

Corrigé de Laurent BEAU
 Professeur de Sciences Physiques en Math Spé MP
 Lycée Mohamed V. CASABLANCA
beau@techno.net.ma

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

PARTIE A

1.
1.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 condensés (Zn_s , $Zn(OH)_2(s)$). Les espèces étudiées ici sont au degré d'oxydation 0 (Zn) ou au degré d'oxydation +II (Zn^{2+} , $Zn(OH)_4^{2-}$, $Zn(OH)_2(s)$).

1.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) $Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$

1.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 :

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{c_0}} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \mathbf{pH_1 = 9}$$

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 :

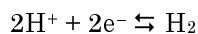
$$[OH^-] = \sqrt{\frac{c_0}{K}} = 10^{-2,75} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \mathbf{pH_2 = 11,3}$$

1.d) D'après la formule de Nernst :

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

$$\mathbf{E_1 = -0,94 \text{ V}}$$

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

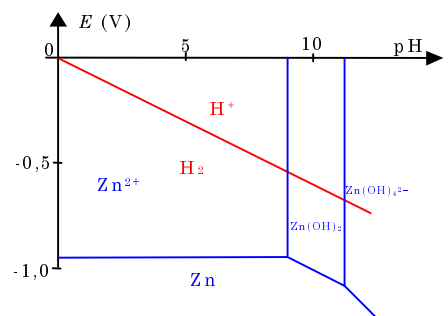


$$E = E^\circ + 0,03 \log[H^+]^2 = -0,06 pH$$

1.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 $Zn(OH)_2$.



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

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

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

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

2.b) A $pH = 6$: $E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,94 V$ et $E_{H^+/H_2} = -0,36 V$

2.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 :

$$E_{H_2\uparrow} = E_{H^+/H_2} + \eta_c = -0,36 - 0,75 = -1,11 V < -0,94 V$$

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

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

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

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

3.b) Ce potentiel est plus élevé que celui du couple Zn^{2+}/Zn ($-0,94 V$). 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 .

3.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.

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

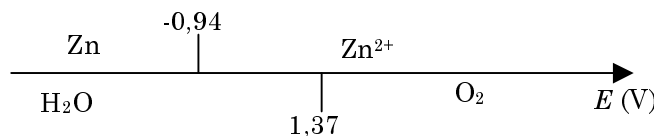
4.a) A la surface de la tôle, le zinc est oxydé selon : $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$

Le dioxygène est réduit selon : $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$

La réaction globale est : $O_2 + 4H^+ + 2Zn \rightleftharpoons 2H_2O + Zn^{2+}$ (ou $O_2 + 2H_2O + 2Zn \rightleftharpoons 4OH^- + Zn^{2+}$)

4.b) Le dégagement de dioxygène à la surface du zinc débute pour un potentiel :

$$E_{O_2\uparrow} = E_{O_2/H_2O} + \eta_a = 0,87 + 0,5 = 1,37 V > -0,94 V$$



La lecture du diagramme de prédominance (tracé à $pH = 6$) ci-dessus montre clairement que le zinc est oxydé par le dioxygène.

4.c) Dans le cas de la tôle rayée :

le zinc plus réducteur que le fer est oxydé selon $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$: il joue le rôle d'anode.

Le fer joue le rôle de cathode où a lieu la réduction du dioxygène selon : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$

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

PARTIE B

I. Etude qualitative

- I.1)** 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.
- I.2)** 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.
- I.3)** La vitesse de la réaction (R) s'écrit :

$$v = k_{01}[\text{DMA}]^\alpha[\text{H}_2\text{O}]^\beta[\text{H}^+]^\delta - k_{02}[\text{P}]^\gamma[\text{H}^+]^\delta$$

- I.4)** Les concentrations de H⁺ (catalyseur) et H₂O (en excès) restent constantes. Les autres varient.
- I.5)** L'expression de la vitesse se simplifie alors en :

$$v = k'_1[\text{DMA}]^\alpha - k'_2[\text{P}]^\gamma$$

$$\text{avec } k'_1 = k_{01}[\text{H}_2\text{O}]^\beta[\text{H}^+]^\delta \text{ et } k'_2 = k_{02}[\text{H}^+]^\delta$$

