

ELECTROCHIMIE

Chapitre 4 : Conversion et stockage d'énergie

I. Conversion d'énergie chimique en énergie électrique1) Etude thermodynamique

Une pile réalise la conversion d'énergie chimique en énergie électrique. La réaction chimique qui s'y produit est spontanée. L'oxydant le plus fort réagit sur le réducteur le plus fort (règle du gamma).

- Oxydation anodique au pôle \ominus : $\beta_1 Red_1 \rightarrow \alpha_1 Ox_1 + ne^-$
- Réduction cathodique au pôle \oplus : $\alpha_2 Ox_2 + ne^- \rightarrow \beta_2 Red_2$

Le potentiel thermodynamique d'équilibre est donné par la formule de Nernst. La fem de la pile donnée par la thermodynamique est :

$$e_{pile} = E_{e2} - E_{e1} = \Delta E_{therm}$$

2) Etude cinétique

L'expérience montre que la tension délivrée par la pile est toujours inférieure à celle prévue par la thermodynamique.

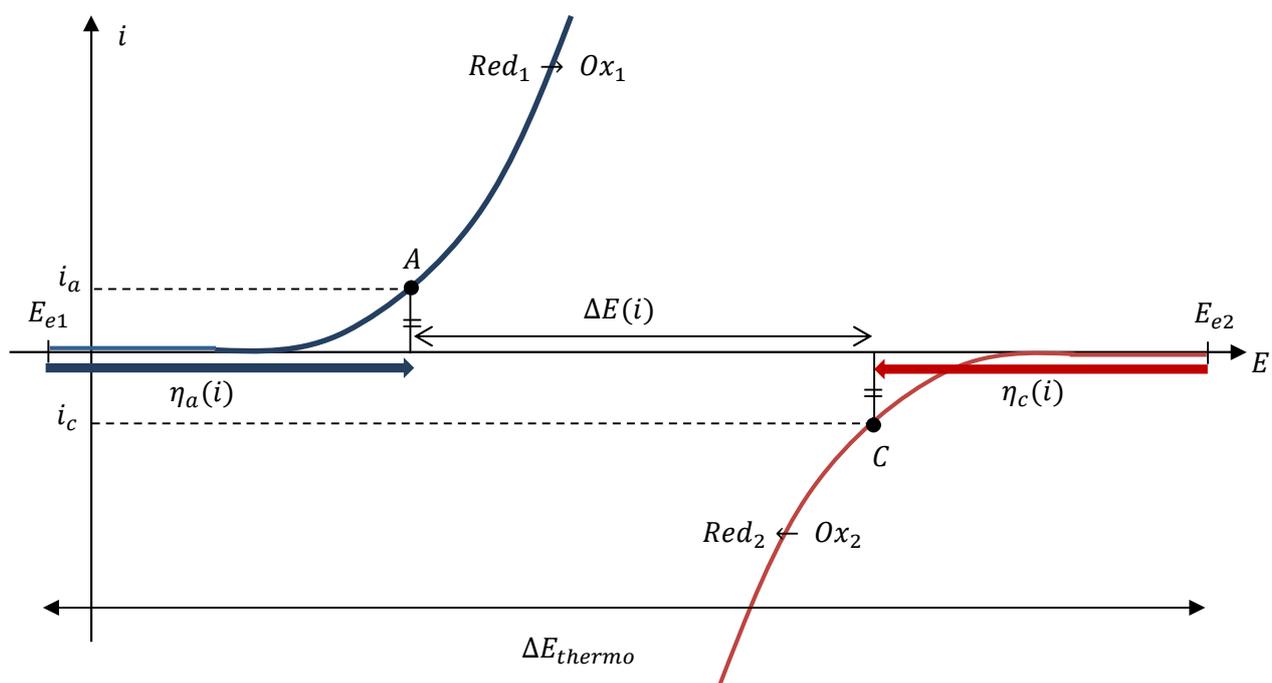
Cette diminution à deux causes :

- Surpotentiels anodique et cathodique : irréversibilités d'origine cinétique
- Présence d'une résistance interne r : pertes par effet Joule.

