

*PSI\* 16 - 17*  
*TD CHIMIE N°1*  
*Révisions d'oxydo-réduction*

Lorsqu'elles ne sont pas fournies, vous identifierez les grandeurs thermodynamiques nécessaires à la résolution et vous chercherez les valeurs numériques correspondantes (tables, internet).

**Exercice 1 : Couples redox**

Donner les nombres d'oxydation des éléments (hors O et H) dans les espèces chimiques appartenant aux couples suivants :

- $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$
- $\text{HNO}_2/\text{NO}_{(\text{g})}$
- $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$
- $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$
- $\text{Zn}(\text{OH})_4^-/\text{Zn}_{(\text{s})}$
- de l'élément fer dans  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$
- $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$

**Exercice 2 : Potentiel d'électrode**

Déterminer la valeur du potentiel pris par une électrode :

- de platine plongée dans une solution d'ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  de concentration  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'ions chrome III,  $\text{Cr}^{3+}$ , de concentration  $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- de cuivre plongée dans une solution d'ions cuivreux  $\text{Cu}^{2+}$  de concentration  $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- d'argent plongée dans une solution obtenue en mélangeant en volumes égaux des solutions d'ions argent  $\text{Ag}^+$  de concentration  $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'ions chlorures de concentration  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- de graphite plongée dans une solution constituée initialement d'ions fer II de concentration  $0.001 \text{ mol.L}^{-1}$ , d'ions fer III de même concentration et d'ions cyanures de concentration  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Exercice 3 : Electrode au sulfate mercureux**

« L'électrode » au sulfate mercureux est une demi-pile de référence utilisée en potentiométrie à la place de l'ECS.

Le système électrochimie de cette électrode est le suivant :  $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  saturé.

Expliquer le fonctionnement de cette électrode en indiquant le rôle des différentes parties qui la constituent. Exprimer son potentiel.

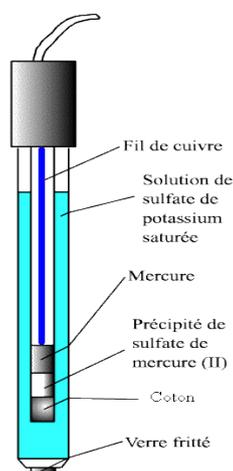


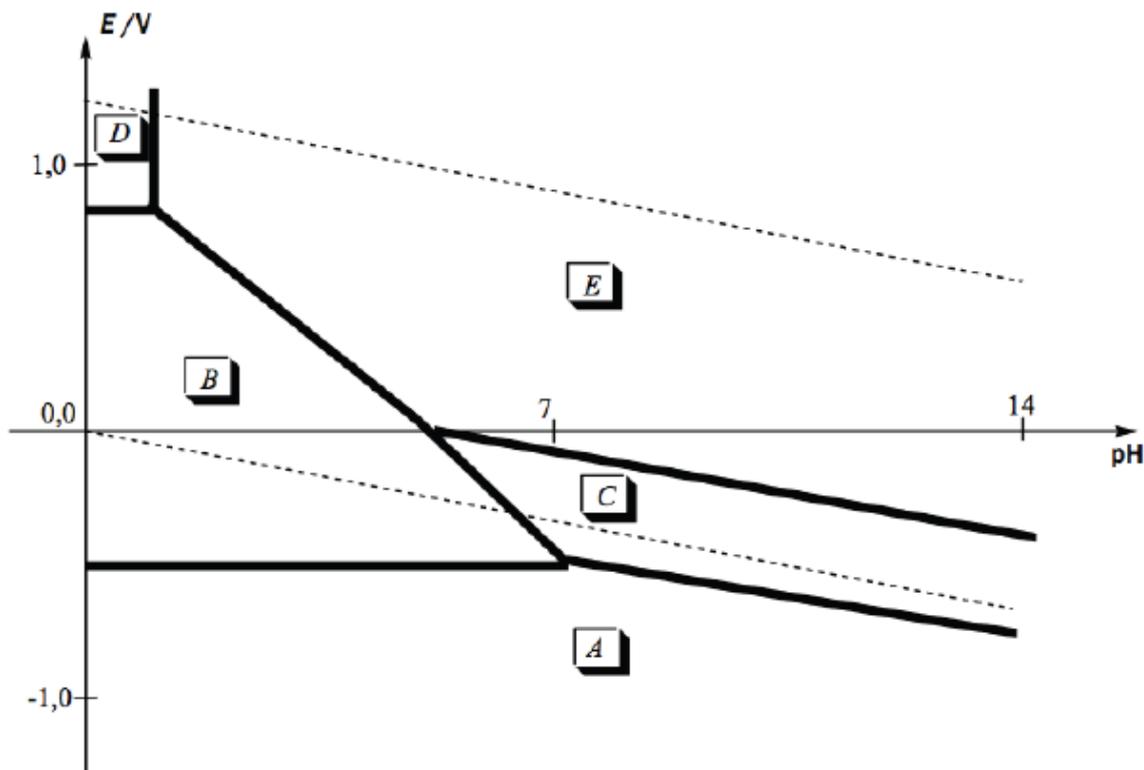
Schéma de l'ESM

#### Exercice 4 : E(pH) du Fer – (d'après Mines-Ponts PSI 2016)

Un béton armé contient des armatures internes en acier (alliage fer-carbone qui sera modélisé par le seul fer). Une éventuelle corrosion peut avoir lieu par réaction entre l'armature en fer et l'eau (ou avec le dioxygène dissous).

Le diagramme potentiel-pH du fer est donné (en traits gras), pour une concentration de tracé égale à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Il fait intervenir les espèces  $\text{Fe(s)}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOOH(s)}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ .

Les traits pointillés correspondent au diagramme potentiel-pH de l'eau.



- 15- Quels sont les degrés d'oxydation du fer dans les solides considérés ?
- 16- Attribuer à chaque domaine du diagramme une espèce du fer. Expliquer le raisonnement.
- 17- Ecrire l'équation-bilan de la réaction concernant le fer métallique en présence d'eau et en absence de dioxygène dissous, dans un milieu fortement basique.
- 18- Donner une évaluation des potentiels standard des couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}$ .
- 19- Donner la valeur de la pente de la droite délimitant les domaines des espèces E et C.
- 20- Dédire de l'abscisse de la frontière verticale D/E une grandeur thermodynamique du couple concerné.