

Chap 5 : Thermodynamique des réactions électrochimiques Piles / Électrolyse, Conversion d'énergie

I - Rapports sur le nb d'oxydation

n_o : état d'oxydation d'un elt

→ ion simple : Cu^{2+} (+II), Na^+ (+I), Cl^- (-I)

→ corps simple : H_2 , O_2 ... (0)

→ Molécule : On affecte le doublet de la liaison à l'elt le plus électronégatif. Le nb d'oxydation est alors la charge portée par cet elt après affectation.

Électronégativité par ordre croissant :

$\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs} < \text{H} < \text{C} < \text{S} < \text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{O} < \text{F}$

électropositif

électronégatif

En pratique $\text{H} \rightarrow$ (+I) sauf Li-H , Na-H hydrures $n_o(\text{H}) = (-I)$

oxygène $\text{O} \rightarrow$ (-II) sauf peroxyde (-I)

$-\ddot{\text{O}} - \ddot{\text{O}} +$

Pour une molécule : $\sum n_o = 0$

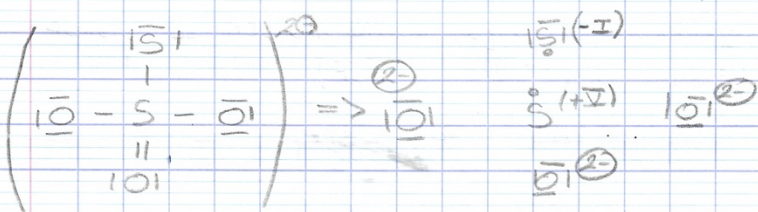
exple : Fe_3O_4 $n_o(\text{Fe}) = +\frac{8}{3}$

n_o moyen car non entier → valeur composée

Pour un ion complexe : $\sum n_o = \text{charge}$

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $n_o(\text{S}) = (+II)$

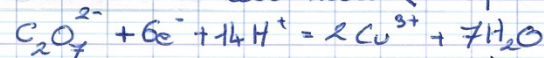
mais Δ c'est car un elt à valence composée du Pion



$n_o(\text{O}) = -II$, n_o moyen de S = $\frac{+IV - I}{2} = +II$

Couple redox : n_o le + élevé → oxydant

Réact° redox $\rightleftharpoons$ équilibre des n_o par de e^-



$n_o(\text{Cu}) = (+II)$, $n_o(\text{H}_2\text{O}) = (+II)$
+VII +VI

II - Thermodynamique d'un système électrochimique avec transformateur irréversible : travail élec et variation d'enthalpie libre

Envisageons une transfo isoth et isob pr calculer dG .

1^{er} principe : $dH = \delta Q + \delta W_{\text{elec}}$

2^e principe : $dS = \delta S_{\text{ext}} + \delta S_{\text{créé}}$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créé}}$$

$$\hookrightarrow \delta Q = T dS - T \delta S_{\text{créé}}$$

$$dH = T dS - T \delta S_{\text{créé}} + \delta W_{\text{elec}}$$

$$G = H - TS$$

$$\text{Pr transfo isoth/isob} : dG = dH - T dS$$

$$dG = -T \delta S_{\text{créé}} + \delta W_{\text{elec}}$$

Précédemment sans travail utile $\rightarrow dG_{\text{irrev}} = -T \delta S_{\text{créé}}$

et $dG < 0$, $G \searrow$ pr réact° spontanée

$$\text{Mtn } dG = -T \delta S_{\text{créé}} + \delta W_{\text{elec}} \leq \delta W_{\text{elec}}$$

La variat° d'enthalpie libre n'est plus forcément négative, mais $<$ au W_{elec} reçu.

Rq : Pr une transfo réelle monoth et monob ($P = P_{\text{ext}}$,

$T = T_{\text{ext}}$ à PEF et à PEF)

$$\Delta G = -T \Delta S_{\text{créé}} + W_{\text{elec}} \leq W_{\text{elec}}$$

2 cas doivent être distingués :

→ pile : générateur $\delta W_{\text{elec}} < 0$

$dG < 0 \Rightarrow G$ la pr cette réact° spontanée

$$SW_{elec} = dG + TdS_{cré} \Rightarrow |SW_{elec}| < -dG$$

< 0 > 0

Il y a un W max récupérable lors du fct d'une pile, réact° spontanée, convert° chimique $\rightarrow$ élec $\cdot \Delta G$