Définition :

La tension à vide ΔE correspond à la valeur de $\Delta E(i)$ pour un courant quasi-nul.

Lorsque la pile fonctionne, le courant est non nul et la valeur de ΔE se lit sur les courbes intensité-potentiel.



On place les points de fonctionnement anodique A et cathodique C .

Intensité dans la pile :

$$i = i_a = -i_c$$

(c'est le même courant qui parcourt l'anode et la cathode).

On lit les surpotentiels anodique $\eta_a(i) > 0$ et cathodique $\eta_c(i) < 0$ sur les courbes intensité-potential.

$$\Rightarrow \Delta E(i) = E_C - E_A = \Delta E_{therm} - \eta_a(i) + \eta_c(i)$$

Définition :

La tension utile de la pile est :

$$U = \Delta E(i) - ri = \underbrace{\Delta E_{therm}}_{\text{thermodynamique}} - \underbrace{\eta_a(i) + \eta_c(i)}_{\text{cinétique}} - \underbrace{ri}_{\text{chute ohmique}}$$

Remarque :

S'il y a compétition entre deux réactions spontanées, c'est celle de plus fort ΔE qui se produit. On est en contrôle cinétique.

3) Conclusion

Rappel :

La capacité d'une pile est la quantité d'électricité débitée entre l'état initial et l'état final :

$$q = n\mathcal{F}\xi$$

avec $\mathcal{F} = N_A e = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

La capacité d'une pile s'exprime en $A \cdot h$:

Caractéristiques d'une bonne pile :

La tension utile doit être maximale. Pour cela, il faut :

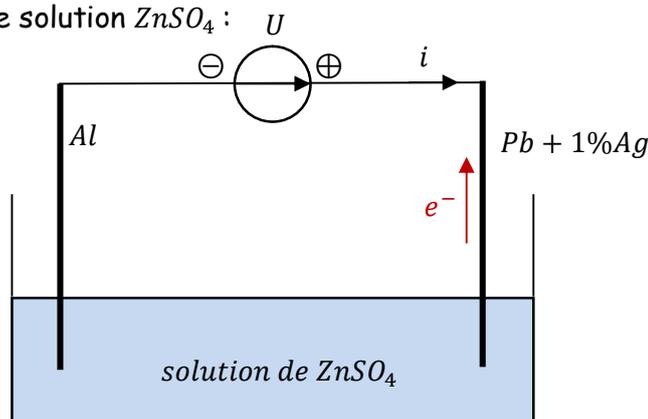
- Une fem thermodynamique élevée.
- Une résistance interne faible
- Des systèmes rapides pour minimiser les surpotentiels.
- Des concentrations importantes : pour une capacité de pile élevée (charge électrique transférée élevée), il faut être en dehors des paliers de diffusion lorsque l'intensité du courant augmente.

II. Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

1) Etude thermodynamique

Un électrolyseur réalise une conversion d'énergie électrique en énergie chimique. C'est un récepteur électrochimique.

On considère l'électrolyse d'une solution $ZnSO_4$:



Lorsque la tension U est suffisante, on observe la réaction dans le sens non spontané.

Oxydation anodique \oplus : $2 H_2O = O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$

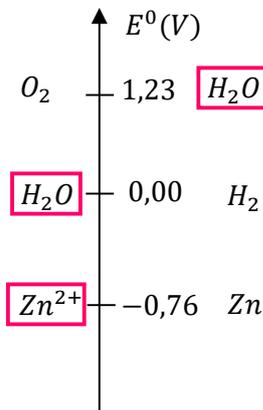
Réduction cathodique \ominus : $Zn^{2+} + 2 e^- = Zn$

Bilan : $2 H_2O + 2 Zn^{2+} \rightarrow O_2 + 4 H^+ + 2 Zn$

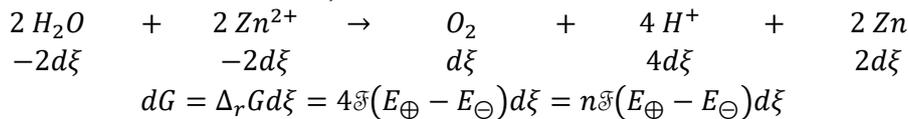
Pour une transformation monotherme et monobare, on a vu que :

$$\Delta G \leq W'$$

avec W' le travail utile (=autre que celui des forces de pression), c'est la travail électrique fourni par le générateur.



