

Ch ECh 4 – Convertisseurs électrochimiques

I. Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : piles

1) Etude thermodynamique : voir Ch ECh1

- La tension à vide algébrique prévue par la thermo est :

$$E_{pile} =$$

- Lorsqu'il y a plusieurs couples rédox en compétition pour traduire le fonctionnement d'une pile, on observe la réaction entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort et la force électromotrice correspond au plus grand écart de potentiel ΔE_{eq} .

2) Etude cinétique : voir ChECh2

On constate expérimentalement que la tension U délivrée par la pile est toujours inférieure à celle prévue par la thermodynamique. En effet, le passage d'un courant se traduit par des irréversibilités d'origine cinétique (surpotentiels anodique et cathodique) et par un effet joule au sein de la cellule électrochimique liée à la résistance interne R :

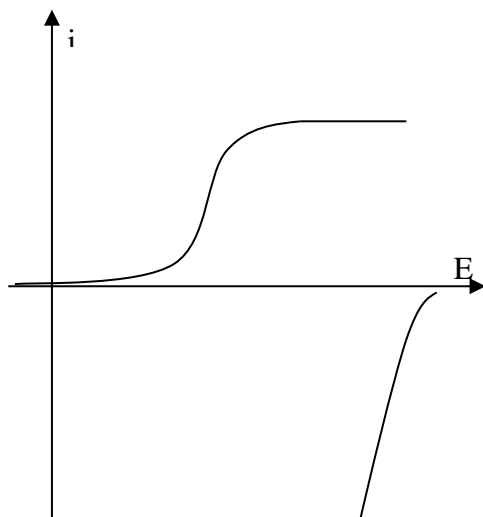
$$U =$$

Remarques :

- ✓ U est appelée la
- ✓ La **tension à vide** correspond à la valeur de ΔE à courant quasi nul : $\Delta E =$

3) Optimisation des paramètres

Comment varie la tension U aux bornes de la pile quand on augmente l'intensité du courant ?



- Effet sur les surpotentiels :
- U peut atteindre le palier de diffusion, cela va
- L'intensité maximale correspond

Un bon générateur suppose donc :

- Une **tension à vide thermodynamique ΔE_{eq} (fem)** En milieu aqueux, la fem ne peut dépasser 1.23 V (murs du solvant) d'où l'intérêt de l'utilisation de générateurs en milieu non aqueux (exemple : pile au Lithium voir ex3 TD1)
 - Des **surpotentiels cinétiques**
 - De **concentrations** pour augmenter la capacité de la pile et éviter les paliers de diffusion qui limitent i donc la capacité
 - Une **résistance interne R** Pour la minimiser, il faut travailler avec un électrolyte très concentré constitué d'ions mobiles, et éviter l'utilisation de ponts salins ou de membranes séparant le compartiment anodique du compartiment cathodique.
- CE : Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile électrochimique.

II. Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : électrolyseurs

1) Etude thermodynamique et cinétique : voir Ch ECh1 et ECh2

- La thermodynamique prévoit qu'il faut appliquer la **tension minimale thermodynamique** :
$$U_{\min} =$$
- L'étude cinétique par les courbes i-E montre que le générateur doit en pratique appliquer :
au minimum la **tension minimale (seuil) cinétique** ($i=0$)

➤ et pour obtenir un courant i d'électrolyse la tension :

$$U =$$

2) Optimisation des paramètres

- S'il y a **compétition entre plusieurs réactions**, c'est la réaction de _____ qui se produit la première (quand on augmente U).
On peut choisir des électrodes adaptées pour modifier la position relative des courbes i-E et donc réaliser la réaction souhaitée sous contrôle cinétique. *Exemple : électrosynthèse du zinc au 4*
- Il faut _____ : si on augmente la ddp on atteint les paliers limites de diffusion alors i donc la vitesse de l'électrolyse n'augmente plus mais la dépense énergétique augmente. De plus une trop forte ddp conduit à se raccorder à une réaction parasite ou au mur du solvant. Alors le rendement diminue jusqu'à une réaction concurrente se produit.

3) Rendement faradique

CE : Déterminer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse. Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.

Au cours d'une électrolyse, on dépose souvent un métal à la cathode suivant la réduction : $M^{n+} + ne^- = M$

- Loi de Faraday : elle donne la masse de métal qui se dépose pendant Δt

$$m_{\text{théorique}} =$$

- Rendement faradique :**

$\rho_F =$

C'est aussi le rendement en courant $\rho_F = \frac{i_{\text{utile}}}{i_{\text{appliqué}}}$

Il est inférieur à 100% si tous les électrons ne sont pas utilisés dans la réaction étudiée, ce rendement rend compte de toutes les réactions parasites.

