

## J. Stabilité du fer en solution aqueuse

Les espèces prises en compte sont :  $\text{Fe}_{(s)}$ ,  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ . On supposera que la concentration totale en espèce dissoute est de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . L'allure du diagramme E-pH du fer est donnée figure 13. On superpose en pointillé le diagramme E-pH de l'eau. On supposera les pressions égales à la pression standard, soit  $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

- J1.** Écrire les deux demi-réactions d'oxydoréduction dans lesquelles interviennent les couples de l'eau. En déduire les deux équations des deux droites en pointillés sur la figure 13 de l'énoncé.

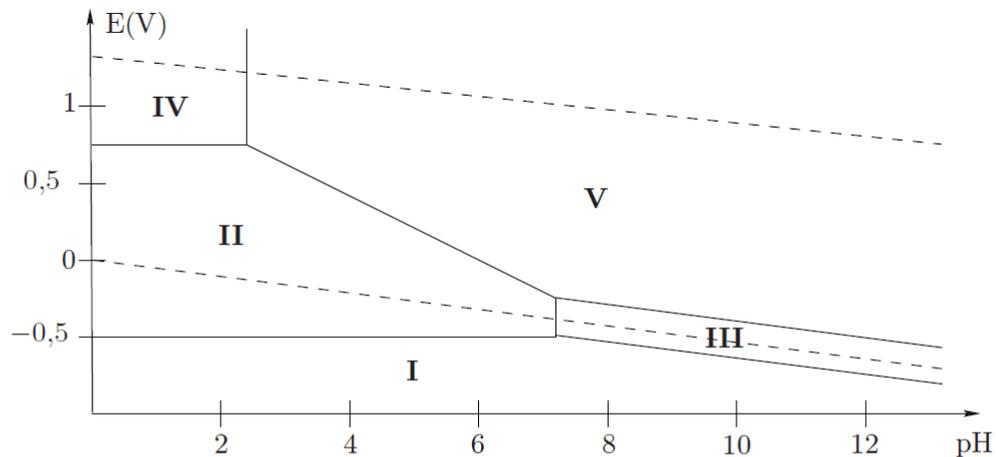


FIG. 13 – Diagramme E-pH du fer.

- J2.** Sur le document réponse, placer les différentes espèces du fer (numérotées de I à V), l'eau, le dioxygène et le dihydrogène.

- J3.** Déterminer la pente de la frontière entre les domaines II et V.

Vérifier la valeur sur le diagramme de la figure 13.

Déterminer le potentiel standard apparent du couple correspondant.

- J4.** Établir la valeur du pH de la frontière entre les domaines IV et V et vérifier cette valeur avec la figure 13.

Comme pour le fer, le cuivre qui constitue certains câbles classiques, peut s'oxyder par le dioxygène dissous dans l'eau. On doit donc le protéger. Pour y arriver, on utilise des anodes sacrificielles de fer.

- J5.** Justifier l'utilisation du fer pour protéger le cuivre.

## K. Détermination de la composition du supraconducteur

Les supraconducteurs de formule générale  $Ba_xFe_yAs_z$  contiennent des atomes de fer en proportions variables. Dans cette partie, on prendra un supraconducteur particulier où  $x = 1$  et  $z = 2$ . La détermination expérimentale de sa composition peut s'effectuer en réalisant l'expérience suivante :

- On dissout 100 g d'une pastille supraconductrice  $BaFe_yAs_2$  dans une solution d'acide chlorhydrique molaire ;
- On réalise ensuite un dosage potentiométrique des ions  $Fe^{2+}$  par une solution aqueuse de permanganate de potassium ( $K^+$ ,  $MnO_4^-$ ) de concentration connue  $C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le pH est maintenu constamment proche de 0.

**K.1.** En s'appuyant sur le diagramme  $E(\text{pH})$ , indiquer quelle réaction d'oxydo-réduction on doit observer pour les atomes de fer issus de  $BaFe_yAs_2$  lorsqu'ils sont mis en milieu acide à  $\text{pH} = 0$ .

Calculer numériquement la valeur de la constante correspondante.

**K2.** Pour le montage potentiométrique, on utilise une électrode de platine et une électrode  $AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}$ . Indiquer le rôle de chacune de ces deux électrodes ; on dessinera notamment de manière détaillée chacune des électrodes en indiquant la fonction de chaque partie.

**K3.** Faire un schéma complet du montage potentiométrique.

On s'intéresse maintenant au dosage à proprement parler.

**K4.** Quelle(s) propriété(s) doit présenter une réaction si l'on souhaite l'utiliser pour un dosage ?

**K5.** Écrire l'équation chimique du dosage et calculer numériquement la constante d'équilibre de cette réaction.

On donne ci-dessous la courbe potentiométrique obtenue expérimentalement (voir Données)

**K6.** Comment aurait-on pu repérer l'équivalence visuellement ?

**K7.** Montrer analytiquement qu'à la demi-équivalence ( $V = V_{\text{eq}}/2$ ) on peut remonter au potentiel standard du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .

**K8.** En utilisant la question précédente et la courbe potentiométrique, estimer la valeur de  $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ . Commenter. Le potentiel de référence de l'électrode au calomel saturé est  $E_{\text{ref}} = 0,25 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

**K9.** À partir des différentes équations chimiques et de la courbe potentiométrique, déterminer la quantité initiale d'ions  $Fe^{2+}$ .

**K10.** Un autre dosage non décrit ici permet d'obtenir la quantité de matière d'ions Baryum dans la pastille :  $n(Ba^{2+}) = 0,25 \text{ mol}$ . En déduire la valeur de  $y$ .

## DONNEES

- Nombre d'Avogadro :  $\mathcal{N}_a = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;
- Élément fer :
  - Numéro atomique :  $Z = 26$  ;
  - Masse molaire :  $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$  ;
  - Rayon atomique :  $r_{\text{Fe}} = 124 \text{ pm}$  ;
- Constante de Faraday :  $F = 9,7 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$  ;
- Produits de solubilité à 298 K :
  - $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2 \text{ (s)}) = 7,9 \times 10^{-15}$  ;
  - $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ (s)}) = 6,3 \times 10^{-38}$  ;
- Potentiels rédox standards à 298 K :
  - $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$  ;
  - $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$  ;
  - $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$  ;
  - $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ;
  - $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$  ;
  - $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$  ;
  - à 25°C,  $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$  ;
- Masses molaire :
  - Baryum :  $137 \text{ g.mol}^{-1}$  ;
  - Arsenic :  $75 \text{ g.mol}^{-1}$ .