$\rightarrow$ électrolyse : fct récepteur, $SW_{elec} > 0$

G n'est pas forcém^t $\rightarrow$ pr cette réact° forcée

$$SW_{elec} = dG + TdS_{cré} \geq dG$$

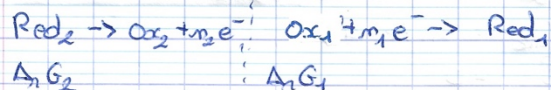
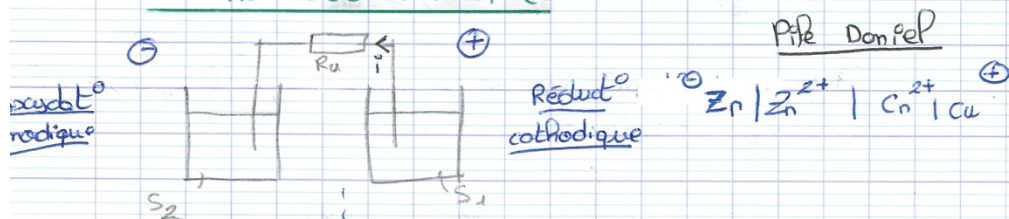
Convert° élec $\rightarrow$ chimique pr un avancem^t donné et de

dG donné, il y a un W élec min à fournir pr réaliser

l'électrolyse et forcer la réact°.

III - Conversion d'énergie chimique en électricité : fct des piles, réact° spontanées

1° - Modélisat° d'une pile

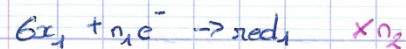


Cathode : potentiel E_1 le $\oplus$ élevé

Anode : potentiel E_2 le $\ominus$ élevé

Bilan de la réact° spontanée : Il se passe 2 si l'oxydant

le $\oplus$ fort réagit sur le réducteur le $\oplus$ fort



Pr un avancem^t de réact° dS , il y a $n = n_1 n_2$ mol d'échange

Rq : La pratique, pr n on prendra le $\oplus$ petit multiple commun.

On appelle fém ou tension à vide ($i=0$)

$$e = E_1 - E_2 \text{ en Volt V}$$

2° - Hypothèse de la réversibilité à courant nul

$\rightarrow$ condit° de travail proches de la réversibilité, courant faible (réact° lente)

a) Relat° entre enthalpie libre et fém

Pr une qte dq de charges débitées par la pile pdt dt ($i = \frac{dq}{dt}$), le W élec est $SW_{elec} = -P_{dt} = -e \cdot i \cdot dt = -e \cdot dq$

Pr un avancem^t dS de la réact°, $dq = n e dS = n F dS$
 $SW_{elec} = -n F e dS$

Pr une transfo réversible à [T, P]

$$dG = SW_{elec} = -n F e dS$$

$$\text{Avec } dG_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T,P} dS = \Delta n G dS$$

$$\Delta n G = -n F e \quad \text{avec fém } e = E_1 - E_2 \text{ et } n = n_1 n_2$$

Rq : Syst hors-ég avec $dS > 0$, la réact° redox a lieu, la pile débite et $dG < 0$ $\Rightarrow$ prégb (pile usée)

$$\text{ici } \Delta_n G = -n_1 n_2 F (E_1 - E_2) = n_2 (-n_1 F E_1) - n_1 (-n_2 F E_2)$$

$$\text{D'autre part : } \Delta_n G = n_2 \Delta_n G_1 - n_1 \Delta_n G_2$$

$$\text{Donc } \Delta_n G_1 = -n_1 F E_1$$

$$\Delta_n G_2 = -n_2 F E_2$$

En chaque 1/2 pile, chaque compartiment.

On peut def une réact°



↳ Δn n'est plus n_1, n_2

On le rend de la réduct° avec $\Delta_n G = -n F E_{(\text{ox}/\text{red})}$
avec E le potentiel de la demi-pile

A l'éq thermo avec $i=0$: $E_{(\text{ox}/\text{red})} = V_n - V_s$
pot électrode - pot solut°

b) Relat° entre $\Delta_n G^\circ$ et potentiel std

En la pile $\Delta_n G^\circ = -n F (E_1^\circ - E_2^\circ)$

c) Cste de réact° redox

On le cas d'une pile qui a fini de débiter ($Q_{\text{req}} = K=0$) on a atteint l'éq.

$$\Delta_n G = 0$$

$$\text{Avec } \Delta_n G = \Delta_n G^\circ + RT \ln Q_n$$

$$\Delta_n G_{\text{eq}} = \Delta_n G^\circ + RT \ln K^\circ = 0$$

$$\ln K^\circ = \frac{-\Delta_n G^\circ}{RT} = \frac{n F}{RT} (E_1^\circ - E_2^\circ)$$

$$\log K^\circ = \frac{n}{906} (E_1^\circ - E_2^\circ) \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

↳ on peut calculer ainsi le K° de n'importe quelle réact° électrochimique.