4) Applications de l'électrolyse

a) Ces applications sont multiples :

- Electrosynthèse : synthèse de métaux à partir de leurs minerais (forme oxydée du métal). C'est le domaine de l'hydrométallurgie.
- Electroraffinage : procédé de purification qui utilise une anode soluble. Cette anode est constituée d'un métal impur qui se désagrége et se dépose, pur, sur la cathode.
- Electrodéposition : dépôt métallique à la surface d'un objet par réduction cathodique des ions de ce métal. On peut réaliser ainsi de l'électrozingage (industrie automobile), électronickelage (plomberie), électrocuivrage (électronique)...
- Electrodépollution : élimination de composés indésirables par des procédés d'oxydation ou de réduction (traitement des eaux usées...).

b) Exemple : Electrosynthèse du zinc

CE : Exploiter les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes (purification de la solution électrolytique, choix des électrodes)

Nous allons développer l'électrosynthèse du zinc. Le minerai, la blende ZnS , a été d'abord transformé en calcine ZnO par grillage. On l'attaque ensuite par une solution aqueuse acide puis neutre (c'est la lixiviation) pour solubiliser la calcine et obtenir une solution de ZnSO_4 .

i. Cémentation

Après la lixiviation, la solution contient, outre des ions Zn^{2+} , un certain nombre de cations métalliques : impuretés Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} ...

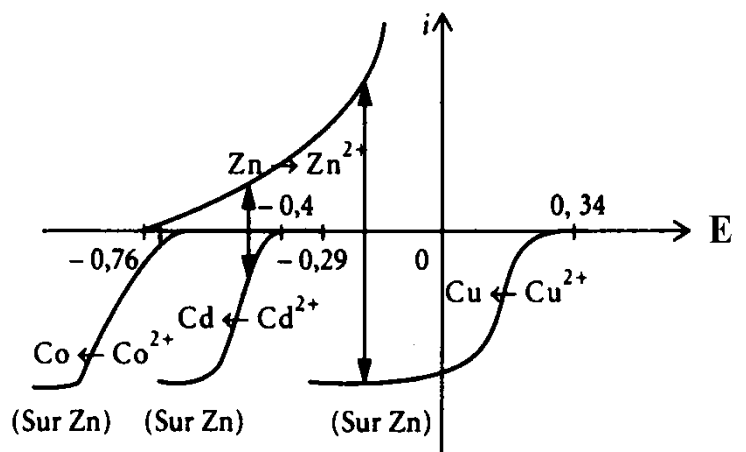
La cémentation consiste à réduire les ions parasites par de la poudre de zinc : ce métal réduit la majorité des impuretés et s'oxyde en Zn^{2+} , ce qui ne « pollue » pas la solution.

Les métaux formés sont facilement éliminables par filtration.

Aspect thermodynamique

	E° (V)	
Cu^{2+}	0,34	Cu
Co^{2+}	-0,29	Co
Cd^{2+}	-0,40	Cd
Zn^{2+}	-0,76	Zn
Mn^{2+}	-1,17	Mn

Aspect cinétique



- D'un point de vue thermodynamique, on peut réduire les ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} par le métal Zn. La réduction des ions Zn^{2+} n'est pas possible mais ceux-ci ne gêneront pas lors de l'électrolyse.
- D'un point de vue cinétique, les ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} sont réduits rapidement. Les ions Zn^{2+} sont réduits lentement mais, pour accélérer la réaction, on augmente la température vers 80°C .
- On obtient finalement une solution avec les ions Zn^{2+} .

ii. Electrolyse de la solution

- La solution contient des ions Zn^{2+} , Mn^{2+} , H^+ et HSO_4^- (acide sulfurique).
- Les ions Mn^{2+} seront oxydés en MnO_2 sur l'anode, ce qui ne pose aucun problème car nous récupérons le zinc sur la cathode.

* Prévision thermodynamique des réactions possibles :

* A l'anode :

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2,08	HSO_4^-
MnO_2	1,23	Mn^{2+}
O_2	1,23	H_2O

* A la cathode :

