Chapitre C5. Exploitation des courbes i=f(E)

Figure 1

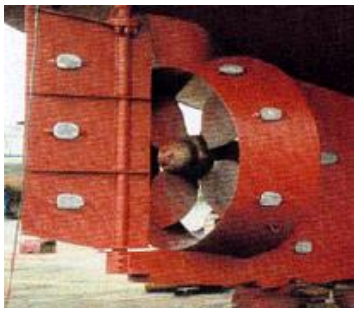


Figure 2

Mis à part les métaux nobles, les éléments métalliques se trouvent à l'état naturel sous forme d'oxydes ou de sels. L'Homme met en œuvre des procédés pour transformer ces oxydes en métaux mais les processus naturels de corrosion ramènent ces métaux à l'état d'oxydes, cf Fig.1 : 20% de la production mondiale d'acier « disparaît » par corrosion chaque année. C'est par conséquent un objectif prioritaire que de lutter contre ce processus naturel par exemple avec des anodes sacrificielles, cf Fig.2.

INTRO :

Le fonctionnement d'un système électrochimique sur les **plans cinétique et thermodynamique** peut être étudié à l'aide des **diagrammes E-pH** et des **courbes intensité-potentiel**.

On utilise ces courbes pour étudier la **corrosion humide** et pour analyser le fonctionnement de dispositifs mettant en jeu la **conversion énergie chimique ↔ énergie électrique**. On s'intéresse donc aux systèmes sièges de réactions d'oxydoréduction **spontanées** (**corrosion**, **piles** électrochimiques) et **forcées** (**électrolyseurs**).

Buts de ce chapitre : Avec les courbes $i = f(E)$: interpréter les phénomènes de corrosion et analyser les solutions pour lutter contre la corrosion ; étudier la conversion et le stockage d'énergie électrochimique.

Prérequis :

MPSI : Diagrammes E-pH

MP : C3 Thermodynamique de l'oxydo-réduction ; C4 Description des courbes $i = f(E)$

Plan du chapitre :

A) Corrosion humide et protections contre la corrosion 2
1) Définitions – Agents oxydants 2
2) Interprétation de la corrosion uniforme avec les courbes E-pH et i-E 4
3) Interprétation de la corrosion différentielle 6
4) Protection contre la corrosion 8
B) Energies chimique et électrique : conversion et stockage 10
1) Systèmes électrochimiques - Rappels 10
2) Lien entre fonctionnement d'une pile / d'un électrolyseur et courbes $\boldsymbol{i = f(E)}$ 10
3) Autres applications de l'électrolyse 13
C) Méthode 14
Annexe n°1 : Exemple des ferraillages (acier) dans le béton 15
Annexe n°2 : Stockage d'énergie sous forme de dihydrogène 16
Annexe n°3 : Comparatif d'accumulateurs 17

A) Corrosion humide et protections contre la corrosion

1) Définitions – Agents oxydants

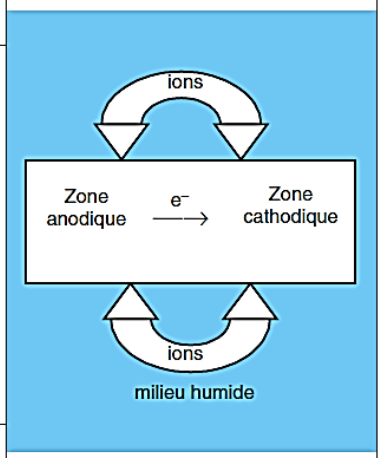
a) Corrosion humide – Facteurs d'influence

La **CORROSION** est le phénomène électrochimique par lequel **les métaux et alliages** subissent, de la part de leur environnement (solution ou atmosphère) une attaque qui les fait évoluer à l'état de **cations métalliques par une réaction d'oxydation**.
Les phénomènes de corrosion sont importants pour un grand nombre de **métaux placés au contact de solutions aqueuses : on parle alors de CORROSION HUMIDE**.
La corrosion humide d'un métal nécessite un **conducteur électronique (le métal)** et un **conducteur ionique** (l'électrolyte).
Lorsqu'on étudie les phénomènes de **corrosion humide, les principaux agents oxydants sont l'eau** (H_2O) **ou les ions oxonium** ($\boldsymbol{H^+}$) **en milieu acide et le dioxygène dissous** (O_2)**.**

NB : On ne tient compte du dioxygène dissous que si l'on considère une solution aqueuse neutre ou basique (*) **et « aérée » ou une solution non homogène.** Pour une solution homogène et acide, la contribution du dioxygène dissous est négligeable par rapport à celle de l'eau ($[O_{2(d)}] \approx 9$ mg.L^{-1} à 20°C). Lorsque **l'oxydant est O_2**, la **corrosion** du métal se fait **sans dégagement de $H_{2(g)}$**.
(*) cf § A.2.c

Le schéma ci-dessous représente le phénomène de corrosion humide.

• **un conducteur métallique** permettant la circulation des électrons entre les zones anodiques et cathodiques	
• **des zones anodiques** où le métal est oxydé : $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$	• **des zones cathodiques** sièges d'une réduction qui peut être : – en milieu acide : $2\,H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ – en milieu neutre désoxygéné : $2\,H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2\,HO^-$ – en milieu neutre oxygéné : $O_2(d) + 2\,H_2O + 4e^- \rightarrow 4\,HO^-$
• un **électrolyte** par l'intermédiaire duquel l'anode et la cathode sont en contact.	



Facteurs d'influence de la corrosion humide :

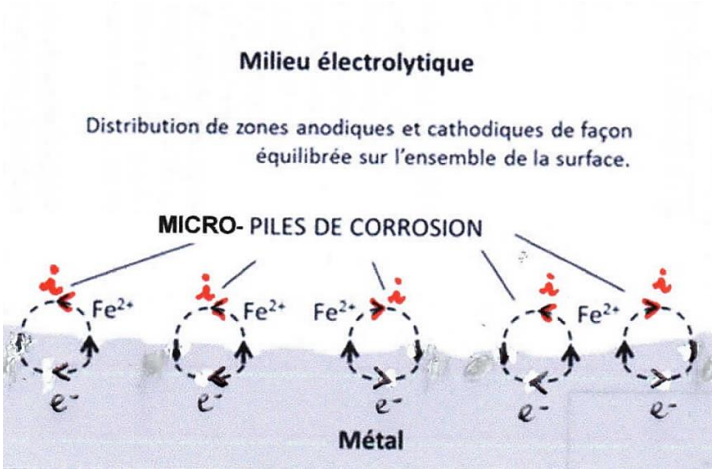
• *facteurs liés à l'électrolyte*	• *facteurs liés au métal*
- **pH** de la solution aqueuse - solution aqueuse **aérée ou désaérée** - solution aqueuse **homogène ou hétérogène** (dilution différentielle, aération différentielle) ⇨ influence sur la **nature de l'agent oxydant** : $\boldsymbol{H_2O}$, $\boldsymbol{H^+}$, $\boldsymbol{O_2}$? - eau douce ou salée	**Hétérogénéité** de - surface (défauts, rayures) - de composition (impuretés, alliage, contact avec un autre métal, soudure) ⇨ influence sur la **zone d'oxydation et la nature du métal oxydé.**

b) Corrosions uniforme et différentielle

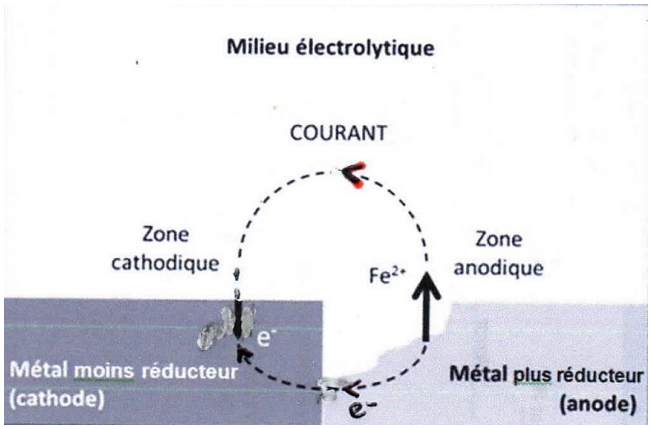
Il y a <u>CORROSION UNIFORME</u> si toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon, la circulation d'électrons au sein du métal est restreinte à une zone microscopique, cf schéma ①.
Conditions : le métal a une surface parfaitement homogène et la solution à son contact est elle aussi parfaitement homogène.

Il y a <u>CORROSION DIFFERENTIELLE</u> (ou non uniforme) lorsque l'attaque s'exerce de façon différente en deux zones de la surface du métal. Il se forme une **pile de corrosion**, constituée d'une **zone d'oxydation anodique** bien **<u>distincte à l'échelle macroscopique</u>** de la **zone de réduction cathodique**. Le courant électrique circule entre ces deux zones, par voie électronique dans le métal, par voie ionique dans le milieu aqueux, cf schémas ② a et b.
Condition : existence d'une **hétérogénéité** quelconque du support (métal) ou du milieu corrosif.

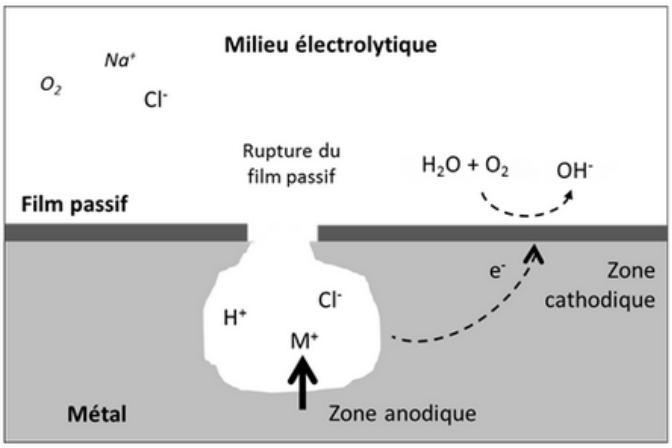
① Schématisation de la **corrosion uniforme**



② Schématisation de deux « formes » de **corrosion différentielle**



②a. ***Corrosion galvanique***



②b. ***Corrosion par piqûres*** : « pitting »

2) Interprétation de la corrosion uniforme avec les courbes E-pH et i-E

a) Aspect thermodynamique : diagrammes potentiel-pH

L'étude thermodynamique de la corrosion humide s'effectue avec les diagrammes E-pH, tels que :
- ***concentration de tracé*** (= concentration des espèces solubles) = $\mathbf{10^{-6}}\ \boldsymbol{mol.L^{-1}}$;
- les ***phases condensées*** (hydroxydes, oxydes…) *considérées sont* ***les plus stables*** car les phénomènes de corrosion sont étudiés sur des durées très longues (≈ 1 an).