$\Delta n = n_1 n_2$ le petit multiple

Exemple : Pile Daniell

$$n = 2$$

$$E_1 - E_2 = 1,1 \text{ V} \quad K^\circ = 4,6 \cdot 10^{36}$$

$$\text{Si } E_1 - E_2 > 0,3 \text{ V} \rightarrow K^\circ > 10^5$$

d) Potentiel d'électrode et loi de Nernst

En 1/2 pile : $\alpha \text{Ox} + n e^- \rightarrow \beta \text{red}$

Le potentiel d'électrode $V_n - V_s = E_{(\text{ox}/\text{red})}$

$$\text{avec } \Delta_n G = -n F E_{(\text{ox}/\text{red})}$$

$$\text{Rq : } \Delta_n G^\circ = \beta \mu^\circ(\text{red}) - \alpha \mu^\circ(\text{ox})$$

$$\Delta_n G = -n F E_{(\text{ox}/\text{red})} = \Delta_n G^\circ + RT \ln Q$$

$$= -n F E^\circ_{(\text{ox}/\text{red})} + RT \ln \frac{[\text{red}]^\beta}{[\text{ox}]^\alpha}$$

$$E_{(\text{ox}/\text{red})} = E^\circ_{(\text{ox}/\text{red})} - \frac{RT}{n F} \ln \frac{[\text{red}]^\beta}{[\text{ox}]^\alpha}$$

$$V_n - V_s = E^\circ_{(\text{ox}/\text{red})} + \frac{2303}{n F} \log \frac{[\text{ox}]^\alpha}{[\text{red}]^\beta}$$

$\frac{906}{n} \text{ à } 25^\circ$

Loi de Nernst

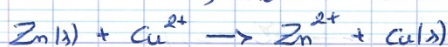
e) Capacité d'une pile

La charge débitée par la pile entre E_I et E_F

$$dq = n F dS \rightarrow q = n F S_p$$

Exemple : Pile Daniell

Avec $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 1L, $n = 0,1 \text{ mol}$ de Cu^{2+} et Zn^{2+}



E_I excès 0,1 0,1 excès

E_F 0,1- S_p 0,1- S_p

Réact° tte $\rightarrow S_p = 0,1 \text{ mol}$

$$q = 2F \times 0,1 = 0,2F = 19300 \text{ C}$$

Capacité en Ah $\rightarrow$ courant fourni par une de 1h

$$q = I \Delta t = n F \times S_p \quad \text{avec } 1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$$

$$= 0,5^{-1} \times 3600$$

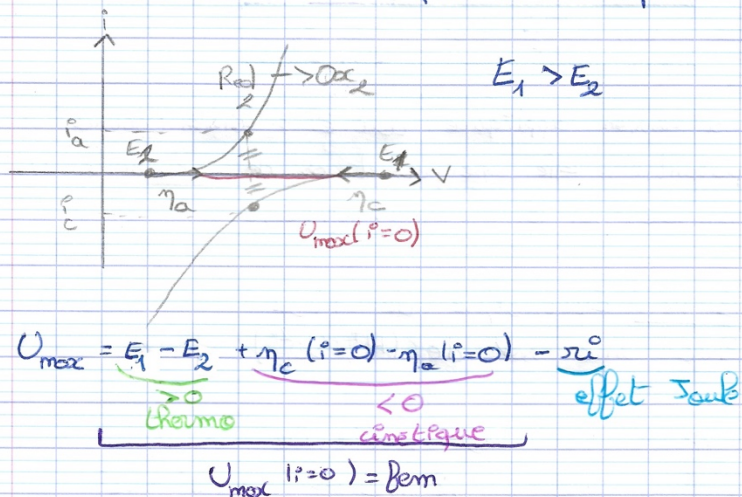
β) Influence de la température

$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ fct affine de T
avec $\Delta_r G^\circ = -nF(E_1^\circ - E_2^\circ) = nF e_{\text{fem}}$
qd T varie $\Delta_r G^\circ$ varie $\rightarrow e_{\text{fem}}$ varie
 $\hookrightarrow e_{\text{fem}}$ varie linéairement avec T

