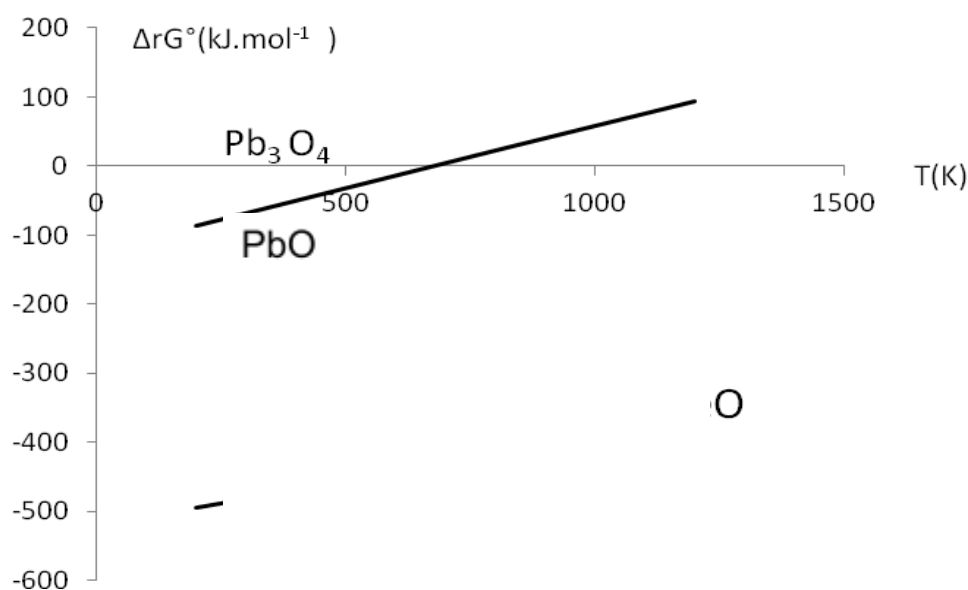


IIA1)

	Nb oxydation	
Fe	0	réducteur
FeO	+II	Oxydant et réducteur
Fe ₃ O ₄	2(+II) + 1(+III)	oxydant



$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{avec} \quad \Delta_r H^\circ = 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{Pb}_3\text{O}_4) - 6 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{PbO}) = -122.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{et} \quad \Delta_r S^\circ = 2 \cdot S^\circ(\text{Pb}_3\text{O}_4) - 6 \cdot S^\circ(\text{PbO}) - S^\circ(\text{O}_2) = -181.2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_4 = -122800 + 181.2.T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$



$$\Delta_r G^\circ = 1/2(\Delta_r G^\circ_1 - \Delta_r G^\circ_4) = -197950 - 28.05.T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

Toutes les espèces sont solides : $a_i = 1$

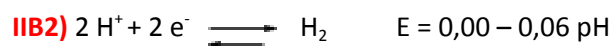
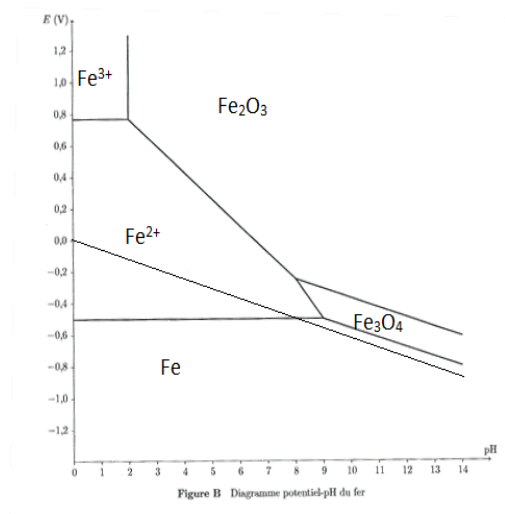
L'affinité chimique est donc : $A = -\Delta_r G^\circ > 0$ à toute température. La réaction entre Pb₃O₄ et Fe a donc lieu.

Il s'agit d'une protection par passivation. FeO est une espèce métastable.

IIB1) Domaine d'immunité= domaine de stabilité de Fe

Domaine de corrosion = domaines de prédominance de Fe²⁺ et Fe³⁺.

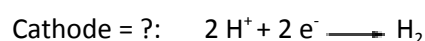
Domaine de passivation = domaines de stabilité de Fe₃O₄ et Fe₂O₃.



Remarque : l'énoncé ne précisait pas la valeur de l'activité de H_2 .

Oxydation du fer : $\text{Fe} + 2 \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$

IIB3) Site anodique = lieu d'oxydation



Electrolyte = solution acide

Remarque : rien dans l'énoncé ne permet de justifier une corrosion différentielle

IIB4) L'altération de l'inhibiteur met le fer à nu. Cette partie devient alors l'anode de la pile ainsi constituée. Comme sa surface est petite par rapport à celle de la cathode (zone protégée), la corrosion se fait en profondeur : corrosion par piqûre.



