

Rappel : le numéro d'anonymat est obligatoire.

Durée de l'épreuve : 1 h 30. Nombre de pages d'énoncé : 4

Aucun document supplémentaire autorisé. Calculatrice autorisée.

On donne la valeur de la constante des gaz parfaits $R=8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, et la constante de Faraday $F=96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Exercice 1 : Cinétique électrochimique

a) Expliquer en quelques mots la signification du coefficient de transfert de charge, souvent noté α , et de j_0 dans l'équation de Butler-Volmer :

$$j = j_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha_o F (E - E_{eq})}{RT} \right) - \exp \left(\frac{-\alpha_c F (E - E_{eq})}{RT} \right) \right)$$

b) On considère la réaction suivante, $\text{Ox} + e^- \leftrightarrow \text{Red}$ à 27°C , sur une électrode plongée dans un électrolyte désaéré et en présence d'un électrolyte support. La figure 1 ci-dessous représente la courbe $\log(|j|)$ en fonction de $E-E_{eq}$ où j est la densité de courant et E_{eq} le potentiel d'équilibre.

Déduire de cette courbe les valeurs des coefficients de transferts de charge pour l'oxydation et la réduction et j_0 . Quelle relation doit relier les coefficients de transfert de charge ?

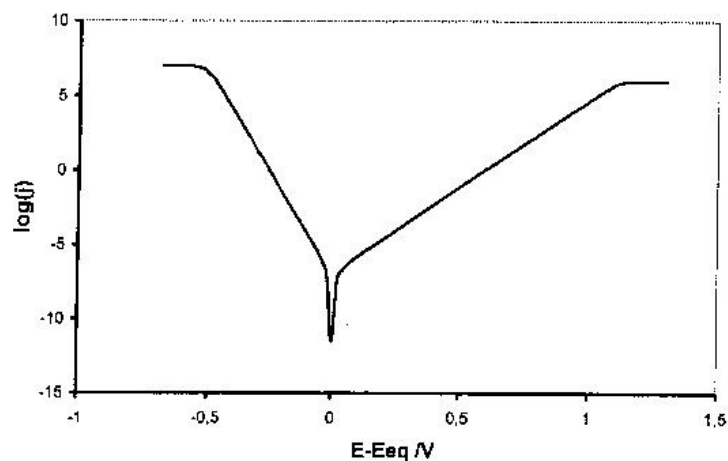


Figure 1

Exercice 2 : Théorie de LEVICH

On considère la réaction d'oxydation d'une espèce moléculaire Sn^{II} en solution.

Les courbes en régime stationnaire courant en fonction de la tension d'électrode, sur la figure 2 ci-dessous, ont été obtenues en utilisant une électrode à disque tournant de Pt plongée dans une solution électrolytique contenant l'espèce Sn^{II} en présence d'électrolyte support à différentes vitesses.

- Expliquer brièvement la forme des courbes courant-tension obtenues. Comment varie le courant limite avec la concentration de Sn^{II} dans la solution ?
- Calculer la caractéristique δx de transport de matière par diffusion et convection de l'espèce étudiée pour $D_x = 6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et une vitesse de rotation de l'électrode de 10^3 tr min^{-1} . Calculer également la constante de transport de matière pour les valeurs de paramètres précédents.

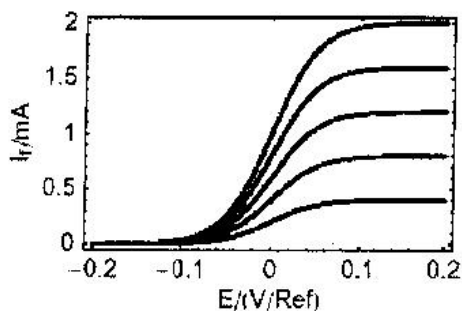
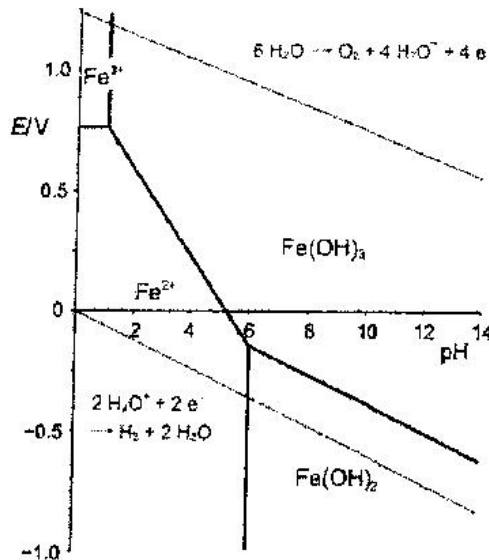


Figure 2

Exercice 3 : Rôle du pH et corrosion

3.1. Indiquer une application de l'électrochimie et expliquer brièvement cette application.

3.2. On donne sur la figure ci-dessous un diagramme potentiel-pH simplifié du fer.



Une solution de Fe^{2+} est-elle stable en présence d'air ? Expliquer pourquoi à l'aide du diagramme.

Figure 3

3.3. Expliquer le fonctionnement d'une anode sacrificielle (Zn et Fe) avec l'aide

a) d'un schéma

b) des courbes $i=f(E)$

Exercice 4 : Ultramicroélectrodes

4.1. Définir en quelques mots la différence entre une 'ultramicroélectrode' et une microélectrode et définir l'influence du type d'électrode et de la vitesse de balayage sur les modes de transport.

Discuter avec l'aide de la figure 4.

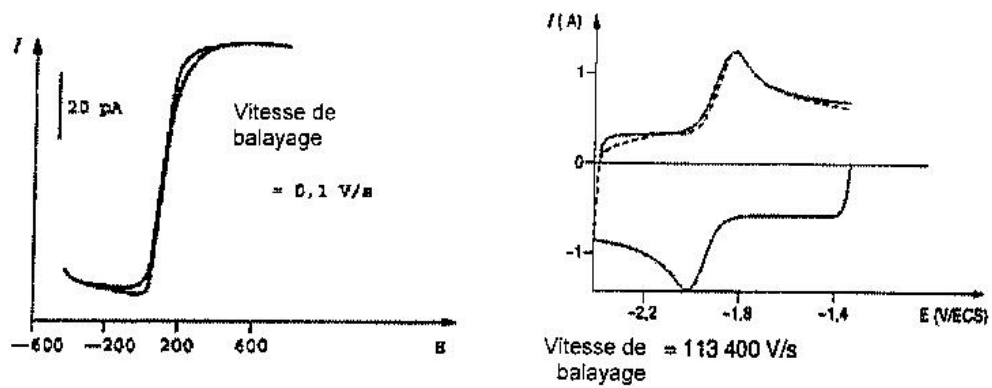


Figure 4

4.3. La chute ohmique, sera-t-elle observée pour une ultramicroélectrode ?