

E_3 : GÉNÉRATEURS ET RÉCEPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

Version ÉTUDIANTS

Introduction	3
I. Les piles, des générateurs électrochimiques	3
A. Aspect thermodynamique	3
B. Aspect cinétique	5
C. Optimisation	5
II. Les électrolyseurs, des récepteurs électrochimiques	6
A. Principe de fonctionnement et aspect thermodynamique	6
B. Aspect cinétique	8
C. Rendement faradique et optimisation d'une électrolyse	8
III. Principe de fonctionnement d'un accumulateur	12

Introduction

Les **dispositifs électrochimiques** sont des dispositifs permettant l'**interconversion entre énergie électrique et chimique**. Ils sont séparés en trois catégories :

- Les **générateurs électrochimiques** (ou **pile**) : dispositif électrochimique dans lesquels le passage du courant est spontané, sans apport extérieur d'énergie. La transformation d'oxydoréduction se produisant est thermodynamiquement spontanée.
Ce dispositif correspond à une **conversion d'énergie chimique en énergie électrique**.
- Les **récepteurs électrochimiques** (ou **électrolyseur**) : dispositif électrochimique connecté à un générateur extérieur qui impose la circulation des charges. Le dispositif se comporte comme un récepteur qui reçoit de l'énergie électrique de la part du générateur.
Ce dispositif correspond à une **conversion d'énergie électrique en énergie chimique**.
- Les **accumulateurs** : dispositifs électrochimiques pouvant jouer alternativement le rôle de générateur et de récepteur électrochimique. Ce dispositif permet le **stockage de l'énergie électrique sous forme chimique**.
C'est ce que l'on appelle dans le langage courant « batterie » ou « pile rechargeable ».

Dans ce chapitre, nous allons étudier les aspects thermodynamiques, cinétiques ainsi que le fonctionnement réel de ces dispositifs.

Objectifs :

- Décrire et justifier le fonctionnement d'une pile électrochimique ou d'un électrolyseur
- Utiliser les courbes intensité-potentiel pour décrire le fonctionnement d'une pile électrochimique ou d'un dispositif siège d'une électrolyse

I. Les piles, des générateurs électrochimiques

A. Aspect thermodynamique

Pour étudier le fonctionnement des générateurs électrochimiques, reprenons l'étude du modèle développé dans le chapitre E_1 : la pile Daniell.

C'est à vous ! Modèle d'étude :

Représentation schématique de la pile :



$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

- Dessiner la pile Daniell
- Équation-bilan modélisant le fonctionnement de cette pile :
- La réaction est-elle thermodynamiquement favorable pour la pile Daniell ?

Dans le cas d'une pile, la réaction est **thermodynamiquement favorable**.

- **Tension à vide de la pile** : différence de potentiel que l'on peut mesurer aux bornes de cette cellule lorsque le courant qui la traverse est nul.

$$fem = E_+ - E_- = E_{cathode} - E_{anode}$$

- **Capacité électrique de la pile** : charge que la pile peut débiter entre l'état initial et l'état où la pile ne débite plus (la pile est alors « morte »). Elle s'exprime en Coulomb (C) ou A.s.

On a montré dans le **chapitre E_1** que $dq = -zF d\xi$. La charge électrique échangée (compté positivement) vaut

donc $dQ = |dq_e| = zF d\xi \Rightarrow Q = zF \xi_{max}$

C'est à vous ! Calculons la capacité électrique pour une pile Daniell, supposons que chaque compartiment fasse 50 mL et contiennent respectivement une solution de sulfate de cuivre de concentration $[Cu^{2+}] = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution de sulfate de zinc de concentration $[Zn^{2+}] = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. Le zinc et le cuivre sont en large excès.

- Compléter le tableau d'avancement suivant :

	$Cu^{2+} (aq)$	+	$Zn (s)$	=	$Cu (s)$	+	$Zn^{2+} (aq)$
Etat initial							
Etat final							

- La réaction peut-elle être considérée totale ? En déduire l'avancement final
- En déduire la capacité électrique de la pile

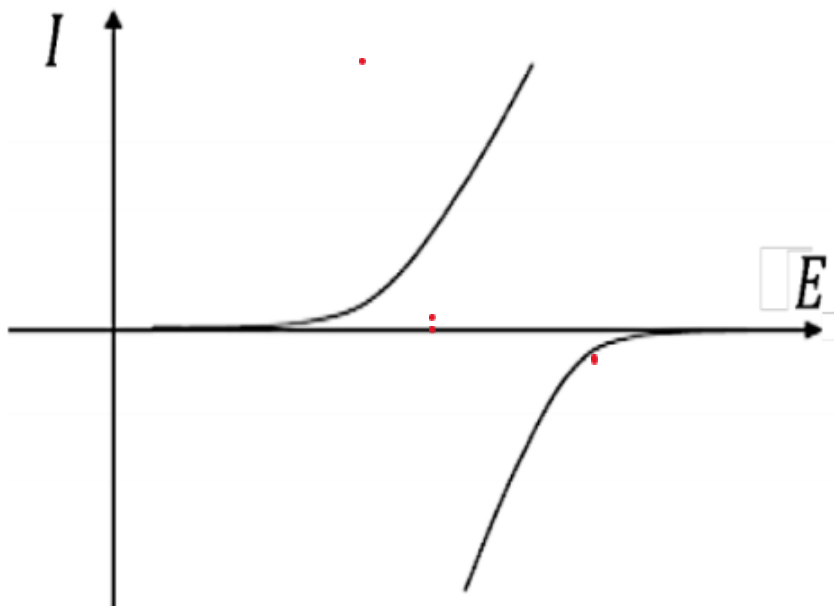
- **Pile en fonctionnement ($i \neq 0$)** :
Lorsque la pile débite, les électrodes sont parcourues par un courant non nul i . Ainsi, **la tension délivrée est toujours inférieure à celle prévue par la thermodynamique**.

