



Nom :

Prénom :

Salle d'examen :

Numéro de place :

Examen d'électrochimie des solutions Janvier 2024

Durée de l'épreuve : 3 heures

Remarque : Une partie de l'examen est à compléter sur l'énoncé et une autre est à rédiger sur un livret annexe. Ecrire au stylo.

Constantes usuelles et leurs valeurs en électrochimie

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = 298,15 \text{ K}$$

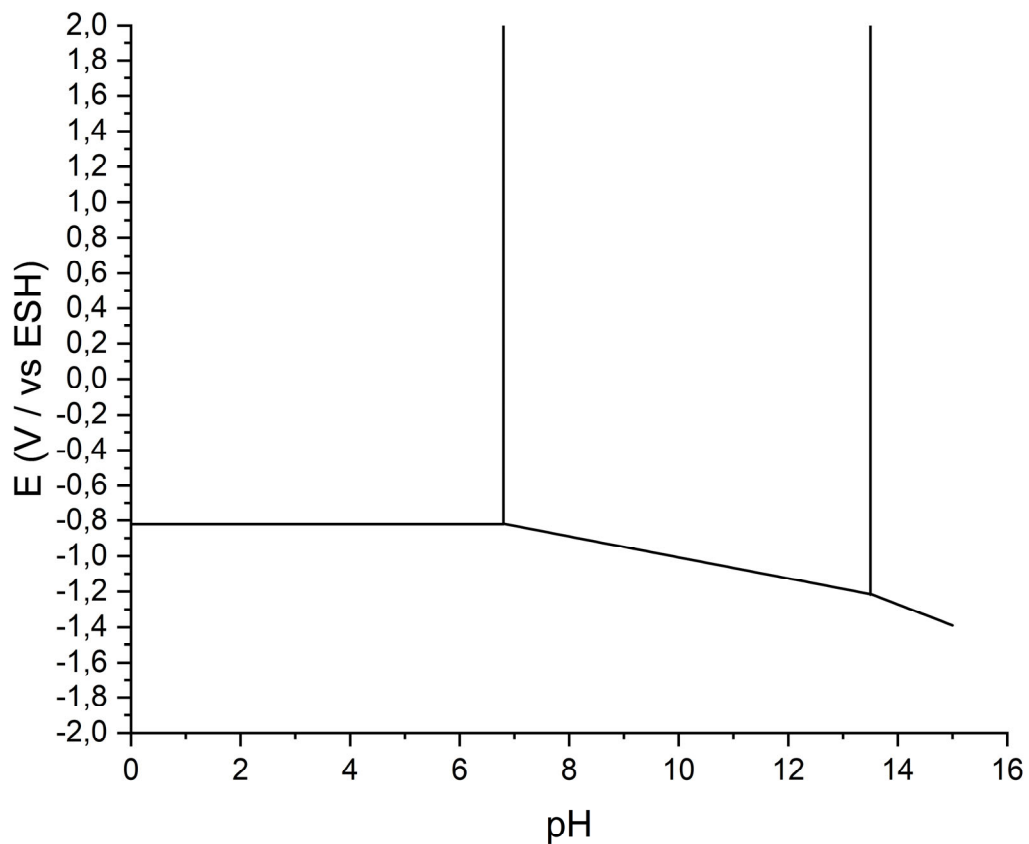
$$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dans cet examen, les solutions sont considérées comme très diluées ($\gamma_{\text{soluté}} = 1$).

I. Protection du fer par galvanisation

Dans la construction de bâtiments, le fer est utilisé pour son faible coût et ses propriétés mécaniques intéressantes, mais il ne résiste pas à la corrosion par voie humide et doit être protégé. Par exemple, pour réaliser les gouttières qui collectent les eaux de pluie des toits des maisons, on utilise du fer que l'on trempe dans un bain de zinc en fusion (450°C) pour réaliser du fer galvanisé pour protéger ce dernier de la corrosion dû aux eaux de pluie. Le dépôt de zinc est de 0,7 mm. On peut donc raisonnablement considérer que le matériau au contact des eaux de pluie est du zinc pur. Pour comprendre le fonctionnement de la protection galvanique, on doit considérer le diagramme de Pourbaix du zinc.

1) Ci-dessous est présenté le diagramme de Pourbaix du zinc à $298,15\text{ K}$ pour une concentration en ions de $0,01\text{ M}$:



1a) Les espèces à considérer sont consignées dans le tableau suivant. Compléter le tableau en calculant les nombres d'oxydation (n.o.) de chaque espèce.

