



Master2 CM

2024

Correction de l'examen d'électrochimie et application

**Questions de cours** (7pts)

1/ Faux par ce que il ne faut pas qu'il y ait un blocage cinétique c-à-d pour que la réaction peut se dérouler il faut qu'il existe un potentiel  $E_m$  mixte tel que  $i_a = -i_c$  et du point de vue thermodynamique la réaction est possible thermodynamiquement lorsqu'on peut mettre le signe gamma

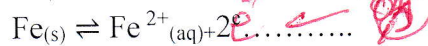
2/ Faux par ce que Le phénomène cinétique limitant est le transport de matière TM, quelle que soit la valeur du potentiel de l'électrode E: on parle dans ce cas de système réversible (ou système rapide).

3/ vrais

4/ Faux par ce que le modèle de Helmholtz est très simple, dans lequel l'excès de charge du côté de l'électrolyte est réparti de manière uniforme en vis-à-vis de celui du métal,

**Exercice 1** (6pts)

1) La demi équation d'oxydation du fer métallique en considérant uniquement le couple :  $Fe_{aq}^{2+}/Fe(s)$  est :



2) -Les métaux susceptibles de protéger la coque en acier ce sont tous ceux dont le potentiel standard est **inférieur** à celui du fer, a savoir, Zn, Al et Mg.....

-L'anode est qualifiée de sacrificielle car c'est elle qui est oxydée par l'oxygène, empêchant toute réaction entre le fer et l'oxygène. L'anode est progressivement consommée, elle est sacrifiée pour protéger la coque en fer.

3) L'oxydation du Zinc  $Zn_{(s)} \leftrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$   
 Déterminons d'abord la masse de zinc consommée en une année.

Comme  $n_{Zn} = \frac{m_{Zn}}{M_{Zn}}$  Alors  $m_{Zn} = n_{Zn} M_{Zn}$

D'après cette équation de l'oxydation du Zinc :  $n_{Zn} = \frac{n(e)}{2}$  donc  $m_{Zn} = \frac{n(e)}{2} M_{Zn}$

La charge électrique échangée au cours de la réaction est :  $Q = n(e) \cdot q$  où  $n(e)$  correspond à la quantité de matière d'électrons libérée par l'oxydation du zinc.

Ainsi  $n(e^-) = \frac{Q}{q}$  alors  $m_{Zn} = \frac{Q}{2q} M_{Zn}$

D'après  $n_{Zn} = \frac{Q}{2q}$  on a  $Q = I \Delta t$

La densité de courant  $J = 0,1 A \cdot m^{-2}$

$J = \frac{I}{S}$   $I = J \cdot S$  ainsi  $Q = J \cdot S \cdot \Delta t$

Finalemnt  $m_{Zn} = \frac{J \cdot S \cdot \Delta t}{2q} M_{Zn}$

$m_{Zn} = \frac{0,1 \times 40 \times (365 \times 24 \times 3600)}{2 \times 9.65 \times 10^4} \times 65,4 = 4.27 \times 10^4 g$

Soit environ 43 kg de zinc consommé par an.

L'anode sacrificielle doit être remplacée lorsqu'elle a perdu 50 % de sa masse.

La masse totale de zinc à répartir doit être égale au double de la masse consommée.

$m_{Zn\ totale} = 4.27 \times 10^4 \times 2 = 8.54 \times 10^4 = 85.4 Kg$

**Exercice2**

Exo 2 (7pts)

1) La solution est désaérée et l'espèce responsable de la corrosion du fer est le proton. La

réaction d'oxydation du Fer en cation  $Fe^{2+}$  s'écrit :  $Fe_{(s)} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

La réaction de réduction du proton s'écrit :  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

2) Le potentiel thermodynamique du couple  $Fe^{2+}/Fe$  s'écrit :

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + 0,06/2 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe]}$$

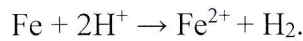
Avec  $[Fe^{2+}] = 10^{-6} M$   
 $E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44 + 0,03 \log 10^{-6} = -0,62V$

Le potentiel thermodynamique du couple  $H^+/H_2$  est donné, lorsque  $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$ , et  $pH = 1$ , par

$$E_1 = E^0_{H^+/H_2} + 0,05/2 \log \frac{[H^+]}{p_{H_2}}$$

$$E_1 = -0,06pH = -0,06V$$

Cette valeur est supérieure à  $E_{th, Fe^{2+}/Fe} = -0,62V$  donc l'électrode de fer est corrodée par le proton selon la réaction bilan :



3) A partir de  $E_{cor}$  déterminée de la figure 1 et de l'expression de Stern trouvez les pentes des droites de **Tafel  $\alpha$  et  $\beta$**  et comparez les

$$I = I_{cor} \left[ \exp\left(\frac{E - E_{cor}}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{cor}}{b_c}\right) \right]$$

$$I_a = I_{cor} \exp\left(\frac{E - E_{cor}}{b_a}\right)$$

$$\ln x = 2,3 \log x$$

$$\log I_a = \log I_{cor} + \frac{1}{b_a 2,3} (E - E_{cor}) \quad (1)$$

Selon Tafel  $E - E_{cor} = \alpha_a + \beta_a \log I_a$

$$\log I_a = -\frac{\alpha_a}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_a} (E - E_{cor}) \quad (2)$$

L'identification entre 1 et 2 permet d'avoir

$$\frac{1}{b_a 2,3} = \frac{1}{\beta_a}$$

$$\frac{1}{\beta_a} = \text{pente}_{\text{anodique}} = \frac{1+0,5}{0,1-0} = 15$$

$$b_a = \frac{1}{15 \times 2,3} = 0,029$$

$$\beta_a = \frac{1}{15} = 0,06$$

$$I_c = -I_{cor} \exp\left(-\frac{E - E_{cor}}{b_c}\right)$$

$$\log |I_c| = \log I_{cor} - \frac{1}{b_c 2,3} (E - E_{cor}) \quad (1')$$

$$E - E_{cor} = \alpha_c + \beta_c \log |I_c|$$

$$\log |I_c| = -\frac{\alpha_c}{\beta_c} + \frac{1}{\beta_c} (E - E_{cor}) \quad (2')$$

L'identification entre (1') et (2') permet d'avoir

$$\frac{1}{\beta_c} = -\frac{1}{b_{c2,3}} = \text{pente cathodique} = \frac{0 - (-0,5)}{0,01} = -5$$

$$b_c = \frac{1}{2,3 \cdot 5} = 0,086$$

$$\beta_c = -0,2$$

$$I_{cor} = \log | -0,5 | = 0,301 \mu\text{A}$$

$$I = I_{cor}/S = 0,301/7,87 \cdot 10^{-3} = 38,24 \mu\text{A cm}^{-2}$$

Le courant de corrosion se détermine à l'intersection des deux droites de Tafel dans la représentation semi-logarithmique de la Fig. 1. On trouve :  $I_{cor} = 0,301 \mu\text{A} \Rightarrow i_{cor} = I_{cor}/S = 38,24 \mu\text{A cm}^{-2}$