L'aspect thermodynamique ne suffit pas à prévoir le fonctionnement d'une pile : une étude cinétique est nécessaire.

B. Aspect cinétique

Pour pouvoir étudier l'aspect cinétique de cette transformation, il faut regarder les courbes i - E des deux couples intervenant dans cette pile.

C'est à vous ! Sur la courbe i - E ci dessous, montrer les couples mis en jeu, la surtension anodique, la surtension cathodique ainsi que la tension débitée par la pile pour récupérer une intensité i .



L'unicité de l'intensité dans un circuit électrique implique : $i = i_a = -i_c$.

Pour cet exemple, l'intensité a été choisie arbitrairement. En réalité, lors de la connexion des électrodes au reste du circuit, le **choix du dipôle récepteur** impose une **valeur pour l'intensité** dans le circuit (notion de point de fonctionnement, cf physique).

On peut observer sur les courbes i - E que si l'intensité augmente, la tension délivrée par la pile diminue :

$$U = e - |\eta_a(i)| - |\eta_c(i)|$$

On retrouve bien le fait que la **tension délivrée** est **plus faible que la tension à vide**.

Les courbes i - E sont tracées avec un dispositif type montage à trois électrodes. Dans ce cadre, on ne tient pas compte de l'ensemble de la pile qui est constituée du ou des milieux séparant les électrodes, qui jouent un rôle dans le déplacement des ions en solution.

Cette contribution est prise en compte sous la forme de la résistance interne de la pile notée R_{int} . On parle du phénomène de **chute ohmique**.

Ainsi :

$$U = e - |\eta_a(i)| - |\eta_c(i)| - R_{int} i$$

C. Optimisation

Pour avoir un générateur électrochimique ayant une bonne tension U en fonctionnement, il faut donc :

- Une **grande tension à vide thermodynamique** : pour cela, il faut utiliser un oxydant fort et un réducteur fort.



En milieu aqueux, la tension à vide de la pile ne peut guère excéder 1,5 V à cause du domaine d'inertie électrochimique de l'eau. Un milieu non aqueux permet d'atteindre des tensions à vide plus importantes.

Exemple : Les batteries Li-ion, indispensables aujourd'hui pour la portabilité des appareils électroniques.

L'intérêt de ces accumulateurs réside dans la tension à vide très élevée liée au potentiel standard très bas pour le lithium $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ V}$ et à sa très faible masse molaire.

Cependant, leurs utilisations posent encore des problèmes de sécurité, dus à la très grande réactivité du lithium vis-à-vis de l'eau.

- Des **surpotentiels petits**. Pour cela, on utilise préférentiellement des systèmes rapides et on choisit les électrodes de sorte à limiter les surpotentiels des couples impliqués dans la réaction de fonctionnement de la pile.
- **Minimiser la chute ohmique**. En concevant la pile, il faut réduire sa résistance interne :
 - Utilisation d'électrolytes très concentrées : par exemple dans l'accumulateur au plomb, utilisation de solutions d'acide sulfurique concentrée
 - Limitation des verres frittés, ponts salins ou membranes qui séparent les compartiments
 - Électrodes avec des surfaces élevées

• Pour aller plus loin : Pourquoi une telle différence entre les piles étudiées en cours et celles réellement utilisées au quotidien ?

La pile Daniell est l'exemple classique étudié en cours de chimie. Pourtant personne n'utilise aujourd'hui une pile Daniell pour fournir de l'énergie électrique (dans le passé, cette pile a réellement été utilisée et a notamment permis le développement du télégraphe au XIX^{ème} siècle) !

En réalité, les piles utilisées de nos jours sont des **piles sèches**, ce qui est plus pratique pour le transport et permet une plus longue conservation. Cependant, les réactions d'oxydoréduction sont beaucoup plus difficiles à modéliser.

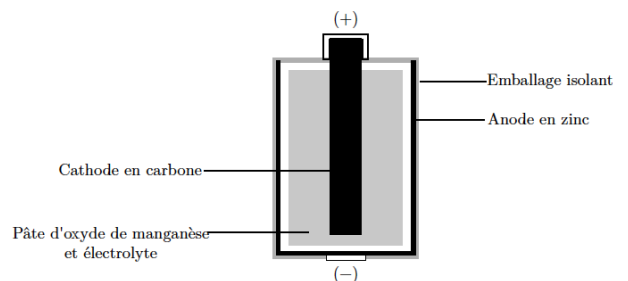


Schéma d'une pile Leclanché

Bilan

- Une pile est un générateur électrochimique transformant l'énergie chimique en énergie électrique.
- Une étude thermodynamique permet de vérifier que la réaction est spontanée ($K^\circ \gg 1$). Exemple avec le pile Daniell : Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn avec un $K^\circ > 10^3 \rightarrow$ réaction thermodynamiquement favorable.
- La tension à vide (fem) d'une pile est mesurée à courant nul : $e = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$
- La capacité électrique vaut $Q = zF\xi_{\text{max}}$, liée à la quantité de matière du réactif limitant.
- En fonctionnement ($i \neq 0$), la tension délivrée est inférieure à la fem .
- Une étude cinétique est nécessaire : une réaction thermodynamiquement favorable peut être lente ou bloquée.
- Les courbes i - E permettent de déterminer l'intensité de fonctionnement imposée par les électrodes ainsi qu'une tension délivrée qui ne tient pas compte de la résistance interne de la pile.
- La chute ohmique et les surpotentiels réduisent la tension : $U = e - |\eta_a(i)| - |\eta_c(i)| - R_{\text{int}} i$
- Les piles réelles sont optimisées (fort oxydant/réducteur, faible R_{int}) et diffèrent des modèles comme la pile Daniell.