Coeff de temp de la pile : $\frac{de}{dT} = \frac{\Delta_r S^\circ}{nF}$

3°- Aspect cinétique du fct d'une pile

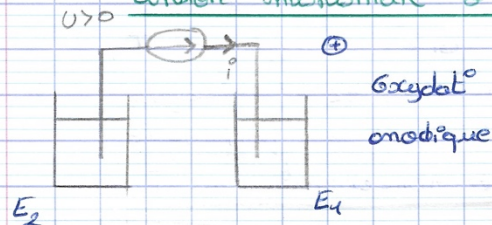
- $i \neq 0 \rightarrow$ irréversibilités et $U < U_{\text{max}} = E_1 - E_2$ prévue par la thermo
- irréversibilité d'origine cinétique : surtensions
- irréversibilité par effet Joule : conduction ds la sol $\rightarrow$ résistance interne de la pile due aux pertes Joule ds la sol principal



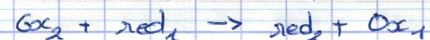
IV - Conversion d'énergie élec en chimique : électrolyse et recharge d'un accumulateur, réactions forcées

1°- Aspect thermo et condit° d'électrolyse : tension minimale à appliquer

⊖
Réduct°
cathodique



A courant nul, $E_1 > E_2$ et spontanément $ox_1 + red_2 \rightarrow ox_2 + red_1$.
On impose une tension U pr provoquer la réact° inverse de la réact° spontanée



$$dG \leq \delta W_{\text{elec}} \text{ avec } \delta W_{\text{elec}} > 0$$

$$\delta W_{\text{dec}} = P_{\text{elec}} dt = U \cdot dt = U dq \text{ avec } dq = nF d\xi$$

$$\delta W_{\text{dec}} = nF d\xi \text{ et } dG(T, P) = \Delta_r G d\xi$$

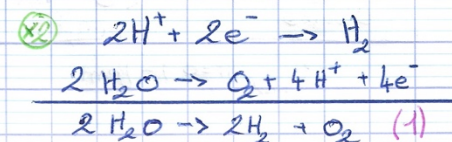
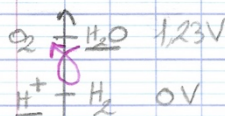
$$\Delta_r G d\xi \leq nF d\xi$$

$$\Leftrightarrow U \geq \frac{\Delta_r G}{nF} = U_{\text{min}} = E_1 - E_2$$

La tension appliquée doit être $\geq$ "tension thermo" $\rightarrow$ écart entre potentiels. Elle ne permet pas de calculer le rend exact imposé par les irréversibilités.

Exple : Electrolyse de l'eau

Avec une sol de (H^+, SO_4^{2-})



Donnée : $\Delta_f G^\circ(H_2O) = 237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (à 25°C)

$$\Delta_r G^\circ(1) = -2\Delta_f G^\circ(H_2O)$$

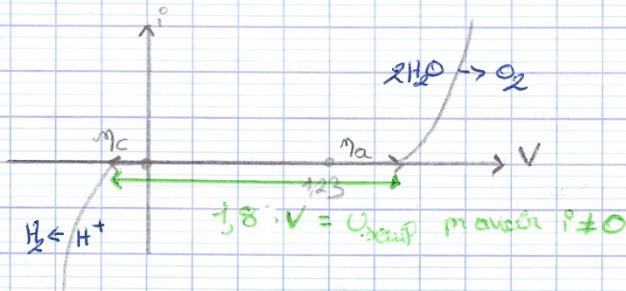
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q, \quad Q = \frac{p_{O_2}}{p^\circ} \times \left(\frac{p_{H_2}}{p^\circ}\right)^2 \frac{a(H_2O)^2}{a(H_2O)^2}$$

$Q_{H_2} = 1$ avec $P(O_2) = P(H_2) = 1 \text{ bar}$
 $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ$

$$U_{\min} = \frac{-2 \times 237,2 \times 10^3}{4 \times 96500} = 1,23 \text{ V}$$

$A_{\text{pl}} = 0$, $E(H^+/H_2) = 0 \text{ V}$, $E(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$ et
 $U_{\min} = 1,23 - 0 = 1,23$.