Rappels : Dans le diagramme E-pH d'un élément, on distingue trois domaines :

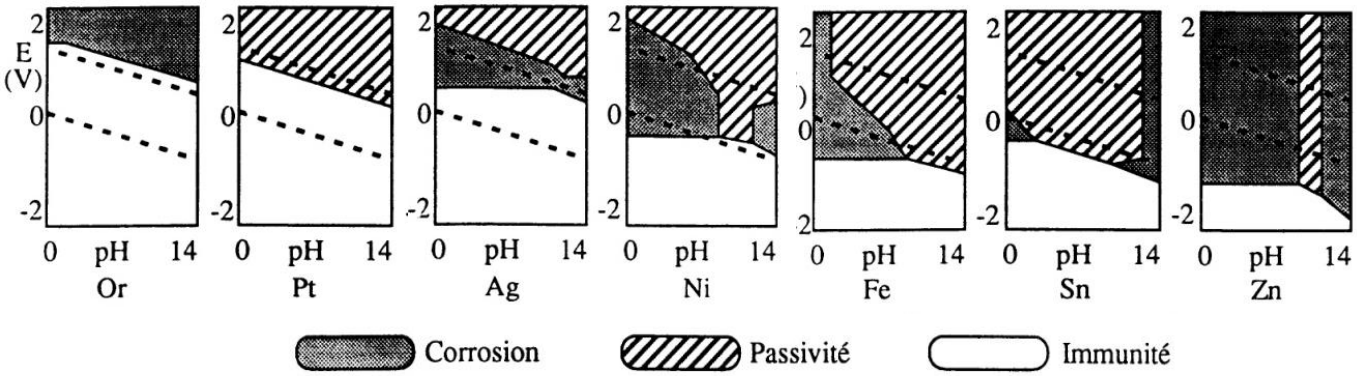
- d'IMMUNITE : domaine de stabilité thermodynamique du **métal** ;

- de la CORROSION : domaine où l'élément métallique prédomine sous **forme soluble** ;

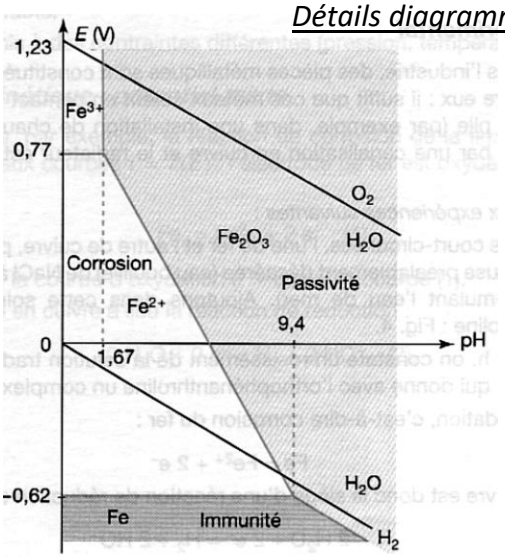
- de PASSIVITE / PASSIVATION : domaine où l'élément métallique existe sous **phase condensée** : oxyde ou hydroxyde **solide**. La corrosion du métal engendre une pellicule sur le métal mais il n'est pas garanti que cette couche empêche toute oxydation ultérieure du métal.

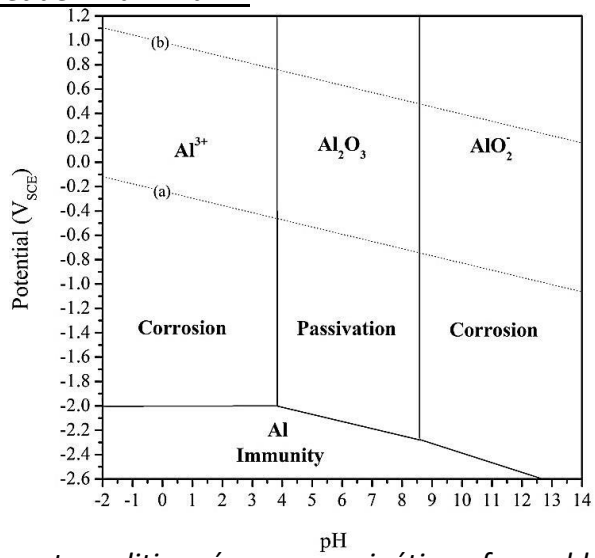
Ex : - Al → la couche d'alumine est imperméable : elle protège le métal contre l'oxydation.
- Fe → la couche d'oxyde ferrique est poreuse : elle n'empêche pas l'oxydation en profondeur.

➲ Exercice classique : Connaissant le diagramme E-pH de l'élément métallique M, la réaction entre le métal $M_{(s)}$ et un oxydant (H_2O ou O_2) est-elle thermodynamiquement possible ? Répondre à cette question pour :
- l'or.
- le fer. Préciser les réactions selon le pH de la solution et l'oxydant considéré.



Détails diagrammes du Fer et de l'Aluminium :





La corrosion, si elle est thermodynamiquement possible, est conditionnée par une cinétique favorable. Ce sont les courbes $i = f(E)$ qui donnent des informations sur la cinétique.

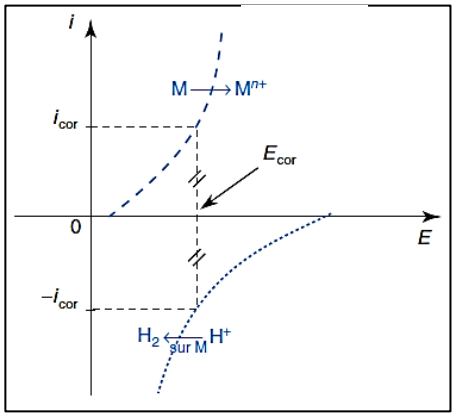
b) Aspects thermodynamique et cinétique : courbes $i = f(E)$ – Potentiel et courant de corrosion

Pour étudier la cinétique des réactions redox associées à la corrosion, on considère un système tel que **toutes les espèces intervenant dans la réaction sont en contact**.

On exploite les **courbes $i = f(E)$** représentant l'**oxydation du métal $M_{(s)}$** et la **réduction de Ox_2 (= eau ou dioxygène) sur $M_{(s)}$**, en s'appuyant sur les mêmes considérations qu'au § D du ChC4 :

- **unicité du potentiel d'oxydoréduction** : le potentiel d'oxydoréduction E prend une valeur identique pour tous les couples mis en contact.
- $\boldsymbol{i_a = -i_c}$: les électrons cédés par red_1 sont intégralement captés par ox_2.

◆ Dans le cas de l'oxydation d'un métal (Red_1) par un oxydant (Ox_2 = eau ou dioxygène), le **potentiel mixte** est appelé **POTENTIEL DE CORROSION**.
◆ L'intensité anodique est appelée **INTENSITE DE CORROSION** i_{cor}. **La corrosion du métal est d'autant plus rapide que l'intensité de corrosion est élevée**.
◆ La densité surfacique de courant anodique est appelée **DENSITE DE COURANT DE CORROSION** j_{cor}.



*Rq : Les densités surfaciques de courant anodique j_a et cathodique j_c sont exactement opposées si les **surfaces anodiques et cathodiques sont égales**.*

c) Exemples – Influence du pH et du dioxygène

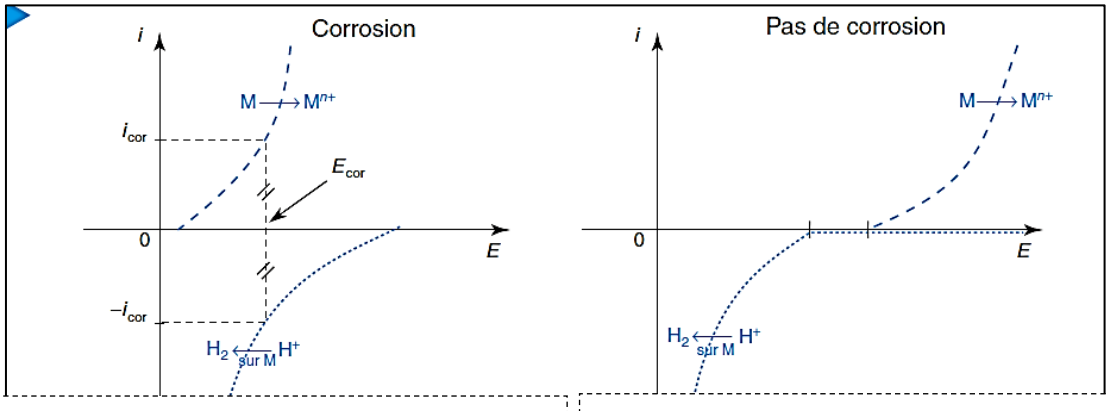
- **Corrosion en milieu acide**

Agent oxydant considéré : $\mathbf{H^+_{(aq)}}$ – ½ équation de **réduction** : $\boldsymbol{2H^+ + 2e^- = H_{2(g)}}$

Aspect **thermodynamique : diagrammes E-pH** superposés de l'élément M et de l'eau :

Domaines de stabilité du métal et de l'eau disjoints ⇨ corrosion thermodynamiquement possible.

Aspect **cinétique** : **courbes $i = f(E)$** de l'**oxydation du métal** et de la **réduction de H^+ sur ce métal**.



Corrosion « rapide » : La corrosion du métal s'accompagne d'un dégagement de $H_{2(g)}$ à la surface du métal.

