

*N'hésitez pas à me signaler des erreurs ou à me suggérer des commentaires ou des réponses plus "élégantes".
 Merci.*

2 PARTIE A

21.

21.a) Le diagramme potentiel-pH simplifié du zinc présente, dans le plan (pH, E) , les domaines de prédominance des espèces dissoutes (Zn^{2+} , $Zn(OH)_4^{2-}$) et les domaines d'existence des phases condensées (Zn_s , $Zn(OH)_2$). Les espèces étudiées ici sont au degré d'oxydation 0 (Zn) ou au degré d'oxydation +II (Zn^{2+} , $Zn(OH)_4^{2-}$, $Zn(OH)_2$).

21.b) Les frontières entre les différents domaines correspondent aux réactions suivantes :

- (1) $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_s$
- (2) $Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2(s)$
- (3) $Zn(OH)_2(s) + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$
- (4) $Zn(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 2OH^-$
- (5) $Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$

21.c) A l'instant d'apparition de $Zn(OH)_2(s)$, $[Zn^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} = c_0$ et $[Zn^{2+}][OH^-]^2 = K_s$. On en déduit :

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{c_0}} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \quad \text{pH}_1 = 9$$

A l'instant de disparition de $Zn(OH)_2(s)$, $[Zn(OH)_4^{2-}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} = c_0$ et $\frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[OH^-]^2} = K = 10^{-0,5}$. Il vient :

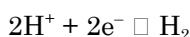
$$[OH^-] = \sqrt{\frac{c_0}{K}} = 10^{-2,75} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \quad \text{pH}_2 = 11,3$$

21.d) D'après la formule de Nernst :

$$E_1 = E^\circ + 0,03 \log[Zn^{2+}] \quad \text{avec } [Zn^{2+}] = c_0$$

$$\text{E}_1 = -0,94 \text{ V}$$

21.e) La demi-équation rédox relative au couple H^+/H_2 s'écrit :

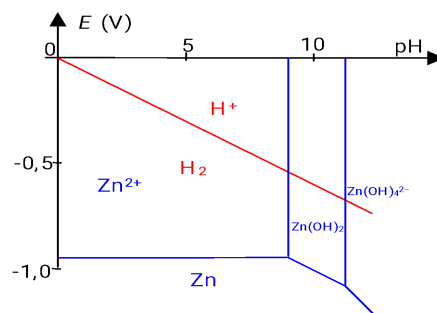


$$E = E^\circ + 0,03 \log[H^+]^2 = -0,06 \text{ pH}$$

21.f) Zone de stabilité : domaine d'existence de Zn.

Zone de corrosion : domaine de prédominance des espèces dissoutes Zn^{2+} et $Zn(OH)_4^{2-}$.

Zone de passivité : domaine d'existence de $Zn(OH)_2$.



22. Tôle en acier électrozingué plongée dans une solution pH = 6 désaérée

22.a) A pH = 6, le zinc s'oxyde en Zn^{2+} selon : $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$

Les ions H^+ sont réduits : $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$

23.g) L.BEAUpage PAGE 3

23.f) Concours Communs Polytechniques 1998 Filière MPChimie

La réaction globale est : $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_{2(\text{g})}$

22.b) A pH = 6 : $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,94 \text{ V}$ et $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,36 \text{ V}$

22.c) Aucun dégagement gazeux n'est observé car le potentiel du couple H^+/H_2 pour lequel on observe réellement le dégagement gazeux sur le zinc est :

$$E_{\text{H}_2\uparrow} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \eta_c = -0,36 - 0,75 = -1,11 \text{ V} < -0,94 \text{ V}$$

Le zinc est donc stable à pH = 6 grâce à la surtension cinétique.

22.d) Le potentiel de la tôle se situe dans le domaine d'immunité du zinc.

23. Tôle en acier électrozingué rayée plongée dans une solution pH = 6 désaérée

23.a) D'après la formule de Nernst : $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + 0,03 \log[\text{Fe}^{2+}] = -0,44 - 0,18 = -0,62 \text{ V}$

23.b) Ce potentiel est plus élevé que celui du couple Zn^{2+}/Zn ($-0,94 \text{ V}$). Le zinc est plus réducteur que le fer. Le zinc joue donc le rôle d'anode où le zinc s'oxyde en Zn^{2+} et le fer joue le rôle de cathode où H^+ est réduit en H_2 .

23.c) Le zinc empêche l'oxydation du fer car il est plus réducteur. Il joue le rôle d'anode et cède les électrons nécessaires à la réduction de H^+ au niveau du fer.

Tôle en acier électrozingué plongée dans une solution pH = 6 aérée

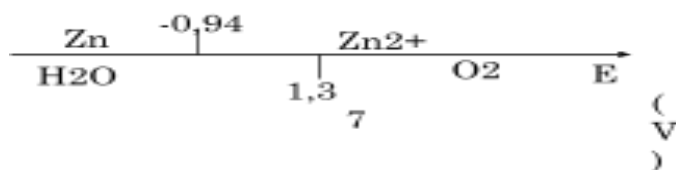
A la surface de la tôle, le zinc est oxydé selon : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Le dioxygène est réduit selon : $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

La réaction globale est : $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Zn} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}^{2+}$ (ou $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Zn} \rightarrow 4\text{OH}^- + \text{Zn}^{2+}$)

Le dégagement de dioxygène à la surface du zinc débute pour un potentiel :

23.d) INCORPORER Equation.3 La lecture du diagramme de prédominance tracé à pH = 6) ci-dessus montre



clairement que le zinc est oxydé par le dioxygène. Dans le cas de la tôle rayée : le zinc plus réducteur que le fer est oxydé selon $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$; il joue le rôle d'anode. Le fer joue le rôle de cathode où a lieu la réduction du dioxygène selon : $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$. La présence simultanée d'ions zinc et d'ions hydroxyde explique la formation, au niveau de la rayure, d'hydroxyde de zinc le pH n'est pas de 6 au niveau de la rayure mais est supérieur à 6 car des ions H^+ sont consommés lors de la réduction de O_2 .

