

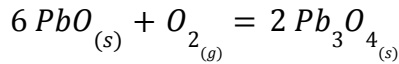
## Centrale PSI 2012.

II.A.1. Le nombre d'oxydation du fer est

Fe : 0              Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : 8/3      FeO : II

Donc de bas en haut : Fe, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

II.A.2. L'équation associée au couple est



D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H_4^0 = 2 \Delta_f H^0(Pb_3O_{4(s)}) - 6 \Delta_f H^0(PbO_{(s)})$$

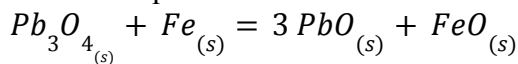
$$\Delta_r H_4^0 = -122,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_4^0 = 2 S^0(Pb_3O_{4(s)}) - S^0(O_{2(g)}) - 6 S^0(PbO_{(s)})$$

$$\Delta_r S_4^0 = -181,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Donc l'équation de la droite d'Ellingham du couple est  $\Delta_r G_4^0 = -122,8.10^3 + 181,2 T$ .

II.A.3. L'équation de réaction est



La droite (1) est en-dessous de la (2) donc

$$\Delta_r G^0 = \frac{\Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_4^0}{2} < 0$$

En considérant les solides non-miscibles,  $\Delta_r G = \Delta_r G^0 < 0$ .

Le système évolue dans le sens de la réaction entre le fer et le minium de plomb.

C'est une protection par revêtement.

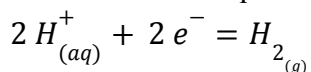
Si elle n'est pas stable, je la qualifierai d'instable.

II.B.1. Immunité : domaine de Fe (celui le plus bas)

Corrosion : domaine de Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> (les deux à gauche de bas en haut).

Passivation : domaine de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (les deux à droite de bas en haut).

II.B.2. La demi-équation électronique est :

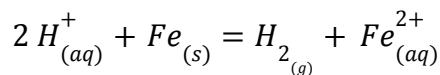


$$E = E^0 + \alpha \frac{\log \log [H^+]^2}{\frac{P_{H_2}}{P^0}}$$

J'ai choisi  $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$ .

$$E = - \alpha pH$$

L'équation d'oxydation du fer en milieu acide désaéré :



II.B.3. Le site anodique est le site où a lieu l'oxydation donc ici le fer. En recouvrant le fer d'une couche protectrice, le contact entre l'oxydant et le réducteur est empêché et la réaction n'a pas lieu.

II.B.4. Phénomène de piquûre : à l'endroit de l'altération, l'oxydation du métal est possible. Si le revêtement est constitué d'un métal plus réducteur que le fer, il y a création d'une micropile de corrosion ce qui peut engendrer une corrosion en profondeur.

II.C.1. La fonction amine va augmenter le pH et donc diminuer le pouvoir oxydant de l'eau.

II.C.2.a. L'inhibiteur augmente le potentiel nécessaire à la corrosion et diminue la vitesse de corrosion (proportionnelle à la densité surfacique de courant).

$$II.C.2.b. j_a = j_{\text{contre-électrode}} = 9.10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}.$$

$$j_{\text{ECS}} = 0 \text{ A.cm}^{-2}.$$

On utilise une contre-électrode de manière à ce qu'aucun courant ne traverse l'ECS. Sinon, celle-ci serait polarisée et son potentiel varierait avec la densité de courant.

$$II.C.2.c. \text{ Sans inhibiteur, } j_{\text{corr}} = 8.10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}.$$

$$0,2\% \text{ inhibiteur, } j_{\text{corr}} = 2.10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}.$$

$$0,3\% \text{ inhibiteur, } j_{\text{corr}} = 2.10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}.$$

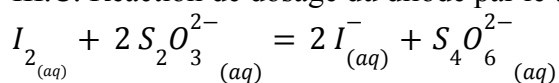
$$II.C.2.d. 0,2\% \text{ inhibiteur : } P = 75$$

$$0,3\% \text{ inhibiteur : } P = 97,5$$

III.A. Réticulation.

III.B. On dose l'excès d'ICL du réactif de Wijs donc l'huile doit être en défaut.

III.C. Réaction de dosage du diiode par le thiosulfate :



À l'équilibre, il y a égalité des potentiels donc

$$E^{\circ}\left(\frac{S_4O_6^{2-}}{S_2O_3^{2-}}\right) + \frac{\alpha}{2} \log \log \frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2} = E^{\circ}\left(\frac{I_2}{I^{-}}\right) + \frac{\alpha}{2} \log \log \frac{[I_2]}{[I^{-}]^2}$$

$$Q = E^{\circ}\left(\frac{I_2}{I^{-}}\right) - E^{\circ}\left(\frac{S_4O_6^{2-}}{S_2O_3^{2-}}\right)$$

À l'équilibre,  $K^{\circ} = Q$  donc

$$K^{\circ} = 10^{15}$$

La réaction est supposée quantitative.