QCM

1. Laquelle de ces affirmations n'est pas vraie concernant une pile électrochimique ?

A. Une pile est un générateur qui transforme l'énergie électrique en énergie chimique.

B. La pile fonctionne grâce à une réaction d'oxydoréduction.

C. Une pile peut produire un courant continu.

D. La fem d'une pile dépend des potentiels d'électrode.

2. Laquelle de ces affirmations n'est pas vraie à propos de l'étude thermodynamique d'une pile ?

A. Une réaction spontanée peut être lente ou bloquée cinétiquement.

B. Le signe de ΔrG° permet de prévoir le sens spontané de la réaction.

C. Une réaction spontanée est toujours très rapide.

D. La thermodynamique permet de vérifier si la réaction est favorable.

3. Laquelle de ces affirmations n'est pas vraie pour la pile Daniell $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$?

A. Le zinc est oxydé à l'anode et le cuivre (II) est réduit à la cathode.

B. La réaction globale est thermodynamiquement favorable.

C. Le cuivre métallique est oxydé à l'anode.

D. Le zinc est l'espèce réductrice qui perd des électrons.

4. Laquelle de ces affirmations n'est pas vraie concernant la force électromotrice (fem) d'une pile ?

A. La fem dépend des potentiels d'électrode.

B. La fem peut être calculée par $E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$

C. La fem diminue lorsque la pile débite à cause la résistance interne.

D. La fem n'est pas mesurée à courant nul.

5. Laquelle de ces affirmations n'est pas vraie à propos de la capacité électrique d'une pile ?

A. Elle dépend uniquement de la résistance interne de la pile.

B. Elle s'exprime en coulombs.

C. Elle est proportionnelle au nombre d'électrons échangés.

D. Elle dépend de la quantité de matière maximale transformable.

6. Laquelle de ces affirmations n'est pas vraie lorsque la pile débite un courant ($i \neq 0$) ?

A. La tension délivrée est inférieure à la fem et

dépend du courant.

B. La tension n'est jamais affectée par la résistance interne ou les surpotentiels.

C. La fem est une constante pour une pile

D. Des pertes apparaissent à cause de la chute ohmique.

7. Laquelle de ces affirmations n'est pas vraie concernant les aspects cinétiques d'une pile ?

A. Une réaction thermodynamiquement favorable peut être bloquée cinétiquement.

B. Les électrodes peuvent imposer l'intensité de fonctionnement.

C. Les surpotentiels réduisent la tension délivrée.

D. La cinétique n'a aucune influence sur la vitesse de réaction.

8. Laquelle de ces affirmations n'est pas vraie à propos des courbes intensité-potentiel ($i-E$) ?

A. Elles permettent d'étudier le comportement électrochimique des électrodes.

B. Elles ne permettent pas de déterminer la tension de fonctionnement imposée par les électrodes.

C. Elles mettent en évidence les limitations cinétiques.

D. Elles permettent de déterminer l'intensité de fonctionnement de la pile.

9. Laquelle de ces affirmations n'est pas vraie concernant les pertes de tension dans une pile réelle ?

A. La fem est augmentée par la résistance interne.

B. La chute ohmique et les surpotentiels diminuent la tension délivrée.

C. La résistance interne réduit la tension disponible aux bornes de la pile.

D. La tension délivrée est toujours inférieure à la fem en fonctionnement réel.

10. Laquelle de ces affirmations n'est pas vraie concernant les piles réelles et les modèles ?

A. Les piles réelles cherchent à minimiser la résistance interne.

B. Les couples rédox sont choisis pour maximiser la tension.

C. La pile Daniell est un modèle parfait identique à une pile commerciale.

D. Les piles réelles diffèrent des modèles simplifiés et présentent des pertes de tension.

II. Les électrolyseurs, des récepteurs électrochimiques

A. Principe de fonctionnement et aspect thermodynamique

- Une **électrolyse** est un processus permettant d'opérer des réactions électrochimiques non spontanées, grâce à un apport d'énergie sous forme de travail électrique.

Ce type de transformation est réalisée dans un **électrolyseur**, constitué de deux électrodes plongées dans une solution conductrice et d'un **générateur imposant le sens de circulation des électrons**.

Exemple : Électrolyse de l'eau $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$

À $\text{pH}=0$: $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$. Les demi-équations électroniques sont

- $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 (\text{g})$
- $\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

$K^\circ = 10^{\frac{-4}{0,06}(0-(1,23))} = 10^{-82}$. Cette réaction n'est pas thermodynamique favorable : l'eau ne se transforme pas spontanément en dihydrogène et en dioxygène. Il est nécessaire d'apporter de l'énergie pour que cette réaction ait lieu.

L'électrolyseur est constitué par un bécher contenant l'électrolyte, ici l'acide sulfurique. Deux électrodes métalliques inertes du point de vue rédox (platine) plongent dans la solution. Un générateur **impose une différence de potentiel U** entre les deux électrodes.

Lorsque la tension U est suffisante :

- Au pôle -, arrivée d'électron donc réduction : $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 (\text{g})$
Le pôle - est la cathode.
- Au pôle +, départ d'électron donc oxydation : $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^-$
Le pôle + est l'anode.

• Aspect thermodynamique : Quelle tension appliquer pour l'électrolyse ?

Considérons la réaction précédente d'avancement $d\xi$. La transformation sera supposée isotherme, isobare. Le générateur fournit au système un travail électrique $\delta W_{elec} > 0$.