Espèce considérée	Zn(s)	Zn ²⁺ (aq)	Zn(OH) ₂ (s)	Zn(OH) ₄ ²⁻ (aq)
n.o. de Zn				

Les données sont les suivantes : $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}$ (vs ESH à pH = 0) ; Zn(OH)₂(s)/Zn²⁺(aq) : $K_s = 10^{-16,3}$; Zn(OH)₂(s)/Zn(OH)₄²⁻(aq) : $K_c = 10^{-1}$, [ions] = 0,01 M.

1b) Pour compléter les zones de prédominance des différentes espèces Zn(s), Zn²⁺(aq), Zn(OH)₂(s), et Zn(OH)₄²⁻(aq) on doit trouver les équations des différentes droites qui composent le diagramme de Pourbaix du zinc. Etablir les différentes équations en considérant de façon consécutive : les transferts de proton(s), les transferts d'électron(s) ainsi que les transferts de proton(s) couplés aux transferts d'électron(s).

Ecrire les équations $E = f(\text{pH})$ sous chaque droite du diagramme de Pourbaix du zinc et compléter les zones de prédominance en indiquant l'espèce chimique correspondante à chaque zone.

2) Le pH de l'eau de pluie est de 5. Lorsque l'on plonge une électrode de zinc dans de l'eau de pluie non désaérée à 298,15 K, on trouve que le potentiel d'équilibre de cette électrode est : $E_{\text{eq}} = -0,430 \text{ V}$ (vs ESH).

2a) Le point de coordonnées (5 ; - 0,430) se situe dans la zone de stabilité de :

- Zn(s) ☐
- Zn(OH)₂(s) ☐
- Zn(OH)₄²⁻(aq) ☐
- Zn²⁺(aq) ☐

2b) Pour comprendre le comportement du zinc au point (5 ; - 0,430), il faut comparer le potentiel standard apparent du couple du zinc concerné avec ceux de l'eau.

Calculer les potentiels standards apparents des couples de l'eau dans ces conditions de pH à 298,15 K. Les données sont les suivantes : $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,000 \text{ V}$ (vs ESH à pH = 0) et $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229 \text{ V}$ (vs ESH à pH = 0).

Le potentiel standard apparent du couple redox du zinc concerné est-il différent de son potentiel standard ?

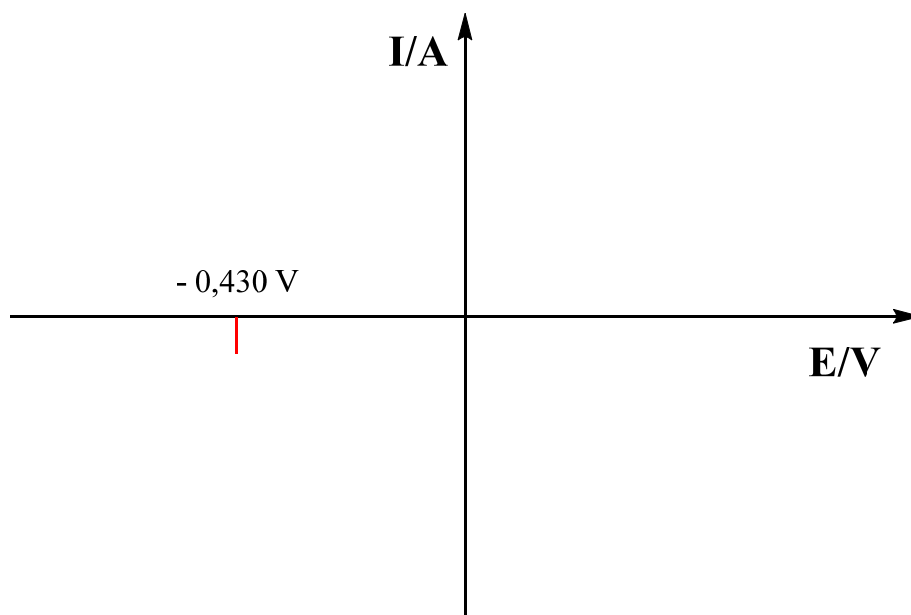
- oui ☐
- non ☐

2c) En vous basant sur les réponses données aux questions précédentes, répondre aux affirmations suivantes :

	Vrai	Faux
▪ Le potentiel d'équilibre de l'électrode de zinc mesuré correspond au potentiel de corrosion E_{corr} .	☐	☐
▪ Le potentiel d'équilibre de l'électrode de zinc mesuré est inférieur au potentiel standard du couple Zn^{2+}/Zn .	☐	☐
▪ Au potentiel d'équilibre on observe l'oxydation du zinc.	☐	☐
▪ Le phénomène de corrosion du zinc dans ces conditions de pH est majoritairement dû à $\text{H}^+(\text{aq})$.	☐	☐
▪ Le phénomène de corrosion du zinc dans ces conditions de pH est majoritairement dû à O_2 dissout.	☐	☐
▪ Si l'eau de pluie avait été dégazée pour chasser l'oxygène naturellement présent, la corrosion n'aurait pas eu lieu.	☐	☐

3) On s'intéresse à présent à la cinétique de corrosion du zinc dans l'eau de pluie à pH = 5. Pour se faire, on polarise l'électrode de zinc de $-1,2\text{ V}$ à $0,2\text{ V}$ en LSV à $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sans désaérer l'eau de pluie à pH = 5. Le montage utilisé est un montage à trois électrodes : WE en Zn, CE en Pt et ESH comme RE.

