

## 2.3. Protection contre la corrosion

revêtement :

On dépose un revêtement sur le métal de manière à séparer les oxydants ( $O_2$  ou  $H^+$ ) du métal à protéger.

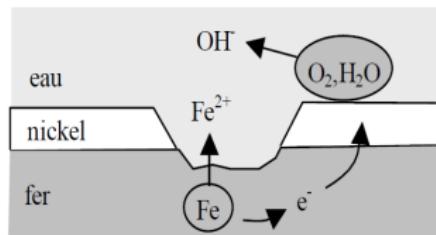
Il existe différent type de revêtement possible :

non-métallique: organique : peinture, vernis, plastiques, ...

inorganique : céramiques, ...

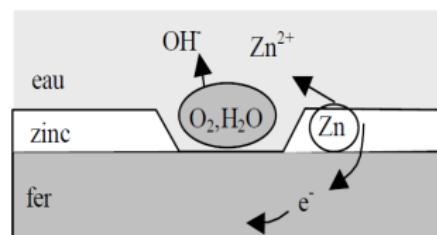
métallique : étain, nickel, or, ...

limite: s'il y a une éraflure alors on a de nouveau corrosion



Le fer est une anode, il est attaqué.

Figure 4a : Protection métallique par un métal moins réducteur



Le fer est une cathode, il reste inattaqué.

Figure 4b : Protection métallique par un métal plus réducteur

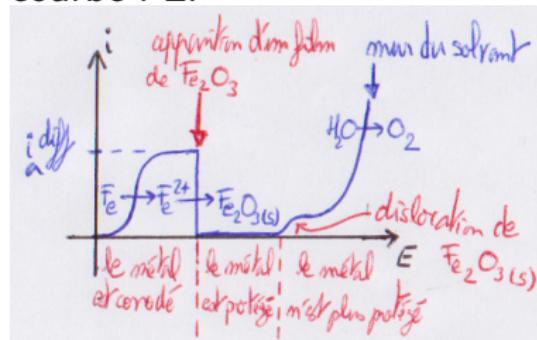
## passivation :

On obtient spontanément une couche d'oxyde en surface du métal, qui le protège.

exemple: aluminium, acier inoxydable, titane, ...

limite: domaine de stabilité de l'oxyde

courbe  $i-E$ :



## schéma :

dioxygène

O<sub>2</sub>

chrome  
(Cr)

oxyde de chrome

CrO<sub>2</sub>3

## anode sacrificielle :

On réalise une corrosion différentielle, où on associe le métal à protéger à un autre métal plus réducteur que lui (potentiel d'équilibre plus bas).

Le métal à protéger sert alors de cathode, l'oxydant ( $O_2$  ou  $H^+$ ) est réduit à son contact. C'est le métal ajouté qui est oxydé et donc détérioré en servant d'anode.

exemple: anode sacrificielle en zinc sur les coques de bateau en acier.

limite: courant de corrosion des anodes

courbe i-E :