1^{er} principe de la thermodynamique : $dU = \delta Q + \delta W_{elec} - P_{ext} dV$

2nd principe de la thermodynamique : $dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_c$

Ainsi,

$$dU = T_{ext}(dS - \delta S_c) + \delta W_{elec} - P_{ext} dV$$

$$dU = T dS - T \delta S_c + \delta W_{elec} - P dV$$

Différentielle pour l'enthalpie libre G (la transformation est supposée isotherme et isobare)

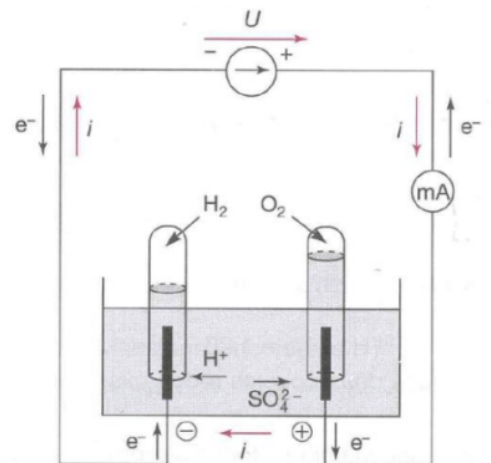
$$dG = d(U + PV - TS) = \delta W_{elec} + V dP - S dT - T \delta S_c$$

isotherme : $dT = 0$

isobare $dP = 0$

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

Soit :



$$dG - \delta W_{elec} < 0$$

L'expression de dG pour une transformation rédox a été vue au **chapitre E_1** :

$$\begin{aligned}\Delta rG \times d\xi &< \delta W_{elec} \\ -zF(E_{cathode} - E_{anode}) \times d\xi &< U \times i \times dt \\ zF(E_{anode} - E_{cathode}) \times d\xi &< U \times dq \\ zF(E_{anode} - E_{cathode}) \times d\xi &< U \times zFd\xi\end{aligned}$$

soit :

$$E_{anode} - E_{cathode} < U$$

La tension appliquée doit nécessairement être plus grande que $E_{anode} - E_{cathode}$. Cette tension est la **tension minimale thermodynamique**.

Dans l'exemple de l'électrolyse de l'eau, on suppose souvent que les bulles de dihydrogène et de dioxygène apparaissent pour une pression de 1 bar. En considérant que la solution contenue dans l'électrolyseur est une solution d'acide sulfurique à 1 mol/L, on a ainsi :

$$E_{anode} - E_{cathode} \approx E_{anode}^{\circ} - E_{cathode}^{\circ} = 1,23 \text{ V}$$

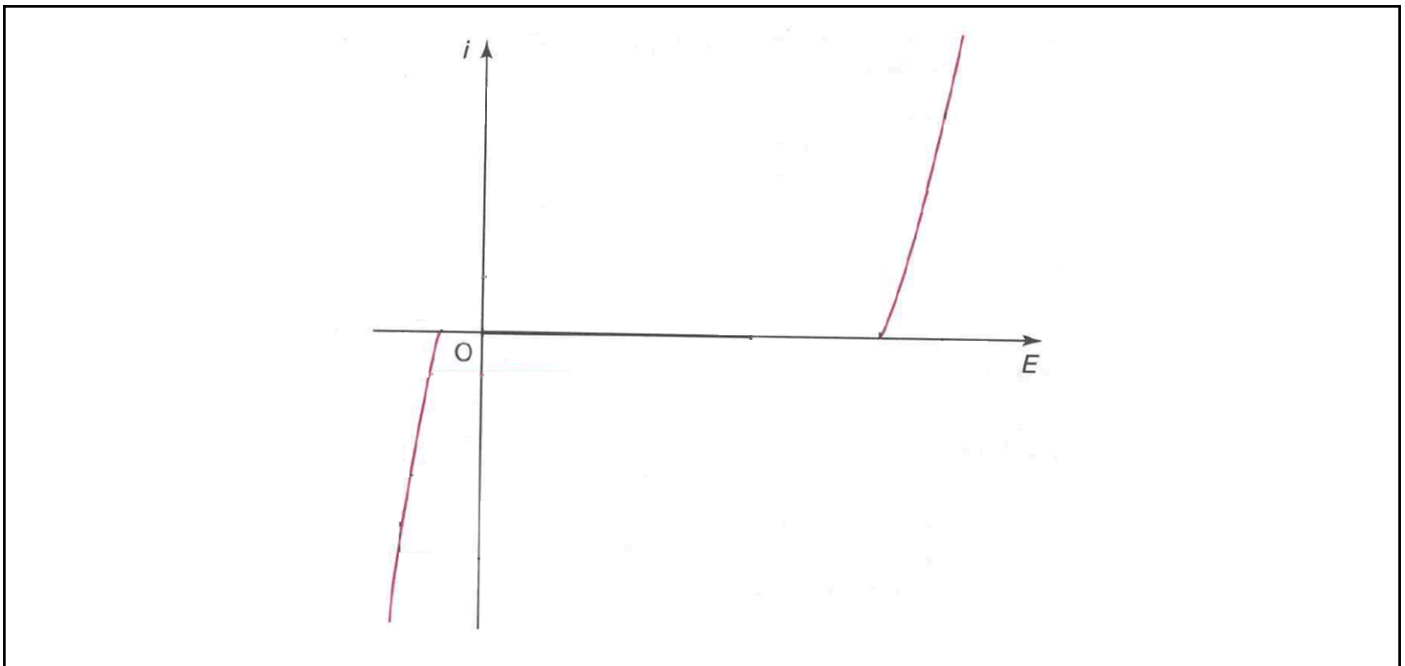
En réalité, il faut une tension plus importante pour observer un courant i non nul aux bornes de l'électrolyseur, et donc pour produire du dihydrogène et du dioxygène. Cela est dû au **caractère irréversible d'une électrolyse**.

B. Aspect cinétique

L'interprétation de l'aspect cinétique d'une électrolyse se fait grâce aux courbes intensité-potentiel.