Blocage cinétique : Il existe un fort surpotentiel du couple $H^+/H_{2(g)}$ sur le métal : « ***immunité cinétique*** ».

NB : **Plus le milieu est acide, plus la corrosion du métal par H^+ est rapide.** En effet, plus le pH est faible, plus le potentiel de Nernst de H^+/H_2 est élevé et plus l'intensité de corrosion est élevée.

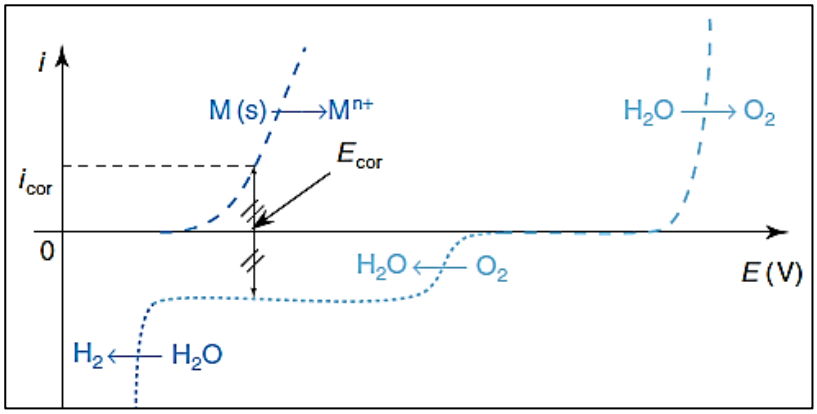
- **Corrosion en milieu neutre (ou basique) oxygéné**

Le potentiel de Nernst de $H_2O/H_{2(g)}$ diminue avec le pH. Pour certains métaux, au-dessus d'un certain pH, le potentiel de corrosion pour les couples $M^{n+}/M_{(s)}$ et H_2O/H_2 n'existe pas.
La corrosion du métal dans un tel milieu se justifie en tenant compte de O_2 dissous en solution.

Agent oxydant considéré : **O_2**
½ équation de **réduction** :

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4HO^-$$

Aspect **cinétique** : **courbes** $i = f(E)$ de l'**oxydation du métal** et de la **réduction de O_2 sur ce métal**.



Milieu neutre (ou basique) oxygéné :
Le métal est corrodé sans dégagement de $H_{2(g)}$ à la surface du métal.
La courbe de réduction de O_2 présente un **palier de diffusion**. C'est la hauteur de ce palier qui contrôle la cinétique de la corrosion.
NB : Plus la concentration en O_2 dissous est élevée, plus la corrosion est rapide.

➲ Exercice classique : Justifier les affirmations ci-dessus.

3) Interprétation de la corrosion différentielle

a) Corrosion par hétérogénéité du milieu (aération différentielle)

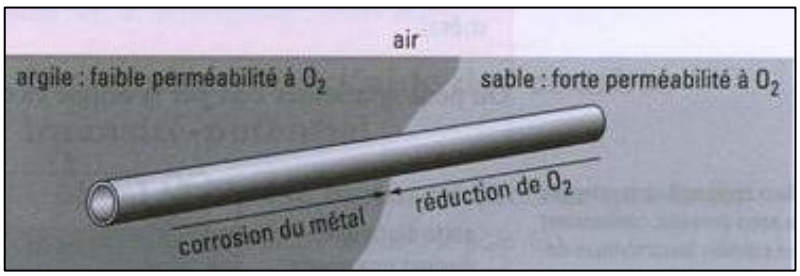


Figure 1

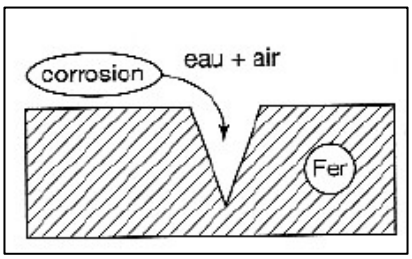


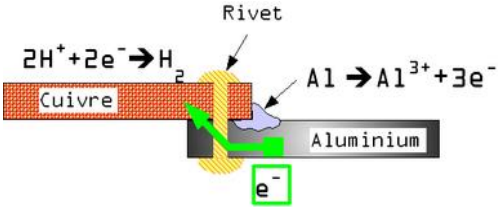
Figure 2

Fig.1 : Cas d'une canalisation en fer enterrée dans 2 sols de natures différentes (argileux à faible teneur en O_2 et sablonneux à forte teneur en O_2).
Observation : le fer rouille dans la zone argileuse donc dans la zone la moins aérée.

Fig.2 : Cas d'une pièce en fer présentant une fissure.
Observation : la corrosion a lieu dans la partie la plus profonde de la fissure, donc la moins aérée : la corrosion se poursuit en profondeur pouvant entraîner la perforation s'il s'agit d'une plaque, cf p.3 fig. ②b.

GENERALISATION : on parle d'**aération différentielle** lorsqu'il y a une **variation de la concentration en O_2 au sein du milieu** dans lequel se trouve le métal.
- dans la zone la moins oxygénée, le métal se corrode ;
- dans l'autre zone, le dioxygène est consommé ce qui tend à diminuer le différentiel d'aération.

b) Corrosion par hétérogénéité du support (métal)

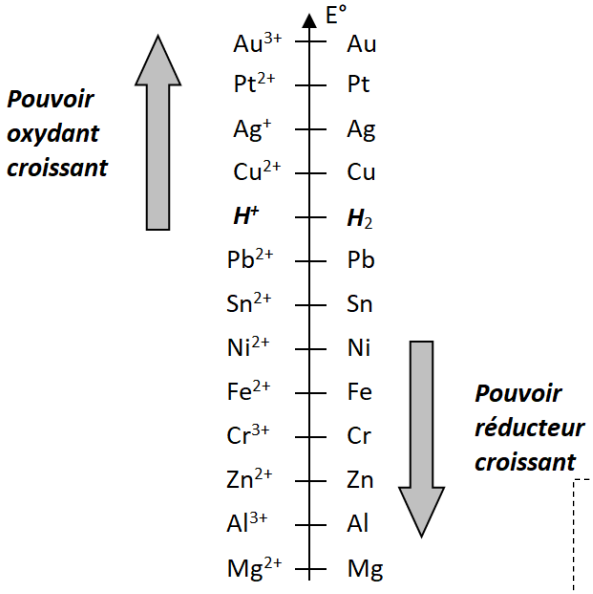


Observations :

- Dans le cas d'un assemblage de tôles aluminium et cuivre par un rivet sans isolation (cf figure ci-contre), on observe l'oxydation de Al.
- Dans le cas d'une canalisation en cuivre amenant l'eau au contact d'un radiateur en fonte (alliage Fe-C), on observe l'oxydation de Fe au niveau de la jonction.
- Si on enroule un fil de zinc autour d'un clou en fer, on observe l'oxydation de Zn et la réduction de O_2 a lieu sur Fe : *https://applilocale.ac-besancon.fr/geogebra/labo/films/corrosion/corrosion.htm*.

♦ Aspect thermodynamique : échelle de potentiels

On classe les couples redox selon leur potentiel standard. Plus un métal a un fort potentiel standard, plus son pouvoir réducteur est faible et moins la corrosion est thermodynamiquement favorable.
Un métal noble est un métal qui résiste à la corrosion (E° élevé – faible pouvoir réducteur).



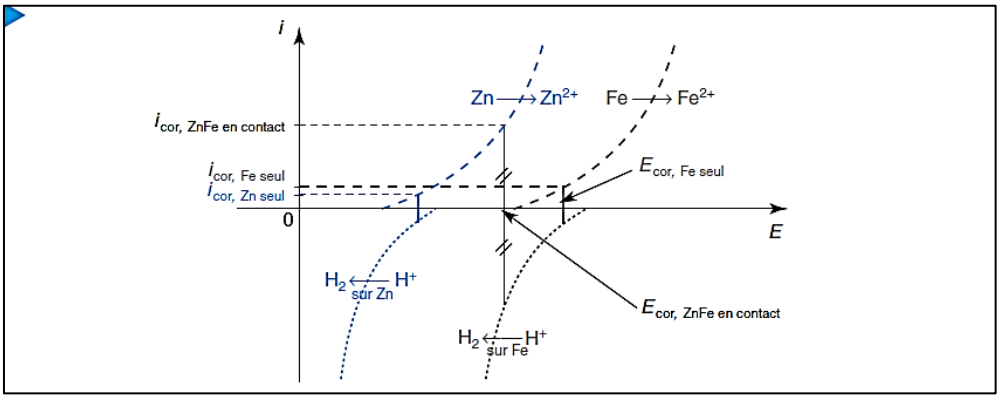
Or	+ 1.45 V
Platine	+1.2
Mercure	+0.850
Argent	+0.794
Cuivre	+0.337
Hydrogène	0
Plomb	-0.126
Etain	-0.14
Nickel	-0.23
Cadmium	-0.402
Fer	-0.440
Zinc	-0.763
Aluminium	-1.66
Magnésium	-2.371

Potentiels standards des couples apparaissant dans l'échelle.
En toute rigueur, il faudrait comparer les potentiels de corrosion mais leurs valeurs ne sont pas tabulées...

GENERALISATION : on parle de **corrosion galvanique** lorsqu'on a **2 métaux en contact**, cf p.3 fig.②a :
- le **métal le plus réducteur** est **corrodé** : ce métal joue le rôle d'**anode** ;
- la réduction de l'agent oxydant a lieu sur le **métal le moins réducteur** qui joue le rôle de **cathode**.

♦ Aspect cinétique : courbes $i = f(E)$ ⇨ nature des électrodes

Une réaction d'oxydoréduction se produit spontanément entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort de couples redox mis en présence (constante d'équilibre la plus élevée), cf TP10.



➲ **Interprétation à connaître** *:* Dans le cas d'un contact Fe/Zn, avec les courbes $i = f(E)$ ci-dessus, interpréter le phénomène de corrosion galvanique.