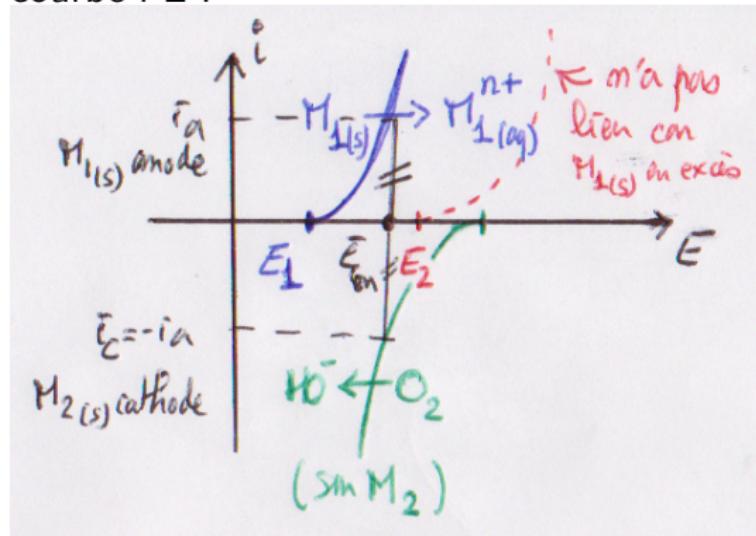
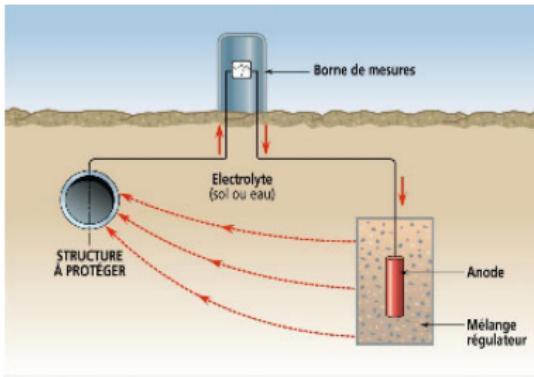
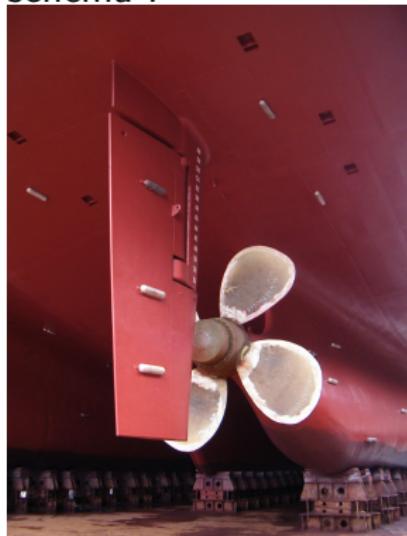


schéma :



Isolation des connexions facultative  
(acier ou cuivre plus noble que l'anode)

Système de protection par anode galvanique

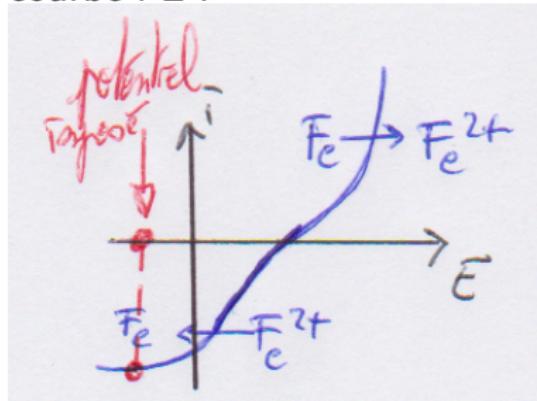
## protection électrochimique par courant imposé :

On impose le potentiel du métal à protéger à l'aide d'un générateur. On choisit ainsi d'avoir un potentiel dans le domaine d'immunité du métal à protéger.

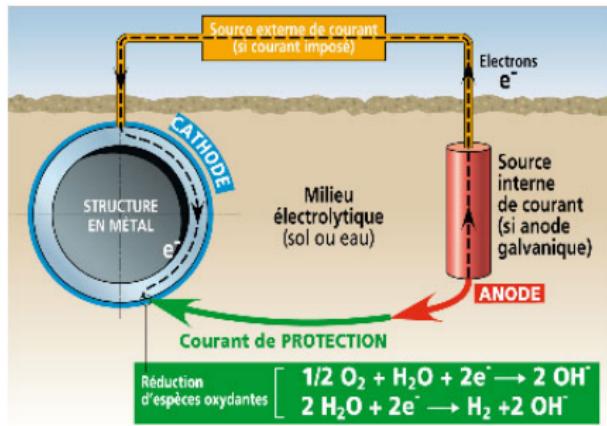
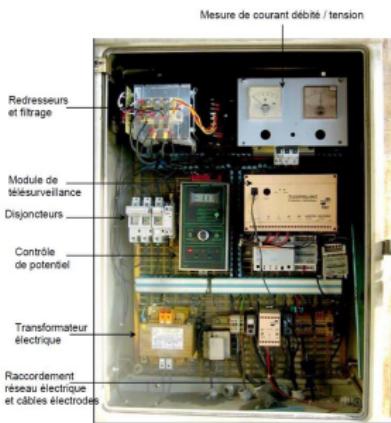
exemple: coques de bateau dans un port

limite: coût énergétique du générateur en continu.

courbe  $i-E$  :



## schéma :



### 3. Énergie chimique et énergie électrique

#### 3.1. Conversion d'énergie - Aspect thermodynamique

On considère une transformation chimique élémentaire isobare ( $p = p_{ext}$ ) et isotherme ( $T = T_{ext}$ ).

