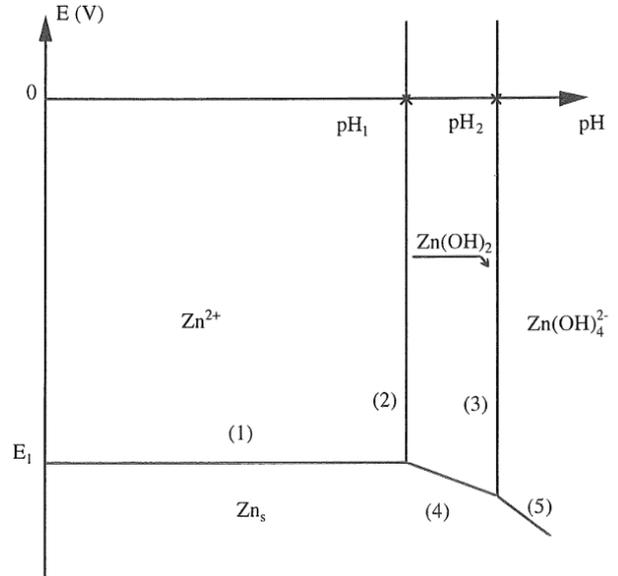


Pb1

Soit le diagramme potentiel-pH simplifié du zinc ci-dessous, tracé à 25°C, en prenant les concentrations des espèces solubles égales à 10^{-6} mol. L⁻¹.

- Calculer les valeurs de pH₁ et pH₂, puis la valeur de E₁.
- Établir l'équation de la droite relative au couple H⁺/H₂. Reproduire l'allure du diagramme du zinc puis y ajouter cette droite du couple H⁺/H₂.
- Indiquer les domaines d'immunité, de passivité et de corrosion.
- Une tôle en acier électrozingué est plongée dans une solution aqueuse de pH=6, désaérée par un barbotage de gaz argon afin de chasser le dioxygène de l'air dissous.
 - Écrire les équations des deux demi-réactions que l'on peut prévoir à la surface de la tôle, en s'appuyant sur le diagramme potentiel-pH.
 - Calculer les potentiels de Nernst pour chacune de ces deux demi-réactions, à pH=6.
 - En fait, aucun dégagement gazeux n'est observé. Expliquer ce constat en calculant le potentiel de début de dégagement gazeux à partir de la valeur de la surtension.



- La tôle d'acier électrozingué ayant été accidentellement rayée, l'acier est mis à nu au fond de la rayure. La tôle est plongée dans la solution aqueuse désaérée de pH=6.
 - Déterminer la valeur du potentiel rédox du couple Fe²⁺/Fe, en prenant les concentrations en espèces solubles contenant du fer égales à 10^{-6} mol. L⁻¹.
 - Comparer ce potentiel à celui du couple Zn²⁺/Zn et écrire les demi-réactions qui interviennent au voisinage de la rayure en identifiant l'anode et la cathode.
 - Expliquer comment la présence du zinc empêche l'oxydation du fer.

- La tôle électrozinguée non rayée est plongée dans une solution aqueuse de pH=6 non désaérée (donc aérée !).

- Indiquer les demi-réactions qui se déroulent à la surface de la tôle.
- En déterminant par le calcul la valeur du potentiel de début de dégagement de dioxygène, préciser s'il y a corrosion du zinc.
- Dans le cas de la tôle rayée accidentellement, expliquer pourquoi un précipité de Zn(OH)₂ (s) peut apparaître au voisinage de la rayure.

On rappelle que la surtension cinétique η de dégagement est l'excès de tension qu'il faut appliquer à l'électrode par rapport au potentiel d'équilibre pour observer réellement le dégagement gazeux

Dans ce problème :

- P = 1 bar,
- le proton solvaté est noté H⁺ par convention,
- les activités sont assimilables aux concentrations,
- la température à laquelle sont faits calculs et expériences est de 25°C,
- le terme $2,3 RT/F$ vaut 0,06 V,
- les potentiels sont indiqués par rapport à l'électrode normale à hydrogène,
- seules les espèces citées dans l'énoncé peuvent participer aux réactions.

Données :

Potentiels normaux (standards) des systèmes

$$H^+ / H_2 : 0,00 \text{ V}$$

$$Zn^{2+} / Zn_s : -0,76 \text{ V}$$

$$Fe^{2+} / Fe_s : -0,44 \text{ V}$$



$$\text{Produit de solubilité de } \underline{Zn(OH)_2} \quad K_s = 10^{-16}$$

$$\text{Produit ionique de l'eau} \quad K_e = 10^{-14}$$

$$\text{Constante de l'équilibre } Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} \quad K = 10^{-0,5}$$

$$\text{Surtensions } \eta_c \text{ de dégagement d'hydrogène : } \begin{array}{l} \text{sur le zinc} \quad -0,75 \text{ V} \\ \text{sur le fer} \quad -0,25 \text{ V} \end{array}$$

$$\text{Surtension } \eta_a \text{ de dégagement d'oxygène sur le zinc ou sur le fer} \quad +0,5 \text{ V}$$

$$\eta_c = E_{H_2 \uparrow} - E_{H^+ / H_2}$$

$$\eta_a = E_{O_2 \uparrow} - E_{O_2 / H_2O}$$

où $E_{H_2 \uparrow}$ et $E_{O_2 \uparrow}$ sont les potentiels de début de dégagement gazeux.