C'est à vous ! Sur la courbe i - E ci-dessous, indiquer :

- La différence de potentiel ΔE_{Nernst}
- Les surtensions anodiques $\eta_{H_2O, a}$ et cathodiques $\eta_{H_2O, c}$ pour obtenir un courant non négligeable
- La tension minimale U_{seuil} à appliquer pour que l'électrolyse ait lieu avec un courant non négligeable.
- Les surtensions anodiques $\eta_{H_2O, a}(i)$ et cathodiques $\eta_{H_2O, c}(i)$ pour obtenir un courant i .
- La tension $U(i)$ à appliquer pour obtenir un courant i . Préciser également l'intensité anodique i_a et l'intensité cathodique i_c .



- Sur la courbe i - E , on observe que pour que circule dans l'électrolyseur une intensité $i = i_a = -i_c$, il faut imposer une tension :

$$U(i) = \Delta E_{Nernst} + |\eta_a(i)| + |\eta_c(i)|$$

La tension à appliquer croît avec l'intensité, donc avec la vitesse d'électrolyse souhaitée.

En réalité, il faut également tenir compte de la **chute ohmique** (comme dans le cas d'une pile). Pour un électrolyseur :

$$U(i) = \Delta E_{Nernst} + |\eta_a(i)| + |\eta_c(i)| + R_{int} i$$

- Pour que l'électrolyse débute, il faut appliquer une tension minimale plus importante que prévu par la thermodynamique. Cette **tension seuil** vaut :

$$U_{seuil} = \Delta E_{Nernst} + |\eta_{a,0}| + |\eta_{c,0}|$$

NB : Comme i est très proche de 0 lorsqu'on applique la tension seuil, on peut négliger l'influence de la chute ohmique. L'écart entre la tension seuil et la tension minimale thermodynamique est d'autant plus grande que les couples sont lents.

- Lors d'une électrolyse, la tension à appliquer est d'autant plus grande que l'on cherche à effectuer une réaction rapide. Cependant, il ne faut pas appliquer une **tension trop grande** aux risques d'observer des **réactions parasites**.

C. Rendement faradique et optimisation d'une électrolyse

- A l'échelle industrielle, l'électrolyse est utilisée pour la production de divers composés tels que le dihydrogène (par électrolyse de l'eau), certains métaux, le dichlore...

La **connaissance de l'intensité circulant au sein de l'électrolyseur** permet de remonter à la **masse de produit formé** au cours du temps.

Loi de Faraday : La quantité de matière convertie par la réaction électrochimique est proportionnelle à la charge électrique utile au processus électrochimique.

Pour une électrolyse permettant l'obtention d'un produit (avec un coefficient stœchiométrique égal à 1) :

$$m_{produit} = \frac{i_{utile} t}{zF} \times M_{produit}$$

Démonstration :

Bilan de charge dq pendant un temps dt : $dq = i \times dt$

Lien avec l'avancement : $dq = z F d\xi \Rightarrow d\xi = \frac{dq}{zF} = \frac{i dt}{zF}$

Si l'électrolyse a lieu à intensité constante, on peut intégrer l'expression précédente entre 0 et t :

$$\xi = \frac{i_{\text{utile}} t}{zF} \text{ soit } m_{\text{produit}} = \xi \times M_{\text{produit}} = \frac{i_{\text{utile}} t}{zF} \times M_{\text{produit}}$$

- Cependant, plusieurs réactions électrochimiques peuvent avoir lieu aux électrodes (dont des réactions parasites comme l'électrolyse du solvant) : toute l'intensité traversant l'électrolyseur ne servira pas à la formation du produit et une partie est donc inutile.

On définit le **rendement faradique d'un électrolyseur** :

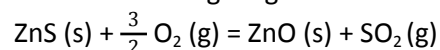
$$\rho_F = \frac{m_{\text{obtenue}}}{m_{\text{théorique}}} = \frac{i_{\text{utile}}}{i_{\text{appliquée}}}$$

• Comment optimiser ce rendement faradique ? Exemple de l'hydrométallurgie du zinc

Le **zinc** est un métal utilisé pour la couverture de toit, pour la protection de fer, pour la fabrication d'alliages ou encore pour la fabrication de piles.

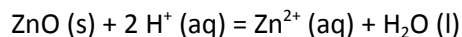
Il est naturellement présent dans l'écorce terrestre sous la forme d'un minerai nommé « blende » et correspondant à du sulfure de zinc ZnS . D'autres métaux sont présents dans le minerai comme le cadmium Cd , le manganèse Mn ou encore le cuivre Cu .

- La première étape pour l'obtention du zinc est le grillage de la blende, en présence de dioxygène :



Cette réaction permet d'obtenir l'oxyde de zinc ZnO (s) . Mais ce solide contient encore de nombreuses impuretés comme l'oxyde de cuivre ou encore l'oxyde de manganèse.

- Dans un second temps, la calcine ZnO (s) obtenue est attaquée par une solution aqueuse d'acide sulfurique à chaud. Le zinc est alors solubilisé sous forme Zn^{2+} .



Les impuretés passent aussi en solution sous forme de Cu^{2+} , Cd^{2+} ou Mn^{2+} .

L'objectif est de **réduire Zn^{2+} en Zn par électrolyse**.

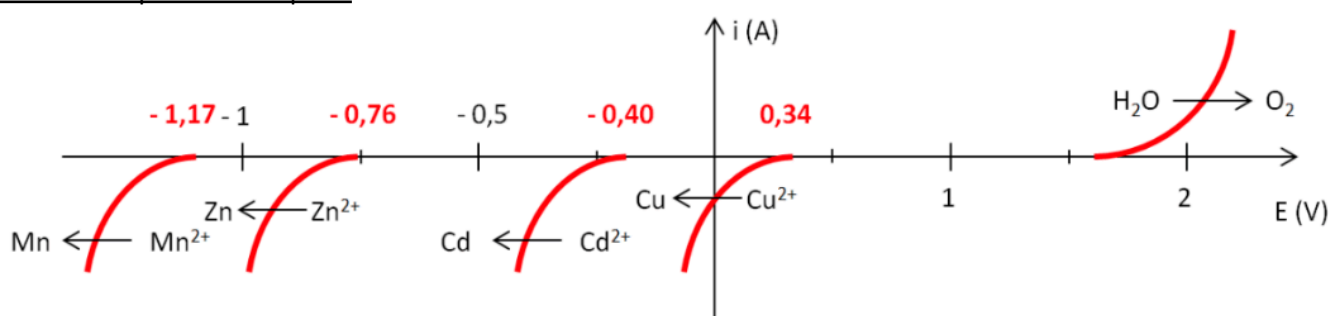
Données :

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V} ; E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} ; E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V} ; E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,17 \text{ V}$$

1. Suppression des réactions d'électrolyse parasites

La solution contient les ions zinc et de nombreux autres cations.