Le premier principe infinitésimal appliqué au système chimique est :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Le second principe infinitésimal est:

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_c$$

On a montré dans le cours de thermochimie que pour les transformations isothermes et isobares, le potentiel thermodynamique est l'enthalpie libre :  $G$

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

et  $dG = dU + d(pV) - d(TS)$

donc  $dG = dU + pdV - TdS$

donc  $dG = \delta W + \delta Q + pdV - \delta Q - T\delta S_c$

donc  $dG = \delta W_{elec} + \delta W_{pression} - (-pdV) - T\delta S_c$

donc  $dG - \delta W_{elec} = -T\delta S_c \leq 0$

donc  $dG \leq \delta W_{elec}$

et pour une transformation finie:

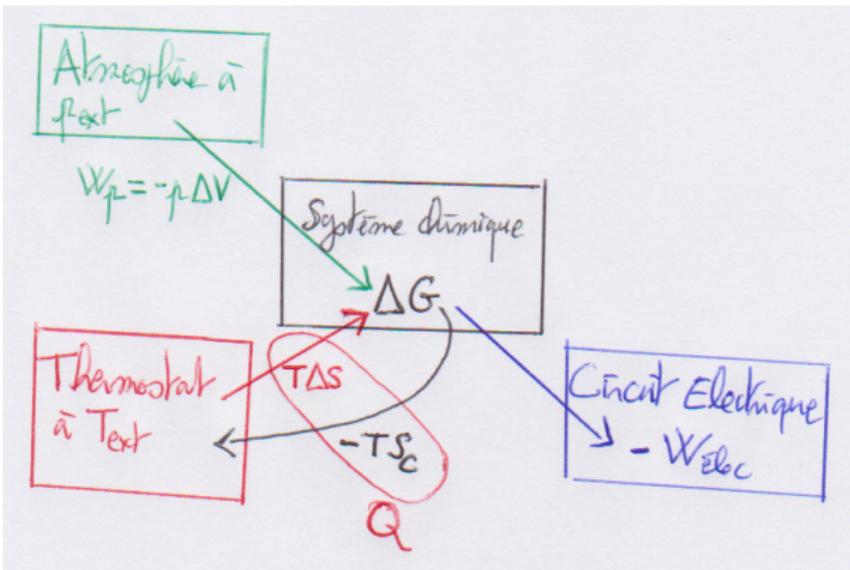
$$W_{elec} = \Delta_{i \rightarrow f} G + TS_c$$

$$\Delta_{i \rightarrow f} G \leq W_{elec}$$

On a deux situations :

la réaction est spontanée, donc elle est thermodynamiquement favorisée, donc le potentiel thermodynamique diminue:  $\Delta_{i \rightarrow f} G \leq 0$  donc  $-W_{elec} \leq -\Delta_{i \rightarrow f} G$  indique que le travail électrique maximal que le système peut fournir vers l'extérieur  $-W_{elec,max}$  est la variation d'énergie chimique  $-\Delta_{i \rightarrow f} G$ . Avec cas d'égalité pour une transformation réversible  $S_c = 0$

L'énergie  $TS_c$  représente la part d'énergie dégradée lors de la conversion chimique vers électrique.



la réaction est forcée, donc le système chimique reçoit de l'énergie donc  $W_{elec} \geq 0$

donc  $\Delta_{i \rightarrow f} G \leq W_{elec}$  indique que le travail électrique minimal que le système doit recevoir de l'extérieur  $W_{elec,min}$  est la variation d'énergie chimique  $\Delta_{i \rightarrow f} G$ . Avec cas d'égalité pour une transformation réversible  $S_c = 0$

L'énergie  $TS_c$  représente la part d'énergie à fournir en excès lors de la conversion électrique vers chimique.