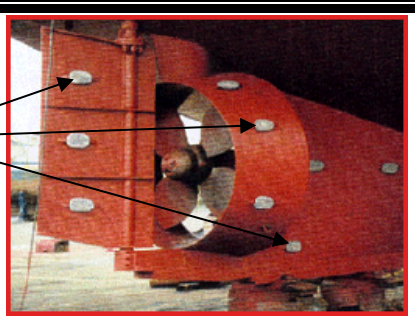
4) Protection contre la corrosion

Pour lutter contre la corrosion, on peut faire en sorte :
- **d'éviter le contact** entre le métal à protéger et le milieu corrosif : protection par revêtement ;
- **de ralentir / éviter l'oxydation** du métal : protection par anode sacrificielle ou par courant imposé.

a) Anode sacrificielle

On peut protéger un métal en le mettant **en contact avec un métal** plus réducteur.
Cette méthode de protection se justifie de la même façon que la corrosion galvanique (§ A.3.b) :
Le **métal protecteur** est nommé **ANODE SACRIFICIELLE** car il subit une oxydation alors que **le métal à protéger sert de cathode** pour la réduction de H_2O ou de O_2 et ne subit alors pas d'oxydation.
Il faut remplacer régulièrement les pièces de métal protecteur.

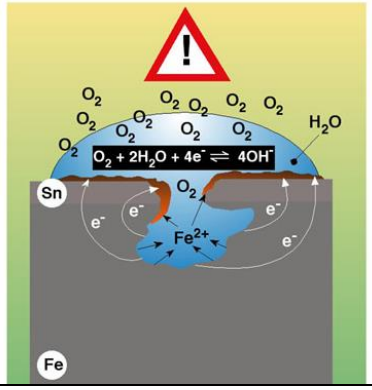
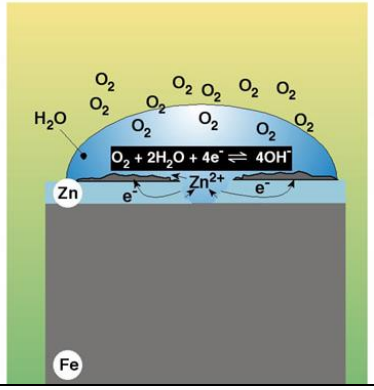
Cette technique est particulièrement utilisée pour la protection des coques de bateaux.
Dans le cas du fer, on utilise le plus souvent des anodes sacrificielles en zinc.



b) Protection par revêtement

On peut **isoler le métal à protéger en l'entourant d'un film** plastique, d'un vernis ou d'une peinture. Pour que la protection soit efficace, il faut que le revêtement reste intact (absence de rayures). Afin de rendre ce revêtement plus résistant, on peut réaliser un **REVETEMENT METALLIQUE** avec un **métal moins réducteur** (cf ①) **ou plus réducteur** (cf ②) **que le métal à protéger**.

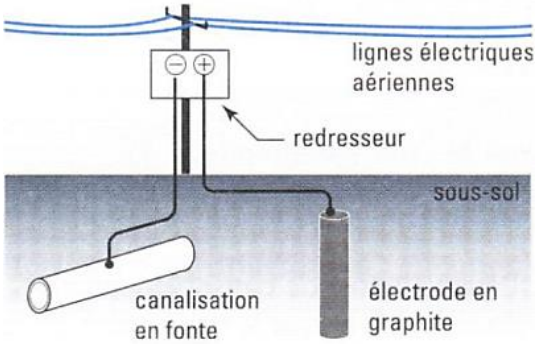
Discussion à connaître : conséquence d'une rayure du revêtement métallique d'une pièce en fer

① **Si on recouvre le fer par un métal moins réducteur** (Nickel, Etain...) alors celui-ci protègera le fer en l'absence de toute rayure. Cependant dès qu'une rayure apparaît à la surface du métal, le fer sera oxydé et ce de façon accélérée (cf § A.3.b), on a corrosion par piqûres.	② **Si on recouvre le fer par un métal plus réducteur** (Zinc, Aluminium...) le fer sera protégé de la corrosion même lors de l'apparition d'une rayure (cf § A.3.b). *Pour le zinc, on parle d'**électro zingage** (dépôt par électrolyse) ou de **galvanisation** (dépôt par immersion dans $Zn_{(l)}$).*
	
Plaque de fer étamée : on applique une très mince **couche d'Etain (Sn), métal moins réducteur que Fe**. *Cette technique est utilisée dans l'industrie alimentaire pour l'intérieur des boîtes de conserve qui n'est guère soumis à des fissures ou à une dégradation.*	La **couche de Zinc, métal plus réducteur que Fe,** fait office d'anode. Le fer sous la surface de zinc restera protégé. On observe une attaque uniforme étendue de Zn. Malgré la faible épaisseur de la couche, du fait de sa grande superficie, Zn protège durablement Fe. D'autant plus que Zn sera passivé par une couche d'oxyde de zinc.

c) Protection électrochimique par courant imposé – protection cathodique

Cf annexe 1 pour l'exemple du béton armé.

Pour empêcher l'oxydation d'un métal, on doit faire en sorte qu'il s'agisse de la cathode (siège de la réduction).



Pour cela, on peut relier le métal à protéger à un générateur et une électrode. **Le métal est lié au pôle négatif du générateur**. **Le choix du potentiel permet de se placer dans la <u>zone d'immunité</u> du métal à protéger.**

Cette technique est particulièrement utilisée pour les réseaux enterrés de canalisations, notamment les pipelines. L'anode utilisée est une électrode peu chère, en carbone par exemple.

d) Passivation – protection anodique

Elle concerne les métaux passivables qui forment un **oxyde imperméable et résistant** les protégeant de la corrosion (cf § A.2.a).
On fait subir au métal un **traitement oxydant pour accéder à la zone de passivation**.

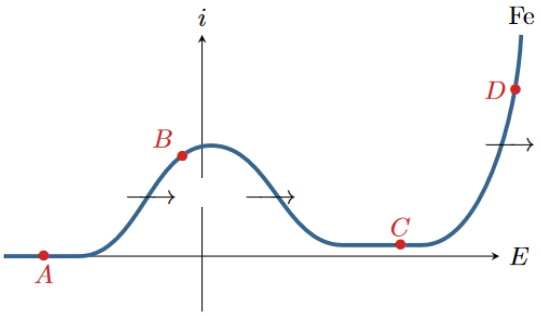
C'est le cas de l'aluminium anodisé (cf § B.3) utilisé dans la fabrication des volets roulants ou de clôtures.

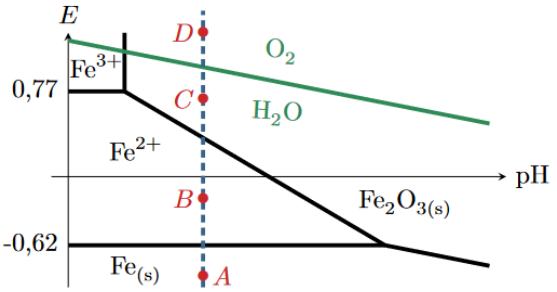
En pratique, peu de métaux purs se passivent réellement. C'est l'une des raisons de l'utilisation d'alliages : ajouter un hétéro-élément (Chrome par exemple) au métal peut permettre une passivation plus facile et/ou plus robuste en surface du métal.

<u>Interprétation du phénomène de passivation sur une courbe $i = f(E)$:</u>

➲ **<u>Exercice classique</u>** : cas du fer

A pH = 4, à l'aide d'un montage à trois électrodes (CE = Pt), on mesure l'intensité dans une anode de fer en fonction du potentiel qui lui est imposé.





Justifier les variations du courant lors de l'augmentation du potentiel en précisant les réactions qui ont lieu en A, B, C et D.

B) Energies chimique et électrique : conversion et stockage

1) Systèmes électrochimiques - Rappels

◆ **PILE** : système permettant de **convertir** de l'énergie **chimique en** énergie **électrique**.
Son fonctionnement est basé sur une **réaction d'oxydoréduction spontanée.**

◆ **ELECTROLYSEUR** : système permettant de **convertir** de l'énergie **électrique en** énergie **chimique**.
Son fonctionnement est basé sur une **réaction d'oxydoréduction non spontanée**, ce qui explique la nécessité d'un apport d'énergie pour **forcer la réaction**.

◆ Un **ACCUMULATEUR** peut fonctionner en récepteur pour convertir l'énergie électrique fournie par l'extérieur en énergie chimique (phase de **charge**) qui sera ensuite convertie en énergie électrique dans le processus de **décharge**. Un accumulateur permet ainsi de **stocker** l'énergie, sous forme chimique, pour l'utiliser ultérieurement.

2) Lien entre fonctionnement d'une pile / d'un électrolyseur et courbes $\boldsymbol{i = f(E)}$

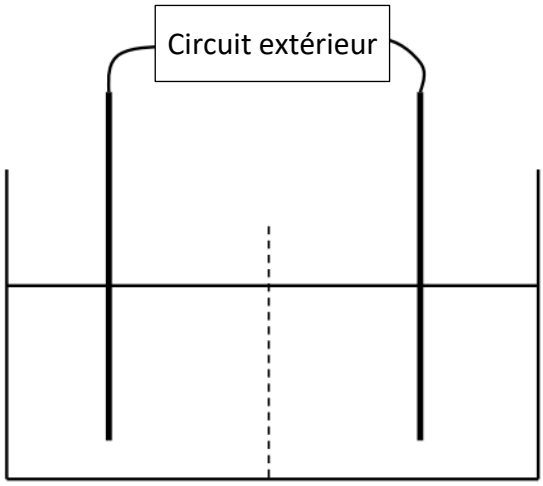
a) Position du problème

◆ On note (1) l'électrode correspondant au pôle négatif du système électrochimique et on note (2) l'électrode correspondant au pôle positif.
On note U la différence de potentiel aux bornes des électrodes ($\boldsymbol{U_P}$ pour la pile et $\boldsymbol{U_E}$ pour l'électrolyseur).

$$\boldsymbol{U = E^+ - E^-} = E_2 - E_1$$

$\forall\ U$, d'après la loi des branches, on a :

$$\boldsymbol{i = i_a = -i_c}$$



b) Cas d'un courant nul : tension à vide / tension de seuil

Pour décrire de façon complète le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur, il faut compléter l'étude thermodynamique par des considérations cinétiques.