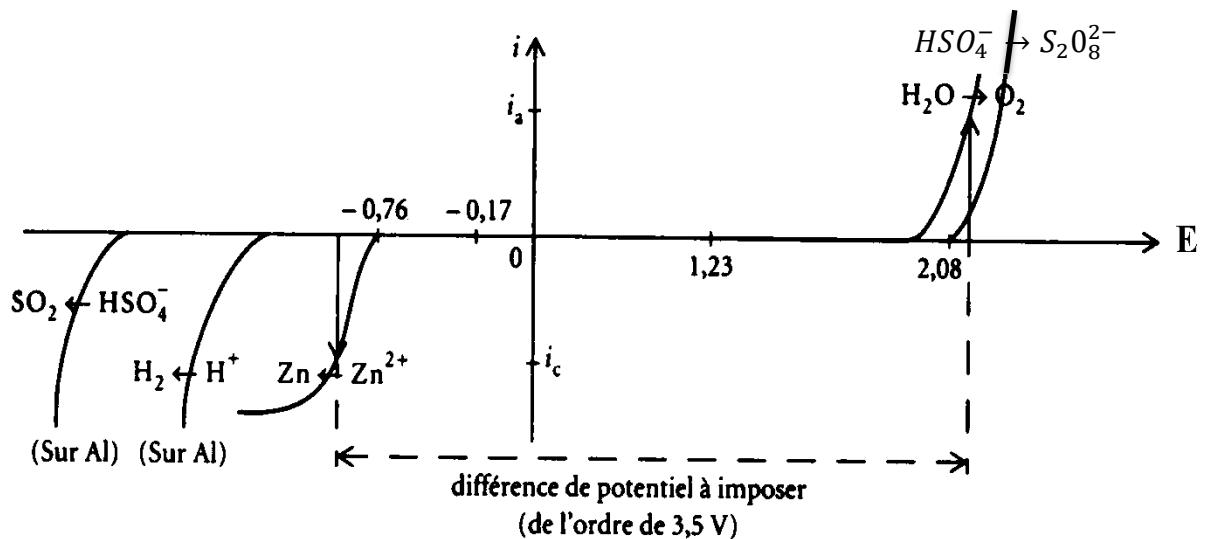
HSO_4^-	1,17	SO_2
$\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}$	0,00	H_2
Zn^{2+}	-0,76	Zn
Mn^{2+}	-1,17	Mn

« Thermo-économiquement », la réaction a lieu entre les deux couples rédox qui présentent le plus petit écart entre leurs potentiels normaux. L'électrolyse devrait donc se manifester par

* A l'anode :

* A la cathode :

- On constate alors que les ions Zn^{2+} ne sont alors pas réduits ! Alors que c'était le but !
- Choix des électrodes :** Pour remédier à ce problème, on choisit pour la cathode un métal sur lequel les couples H^+/H_2 et $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_2$ sont lents : c'est le cas du zinc pur (ou de l'aluminium). On prend comme anode une électrode de plomb (coût correct et stabilité en milieu acide).



Par électrolyse de la solution de ZnSO_4 , on obtient :

- A l'anode (Pb) :
- A la cathode (Al) :
- Bilan :

➤ Réalisation expérimentale :

On applique la tension $U =$

Expérimentalement, $3,2V < U < 3,7V$.

La valeur de la tension ne doit pas trop augmenter afin de ne pas atteindre le courant de diffusion de Zn^{2+} et une formation de H_2 donc une baisse du rendement énergétique de l'électrolyse.

Le dépôt de Zn sur la cathode est décollé par *pelage* (opération purement mécanique) toutes les 48 heures.

La production de zinc peut atteindre 3 tonnes/jour par cellule.

Le zinc obtenu est pur à 99.995%, la principale impureté étant le plomb (cf anode).

➤ Rendement et consommation:

Le rendement faradique est de $\rho_F = 90\%$

On peut en déduire l'énergie électrique consommée par kg de zinc produit:

Consommation en MW.h par tonne de Zinc produite :

Les pertes de rendement sont dues à trois causes : une réduction simultanée des ions H^+ (à faible vitesse), une diminution de la concentration en Zn^{2+} au cours de l'électrolyse (ce qui déplace sa courbe vers la gauche), une mauvaise purification préalable.

III. Stockage de l'énergie : accumulateurs

1) Définition

Un accumulateur électrochimique fonctionne soit en récepteur (**charge**) soit en générateur (**décharge**) et permet ainsi de stocker l'énergie électrique pour l'utiliser ultérieurement.

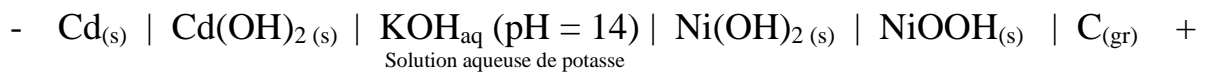
On parle de batteries d'accumulateurs lorsque plusieurs accumulateurs sont montés en série.

Les grandeurs caractéristiques d'un accumulateur sont :

- sa tension à vide (ou en circuit ouvert),
- sa capacité électrique (ou charge électrique maximale fournie au cours de sa décharge en A.h),
- son stockage d'énergie ($W = qU = \text{capacité} \times \text{tension moyenne délivrée}$, en Wh) ou son énergie massique (en Wh.kg⁻¹),
- sa résistance interne R,
- sa durée de vie (nombre de cycles de charge-décharge),
- et son auto-décharge (en %).