Atmosphère à  
froid

$$W_f = -\dot{p} \Delta V$$

Système diénique

$$\Delta G$$

Thermostat  
à T<sub>c</sub>

$$T \Delta S$$

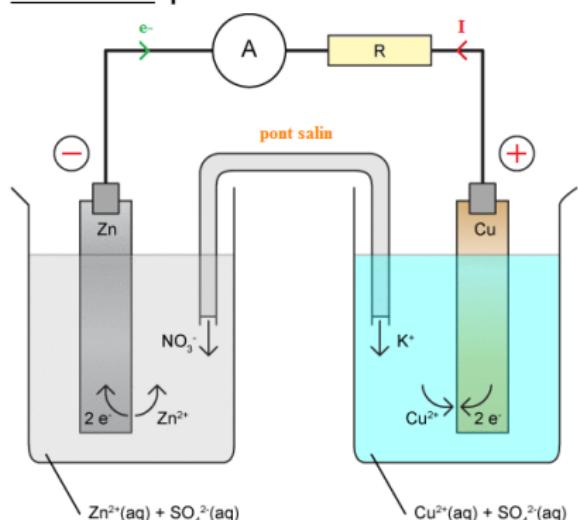
$$-TS_c$$

$$Q$$

Circuit Électrique  
Welc

### 3.2. Conversion d'énergie chimique vers électrique - la pile

Schéma: pile Daniell



La réaction est spontanée donc on sépare les deux demi-couples pour récupérer le courant échangé.

## Aspect thermodynamique:

Les deux bornes de la pile sont des électrodes où ont lieu sur chacune une demi-réaction d'oxydo-réduction.

La cathode où a lieu une réduction, correspond au potentiel le plus élevé,  $E^+$ .

Et l'anode où a lieu une oxydation, correspond au potentiel le plus faible,  $E^-$ .

On peut définir la tension aux bornes de la pile comme

$$e = E^+ - E^-.$$

Essayons de déterminer ce qu'est la tension affichée sur les piles



Cette tension est relié au travail électrique reçu par le système chimique.

Ce travail provient du mouvement d'une charge  $q$  du potentiel  $E^+$  au potentiel  $E^-$  or

$$-\delta W_{elec} = -d\mathcal{E}_{pot} = -d(qV)$$

ici l'orientation du courant indique que les charges vont de la cathode à l'anode donc :

$$-W_{elec} = -(qE^- - qE^+) = eq$$

or par définition de la constante de Faraday  $dq = \mathcal{F}nd\xi$  donc

$$q = \mathcal{F}n\xi \text{ donc } W_{elec} = -en\mathcal{F}\xi$$

Or  $W_{elec} = \Delta G + TS_c$  donc  $-en\mathcal{F}\xi = \Delta G + TS_c$

et notamment pour une réaction réversible  $S_c = 0$

donc  $-en\mathcal{F}\xi = \Delta G$

et la transformation est isobare, isotherme donc  $\Delta G = \Delta_r G \xi$

donc  $\Delta_r G = -n\mathcal{F}e$

et dans les conditions standards  $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}e^\circ$

La réaction est réversible lorsque les systèmes chimiques sont à l'équilibre, donc pour  $i = 0$ . C'est le cas si on ouvre le circuit.

donc  $e = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}}$  est **la tension à vide de la pile**, et

$e^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{n\mathcal{F}}$  la tension à vide standard.