On considère un avancement élémentaire $d\xi$ de la réaction à T et P fixées :



Travail utile reçu :

$$\delta W' = U idt = U dq = 4d\xi \mathcal{N}_A e U = 4\mathfrak{F}d\xi U = n\mathfrak{F}d\xi U$$

La condition d'électrolyse est :

$$\Delta_r G d\xi \leq 4\mathfrak{F}d\xi U$$

$$\Rightarrow U \geq U_{min} = \frac{\Delta_r G}{n\mathfrak{F}} = E_{\oplus} - E_{\ominus}$$

Les potentiels sont donnés par la loi de Nernst :

$$\begin{aligned}
 E_{\oplus} &= E^0(O_2/H_2O) - 0,06pH + 0,015 \log \frac{P_{O_2}}{P^0} \\
 E_{\ominus} &= E^0(Zn^{2+}/Zn) + 0,03 \log[Zn^{2+}]
 \end{aligned}$$

Conditions expérimentales :

$$\begin{aligned}
 P_{O_2} &= 0,2 \text{ bar} ; pH = 0 ; [Zn^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \\
 U_{min} &= E_{\oplus} - E_{\ominus} = 1,22 - (-0,79) = 2,01 \text{ V}
 \end{aligned}$$

Pour l'exemple utilisé, il faut :

$$U \geq 2,01 \text{ V}$$

2) Etude cinétique

Choix des électrodes :

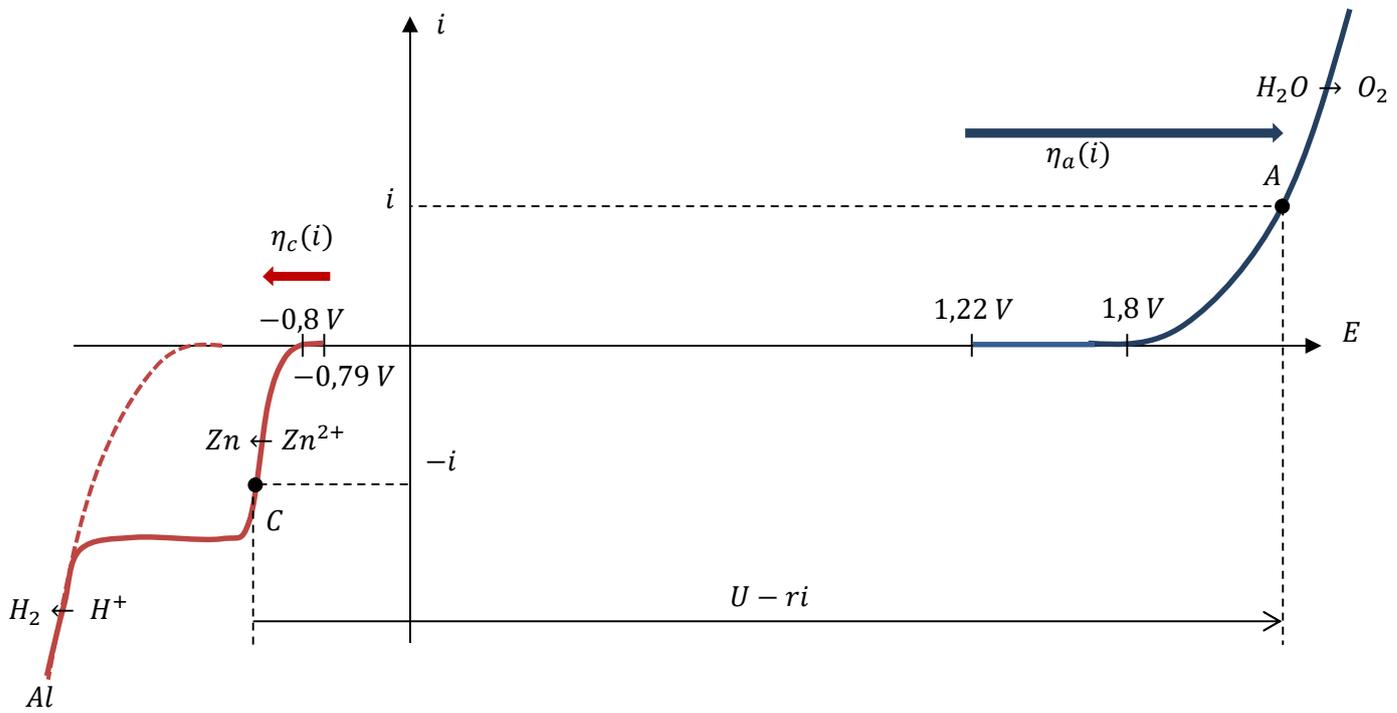
- Anode : On choisit une électrode en plomb à l'anode car le plomb est peu coûteux et stable en milieu acide.
- Cathode : On souhaite réaliser une réduction des ions Zn^{2+} . Or il peut aussi, thermodynamiquement, se produire une réduction de H^+ en H_2 . Pour que cette dernière ne se produise pas, il faut qu'elle soit bloquée cinétiquement. Il faut que le surpotentiel du couple H^+/H_2 soit supérieur à $-0,79 \text{ V}$ sur l'électrode utilisée. Elle ne peut donc être en platine (surpotentiel cathodique de $-0,1 \text{ V}$). Sur l'aluminium, le surpotentiel cathodique est de l'ordre de -1 V . Lorsque l'électrolyse a commencé, cette électrode se recouvre de zinc. Elle se transforme en cathode en zinc présentant le même surpotentiel cathodique.