2° Aspect cinétique et surtension



$$U = U_{\min} + \eta_a(i \neq 0) - \eta_c(i \neq 0) + Ri$$

Chemo
 $E_1 - E_2 > 0$

Cinétique: surtension à courant non nul
 $\hookrightarrow$ dep de i

(En pratique, $\eta_a(i \neq 0) \approx \eta_c(i \neq 0)$)

3° Optimisat° des paramètres (cf doc)

4° Applicat° de l'électrolyse: électrosynthèse du Zn

Hydrométallurgie, $\oplus$ sélective et contrôlée, tend à remplacer pyrométallurgie.

Zn blande de Zn $\xrightarrow{\text{grillage}}$ Zn O calcine
 Zn (s) calcine + impuretés

On part de l'oxyde. But: purifier Zn

a) Electrodes préfabriquées: l'acétat° et le cimentat°

L'acétat°: Attaque d'un métal en solution aqueuse par le solubiliser: oxyde $\rightarrow$ cation métallique

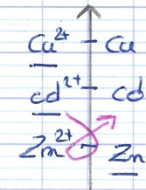
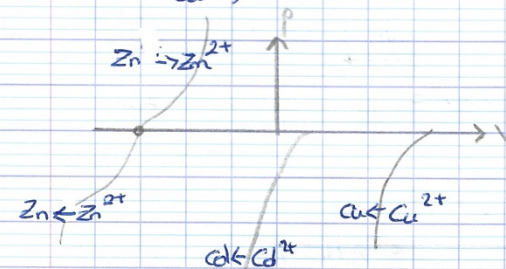
L'acétat° acide: $Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O + \text{impuretés}$

L'acétat° neutre: $pH = 5 \rightarrow OH^-$

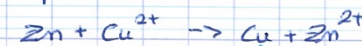
précipitat° des cations métalliques indésirables avant format° $Zn(OH)_2$.

Après l'acétat° $Zn^{2+} + SO_4^{2-} + \text{cations métalliques impurs}$

Cémentat°: on supprime les cations $\oplus$ électro-négatifs que le Zn: $Pb^{2+}, Cd^{2+} \rightarrow$ réact° entre métaux, réact° spontanée



Ces cations seront électrolysés en 1° avant Zn^{2+} de l'apport. Les supprime selon la réact° spontanée



on ajoute du Zn en poudre de l'acétat° on sépare et précipite
 récupère le résidu

b) Choix des électrodes pour l'électrolyse

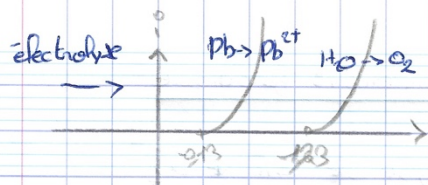
Zn^{2+} en milieu sulfurique H^+ , SO_4^{2-}

Pb et AP $\rightarrow$ électrodes

° A l'anode: oxydat° des réducteurs $Pb(s)$, $AP(s)$, H_2O

O_2	H_2O	1,23 V
Pb^{2+}	Pb	-0,13
AP^{3+}	AP	-1,66

AP est la cathode où il y a oxydat°
 (réduct° impossible)



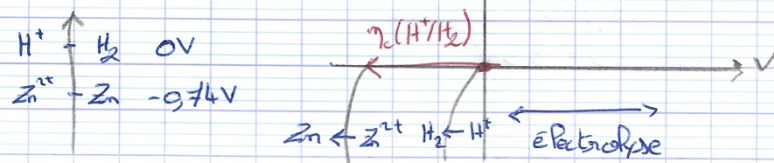
Pb est oxydée avec H_2O mais $Pb \rightarrow Pb^{2+} \rightarrow PbO_2(s)$ au contact du dioxygène O_2 et se recouvre d'une couche d'oxyde $\rightarrow$ passivité.

à l'anode : $H_2O \rightarrow O_2$ oxydat° de l'eau en milieu acide
 $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

à pH=0, $E = 1,23V$

Rq : Pb pas cher et PbO_2 résistants en milieu acide et $\eta_a(O_2/H_2O)$ sur Pb = 0,7V

à la cathode : réduct° des oxydants
 oxydants Zn^{2+} et H^+



Thermodynamiquement (avec syst rapide), H^+ est réduit à Zn^{2+} .

IP faut évoquer les tensions :

$\eta_c(H^+/H_2)$ sur AP est gd $< -0,76V \approx -1V$

La réduct° de H^+ est bloquée cinétiquement.