A quoi correspond cette autre valeur écrite sur les piles :



On appelle **capacité d'une pile** est la charge totale qu'elle peut échanger pendant une durée  $\Delta t$ .

il s'agit donc de  $q = i\Delta t$  d'un point de vue électrique

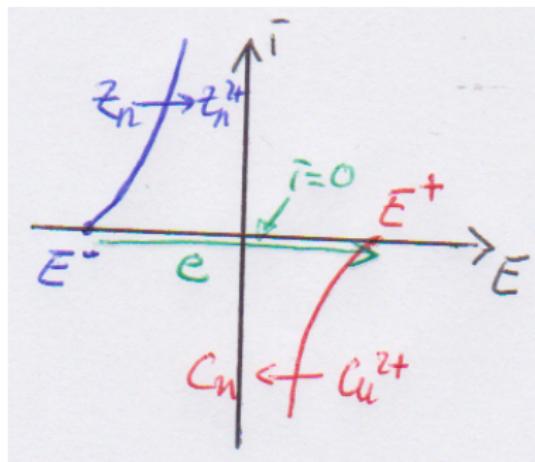
et d'un point de vue chimique 
$$q = \mathcal{F}n\xi_{max}$$
 avec  $\xi_{max}$

l'avancement maximal de la réaction d'oxydoréduction dans la pile.

## Aspect cinétique:

Avec les courbes  $i-E$  on peut connaitre la vitesse de la réaction et donc le courant débité par la pile en fonction de la tension à ses bornes.

Si la pile est à vide  $i = 0$ , on trouve une tension  $e = E^+ - E^-$ .



On est à l'équilibre donc on peut utiliser les loi de Nernst

$$e = E_+^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\frac{[Ox_1]^\alpha}{[Red_1]^\gamma}\right) - E_-^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\frac{[Ox_2]^\beta}{[Red_2]^\delta}\right)$$

$$e = E_+^\circ - E_-^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\frac{[Ox_1]^\alpha [Red_2]^\delta}{[Red_1]^\gamma [Ox_2]^\beta}\right)$$

On reconnaît le quotient de réaction de la réaction totale de la pile

$$e = E_+^\circ - E_-^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\frac{1}{Q_r}\right) \text{ donc } e = \frac{n\mathcal{F}(E_+^\circ - E_-^\circ) - RT \ln(Q_r)}{n\mathcal{F}}$$

$$\text{donc } e = \frac{(nN_A q_e E_+^\circ - nN_A q_e E_-^\circ) - RT \ln(Q_r)}{n\mathcal{F}}$$

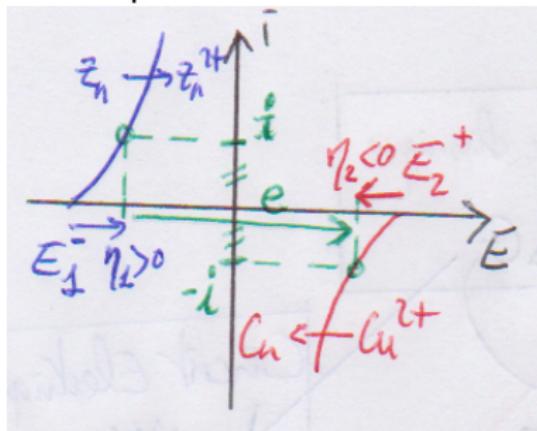
on reconnaît  $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i$  avec  $\nu_i = \pm n$  et  $\mu_i = N_A q_e E_\pm^\circ$

$$\text{donc } e = \frac{-\Delta_r G^\circ - RT \ln(Q_r)}{n\mathcal{F}} \text{ donc } \boxed{e = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}}}$$

c'est bien cohérent avec l'aspect thermodynamique.

On peut aussi étudier le cas  $i \neq 0$ .

Sur les courbes  $i-E$  on doit imposer le même courant en valeur absolue pour l'anode et la cathode, car la pile est un dipôle.

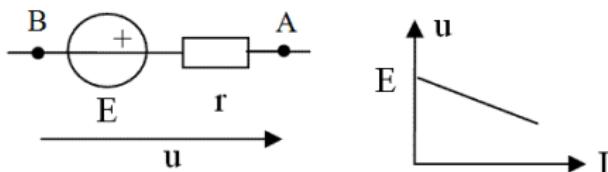


Et on a des **surtensions** à prendre en compte donc :

$$e = E_2 + \eta_2 - (E_1 + \eta_1) \text{ avec } \eta_2 < 0 \text{ et } \eta_1 > 0 \text{ qui dépendent de } i.$$

donc  $e = E_2 - E_1 - (\eta_1 - \eta_2)$ , on pose  $r = \frac{\eta_1 - \eta_2}{i} > 0$  la **résistance interne de la pile.**

on obtient  $e = E_2 - E_1 - ri$  c'est un modèle de générateur réel avec une résistance de sortie.

