

Exercice V-7 : Pile hydrogénochromate-iodé

Énoncé

On réalise la pile suivante :



dont les concentrations apportées en mol.L⁻¹ :

- $[\text{HCrO}_4^-] = 10^{-3}$;
- $[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-2}$;
- $[\text{I}_2(\text{aq})] = 10^{-1}$
- $[\text{I}^-] = 10^{-3}$

Le volume dans chaque compartiment est de 10 mL. $\text{pH}_1 = 2,0$ et $\text{pH}_2 = 1,0$.

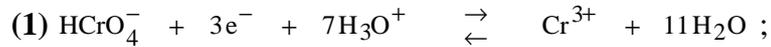
- 1) Déterminer la polarité et la *fem* de cette pile.
- 2) En déduire l'équation-bilan de sa réaction de fonctionnement. Analyser le déplacement des espèces.
- 3) Au compartiment de droite, on ajoute un volume V d'une solution de thiosulfate de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ tout en agitant.
 - a- Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit alors; est-elle quantitative ?
 - b- Déterminer la *fem* E de la pile pour $V = 5\text{mL}$; 20 mL ; 30 mL ; tracer l'allure de la courbe $E = f(V)$.

Données :

- $E^\circ (\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}) = 1,38 \text{ V}$;
- $E^\circ (\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$;
- $E^\circ (\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$.

Correction :

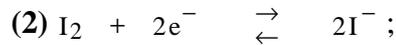
1) La demi-équation-rédox du couple hydrogénochromate/ion Cr(III) est :



d'où le potentiel d'oxydoréduction :

$$E_1 = 1,38 + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{HCrO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^7}{[\text{Cr}^{3+}]} = 1,08 \text{ V}$$

La demi-équation-rédox du couple diiode/ion iodure est :



d'où le potentiel d'oxydoréduction :

$$E_2 = 0,62 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} = 0,77 \text{ V}$$

Le compartiment 1 est le pôle positif, il s'agit de la cathode, électrode siège de la réduction et le compartiment 2 le pôle négatif, il s'agit de l'anode, électrode siège de l'oxydation ; la force électromotrice vaut :

$$E = 0,31 \text{ V}$$

A la cathode se produit lorsque la pile débite (à travers une résistance ou en court-circuit) une réduction des ions HCrO_4^- , le potentiel diminue. A l'anode se produit alors l'oxydation des ions iodure, le potentiel augmente. Lorsque la pile ne débite plus, les potentiels de chaque électrode sont égaux. A partir d'un bilan de matière et de cette égalité des potentiels d'oxydoréduction (ça revient à utiliser la constante d'équilibre de l'équation-bilan de fonctionnement de la pile), on peut alors calculer les concentrations en chacune des espèces.

A remarquer :

Pour équilibrer cette réaction au plus vite, on passe par les nombres d'oxydations des 2 éléments :

- L'iode passe d'un nombre d'oxydation de $-I$ dans l'ion iodure I^- à un nombre d'oxydation de 0 ; le nombre d'élément étant de 2 , la variation globale du nombre d'oxydation est $+II$;
- le chrome passe d'un nombre d'oxydation $+VI$ (dans l'ion hydrogénochromate, il suffit

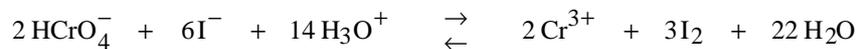
d'appliquer :
$$\sum_{\text{tous les éléments}} n.o. \times \text{nombre d'éléments} = \text{charge globale de l'ion}$$
 avec un

nombre d'oxydation de l'oxygène de $-II$ car c'est l'élément le plus électronégatif et de $+H$

pour H car il est lié à O) à +III dans l'ion Cr^{3+} : il est réduit, il s'agit de l'oxydant ; la variation du nombre d'oxydation est de -III ;

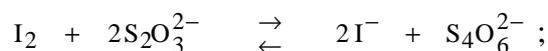
- on équilibre alors les variations globales des nombres d'oxydation des éléments iode et chrome, elles doivent être égales en valeur absolue ; il suffit de trouver le ppcm de 2 et 3 c'est-à-dire +VI ; il faut donc 2 éléments chrome et 3 éléments iode ;
- on équilibre ensuite les atomes d'oxygène avec H_2O (O au nombre d'oxydation -II) et les hydrogène avec H^+ (H au nombre d'oxydation de +I) ;
- on vérifie que les charges sont équilibrées !

2) L'équation-bilan de fonctionnement de la pile est donc :



- Les électrodes migrent *via* le conducteur métallique de l'anode (électrode où ils sont produits et au potentiel le plus bas) vers la cathode (électrode où ils sont consommés et au potentiel le plus élevé) ;
- Les ions hydrogénochromate sont consommés à la cathode c'est-à-dire au pôle (1), consommant 7 protons ; les cations du pont salin (inerte chimiquement, par exemple des ions ammonium) entrent dans ce compartiment.
- Les ions iodure sont consommés à l'anode au pôle (2), les anions (par exemple des ions nitrates) du pont salin entrent dans ce compartiment. A remarquer que les anions à l'intérieur du pont salin et donc de la pile suivent un chemin opposé à celui des électrons à l'extérieur du circuit ;
- Lorsque tous les ions du pont salin ont été déplacés, les cations (contre-ion des ions iodure, sodium ou potassium) du compartiment (2) entrent dans le pont salin alors que les anions (contre-ion de l'acide, par exemple des ions sulfate) entrent du côté du compartiment (1) et assure une migration des charges à l'intérieur du pont salin et donc de la pile.
- A noter qu'il n'y a pas d'électrons en solution aqueuse !

3)a L'équation-bilan de la réaction se produisant dans le compartiment (2) est :



$$\text{de constante } K = 10^{\frac{0,62 - 0,09}{0,06} \times 2} = 4,6 \cdot 10^{17}$$

La réaction est quantitative.

b- Pour $V = 5$ mL, on établit le bilan de matière suivant :

$$[I_2] = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} ;$$

$$[I^-] = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{et } E = 0,67 \text{ V.}$$

Pour $V = 20$ mL, on établit le bilan de matière suivant :

$$[I^-] = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} ;$$

$$[S_4O_6^{2-}] = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{et } [S_2O_3^{2-}] = 2[I_2]$$

d'où d'après la constante d'équilibre K :

$$[I_2] = 4,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{et } E = 0,47 \text{ V.}$$

Pour $V = 30$ mL, on établit le bilan de matière suivant :

$$[S_4O_6^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{et } [S_2O_3^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{et } E = 0,14 \text{ V}$$