

Oxydoréduction

Étude d'une pile fer-iode

A - Étude de la demi-pile au fer

- 1** Les deux électrodes trempent dans la demi-pile comme indiqué figure 1, sans pont salin ni rien de compliqué.

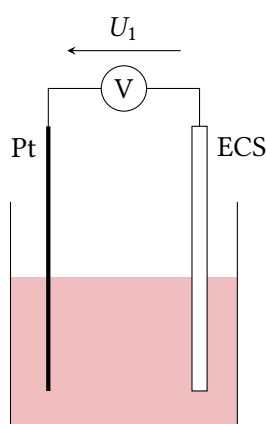
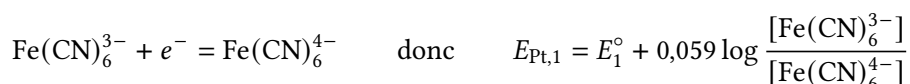


Figure 1 – Mesure du potentiel redox d'une demi-pile.

- 2** Le potentiel $E_{\text{Pt},1}$ est donné par la loi de Nernst,

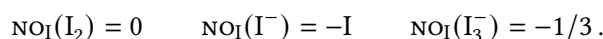


En simplifiant le volume, on en déduit

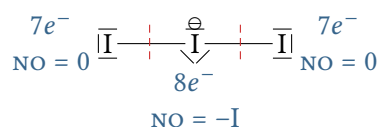
$$U_1 = E_1^\circ + 0,059 \log \frac{n_1}{n_1'} - E_{\text{réf}} = 176 \text{ mV}.$$

B - Étude de la demi-pile à l'iode

- 3 La somme des nombres d'oxydation des différents atomes étant égale à la charge totale de l'édifice, on trouve



Le NO de l'iode dans l'ion triiodure I_3^- s'explique par le fait que les trois atomes d'iode **ne sont pas au même NO** : deux sont au NO 0, et un au NO -I, le NO de $-1/3$ étant la **valeur moyenne**. Sachant que l'iode compte sept électrons de valence (halogène, avant dernière colonne du tableau périodique), l'ion en compte $3 \times 7 + 1 = 22$ électrons soit 7 doublets. On en déduit le schéma de Lewis ci-dessous qui confirme cette différence de NO.

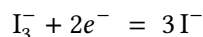


- 4 Puisque $n_2 < n'_2$ et en considérant totale la réaction de complexation,

$$[\text{I}^-] = 5,99 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{I}_3^-] = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Le diiode, réactif limitant, est présent en concentration négligeable ... mais il faudrait connaître β pour pouvoir la déterminer, ce qui sera fait par la suite.

- 5 Le potentiel $E_{\text{Pt},2}$ est donné par la loi de Nernst appliqué au couple I_3^-/I^- , de demi-équation



si bien que

$$E_{\text{Pt},2} = E_2^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3}$$

d'où on déduit

$$E_2^\circ = U_2 + E_{\text{ECS}} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3} = 525 \text{ mV}.$$

- 6 D'après la loi d'action des masses appliquée à la réaction de complexation, lorsque l'équilibre est atteint

$$\frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]} = \beta.$$

Ainsi, la loi de Nernst appliquée au couple I_2/I^- donne

$$\begin{aligned} E &= E_3^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \\ &= E_3^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_3^-]}{\beta [\text{I}^-]^3} \\ &= E_3^\circ - \frac{0,059}{2} \log \beta + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3} \end{aligned}$$

que l'on identifie avec la loi de Nernst appliquée au couple I_3^-/I^- (cf. question précédente) pour conclure

$$E_2^\circ = E_3^\circ - \frac{0,059}{2} \log \beta \quad \text{d'où} \quad \log \beta = \frac{2}{0,059} (E_3^\circ - E_2^\circ) = 2,89 \quad \text{et} \quad \beta = 773.$$

- 7 Validons l'hypothèse de transformation très déplacée. D'après la loi d'action des masses,

$$[\text{I}_2] = \frac{[\text{I}_3^-]}{\beta [\text{I}^-]} = 2,16 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

ce qui est bien négligeable devant $[\text{I}_3^-]$ et **légitime l'hypothèse**.

Remarquons qu'ici ce n'est pas tant la valeur de β qui rend la transformation très déplacée que le fait d'avoir un large excès d'ions I^- . Le critère stipulant que la constante d'équilibre doit être supérieure à 10^4 n'est qu'indicatif et admet des exceptions!