3a) En vous aidant du diagramme de Pourbaix du zinc, dessiner la courbe de polarisation de la WE entre $-1,2\text{ V}$ et $0,2\text{ V}$ à pH = 5. Indiquer les différents domaines rencontrés (*i.e.* : réduction, corrosion, passivation, domaine capacitif, oxydation...). Faire figurer sur cette courbe les réactions électrochimiques observées.



3b) On s'intéresse au domaine de potentiels où le courant $I = I_F$ et où I_F est contrôlé par la cinétique du transfert électronique. Ecrire l'équation de Butler Volmer qui décrit J_{tc} en fonction de J_{corr} , η , β_a et β_c .

A partir de cette équation, donner les expressions de J_{tca} et J_{tcc} .

Ecrire les réactions électrochimiques majoritaires relatives à J_{tca} et J_{tcc} .

3c) Pour la branche anodique, à $298,15\text{ K}$, la linéarisation de l'équation de Butler Volmer de l'électrode de zinc à l'expression analytique suivante : $\eta = 7,740 \times 10^{-2} \log(j_{tca}) - 6,190 \times 10^{-3}$

Pour la branche cathodique, à 298,15 K, la linéarisation de l'équation de Butler Volmer de l'électrode de zinc à l'expression analytique suivante :

$$\eta = -7,800 \times 10^{-2} \log |j_{\text{tec}}| + 7,780 \times 10^{-3}$$

Compléter le tableau suivant en vous basant sur l'expression de la branche anodique pour accéder à la densité de courant de corrosion j_{corr} . Donner les résultats arrondis à 3 chiffres après la virgule.

β_a (V)	α_a	β_c (V)	α_c	j_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

En vous basant sur le coefficient de transfert de charge α , on peut dire que la cinétique de corrosion est :

- plutôt rapide ☐
- plutôt modérée ☐
- plutôt lente ☐

3d) Exprimer la vitesse de corrosion ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) et calculer la perte de masse de zinc par année ($M(\text{Zn}) = 65,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et considérer 365 jours par an). Les résultats seront arrondis à trois chiffres après la virgule.

3e) En utilisant la masse volumique du zinc qui est de $7,134 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, calculer la perte d'épaisseur du revêtement par année. Cette perte sera exprimée en cm. Les résultats seront arrondis à 3 chiffres après la virgule.

3f) Sachant que l'épaisseur du revêtement est de 0,7 mm, calculer la durée au bout de laquelle le fer sera à nu.

Le résultat vous paraît-il raisonnable ?

II. Protection électrochimique du fer en utilisant une électrode sacrificielle

Les coques des bateaux sont réalisées en acier. Elles ont beau être traitées et peintes, l'action conjointe de l'oxygène et des chlorures présent dans l'eau de mer provoque la corrosion rapide de ces dernières. L'oxygène agit comme oxydant direct et les chlorures comme agents dépassivants. Sachant qu'il n'est pratiquement pas possible de galvaniser à chaud toute la coque du bateau, on procède à une réduction électrochimique en créant une pile entre une électrode sacrificielle et la coque du bateau.

1) L'utilisation du zinc comme électrode sacrificielle

Pour savoir si le zinc peut être utilisé comme protecteur du fer, c'est-à-dire comme électrode sacrificielle, on construit une pile comportant une électrode fer et une électrode de zinc en solution aqueuse de NaCl à 0,6 M à pH = 5. Le pont salin est constitué de la solution aqueuse de NaCl à 0,6 M à pH = 5.

- Compartiment 1 : Fe(s)/FeCl₂(aq), solution aqueuse de NaCl à 0,6 M à pH = 5
- Compartiment 2 : Zn(s)/ZnCl₂(aq), solution aqueuse de NaCl à 0,6 M à pH = 5

Basé sur les diagrammes de Pourbaix du fer et du zinc, les solutés à considérer à ce pH sont : Fe²⁺(aq), Zn²⁺(aq), Na⁺(aq), Cl⁻(aq). Les potentiels standards et les conditions à considérer sont donnés ci-dessous à 298,15 K. Le choix de HClO (aq) comme oxydant au lieu de Cl₂(g) est basé sur le diagramme de Pourbaix du chlore à pH = 5.