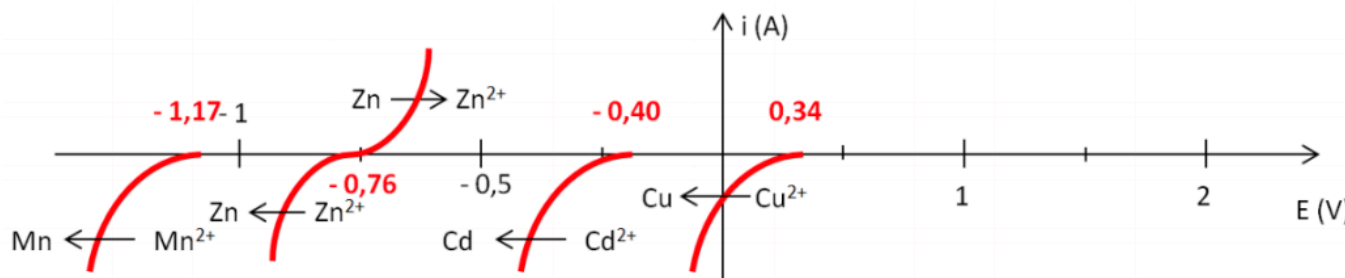
Courbes i-E pour ces couples :



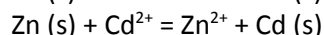
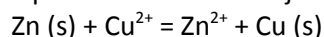
Cd^{2+} et Cu^{2+} sont plus faciles à réduire que Zn^{2+} (puisque'il faut appliquer une tension moins grande pour les réduire). Ils seront réduits avec Zn lors de l'électrolyse et se déposeront comme impuretés sur la cathode métallique.

Avant d'effectuer l'électrolyse pour récupérer le zinc, il est nécessaire d'éliminer les ions Cd^{2+} et Cu^{2+} .

Processus de cémentation : Afin de purifier la solution, on introduit du zinc métallique en solution :



2 réactions spontanées et rapides vont alors se produire lors de cet ajout :



La solution est ensuite filtrée pour éliminer le cuivre et le cadmium. Il reste en solution les ions Mn^{2+} et Zn^{2+} .

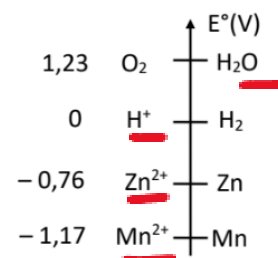
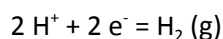
Le réducteur choisi pour réaliser cette réduction des ions cuivre et cadmium est le zinc métallique puisque le sous-produit formé est les ions Zn^{2+} : on n'introduit donc pas de nouvelles impuretés dans le mélange.

2. Choix des électrodes

Étude thermodynamique :

On souhaite réaliser la réduction suivante : $\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Zn (s)}$

Cependant, du point de vue de la thermodynamique, l'oxydant le plus fort est H^+ et la réduction la plus favorable est donc :



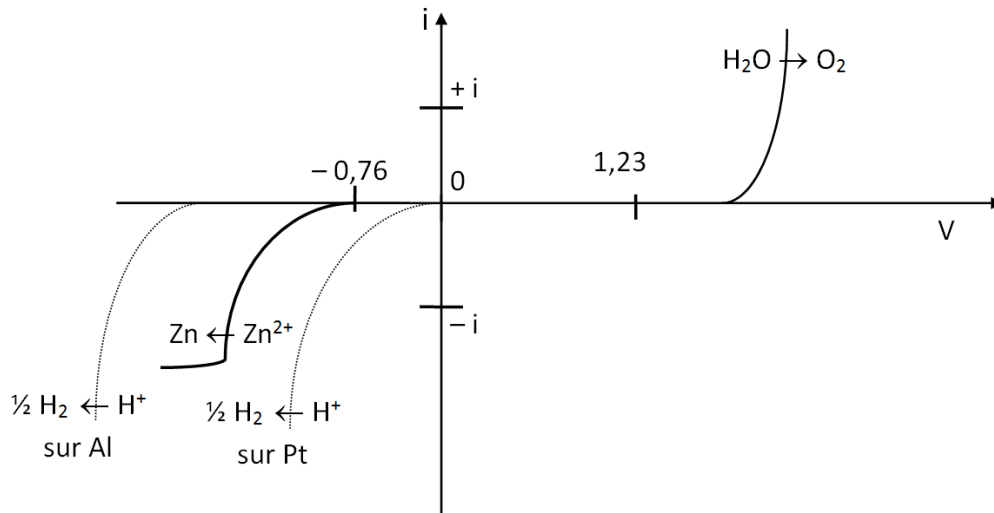
Étude cinétique : Courbes i-E pour les couples mis en jeu sur électrode de platine ou sur électrode d'aluminium

C'est à vous ! Questions :

Attention erreur/ imprécision sur U_{seuil}

À partir des courbes i-E données ci-dessous, montrer :

- La surtension anodique $\eta_{\text{H}_2\text{O}, a}$ pour obtenir un courant non nul
- La tension seuil à appliquer et le ΔE_{NERNST} . Le couple Zn^{2+}/Zn est rapide sur cathode d'aluminium ou de platine.
- Les surtensions anodiques $\eta_{\text{H}_2\text{O}, a} (i)$ et cathodique $\eta_{\text{Zn}^{2+}, c} (i)$ afin d'obtenir un courant i .