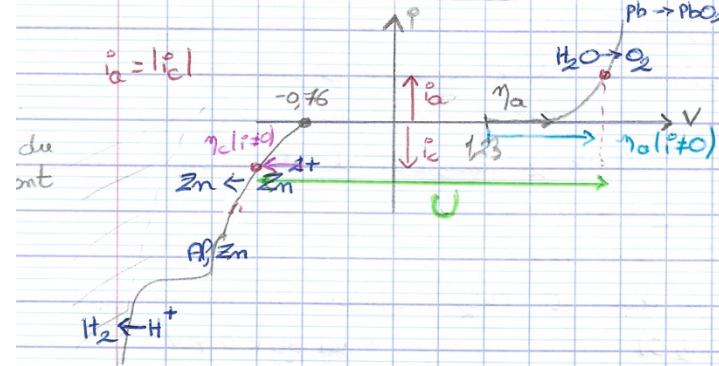
Rq : Zn se dépose sur cathode qui devient cathode de Zn en surface, Zn^{2+}/Zn sur Zn syst lent

Cathode (AP) : $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn(s)$ par contrôle cinétique

Anode (Pb) : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

c) Bilan et rendement Faradique

$\rightarrow$ Bilan de l'électrolyse de Zn^{2+} et SO_4^{2-}



$\eta_o(i=0)(O_2/H_2O)$ sur Pb = 0,5V

$$U = U_{min} + \underbrace{\eta_a(i \neq 0)}_{\text{irréversible}} + \underbrace{\eta_c(i \neq 0)}_{\text{cinétique}} + \underbrace{r_i}_{\text{chute ohmique}}$$

à pH=0, $1,23 - 0,76$ anélectrique

ici $U = 3,5V$

Données industrielles :

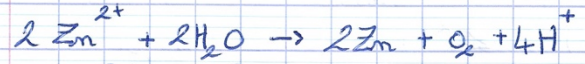
$i_a = i_c = 110 KA$ par S électrode = $3m^2$

$r = 7,2 m\Omega$

Rq : Courant surfacique $j = \frac{i}{S} = 400 A.m^{-2}$

⚠ Si on augmente U on atteindra le pôle de diffusion de $Zn^{2+} \rightarrow Zn$ avec format° de H_2 indésirée et baisse du rendement.

En augmentant U, η et $r_i \rightarrow$ aussi.



On pèle l'électrode (stripping) puis fusion du Zn

$\rightarrow$ Zn pur à 99%

→ Rendement Faradique de l'électrolyse

* Masse de Zn déposée

⚠ On considère la réaction $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$
Pdt dt, avançant dS, la masse déposée $dm = dS \cdot M_{\text{Zn}}$.

Le rendement faradique η est donné = 93%.

Par exple, il y a tt de m 7% par la réduct° de H_2O
($\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ on est proche du pôle de diffusion)

↳ idée de la réaction "parasite"

En considérant que tt le courant et les e^- servent à réduire Zn^{2+} :

$$i = \frac{dq}{dt} \text{ avec } dq = 2F dS$$

$$i = 2F \frac{dS}{dt} \Leftrightarrow \frac{dm}{dt} = \frac{dS}{dt} \times M_{\text{Zn}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{dm}{dt} = \frac{i}{2F} \times M_{\text{Zn}}$$

En prenant en compte le rendement $dm = \frac{\eta i}{2F} M_{\text{Zn}} dt$

$$\Rightarrow m = \frac{\eta i}{2F} M_{\text{Zn}} \Delta t$$

AN: $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$, $\Delta t = 24 \text{ h}$, $i = 110 \text{ kA}$
 $m = 3000 \text{ kg} = 3 \text{ t}$

Rq: On peut calculer l'épaisseur déposée e , avec $S \gg e$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt} (\rho_{\text{Zn}} \times S e) = \rho_{\text{Zn}} S \frac{de}{dt}$$

$$\Rightarrow \frac{de}{dt} = 1,6 \mu\text{m.s}^{-1} \Rightarrow e = 14 \text{ cm en } 24 \text{ h}$$

* Énergie à fournir

$$\delta W_{\text{elec}} = P dt = U_i dt = U_d q = 2FU dS$$

$$\text{et } dm = M_{\text{Zn}} dS$$

$$\delta W_{\text{elec}} = 2FU \frac{dm}{M_{\text{Zn}}}$$

Prise en compte de η

$$W_{\text{elec}} = \frac{2F}{\eta M_{\text{Zn}}} U \Delta m$$

AN: $U = 3,5 \text{ V}$

$$\frac{W_{\text{elec}}}{\Delta m} = 11 \cdot 10^{10} \text{ J.tonne}^{-1} = 31 \text{ MWh.tonne}^{-1}$$