Conditions expérimentales :

On applique une tension de $3,5 \text{ V}$ et on observe une densité de courant de $400 \text{ A} \cdot m^{-2}$.

Le surpotentiel anodique est $\eta_a(i) = 0,70 \text{ V}$ pour le courant considéré.

Le surpotentiel cathodique est $\eta_c(i) = -0,10 \text{ V}$ pour le courant considéré.



On a placé les points de fonctionnement anodique A et cathodique C.

Intensité dans la pile :

$$i = i_a = -i_c$$

(c'est le même courant qui parcourt l'anode et la cathode).

Tension à appliquer :

La tension à appliquer pour que l'électrolyse se fasse est :

$$U = \underbrace{U_{min}}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{+\eta_a(i) - \eta_c(i)}_{\text{cinétique}} + \underbrace{+ri}_{\text{chute ohmique}}$$

$$U = 2,01 + 0,70 - (-0,1) + 0,70 = 3,51 \text{ V}$$

L'électrolyseur possède une résistance interne r car il y a des pertes par effet Joule. Il faut donc ajouter le terme de chute ohmique qui est négligeable lorsque $i \rightarrow 0$.

La tension appliquée ne doit pas être trop grande pour ne pas réaliser la réduction de H^+ en H_2 .

3) Rendement de l'électrolyse

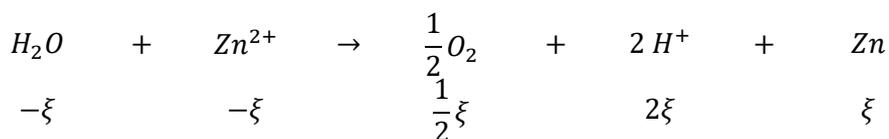
Le zinc se dépose sur l'électrode d'aluminium. Il est intéressant de connaître le rendement de cette électrolyse.