- Le surpotentiel pour le couple H^+/H_2 est-il plus grand sur cathode d'aluminium ou de platine ? **aluminium**
- pour qu'il y ait électrolyse, on souhaite que la vague $Zn^{2+} \rightarrow Zn$ soit dans le domaine d'inertie électrochimique du solvant eau ? **Oui.**
- En déduire si l'électrolyse se fera sur cathode d'aluminium ou de platine. **Sur cathode d'aluminium.**

Choix retenu : Cathode en aluminium qui se recouvre de zinc pur au cours de l'électrolyse.

Anode en plomb.

Tension de fonctionnement : 3,2 à 3,6 V pour une densité de courant j de 500 A.m⁻².

Électrolyseur avec 50 cathodes en parallèle, chacune avec une surface de 2 m².



Il ne faut pas appliquer une tension trop importante au risque de former H_2 (g) !

C'est à vous ! Application :

- Calculer la masse de zinc déposée sur la cathode au bout d'1h d'électrolyse. On prendra : $U = 3,5$ V, $\rho_F = 90$ % et $M_{Zn} = 65,4$ g.mol⁻¹.
- Calculer l'énergie électrique dépensée pour produire une tonne de zinc.

3. Limitation de la résistance interne

Pour **augmenter la conductivité des solutions électrolytiques**, on utilise des solutions ioniques concentrées. Pour cela, on dissout dans la solution un « **électrolyte support** » en concentration importante, composé d'ions non électroactifs.

Bilan

- Un électrolyseur est un récepteur électrochimique qui permet de réaliser une réaction non spontanée grâce à un apport d'énergie électrique.
- **Principe** : Un générateur impose une tension U entre deux électrodes plongées dans un électrolyte. CRAO toujours respecté (Cathode \rightarrow Réduction, Anode \rightarrow oxydation). En revanche, **contrairement à une pile**, la **cathode est le pôle négatif** et **l'anode le pôle positif**, car le sens de circulation des électrons est imposé par le générateur.
- **Aspect thermodynamique** : La réaction d'électrolyse n'est pas spontanée ($\Delta_r G > 0$). Il faut appliquer une tension au moins égale à la **tension thermodynamique** : $U > \Delta E_{Nernst} = E_{anode} - E_{cathode}$
- **Irréversibilité** : À cause des **surtensions** et des **pertes ohmiques**, la tension réelle doit être plus grande que la valeur thermodynamique.
- **Aspect cinétique** : La tension nécessaire à appliquer au niveau du générateur pour obtenir un courant i est : $U(i) = \Delta E_{Nernst} + |\eta_a(i)| + |\eta_c(i)| + R_{int} i$. $\eta_a(i)$ et $\eta_c(i)$ sont respectivement les surtensions anodiques et cathodiques à appliquer pour obtenir un courant i .
- **Tension seuil** : La tension minimale à appliquer au niveau du générateur pour obtenir un courant non négligeable est $U_{seuil} = \Delta E_{Nernst} + |\eta_a| + |\eta_c|$. Le courant obtenu étant très faible, la chute ohmique peut être négligée. η_a et η_c sont respectivement les surtensions anodiques et cathodiques à appliquer pour obtenir un courant non négligeable.
- **La quantité de matière produite est proportionnelle à la charge utile (loi de Faraday)**: $\xi = \frac{i_{utile} t}{z F}$ (sous réserve d'un coefficient stoechiométrique de 1 devant le produit).
- **Rendement faradique** : $\rho_F = \frac{m_{obtenue}}{m_{theorique}} = \frac{i_{utile}}{i_{appliquée}}$

QCM**1.** Un électrolyseur :

- A. Est un générateur électrochimique
- B. Transforme de l'énergie chimique en énergie électrique
- C. Nécessite un générateur pour fonctionner
- D. Permet de réaliser une réaction non spontanée

2. Dans un électrolyseur, la règle CRAO :

- A. Dépend du signe des électrodes
- B. Est toujours respectée
- C. Implique uniquement l'anode
- D. Permet de produire spontanément de l'énergie électrique

3. Laquelle de ces affirmations n'est pas vraie ?

- A. La réaction d'électrolyse vérifie $\Delta_r G > 0$
- B. La spontanéité dépend du signe de $\Delta_r G$
- C. La spontanéité dépend du signe de G
- D. Une électrolyse nécessite un apport de travail électrique

4. La tension thermodynamique minimale :

- A. Est donnée par ΔE_{Nernst}
- B. Correspond à un fonctionnement irréversible
- C. Permet d'obtenir un courant non nul en pratique
- D. Dépend uniquement du courant appliqué

5. Laquelle de ces affirmations n'est pas vraie ?

- A. Les surtensions existent même à l'équilibre thermodynamique
- B. Elles sont liées à la lenteur des réactions électrochimiques
- C. Elles augmentent la tension nécessaire à

l'électrolyse

- D. Elles sont d'origine cinétique

Q6. L'expression

$$U(i) = \Delta E_{Nernst} + |\eta_a(i)| + |\eta_c(i)| + R_{int} i \text{ traduit :}$$

- A. Les limitations thermodynamiques
- B. Les limitations cinétiques
- C. Les limitations de concentration
- D. Le caractère irréversible de l'électrolyse

7. Laquelle de ces affirmations n'est pas vraie concernant la tension seuil U_{seuil} ?

- A. Elle correspond à l'apparition d'un courant non négligeable
- B. La chute ohmique y est généralement négligeable
- C. Elle est égale à la tension de fonctionnement à fort courant
- D. Elle inclut les surtensions anodique et cathodique