- $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440 \text{ V}$ (vs ESH à pH = 0) et $[\text{Fe}^{2+}(\text{aq})] = 0,01 \text{ M}$
- $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}$ (vs ESH à pH = 0) et $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] = 0,01 \text{ M}$
- $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,000 \text{ V}$ (vs ESH à pH = 0) et $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ Bar}$
- $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229 \text{ V}$ (vs ESH à pH = 0) et $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ Bar}$
- $E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^0 = 1,500 \text{ V}$ (vs ESH à pH = 0) et $[\text{Cl}^-(\text{aq})] = [\text{HClO}(\text{aq})] = 0,6 \text{ M}$
- $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,710 \text{ V}$ (vs ESH à pH = 0) et $[\text{Na}^+(\text{aq})] = 0,6 \text{ M}$

1a) Ecrire les différentes équations redox. Etablir les équations des potentiels d'équilibre et calculer la valeur de ces derniers à 298,15 K.

1b) Sur une frise verticale classer les espèces redox dans le sens décroissant des potentiels standards ou standards apparents et entourer les espèces présentes en solution en considérant que l'oxygène est naturellement présent en solution aqueuse à 0,5 M.

1c) A l'aide de la règle du γ , donner les différentes réactions redox qui peuvent se produire.

Si l'on veut étudier la réaction rédox entre le fer et le zinc, doit-on dégazer les solutions ?

▪ oui ☐

▪ non ☐

La présence de $H^+(aq)$ est-elle considérée comme interférant dans la réaction rédox étudiée ?

▪ oui ☐

▪ non ☐

Dans la réaction rédox désirée, le fer joue le rôle de :

▪ anode ☐

▪ cathode ☐

Dans la réaction rédox désirée, le zinc joue le rôle de :

▪ anode ☐

▪ cathode ☐

Dans la réaction rédox désirée, le zinc joue-t-il son rôle de protection du fer ?

▪ oui ☐

▪ non ☐

2) Etude de la pile zinc-fer

2a) Calculer le $\Delta_r G^0$ à 298,15 K de la réaction rédox qui se produit entre le zinc et le fer. En déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction. Les résultats seront arrondis à trois chiffres après la virgule.

Pour être efficace, la réaction rédox doit être considérée comme totale. Est-ce le cas ?

▪ oui ☐

▪ non ☐

2b) En utilisant les potentiels d'équilibre calculés et en négligeant la résistance interne de la pile, calculer la tension délivrée par cette dernière. Les coefficients de surtension anodique et cathodique lors de la décharge de la pile sont $\eta_a = 0,02$ V et $\eta_c = -0,03$ V. Les résultats seront arrondis à trois chiffres après la virgule.

2c) Dans un environnement marin à pH = 8, les couples rédox à considérer sont $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}$. Les potentiels d'équilibre aux mêmes concentrations en ions sont les suivants :

$$E_{\text{eq}(\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe})} = -0,067 - 0,059\text{pH}$$

$$E_{\text{eq}(\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn})} = -0,418 - 0,059\text{pH}$$

En considérant les coefficients de surtension $\eta_a = 0,01$ V et $\eta_c = -0,1$ V et en négligeant la résistance interne de la pile, calculer la tension de cette dernière dans les conditions marines. Les résultats seront arrondis à trois chiffres après la virgule.

Le modèle de cette protection peut être décrit comme une pile branchée aux bornes d'une résistance R . Sachant que l'efficacité de la protection est reliée au courant débité par la pile, l'efficacité de protection en milieu marin à $\text{pH} = 8$ sera :

▪ meilleure qu'à $\text{pH} = 5$

☐

▪ moins bonne qu'à $\text{pH} = 5$

☐

3) Application de la pile zinc-fer à la protection des coques de bateaux.

3a) En conditions réelles, on observe que la densité de courant faradique délivrée par une électrode de zinc fixée à une coque de bateau est en moyenne de $0,01 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Sachant que la coque du bateau à protéger est de 40 m^2 , calculer la perte de zinc par année ($\text{mol} \cdot \text{an}^{-1}$). On comptera qu'une année comporte 365 jours. Les résultats seront arrondis à trois chiffres après la virgule.

3b) Pour maintenir une densité de courant faradique moyenne de $0,01 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, il faut que la quantité de matière de Zn disparue par année représente 60% au maximum. Calculer la masse zinc à fixer sur la coque du bateau. $M(\text{Zn}) = 65,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les résultats seront arrondis à trois chiffres après la virgule.

3c) Sachant que les électrodes de zinc pour bateau font 3,1 kg, donner le nombre d'électrodes consommées par année. Arrondir à l'entier naturel supérieur.