En augmentant le pH, l'amine rend le milieu moins oxydant. A $\text{pH} > 8,5$ (d'après le diagramme $E(\text{pH})$), le fer n'est plus oxydé par l'eau.

IIC2a) L'ajout d'inhibiteur augmente le potentiel de corrosion ($E_{\text{corr}} = -0,51\text{V}$ sans inhibiteur ; $-0,37\text{V}$ avec 0,2% d'inhibiteur et $-0,30\text{V}$ avec 0,3% d'inhibiteur) , et diminue la vitesse de corrosion.

IIC2b) Par lecture sur le graphe, pour $E = 0,40\text{V}$, on trouve $j_{\text{anodique}} = 0,9 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

$$j_{CE} = j_{cathodique} = -j_{anodique} = -0,9 \cdot 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2} \text{ (dans l'hypothèse où les électrodes ont la même surface ?)}$$

$$j_{ECS} = 0$$

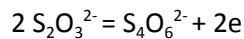
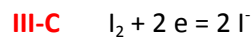
Le montage à 3 électrodes permet de mesurer simultanément le potentiel de l'électrode de travail (car l'électrode de référence n'est parcourue par aucun courant) et le courant qui la traverse.

$$\text{IIC2c)} \quad j_0 = 7 \cdot 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2} \quad J_{0.2\%} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2} \quad J_{0.3\%} = 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$$

$$\text{IIC2d)} \quad P_{0.2\%} = 69 \quad P_{0.3\%} = 97$$

III-A Réticulation (au programme PSI)

III-B l'huile doit être en défaut.



$$\text{D'où} \quad \text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$$

$$K_{eq} = \exp \left(\frac{E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-})}{RT/2F} \right) = 10^{\left(\frac{E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-})}{0,03} \right)} = 10^{15}$$

$$\text{III-D} \quad n_1 = n(\text{I}_2)^{\text{dosé}} = 1/2 \, n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1/2 \, \text{Ct.Ve}$$

$$\text{D'où} \quad \underline{n_1 = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

$$\text{Or } n_1 = n(\text{ICI})^{\text{excès}}$$

$$n(\text{ICI})^{\text{total}} = n(\text{ICI})^{\text{excès}} + n(\text{ICI})^{\text{réagissant avec l'huile}} = n_1 + n_2 = 0,1 \cdot V_w$$

$$\text{d'où : } n_2 = 0,1 \cdot 10 \cdot 10^{-3} - 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol donc } \underline{n_2 = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

Notons le problème des chiffres significatifs : le volume de réactif de Wijs devrait être connu précisément.

$$\text{III-E} \quad \text{li} = n_2 \cdot M(\text{I}_2) \cdot 10^3 \text{ donc } \underline{\text{li} = 175}$$

$$\text{IV-A-1} \quad \text{coordination de Ti}^{4+} : 6 ; \text{coordination de O}^{2-} : 3$$

IV-A-2 décompte des ions en propre dans la maille :

$$\text{Ti}^{4+} : 1 + 8/8 = 2 \text{ et } \text{O}^{2-} : 2 + 4/2 = 4 \quad (\text{on a bien neutralité de l'édifice !})$$

$$\mu(\text{rutile}) = \frac{2M(\text{TiO}_2)}{N_A \cdot a \cdot b \cdot c} \quad \text{d'où } \underline{\mu(\text{rutile}) = 4248 \text{ kg/m}^3}$$

IV-A-3 Soit R le rayon des sites à calculer :

On utilise le triangle rectangle constitué de trois ions O^{2-} (deux sur la face horizontale supérieure et un sur la face inférieure) :

$$c^2 + (2r(O^{2-}))^2 = d^2 \text{ avec } d = 2r(O^{2-}) + 2R$$

On trouve $d = 388 \text{ pm}$ et $R = 68 \text{ pm}$

On trouve $r(Ti^{4+}) = 74 \text{ pm} > R$

On admet donc qu'il y aura tangence entre cation et anion. Donc une interaction électrostatique stabilisante. Mais l'écart est un peu trop important pour que cela soit évident !

$$IV-B-1 \quad K_3 = \frac{a(MHM)}{a(H) \cdot a(MM)}$$

IV-B-2 Relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

On intègre pour obtenir : $\ln(K_1/K_2) = \Delta_r H^\circ / R \cdot (1/T_2 - 1/T_1)$

$$\Delta_r H^\circ = \frac{R \ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad \text{Donc } \Delta_r H^\circ = 21,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

IV-C-1 méthode intégrale : on fait l'hypothèse d'un ordre 1.

On intègre la loi de vitesse et on trouve $\ln(C/C_0) = -kt$

On trace la courbe $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps. On trouve alors une droite de pente -0,316 avec un coefficient de corrélation de 0,9998.

On valide donc bien l'hypothèse d'un ordre 1.

IV-C-2 la pente donne la constante de vitesse : $k = 0,32 \text{ h}^{-1}$