♦ La **tension à vide** d'une pile est la tension maximale à ses bornes :

$$\boldsymbol{U_0 = E_{Nernst2} - E_{Nernst1} - \eta_{0,a1} + \eta_{0,c2}}$$

♦ La **tension de seuil** d'un électrolyseur est la tension minimale à appliquer entre ses bornes :

$$\boldsymbol{U_S = E_{Nernst2} - E_{Nernst1} + \eta_{0,a2} - \eta_{0,c1}}$$

avec η_0 les surpotentiels à vide / de seuil avec $\eta_{0,c} < 0$ et $\eta_{0,a} > 0$.

Si les surpotentiels à vide sont nuls, on retrouve les prévisions thermodynamiques.

Les surpotentiels dépendent fortement de la nature des électrodes (cf ChC4 § C.1-3). Le **choix des électrodes***, en particulier pour une électrolyse, est donc important pour un industriel, cf TD.

* *Rq : ce sont souvent des électrodes en graphite ou en métal inerte (Pt) qui sont utilisées mais il existe des électrodes nettement plus élaborées.*

Courbes $i = f(E)$ associées :

Pile	Electrolyseur

c) Cas d'un courant non nul

Dans le cas où $\boldsymbol{i = i_a = -i_c \neq 0}$, la tension aux bornes de la pile / de l'électrolyseur diffère de la tension à vide / de seuil du fait des **aspects cinétique et ohmique** :

- Lorsque la **pile** débite un courant, la **tension à ses bornes est inférieure à la tension à vide** du fait des **surpotentiels** anodique et cathodique et de la **chute ohmique**.
- Pour qu'un courant circule dans **l'électrolyseur**, la **tension à appliquer devra être supérieure à la tension de seuil** afin de vaincre les **surpotentiels** anodique et cathodique et la **chute ohmique**.

Les courbes $i = f(E)$ rendent compte des termes thermodynamique et cinétique de la tension U mais pas de la partie ohmique due à la résistance interne du système électrochimique.

On note $\boldsymbol{R}$ **la résistance interne de la pile ou de l'électrolyseur** provenant de sa constitution : **résistances des conducteurs ioniques (solution électrolytique) et électriques (électrodes)**.

BILAN :

Fonctionnement en **pile** :

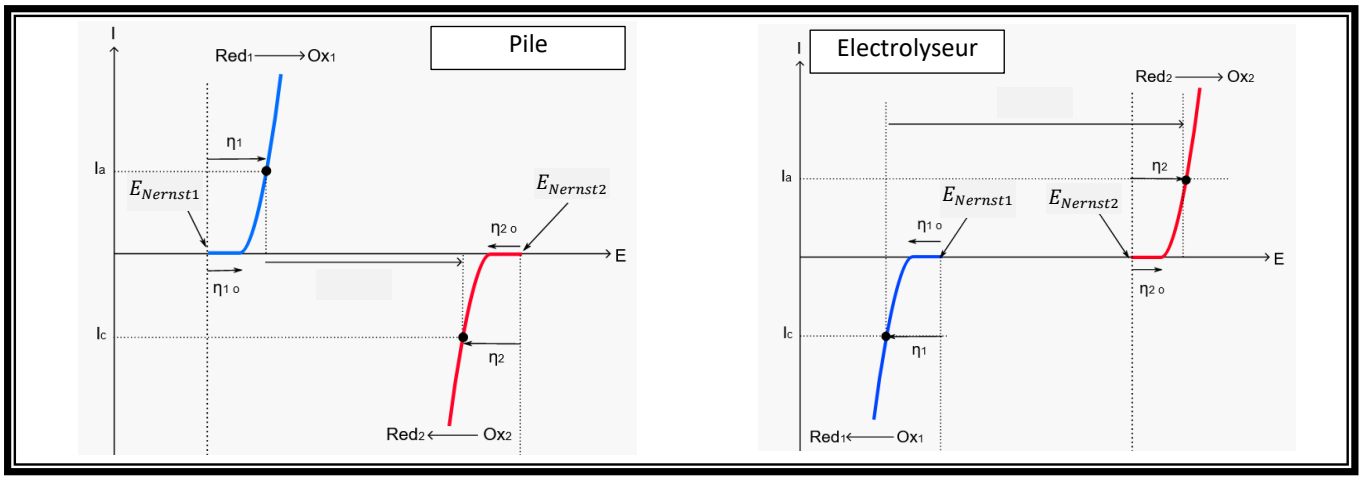
$$\boldsymbol{U_P = \underbrace{E_{Nernst2} - E_{Nernst1}}_{} + \underbrace{\eta_{c2} - \eta_{a1}}_{} - \underbrace{RI}_{} < U_0}$$

Fonctionnement en **électrolyseur** :

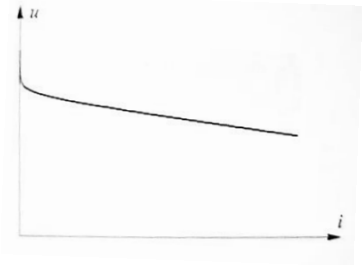
$$\boldsymbol{U_E = \underbrace{E_{Nernst2} - E_{Nernst1}}_{} + \underbrace{\eta_{a2} - \eta_{c1}}_{} + \underbrace{RI}_{} > U_S}$$

thermodynamique *cinétique* *ohmique*

avec η les surpotentiels avec $\eta_c < \eta_{0,c} < 0$ et $\eta_a > \eta_{0,a} > 0$.



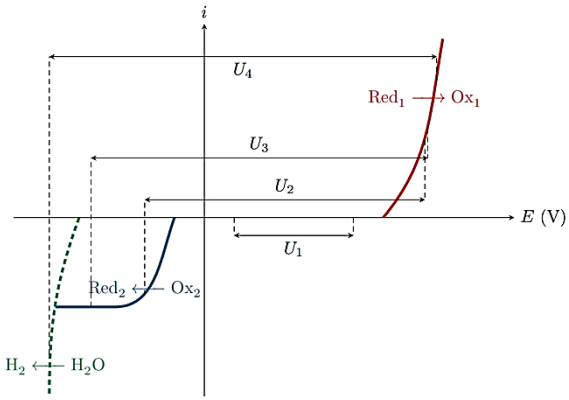
Allure de la caractéristique d'une pile :



· Plus la résistance de la pile est importante, plus la tension à ses bornes sera faible.
Plus la résistance de l'électrolyseur est importante, plus la tension appliquée devra être élevée.

· **Pour minimiser la <u>chute ohmique</u>**, il faut utiliser des **solutions électrolytiques*** **concentrées**.
→ Cela explique le choix de solutions électrolytiques très concentrées en acide sulfurique dans les batteries au plomb.
→ L'eau distillée est très peu conductrice ainsi l'électrolyse de l'eau est réalisée dans une solution rendue conductrice par l'ajout d'additifs : potasse K^+,HO^- ou soude Na^+, HO^- ou acide sulfurique 2 H^+, SO_4^{2-} (cf TP10). Ces additifs sont tels que K^+, Na^+ et SO_4^{2-} sont électro-inertes.
Le **choix des additifs** pour une électrolyse est donc important pour un industriel.
· **L'utilisation de ponts salins ou de membranes** qui séparent les compartiments anodiques et cathodiques **augmentent la résistance interne** du système.

<u>NB</u> : Les courants limites de diffusion, le domaine d'inertie électrochimique du solvant ou la présence de plusieurs espèces électroactives imposent une tension U_E maximale pour un électrolyseur, cf graphique ci-contre.
➲ Quelle tension imposée à l'électrolyseur est la plus judicieuse ?



d) Rendement faradique

Pour comparer les performances d'un électrolyseur sur le plan **chimique** à sa consommation **électrique**, on introduit le **RENDEMENT FARADIQUE** :

$$\eta = \frac{charge\ utile}{charge\ totale\ consommée} = \frac{Q_u}{Q_c}$$

On considère une durée Δt de fonctionnement de l'électrolyseur.

$$Q_u = n_e \mathcal{F}$$

Avec n_e la quantité de matière d'électrons (en mol) consommée par la réaction utile et $\mathcal{F}$ la constante de Faraday.

$$Q_c = I\Delta t$$

Avec I l'intensité du courant supposée constante.

Les charges Q_u et Q_c peuvent ne pas être égales à cause de **réactions parasites** qui consomment une partie de la charge apportée à l'électrolyseur.

La maîtrise de la **composition de l'électrolyte** pour une électrolyse est donc importante pour un industriel afin de maximiser le rendement faradique.

➲ Exercice classique :

Un électrolyseur industriel de capacité moyenne peut produire par électrolyse de l'eau 1000 $m^3 \cdot h^{-1}$ de dihydrogène dans les conditions normales de température et de pression.

i) Calculer le courant électrique nécessaire à cette production dans l'hypothèse d'un rendement faradique de 100 %.

ii) En pratique, il faut imposer un courant de $2{,}9 \cdot 10^6$ A. Déterminer le rendement faradique de cet électrolyseur.

3) Autres applications de l'électrolyse

Outre le stockage d'énergie, l'électrolyse est également utilisée dans l'industrie métallurgique pour la purification de métaux (cf TD) ou pour réaliser un dépôt (cf ci-après et TD).

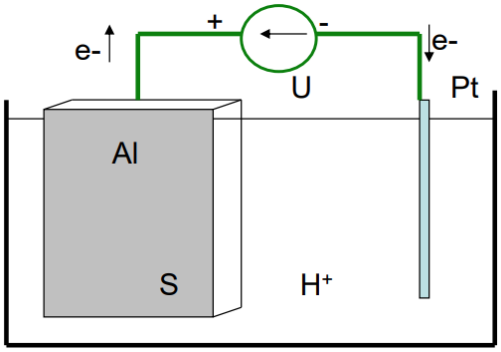
Exemple de l'aluminium anodisé : On réalise un dépôt d'alumine $Al_2O_{3(s)}$ sur une pièce en aluminium par électrolyse en provoquant, sur la pièce, la réaction suivante :

$$2Al_{(s)} + 3H_2O \rightarrow Al_2O_{3(s)} + 6e^- + 6H^+$$

Sur la 2e électrode, on a :

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$$

On réalise donc le montage ci-contre.