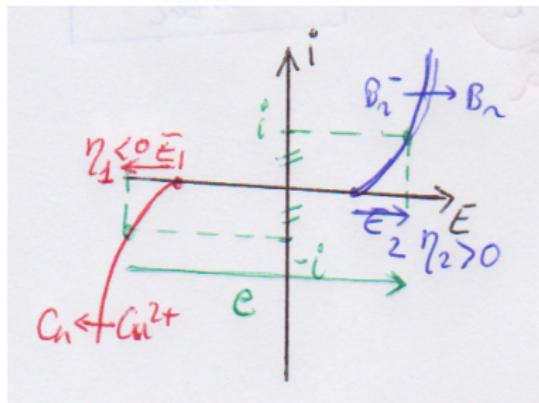
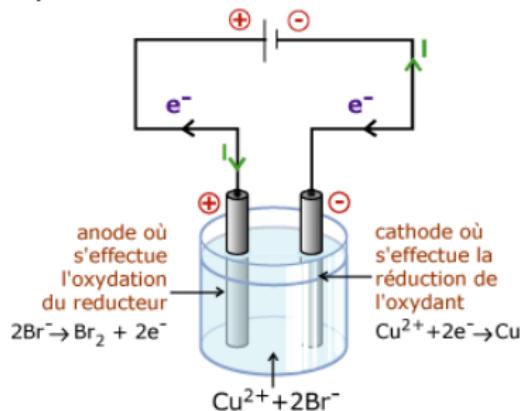


Pour la diminuer et éviter l'échauffement de la pile, il faut jouer sur la nature de l'électrode et les concentrations des espèces afin de diminuer la surtension.

### 3.3. Conversion d'énergie électrique vers chimie - l'électrolyse

La réaction d'électrolyse est une réaction forcée, elle nécessite donc un générateur de tension.

La réaction n'a pas lieu spontanément donc on n'est pas obligé de séparer les électrodes.



Sur la borne + du générateur, le courant est positif donc il s'agit d'une anode, il s'y produit une oxydation et il s'agit de la courbe avec le plus haut potentiel.

Sur la borne - du générateur, le courant est négatif donc il s'agit d'une cathode, il s'y produit une réduction et il s'agit de la courbe avec le plus bas potentiel.

On retrouve la configuration du montage à 3 électrodes.

On remarque que l'on oxyde le réducteur à plus haut potentiel avec l'oxydant à plus bas potentiel.

Donc on fait réagir le réducteur le plus faible avec l'oxydant le plus faible, c'est le **sens contraire du sens thermodynamiquement favorisé**.

Lorsque l'on applique une tension  $e < E_2 - E_1$  on a toujours  $i = 0$ .

Pour  $e > E_2 - E_1$  on obtient  $i \neq 0$ , il y a **une tension seuil** pour réaliser une électrolyse.

Et on a montré à l'aide des lois de Nernst précédemment que

$$E_1 - E_2 = -\frac{\Delta_r G}{nF}$$

donc il y a électrolyse si  $e > \frac{\Delta_r G}{nF}$  donc  $e > \frac{\Delta G}{nF\xi}$  donc  $eq > \Delta G$

donc  $W_{elec} > \Delta G$

c'est bien cohérent avec l'approche thermodynamique

Pour  $i \neq 0$ , il y a des surtensions telle que

$$e = E_2 + \eta_2 - E_1 - \eta_1 \text{ avec } \eta_2 > 0 \text{ et } \eta_1 < 0$$

donc  $e = E_2 - E_1 + ri$  avec  $r = \frac{\eta_2 - \eta_1}{i}$  **la résistance interne**

supplémentaire.