8. La loi de Faraday permet de relier :

- A. La charge électrique à l'avancement
- B. La masse produite à la tension appliquée
- C. L'intensité au rendement faradique
- D. Le courant à la surtension

9. Laquelle de ces affirmations n'est pas vraie À propos du rendement faradique ?

- A. Il est inférieur ou égal à 1
- B. Il traduit la présence de réactions parasites
- C. Il dépend uniquement de la tension appliquée
- D. Il compare la masse obtenue à la masse théorique

10. Pour favoriser le dépôt d'un métal plutôt que la réduction de H^+ :

- A. On cherche la surtension de l'eau la plus faible
- B. On choisit une cathode adaptée
- C. On augmente toujours la tension sans limite

III. Principe de fonctionnement d'un accumulateur

- Une **pile électrique se décharge** au cours de son utilisation. Dès que l'équilibre est atteint ($E_+ = E_-$), elle ne débite plus de courant et il faut la recycler. Elle est souvent inutilisable avant cela en raison des surpotentiels et de la résistance interne.

Une telle pile n'est pas viable pour des utilisations courantes : ordinateurs portables, téléphones portables, voitures électriques...

- Un **accumulateur** est un système qui peut fonctionner soit en générateur (comme une pile), soit en récepteur (comme un électrolyseur), ce qui lui permet de **stocker l'énergie électrique pour une utilisation ultérieure**.

On parle de **batterie d'accumulateur** lorsque plusieurs accumulateurs sont reliés entre eux.

Exemple : Accumulateur au plomb

- Le processus de recharge est permis par la **nature renversible des réactions aux électrodes** : la réaction inverse de la réaction de fonctionnement de la pile peut éventuellement être réalisée par apport d'énergie électrique ce qui permet la régénération des réactifs afin de pouvoir ré-utiliser la pile.

Toute pile est-elle rechargeable ?

- Les espèces électroactives doivent rester au voisinage des électrodes : tout dégagement gazeux lors du fonctionnement en pile rend impossible la recharge.
- Il ne doit pas y avoir de réaction parasite lors de la décharge. Pour le vérifier, il est possible d'utiliser des courbes i-E.

Exemple : La pile Daniell est-elle rechargeable ?



Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

Les couples de l'eau sont des couples lents :

- $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$. Surpotentiel cathodique seuil $\eta_{c,0} = -0,75 \text{ V}$ sur Zn
- $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V}$. Surpotentiel anodique seuil $\eta_{a,0} = +1,6 \text{ V}$ sur chaque électrode

C'est à vous ! Tracer les courbes intensité-potential des différents couples mis en jeu. Montrer que la pile peut débiter mais qu'il est dangereux de la recharger.

Fonctionnement en décharge : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

Réaction de recharge souhaitée : $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s})$

Possibilité de recharger ?

Problème à la cathode : au lieu d'observer la réduction des ions zinc (II) pour reformer le zinc, on observe également la réduction de l'eau.

- Rendement faradique très faible lors de la recharge
- Risque d'explosion car production d'un gaz (le dihydrogène) dans la pile !

Bilan

- **Pile** : transforme énergie chimique \rightarrow électrique, se décharge jusqu'à l'équilibre ($E_+ = E_-$), courant cesse.
- **Accumulateur** : pile réversible pouvant stocker et restituer l'énergie ; plusieurs accumulateurs reliés = batterie.
- **Conditions pour qu'une pile puisse être rechargeable** : réactions électrochimiques **réversibles**, espèces électroactives **restant au voisinage des électrodes, pas de dégagement gazeux ni de réactions parasites**.
- **Exemple pile Daniell non rechargeable** : Décharge : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ et recharge souhaitée : $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$ mais **réduction de l'eau produit H_2** \rightarrow faible rendement et danger.
- **Conclusion** : toutes les piles ne sont pas rechargeables ; accumulateur = pile avec réactions réversibles et sûres.

1. Laquelle de ces affirmations n'est pas vraie ?

A. Une pile se décharge jusqu'à l'équilibre de potentiel ($E_+ = E_-$)

B. Une pile peut fournir un courant même après équilibre.

C. Les surpotentiels et la résistance interne limitent l'utilisation d'une pile

D. Une pile transforme l'énergie chimique en énergie électrique

2. Laquelle de ces conditions est nécessaire pour qu'une pile soit rechargeable et devienne un accumulateur ?

A. Les réactions électrochimiques doivent être réversibles

B. Les espèces électroactives doivent se disperser rapidement dans l'électrolyte

C. Des réactions parasites peuvent se produire

D. La formation de gaz est autorisée

3. Concernant l'accumulateur :

A. Il peut uniquement fonctionner comme récepteur d'énergie

B. Il est toujours non rechargeable

C. Plusieurs accumulateurs reliés entre eux ne forment pas de batterie

D. Il peut fonctionner comme générateur et récepteur d'énergie

4. Pourquoi la pile Daniell n'est-elle pas rechargeable ?

A. Les couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn sont irréversibles

B. La décharge produit uniquement du Zn métallique

C. Lors de la recharge, la réduction de l'eau produit H_2 \rightarrow faible rendement et danger

D. Elle fonctionne avec des réactions rapides et sûres

5. La conclusion correcte sur les piles et accumulateurs est :

A. Toutes les piles sont rechargeables

B. Accumulateur = pile avec réactions réversibles et sûres

C. Une pile non rechargeable peut toujours être rechargée en toute sécurité

D. Une batterie est un accumulateur isolé

Correction QCM :

- **Partie I : 1A 2C 3C 4D 5A 6B 7D 8B 9A 10C**
- **Partie II : 1D 2B 3C 4A 5A 6D 7C 8A 9C 10B**
- **Partie III : 1B 2A 3B 4C 5B**