Connaissant le rendement faradique, on peut déterminer la masse de produit formé pour une durée donnée, cf TD.

C) Méthode

 Détermination de la réaction (spontanée / forcée) au sein d'un système électrochimique	① Faire **l'inventaire des réducteurs et des oxydants <u>présents</u> dans le système**. ② Ecrire les **½ équations** d'oxydation et de réduction correspondantes. ③ Ecrire les **relations de Nernst** correspondantes et **calculer les potentiels de Nernst** en utilisant les données et / ou les conventions. *En l'absence de données suffisantes, on fait l'approximation* $E_{Nernst} \approx E°$. ④ **Construire les courbes** $\boldsymbol{i = f(E)}$: Placer les différents **potentiels de Nernst** sur l'axe des abscisses ; Tenir compte des éventuels **surpotentiels** anodiques / cathodiques pour chaque ½ équation ; Tracer **l'allure des branches anodiques et cathodiques** pour chaque ½ équation. ⑤ a) Si la **réaction** recherchée est **spontanée** (corrosion ou pile) : Les ½ équations qui ont lieu correspondent aux branches telles que le **courant de corrosion ou de court-circuit est le plus élevé**. b) Si la **réaction** recherchée est **forcée** (électrolyseur ou recharge accumulateur) : Pour une tension appliquée minimale, les ½ équations qui ont lieu correspondent aux **branches les plus proches**.

Annexe n°1 : Exemple des ferraillages (acier) dans le béton

Pour protéger l'acier, il faut que son état soit situé dans la zone d'immunité ou de passivation.

Trois solutions envisageables :

- soit déplacer le point vers le bas jusqu'à la zone d'immunité en abaissant le potentiel. On parle de **protection cathodique**. Elle peut être réalisée soit par **protection cathodique par courant imposé** (utilisation des aciers comme électrodes négatives d'une source de courant continu → ex : protection des pipelines), soit par **couplage avec une anode sacrificielle** en Zn ou Mg (→ ex : protection des coques de bateaux).

→ Solution inadaptée dans le cas d'acier noyé dans le béton.

- soit déplacer le point significatif vers le haut dans la zone de passivation par **protection anodique**. Le potentiel de l'acier est élevé par oxydation dans le domaine de passivation, dans lequel le métal peut être recouvert d'un film d'oxyde : **protection anodique par potentiel imposé**.

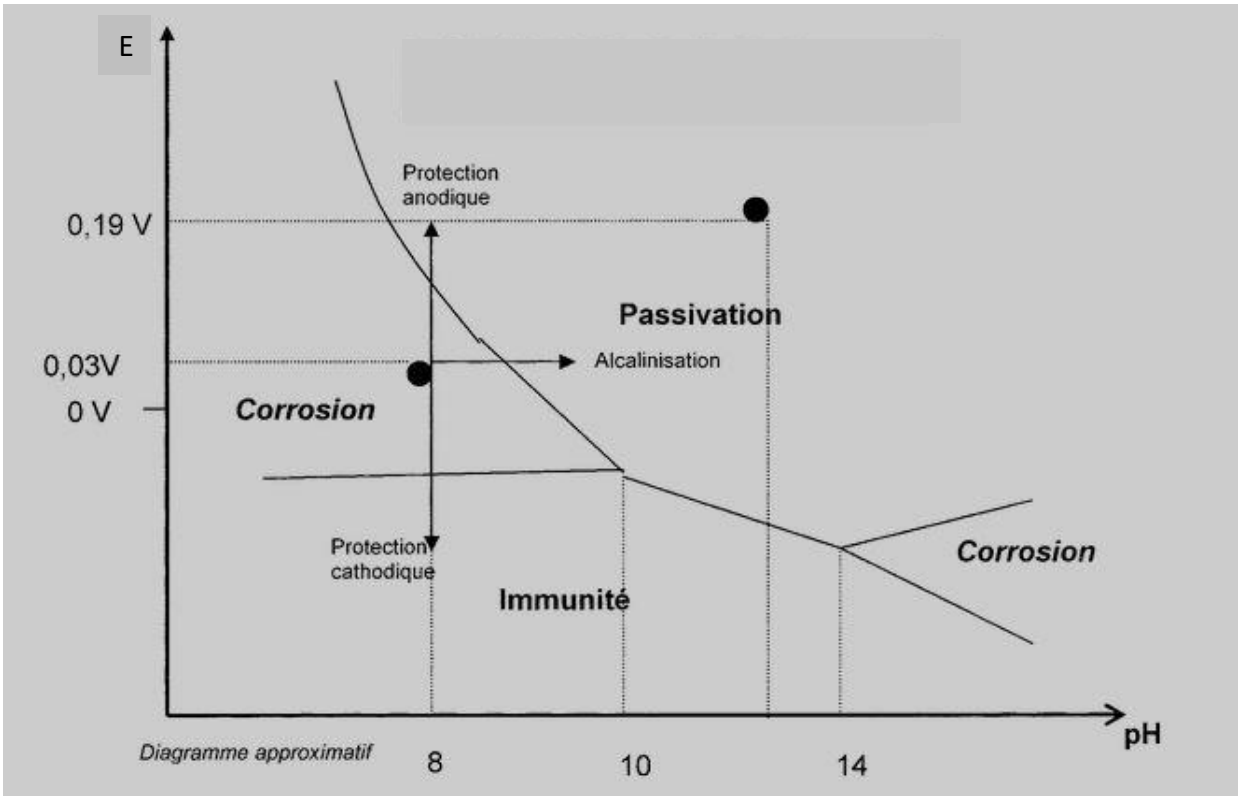
Inconvénients : corrosion accélérée si le film est poreux ou non continu, cf corrosion par piqûres p.6.

→ Solution inadaptée pour le béton car elle nécessite un désenrobage de l'acier par rapport au béton.

- soit déplacer le point significatif vers la droite dans la zone de passivation, par **alcalinisation**. Il faut donc placer l'acier dans un milieu basique. Quoi de mieux que le mortier de ciment (présence de carbonate de calcium $CaCO_3$) pour maintenir durablement un tel pH.

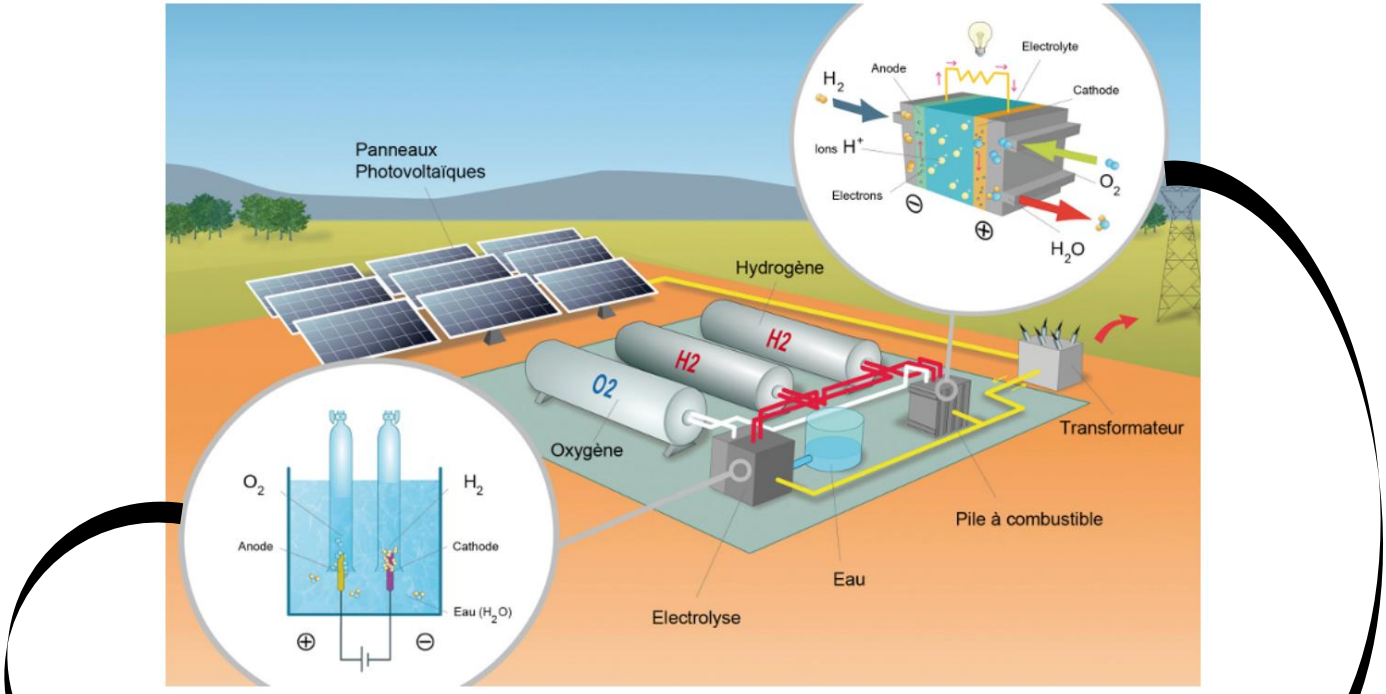
Pour que le milieu reste alcalin, il faut mettre une **épaisseur suffisante de mortier**, de façon à ce que la carbonatation (dioxyde de carbone de l'air diminue le pH du milieu) n'atteigne pas l'acier à bref délai.

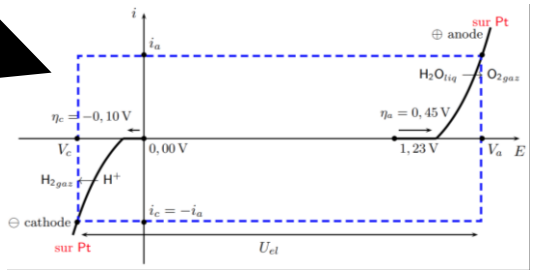
→ Solution retenue pour la protection de l'acier dans le béton.