Bilan de charges entre t et $t + dt$:

$$dq = n\mathcal{F}d\xi = idt$$

Entre l'instant initial et l'instant final :

$$q = n\mathcal{F}\xi = i\Delta t$$



Pour un avancement ξ , la masse de zinc produite est :

$$m_{Zn} = \xi M_{Zn} = \frac{i}{2F} \Delta t M_{Zn}$$

Rendement faradique :

$$\rho_F = \frac{m_{exp}}{m_{théo}}$$

Dans le cas considéré, on a $\rho_F = 0,9$

Energie électrique consommée :

Entre t et $t + dt$:

$$\delta W = U idt = U dq \quad \Rightarrow \quad W = Ui \Delta t$$

$$m_{exp} = \rho_F m_{théo} = \rho_F \frac{i}{2F} \Delta t M_{Zn}$$

$$i = \frac{m_{exp} 2F}{\rho_F \Delta t M_{Zn}} \quad \Rightarrow \quad W = U \frac{m_{exp} 2F}{\rho_F M_{Zn}}$$

Energie consommée par tonne de zinc produite :

$$\frac{W}{m_{exp}} = U \frac{2F}{\rho_F M_{Zn}} = 3,5 \frac{2 * 96500}{0,9 * 65} = 11,5 \text{ kJ/g} = 11,5 \cdot 10^6 \text{ kJ/tonne}$$

On utilise souvent le kWh :

$$1 \text{ kWh} = 10^3 \text{ J/s} \cdot 3600 \text{ s} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$\frac{W}{m_{exp}} = 3,2 \text{ kWh/tonne}$$

III. Les accumulateurs

1) Définition

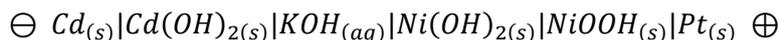
Définition :

Un accumulateur électrochimique est un dipôle qui peut fonctionner soit en récepteur soit en générateur. Lorsqu'il fonctionne en récepteur, il est en charge alors que lorsqu'il fonctionne en générateur, il est en décharge.

Les grandeurs caractéristiques d'un accumulateur sont :

- sa tension en circuit ouvert
- sa capacité : quantité maximale de charge électrique fournie lors de sa décharge ($q = I \Delta t$ en $A \cdot h$)
- son énergie stockée : $W = qU$ où U est la tension moyenne délivrée
- sa résistance interne.

On considère l'accumulateur nickel-cadmium

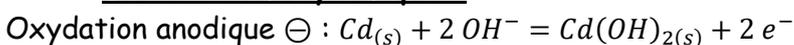


L'électrolyte utilisé est une solution de potasse concentrée de pH 14.

2) Etude de la décharge de l'accumulateur

L'accumulateur fonctionne en générateur.

→ **Etude thermodynamique :**



Le potentiel donné par la loi de Nernst est : $E_{e1} = -0,91 V$

Réduction cathodique \oplus : $2NiOOH_{(s)} + 2 H_2O + 2 e^- = 2Ni(OH)_{2(s)} + 2 OH^-$

Le potentiel donné par la loi de Nernst est : $E_{e2} = 0,38 V$

Bilan : $Cd_{(s)} + 2NiOOH_{(s)} + 2 H_2O \rightarrow Cd(OH)_{2(s)} + 2Ni(OH)_{2(s)}$

La fem de la pile donnée par la thermodynamique est :

$$\Delta E_{thermo} = E_{e2} - E_{e1} = 1,29 V$$

→ **Etude cinétique :**

La tension délivrée par la pile sera plus faible pour deux raisons :

- Surpotentiels anodique et cathodique
- Présence d'une résistance interne r

Pour des intensités faibles, la tension délivrée est de 1,20 V environ. Les surpotentiels sont donc faibles.

3) Etude de la charge de l'accumulateur

L'accumulateur fonctionne en récepteur.

- **Etude thermodynamique :**

Oxydation anodique \oplus : $2Ni(OH)_{2(s)} + 2 OH^- = 2NiOOH_{(s)} + 2 H_2O + 2 e^-$

Réduction cathodique \ominus : $Cd(OH)_{2(s)} + 2 e^- = Cd_{(s)} + 2 OH^-$

Bilan : $2Ni(OH)_{2(s)} + Cd(OH)_{2(s)} \rightarrow 2NiOOH_{(s)} + 2 H_2O + Cd_{(s)}$

D'après ce qui précède, la tension minimale pour réaliser la réaction dans le sens non spontané est :

$$U_{min} = 1,29 V$$

- **Etude cinétique :**

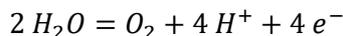
En pratique la tension appliquée est comprise entre 1,50 V et 1,60 V. Pour l'interpréter, on considère les courbes intensité-potential.