III.D. À l'équivalence de ce dosage,

$$2 n_{I_2} = n_{S_2O_3^{2-}} = c_t v_e$$

La quantité de diiode formé est égale à la quantité d'iodure consommé ( $ICl + I^- = I_2 + Cl^-$ ).

$$n_1 = \frac{c_t v_e}{2}$$

$$n_1 = 3,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

La quantité de monochlorure d'iode restant après réaction est égale à  $n_1$ .

La quantité initiale de monochlorure d'iode est  $c_w v_w$ .

$$n_2 = c_w v_w - n_1$$

$$n_2 = 6,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

III.E. L'indice d'iode est défini pour la « fixation » du diiode donc la masse qui pouvait se fixer sur cet échantillon de 100 mg est :

$$m_2 = n_2 M(I_2) = 175 \text{ mg.}$$

L'indice d'iode est donc de 175.

IV.A.1) La coordinence est le nombre d'ions le plus proche d'un ion considéré.

La coordinence des ions titane est donc 6 (facilement visible au centre).

La coordinence des ions oxyde est 3 (facilement visible sur ceux à l'intérieur de la maille).

IV.A.2) Il y a un ion titane à chaque sommet qui appartient à 8 mailles et un ion titane au centre donc 2 ions titane par maille.

Il y a 4 ions oxyde sur des faces qui appartiennent à 2 mailles et deux ions oxyde à l'intérieur donc 4 ions oxyde par maille.

Il y a donc 2 motifs  $TiO_2$  par maille.

$$\mu_{rutile} = 2 \frac{M(TiO_2)}{N_A}$$

$$\mu_{rutile} = 4,25 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}.$$

IV.A.3) L'ion titane du centre s'inscrit dans un rectangle dont l'un des côtés est la hauteur  $c$  et l'autre la distance entre deux ions oxyde d'un plan horizontal.

Si on appelle  $d$  la longueur de la diagonale de ce rectangle alors

$$2 r_{O^{2-}} + 2 r_{site} = d$$

D'après le théorème de Pythagore,  $d^2 = c^2 + (2 r_{O^{2-}})^2$

$$d = 362 \text{ pm}$$

$$r_{site} = 68 \text{ pm.}$$

Rayon trop petit pour pouvoir insérer un ion titane (IV).

Je suppose qu'on attend un commentaire sur le caractère covalent de la liaison Ti-O.

IV.B.1. À l'équilibre,

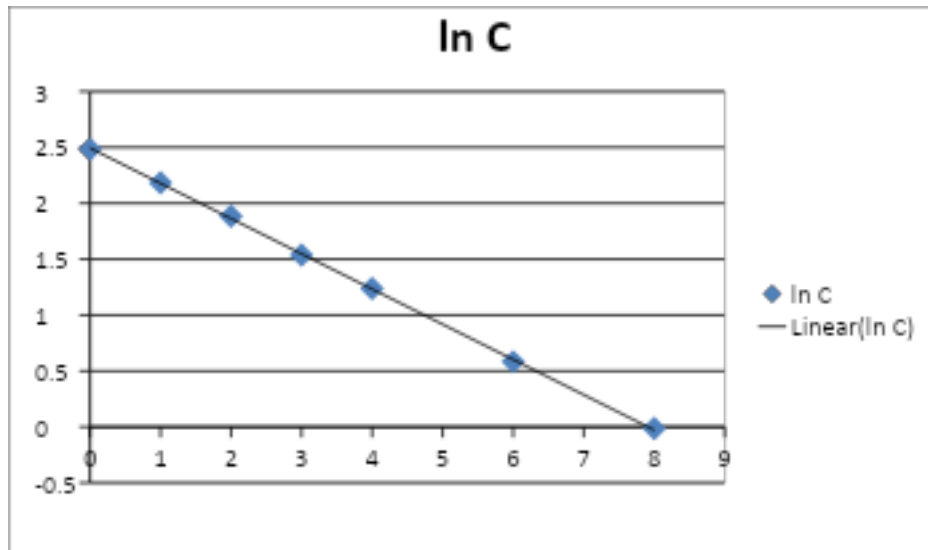
$$K_3 = \frac{a_{MHM}}{a_{MM}a_H}$$

IV.B.2. En intégrant la relation de Van't Hoff :

$$\ln \ln \frac{K_3(T_2)}{K_3(T_1)} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta_r H^0 = 21,4 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

IV.C. On trace la courbe  $\ln C$  en fonction du temps :



On obtient une droite donc la réaction est d'ordre 1.

IV.C.2. La constante de vitesse est l'opposé du coefficient directeur de la droite tracée précédemment :  $k = 0,32 \text{ h}^{-1}$ .