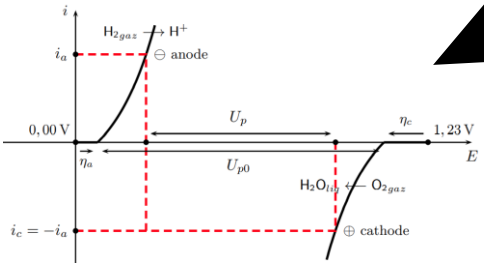
Annexe n°2 : Stockage d'énergie sous forme de dihydrogène

La production de dihydrogène par électrolyse de l'eau et sa consommation dans une pile à combustible jouent un rôle clé pour développer l'utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique (moyen de stockage et transport).





Courbes $i = f(E)$ pour l'électrolyse



Courbes $i = f(E)$ pour la pile à combustible

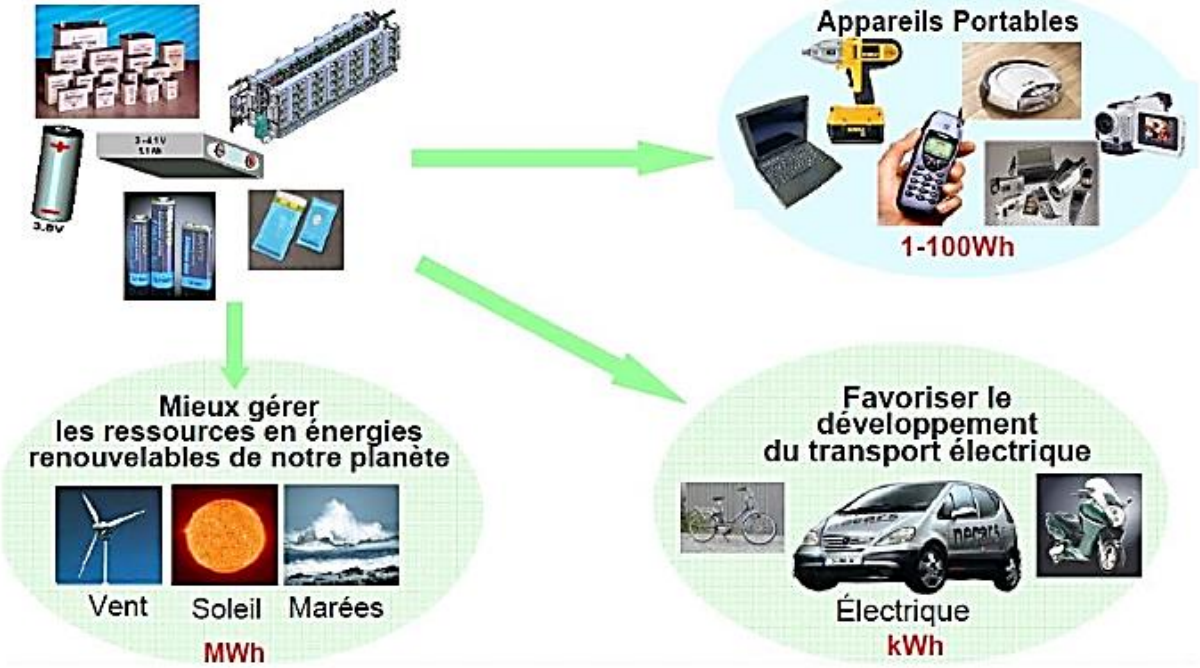
Electrolyseur

Navibus des transports en commun de l'Agglomération Nantaise

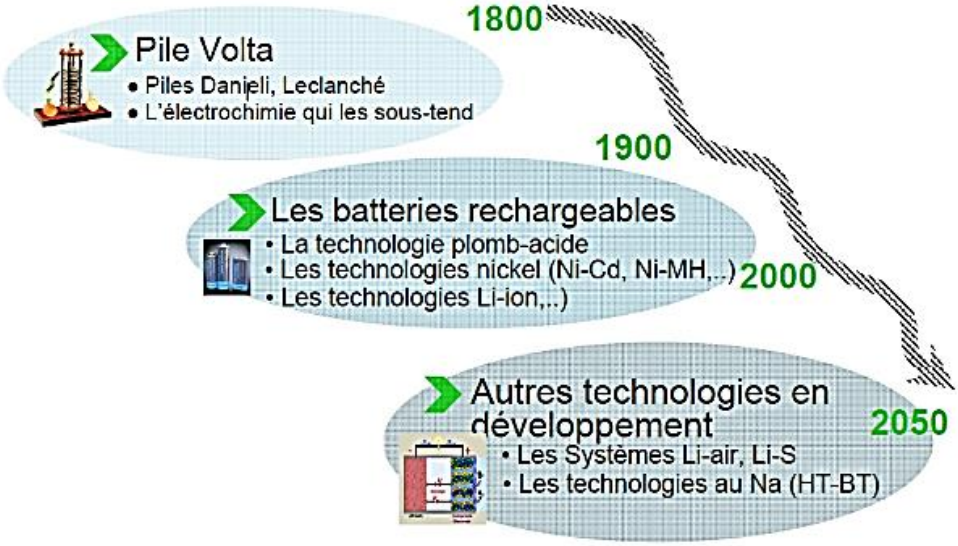
Annexe n°3 : Comparatif d'accumulateurs

Les accumulateurs comme les piles fournissent une énergie électrique facilement transportable (autonomie) et ont l'avantage de pouvoir fonctionner de façon réversible, c'est-à-dire d'être rechargés par électrolyse. Une batterie est constituée d'un ensemble d'accumulateurs associés en série ou en parallèle.

Le schéma suivant présente, selon les gammes de puissance nécessaires, les domaines actuels où l'utilisation de batteries est un enjeu à la fois technologique, économique et de développement de notre société.



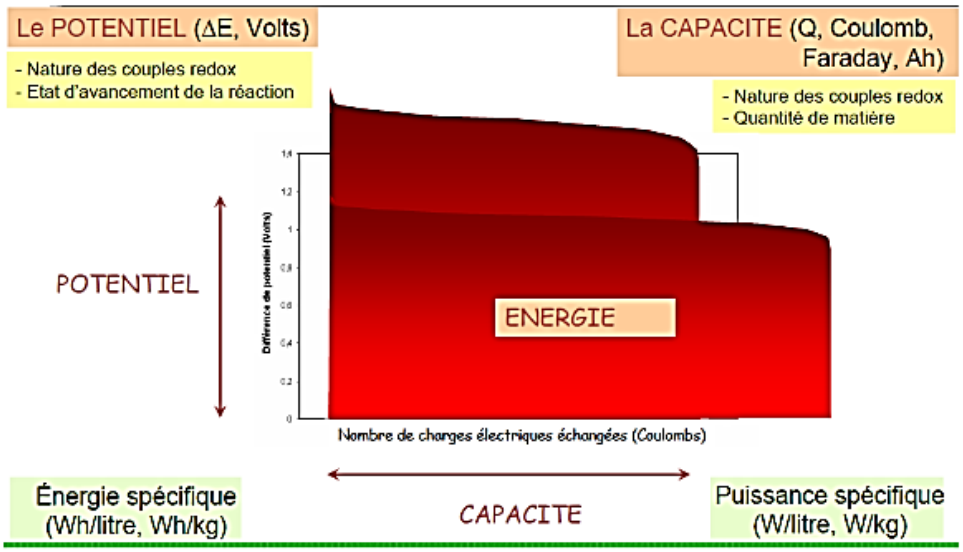
Les technologies ont évolué, prenant en compte les besoins croissants en énergie massique stockée, la sécurité, le coût, les aspects écologiques liés à la toxicité et au recyclage de certains matériaux constituant les accumulateurs.



Actuellement, les technologies les plus utilisées sont les accumulateurs au plomb, au nickel et au lithium.

Doc 1 – Caractéristiques des accumulateurs

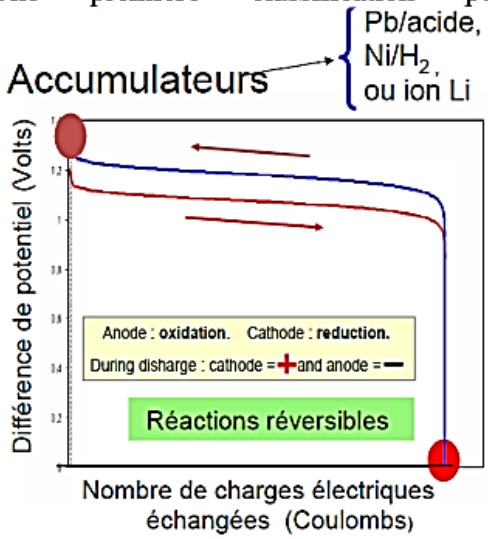
Les caractéristiques des accumulateurs sont résumées dans le schéma ci-dessous :

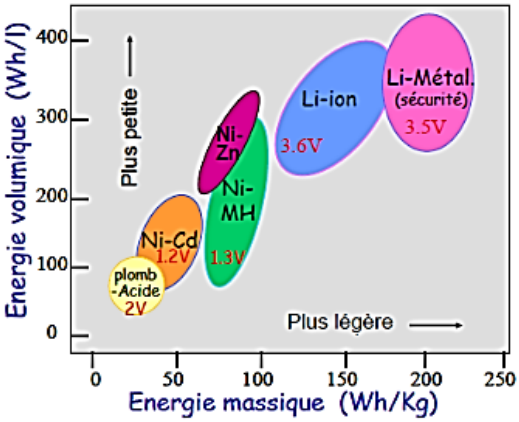


On cherche à augmenter la densité d'énergie stockée dans une pile (maximum d'énergie dans un minimum d'espace ou pour une masse minimale).

