile 1 et la force électromotrice vaut :

$$fem = E_1 - E_2 = 0,036 \text{ V}$$

Les électrons circuleront de la demi-pile 2 vers la demi-pile 1.



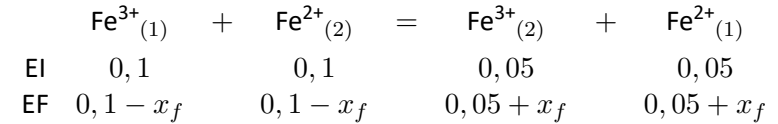
2) Équations :



La constante d'équilibre vaut trivialement :

$$K = 1$$

3) Déterminons l'avancement dans l'état final.



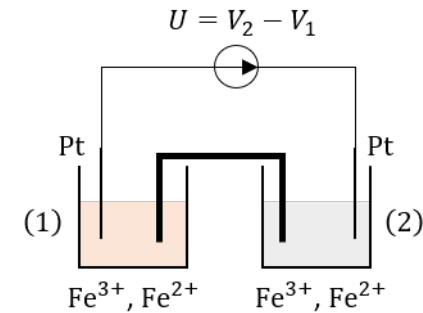
La LAM donne :

$$K = 1 = \left(\frac{0,05 + x_f}{0,1 - x_f} \right)^2 \Rightarrow x_f = 0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

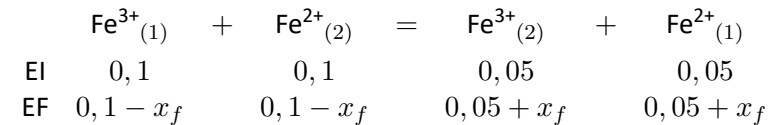
Or, 1 mol d'avancement correspond à 1 mol d'électrons qui circule. On en déduit la charge totale a aura circulé :

$$Q = \mathcal{F} \times x_f V_0 = 121 \text{ C}$$

4) À l'équilibre, la différence des potentiels d'électrode E_2 et E_1 devra être égale à $U = V_2 - V_1$ pour qu'aucun courant ne circule plus.



On a le bilan :



Et les relations de Nernst :

$$\begin{cases} E_1 = E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_1}{[\text{Fe}^{2+}]_1} \right) \\ E_2 = E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_2}{[\text{Fe}^{2+}]_2} \right) \end{cases}$$

Donc :

$$U = E_2 - E_1 = 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_2 [\text{Fe}^{2+}]_1}{[\text{Fe}^{3+}]_1 [\text{Fe}^{2+}]_2} \right) = 0,12 \log \left(\frac{0,05 + x_f}{0,1 - x_f} \right)$$

On isole x_f :

$$\frac{0,05 + x_f}{0,1 - x_f} = 10^{U/0,12} \Rightarrow \boxed{x_f = \frac{0,1 \times 10^{U/0,12} - 0,05}{1 + 10^{U/0,12}}}$$

Remarque : si $U = 0$, on retrouve bien évidemment $x_f = 0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Pour $U = 1,5 \text{ V}$, on trouve : $x_f \simeq 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La réaction est donc quantitative.

Pour $U = -1,5 \text{ V}$, on trouve : $x_f \simeq -0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On force la réaction dans le sens inverse du sens spontanée : on réalise une électrolyse de la solution (on recharge la pile). Cette électrolyse est elle aussi réalisée de manière quantitative.