- **A l'anode :**

Le surpotentiel anodique est de 0,05 V.

$$E_2 = 0,38 + 0,05 = 0,43 V$$

Pour l'oxydation de l'eau, on a :



(en réalité, il faut équilibrer cette demi-équation en milieu basique : $4 OH^- = O_2 + 2 H_2O + 4 e^-$)

On prend une pression partielle en dioxygène de 1 bar. La loi de Nernst nous donne :

$$E_{3e} = 1,23 - 0,06pH = 0,39 V$$

Le surpotentiel est de 0,5 V :

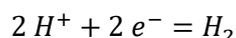
$$E_3 = 0,39 + 0,5 = 0,89 V$$

- **A la cathode :**

Le surpotentiel cathodique est de -0,05 V.

$$E_1 = -0,91 - 0,05 = -0,96 V$$

Pour la réduction de l'eau, on a :



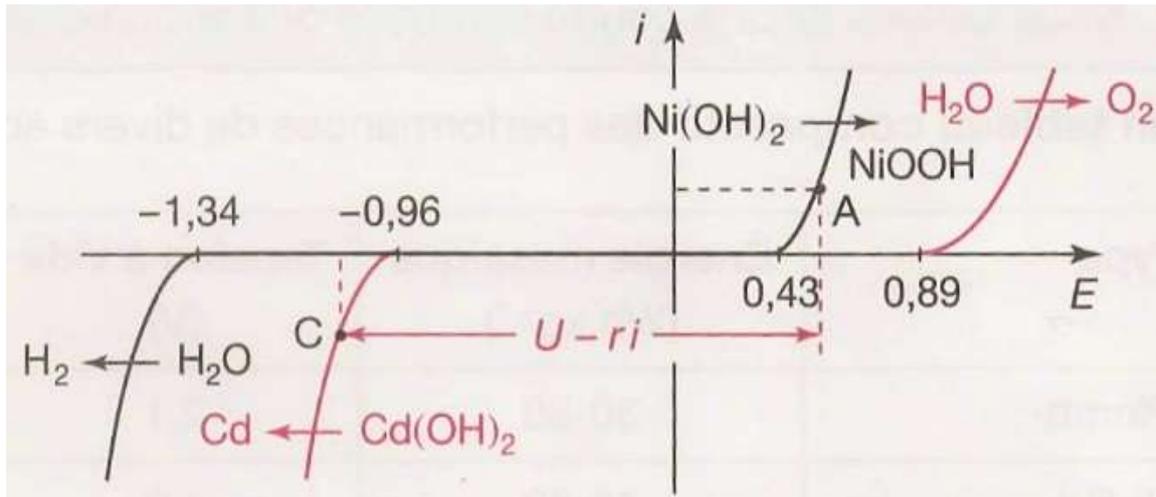
(en réalité, il faut équilibrer cette demi-équation en milieu basique : $2 H_2O + 2 e^- = H_2 + 2 OH^-$)

On prend une pression partielle en dihydrogène de 1 bar. La loi de Nernst nous donne :

$$E_{4e} = -0,06 pH = -0,84 V$$

Le surpotentiel est de $-0,5\text{ V}$:

$$E_4 = -0,84 - 0,5 = -1,34\text{ V}$$



Pour réaliser l'électrolyse, il faut appliquer une tension supérieure à la tension seuil :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0,43 + 0,96 = 1,39\text{ V}$$

Pour débiter un courant, il faut appliquer une tension $U = \Delta E + ri$ de l'ordre de $1,50\text{ V}$ à $1,60\text{ V}$. Il ne faut pas trop l'augmenter pour ne pas réaliser l'électrolyse de l'eau.

Paramètres dont dépend la résistance interne :

- nature des composants chimiques
- température : la résistance augmente lorsque la température diminue.
- âge de l'accumulateur : la résistance augmente avec le vieillissement de la pile.