2) Description : exemple de l'accumulateur nickel-cadmium

- Schématisation :



- Etude de la décharge
 - Aspect thermodynamique :

- Aspect cinétique :

- Etude de la charge
 - Aspect thermodynamique :

- **Aspect cinétique** : analyse des courbes i-E en tenant compte des surpotentiels

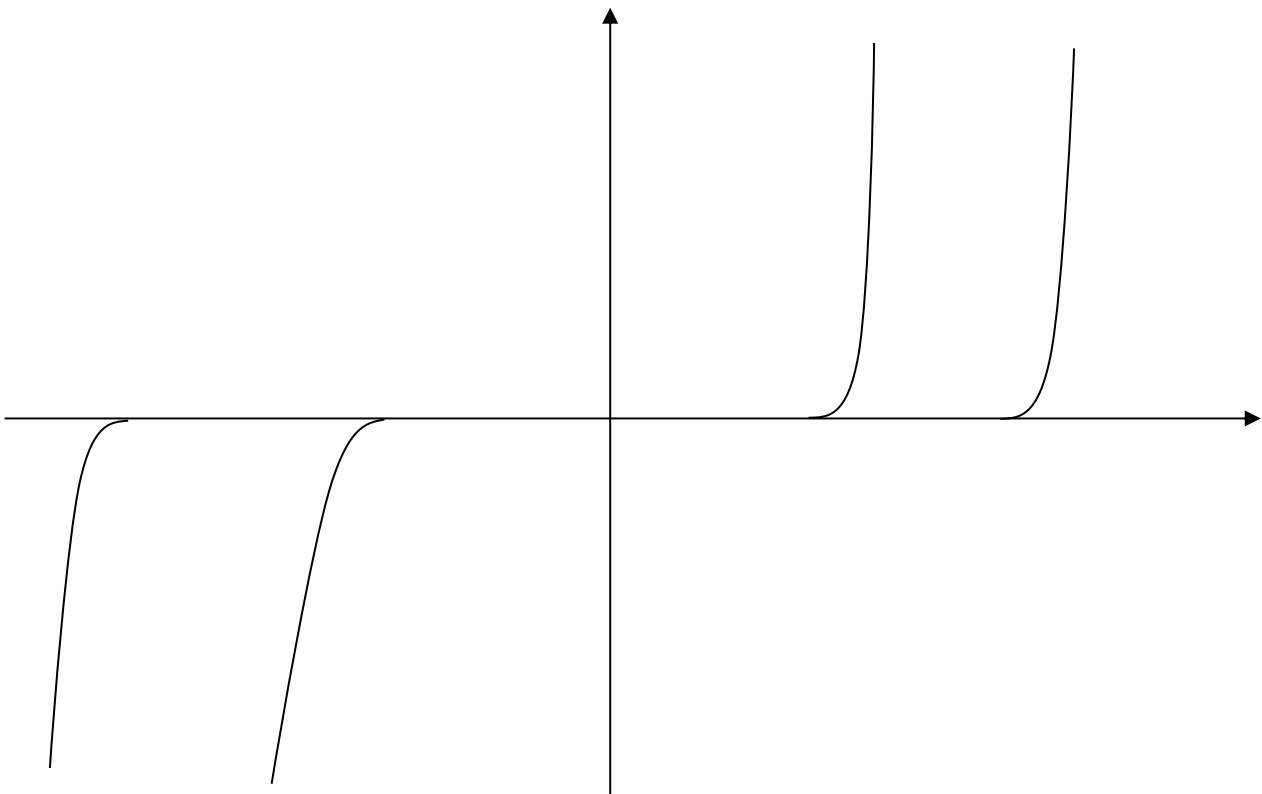
Conventions : $pH = 14$, surpotentiels de l'ordre de $0,5 \text{ V}$ pour les couples de l'eau, surpotentiels de l'ordre de $0,05 \text{ V}$ pour les autres couples (systèmes rapides).

Anode (réactions en compétition) :

-
-

Cathode (réactions en compétition) :

-
-



La tension minimale (seuil) est $\Delta E =$

Il faut appliquer, pour un faible courant d'électrolyse i , la tension $U =$

Il ne faut pas trop augmenter U pour éviter

CE : Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur.

3) Importance de la résistance interne

CE : Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile électrochimique.

La résistance interne dépend de la nature des composants chimiques, elle augmente quand la température diminue et avec le vieillissement. Pour la minimiser, il faut travailler avec un **électrolyte** constitué d'ions mobiles, et **éviter l'utilisation de** séparant le compartiment anodique du compartiment cathodique.

Ordre de grandeur :