- I.6)** A l'équilibre : [P] = x_e et [DMA] = a - x_e et v = 0. La relation entre k'₁ et k'₂ est donc :

$$k'_1(a - x_e)^\alpha = k'_2 x_e^\gamma$$

II. Etude quantitative

A. Etude à température constante

- II.1)** La concentration initiale de l'eau vaut : [H₂O] = $\frac{\rho}{M} = 55,6 \text{ mol.L}^{-1}$. Cette valeur est nettement supérieure à a = [DMA]₀ ce qui justifie la réponse en I.1.4).
- II.2)** En supposant les ordres partiels par rapport aux composés DMA et P égaux à 1, on déduit x_e de la relation k'₁(a - x_e) = k'₂x_e :

$$x_e = \frac{k'_1}{k'_1 + k'_2} a$$

De plus : $v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k'_1(a - x) - k'_2 x = k'_1 a - (k'_1 + k'_2)x$

En intégrant : $\int_0^x \frac{dx}{k'_1 a - (k'_1 + k'_2)x} = \int_0^t dt$, on obtient : $\ln\left(\frac{k'_1 a - (k'_1 + k'_2)x}{k'_1 a}\right) = -(k'_1 + k'_2)t$

Or $x_e = \frac{k'_1}{k'_1 + k'_2} a$. L'expression précédente se simplifie donc en :

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

- II.3)** On peut vérifier la loi ci-dessus à partir des expériences I et II. Il suffit pour cela de tracer les courbes $\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = f(t)$ pour les deux séries de mesures. Dans les deux cas : x_e = 4,77.10⁻² mol.L⁻¹ puisque seule la concentration du catalyseur est différente. On obtient alors deux droites passant par l'origine et dont la

penne nous donne la valeur de $(k'_1+k'_2)$. On peut également utiliser la calculatrice en mode statistique (régression linéaire) en entrant les couples $\left(t, 1 - \frac{x}{x_e}\right)$.

Les résultats sont les suivants :

	Expérience (I)	Expérience (II)
α (mol.L ⁻¹)	0,170	0,170
$k'_1+k'_2$ (h ⁻¹)	$5,07 \cdot 10^{-2}$	$6,28 \cdot 10^{-3}$
$1 + \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{\alpha}{x_e}$	3,56	3,56
k'_1 (h ⁻¹)	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$
k'_2 (h ⁻¹)	$3,65 \cdot 10^{-2}$	$4,51 \cdot 10^{-3}$

II.4) cf. tableau ci-dessus.

II.5) Les constantes k'_1 et k'_2 sont proportionnelles à $[H^+]^\delta$ (question I.5). On peut déduire δ de deux relations :

$$\delta = \frac{\ln\left(\frac{k'_{1I}}{k'_{1II}}\right)}{\ln\left(\frac{[H^+]_I}{[H^+]_{II}}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{k'_{2I}}{k'_{2II}}\right)}{\ln\left(\frac{[H^+]_I}{[H^+]_{II}}\right)} = 1$$

L'utilisation de k'_1 ou k'_2 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.

II.6) $k_1 = \frac{k'_{1I}}{[H^+]_I} = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ et $k_{02} = \frac{k'_{2I}}{[H^+]_I} = 3,48 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

B. Influence de la température

II.7) La constante de l'équilibre $\text{DMA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{P}$ s'écrit :

$$K = \frac{[P]_e}{[DMA]_e} = \frac{x_e}{a - x_e} = \frac{k'_1}{k'_2} = \frac{k_1}{k_{02}}$$

II.8) La loi d'Arrhénius s'écrit :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

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 E_1 et E_2 des réactions directe et inverse respectivement :

$$E_1 = \frac{R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \ln\left(\frac{k_1(T_2)}{k_1(T_1)}\right) = 71,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } E_2 = \frac{R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \ln\left(\frac{k_2(T_2)}{k_2(T_1)}\right) = 82,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

II.9) $\ln K = \ln k_1 - \ln k_2 = \ln A_1 - \ln A_2 - \frac{E_1 - E_2}{RT}$

$$\text{De plus, } \ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

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 :

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = E_1 - E_2}$$

II.10) $\Delta_r H^\circ = -11,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

FIN DE LA PARTIE B