Suivant les technologies, les propriétés des accumulateurs diffèrent :

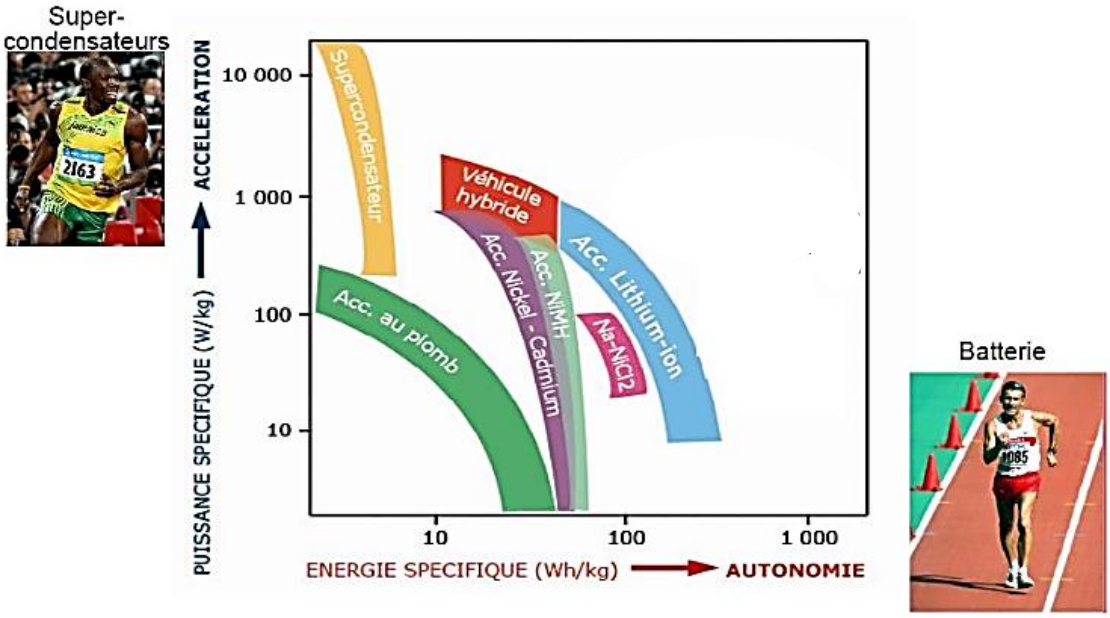
- Une première classification peut se faire suivant l'énergie massique.





Prenons l'exemple du vélo avec assistance électrique, très développé en Chine (200 millions de VAE environ). Pour parcourir 40 à 50 km, l'énergie électrique nécessaire varie de 300 à 360 Wh (36V, 8 à 10 Ah). Selon le type de batterie, la masse peut varier de 3-4kg à 13-14 kg !

- Une autre classification peut prendre en compte les performances en puissance ou en énergie :

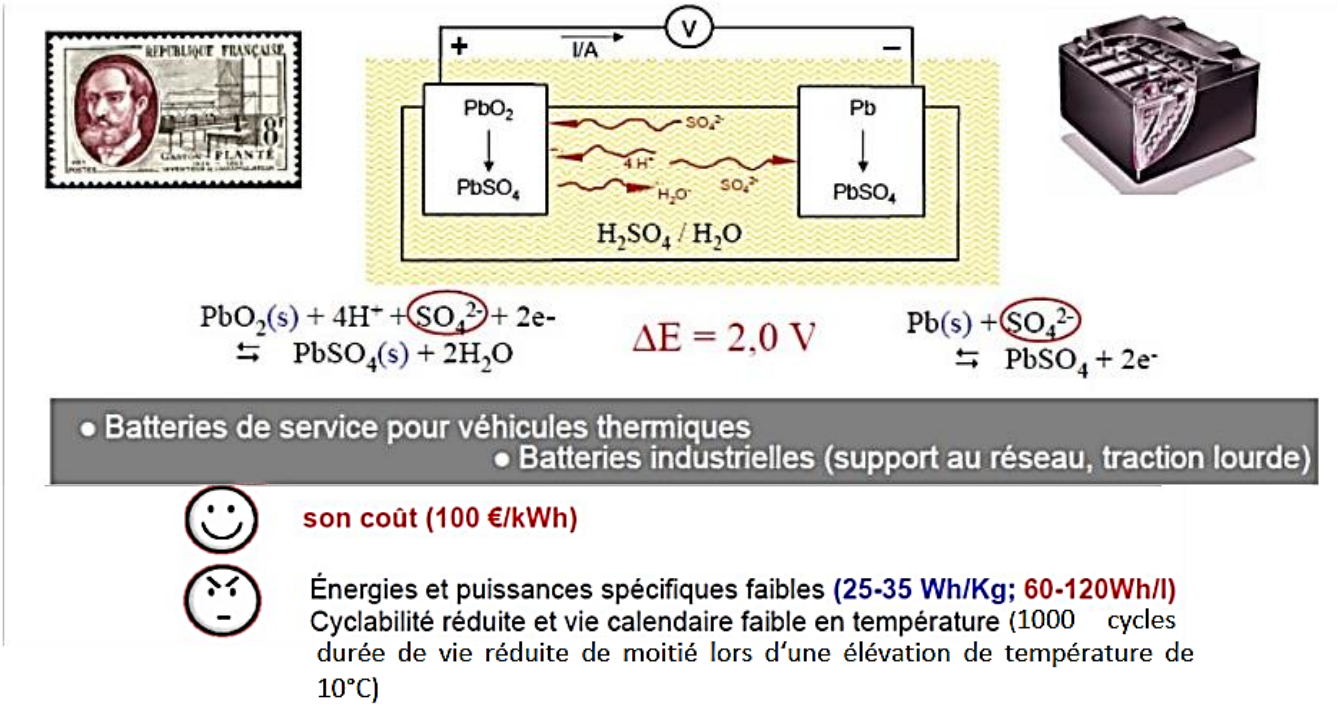


Tout dépend si on privilégie l'autonomie ou une puissance élevée (pendant un temps plus court).

- On peut encore classer les différents types d'accumulateurs en prenant en compte leur cyclabilité (nombre de cycles charge-décharge admissibles), si le paramètre important est la durée de vie de la batterie.
- On peut enfin distinguer les accumulateurs par leur capacité d'autodécharge (décharge spontanée en cas de non utilisation par réaction du solvant avec les matériaux des électrodes).

Doc 2 - L'accumulateur au Plomb

C'est le plus ancien et le plus commun des accumulateurs, inventé par Gaston Planté en 1859, grâce auquel démarrent tous les moteurs thermiques. Il utilise deux couples électrochimiques du plomb, qui est présent à trois nombres d'oxydation.
Ses caractéristiques sont résumées sur le schéma suivant :



L'acide sulfurique utilisé comme électrolyte (appelé communément vitriol), est un composé chimique de formule H_2SO_4. C'est un acide minéral dont la force est seulement dépassée par quelques superacides. Il est très corrosif, dangereux par contact.

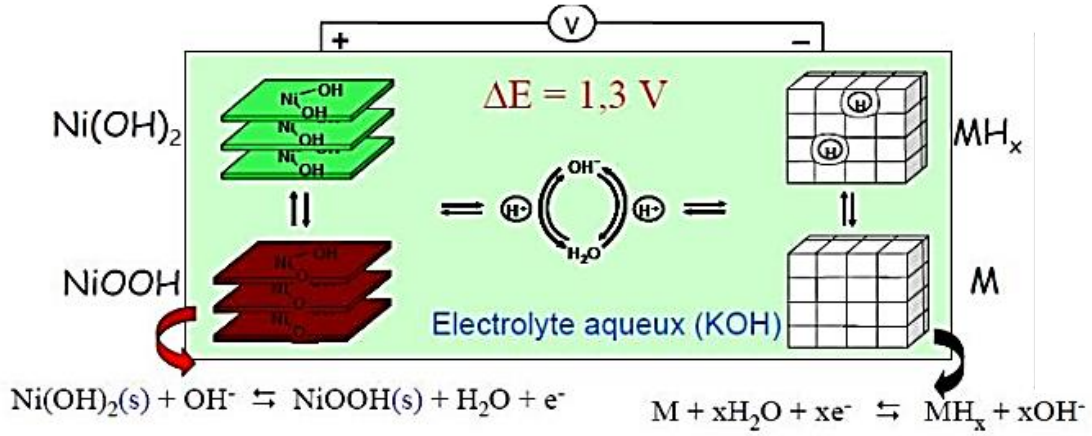
Le plomb est un métal toxique, donc doit être impérativement recyclé.

L'autodécharge de cet accumulateur est due aux réactions chimiques du solvant avec les matériaux des électrodes .

Doc 3 - L'accumulateur Nickel métal hydrure : NMH

Cet accumulateur a remplacé, dans les années 1980, l'accumulateur cadmium nickel interdit à cause du caractère très polluant du cadmium (sauf dans les applications ferroviaire et aéronautique où sa forte puissance spécifique le rend indispensable).

Ses caractéristiques sont résumées sur le schéma suivant :



Énergie volumique **(310Wh/L)**
Cyclabilité
Forte puissance

Coûts des matériaux
Énergie massique **(80Wh/kg)**

Performances
80 Wh/kg
200-1350 W/kg
600 cycles

1997, Toyota Prius

A l'électrode positive, les protons s'intercalent progressivement entre des feuillets d'oxyde de nickel. Il n'y a pas de rupture de liaisons de valence.

A l'électrode négative, le couple est constitué d'eau solvant comme oxydant et pour le réducteur d'hydrogène au nombre d'oxydation –I (hydrure) fixé dans un métal adéquat. Il n'y a qu'une phase solide qui contient plus ou moins d'hydrogène qui s'intercale dans la structure métallique.

De nos jours, les batteries d'accumulateurs NiMH équipent les voitures hybrides (moteur à combustion + moteur électrique) car elles supportent de forts courants de charge et de décharge. Ces accumulateurs alimentent également les appareils portatifs car ils sont légers et sans « effet mémoire ».
Si ces accumulateurs présentent des avantages écologiques par rapport aux accumulateurs Ni-Cd, l'utilisation de la potasse (KOH) nécessite encore un traitement spécifique.

Accumulateurs au Lithium

Cf ChC3 § C.4.d