C - Fonctionnement en pile électrochimique

- 8 Par définition, la fém de la pile est la différence des potentiels de Nernst des deux demi-piles, ainsi

$$e = E_{\text{Pt},2} - E_{\text{Pt},1} = U_2 - U_1 \quad \text{soit} \quad e = 35 \text{ mV}.$$

- 9 Voir figure 2.

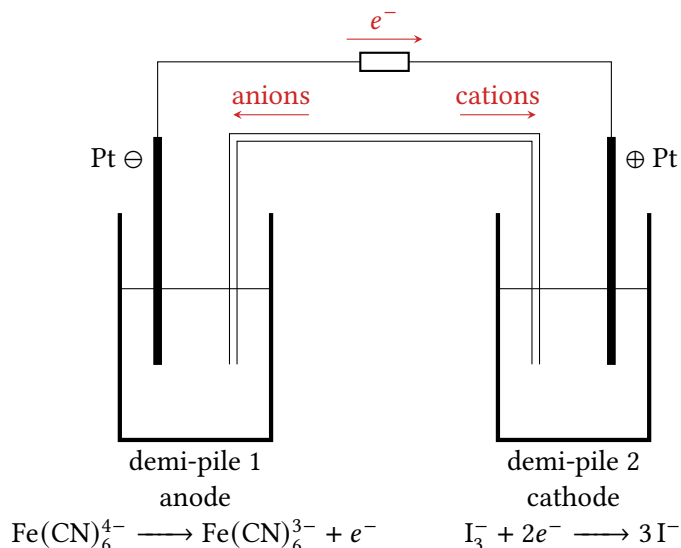
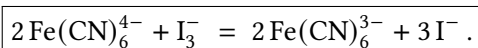


Figure 2 – Schéma d'ensemble de la pile.

Rappel du raisonnement : on connaît ici la polarité des électrodes, $E_{\text{Pt},2} > E_{\text{Pt},1}$.

- ① Les électrons, chargés négativement, se déplacent vers l'électrode de potentiel le plus élevé.
- ② On en déduit le sens des réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes, et donc leur nature d'anode ou de cathode.
- ③ Le déplacement des anions du pont salin vient compenser la charge négative perdue par le départ des électrons, celui des cations leur arrivée.

10 Par combinaison linéaire des réactions électrochimiques aux électrodes,



Lorsque l'équilibre est atteint, le potentiel est unique et donné par la loi de Nernst pour les deux couples, donc

$$\begin{aligned}
 E_1^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]_{\text{éq}}^2}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]_{\text{éq}}^2} &= E_2^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{I}^-]_{\text{éq}}^3} \\
 \log \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]_{\text{éq}}^2}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]_{\text{éq}}^2} - \log \frac{[\text{I}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{I}^-]_{\text{éq}}^3} &= \frac{2}{0,059} (E_2^\circ - E_1^\circ) \\
 \log \frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]_{\text{éq}}^2}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]_{\text{éq}}^2} \frac{[\text{I}^-]_{\text{éq}}^3}{[\text{I}_3^-]_{\text{éq}}} &= \frac{2}{0,059} (E_2^\circ - E_1^\circ)
 \end{aligned}$$

ce qui permet d'identifier la constante d'équilibre et conduit à

$$\log K^\circ = 4,13 \quad \text{soit} \quad K^\circ = 10^{4,13}.$$

11 La fém est la différence entre les potentiels de Nernst des deux demi-piles, définie lorsqu'elle ne débite aucun

courant (sinon, la loi de Nernst ne s'appliquerait pas). Ainsi,

$$\begin{aligned}
 e &= E_2 - E_1 \\
 &= E_2^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3} - E_1^\circ - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^2}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]^2} \\
 &= E_2^\circ - E_1^\circ - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^2 [\text{I}^-]^3}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]^2 [\text{I}_3^-]} \\
 &= \frac{0,059}{2} \log K^\circ - \frac{0,059}{2} \log Q \\
 e &= \frac{0,059}{2} \log \frac{K^\circ}{Q} .
 \end{aligned}$$

Au bout d'une grande durée, l'équilibre sera atteint donc $Q = K^\circ$: la fém **s'annule** alors.

Attention à ne pas confondre les notations : les concentrations dans la question précédente sont celles atteintes à l'équilibre de la réaction de fonctionnement de la pile, celles de cette question sont celles à un instant quelconque (où la pile ne débite pas).