FIN DE LA PARTIE A

23.e) PARTIE B

Etude qualitative

L'examen des expériences I et III montre que la concentration [P] de P atteint une valeur limite différente de la concentration initiale de la DMA. La réaction d'hydratation dans l'eau de la DMA n'est donc pas totale : c'est un équilibre atteint plus ou moins rapidement selon les conditions expérimentales.

La seule différence entre les expériences I et II est la concentration de catalyseur H⁺. On constate que le composé P apparaît plus rapidement quand la solution est plus acide. Les ions H⁺ jouent donc le rôle de catalyseur.

La vitesse de la réaction (R) s'écrit :

INCORPORER Equation.3

Les concentrations de H⁺ (catalyseur) et H₂O (en excès) restent constantes. Les autres varient.

L'expression de la vitesse se simplifie alors en :

INCORPORER Equation.3

avec INCORPORER Equation.3

A l'équilibre : [P] = x_e et [DMA] = a - x_e et v = 0. La relation entre k'₁ et k'₂ est donc :

INCORPORER Equation.3

Etude quantitative

Etude à température constante

La concentration initiale de l'eau vaut : INCORPORER Equation.3 . Cette valeur est nettement supérieure à a = [DMA]₀ ce qui justifie la réponse en I.1.4).

En supposant les ordres partiels par rapport aux composés DMA et P égaux à 1, on déduit x_e de la relation INCORPORER Equation.3 :

INCORPORER Equation.3

De plus : INCORPORER Equation.3

En intégrant : INCORPORER Equation.3 , on obtient : INCORPORER Equation.3

$$\ln\left(\frac{k'_1 a - (k'_1 + k'_2)x}{k'_1 a}\right) = -(k'_1 + k'_2)t \quad \text{Or INCORPORER Equation.3} \quad \ln\left(\frac{k'_1 a - (k'_1 + k'_2)x}{k'_1 a}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$$

$$\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$$

L'expression précédente se simplifie donc en : INCORPORER Equation.3 On peut vérifier la loi ci-dessus à partir des expériences I et II. Il suffit pour cela de tracer les courbes

$$\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t \quad \text{INCORPORER Equation.3} \quad \text{pour les deux séries de mesures. Dans les deux cas :}$$

$$\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t \quad \text{INCORPORER Equation.3} \quad \text{puisque seule la concentration du catalyseur est différente. On obtient alors deux droites passant par l'origine et dont la pente nous donne la valeur de}$$

$$\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t \quad \text{INCORPORER Equation.3} \quad . \text{ On peut également utiliser la calculatrice en mode}$$

$$\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t \quad \text{statistique régression linéaire) en entrant les couples INCORPORER Equation.3}$$

.Les résultats sont les suivants :Expérience I)Expérience II)a mol.L-1)0,1700,170 INCORPORER Equation.3

$$\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t \quad \text{h-1)5,07.10-26,28.10-3 INCORPORER Equation.3} \quad \ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$$

$$\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t \quad \text{3,563,56 INCORPORER Equation.3} \quad \text{h-1)1,42.10-21,76.10-3 INCORPORER}$$

$$\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t \quad \text{Equation.3} \quad \text{h-1)3,65.10-24,51.10-3 cf. tableau ci-dessus. Les constantes}$$

$$\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t \quad \text{INCORPORER Equation.3} \quad \text{et INCORPORER Equation.3} \quad \ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$$

sont proportionnelles à [H⁺] ♥ question I.5). On peut déduire ♥ de deux relations : INCORPORER

23.f) Concours Communs Polytechniques 1998 Filière MPChimie

Equation.3 $\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$ L'utilisation de INCORPORER Equation.3 $\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$ ou

INCORPORER Equation.3 $\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$ donne le même résultat ce qui confirme que l'ordre partiel par rapport au catalyseur est le même dans le sens direct et dans le sens inverse. INCORPORER

Equation.3 $\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$ et INCORPORER Equation.3 $\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$ Influence de la température La constante de l'équilibre DMA + H₂O P s'écrit : INCORPORER Equation.3

$\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$ La loi d'Arrhénius s'écrit : INCORPORER Equation.3 $\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$ où E_a est l'énergie d'activation et A le facteur de fréquence indépendant de T). La connaissance des constantes de vitesse à deux températures différentes permet d'en déduire les énergies d'activation E₁ et E₂ des réactions

directe et inverse respectivement : INCORPORER Equation.3 $\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$ et INCORPORER

Equation.3 $\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$ INCORPORER Equation.3 $\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$ De plus,

INCORPORER Equation.3 $\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$ Des deux relations précédentes, on obtient $\Delta_r H^\circ$ en supposant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent pas de la température : INCORPORER Equation.3

$\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$ INCORPORER Equation.3 $\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$ FIN DE LA PARTIE B