

Électrochimie

Stockage et conversion de l'énergie

Les piles

Une pile est constituée de deux cellules électrochimiques, reliées par une jonction électrolytique (ou une paroi poreuse) permettant le passage des ions.

Les deux cellules mettent en jeu deux couples rédox.

La réaction de fonctionnement de la pile est la réaction **spontanée** ayant lieu entre les deux couples en jeu.

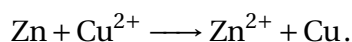
- Le sens de la réaction spontanée est celui tel que $\Delta_r G < 0$.
- Entre deux couples rédox différents, l'oxydant le plus fort oxyde le réducteur le plus fort.
- Dans le diagramme E -pH, les deux réactifs ont des domaines disjoints.

Exemple de la pile Daniell

Notation symbolique : $\text{Zn (s)} | \text{ZnSO}_4 \text{ (aq)} || \text{CuSO}_4 \text{ (aq)} | \text{Cu (s)}$.

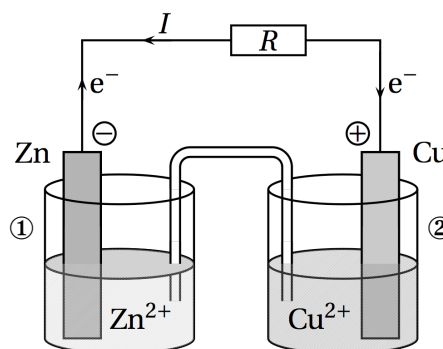
$E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

La réaction de fonctionnement est donc



Cathode : c'est ici le pôle \oplus où se produit la réduction $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$.

Anode : c'est ici le pôle \ominus où se produit l'oxydation $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$.



Travail électrique récupérable

Le travail électrique maximum récupérable lors du fonctionnement d'une pile est égal à la diminution de l'enthalpie libre du système :

$$W_{\text{élec}}^{\text{récup}} \leq -\Delta G.$$

- On a $\Delta G < 0$ car l'enthalpie libre diminue lors de l'évolution spontanée d'un système.
- L'égalité est obtenue pour un fonctionnement réversible de la pile.

Lien entre f.é.m. et enthalpie libre de réaction

La f.é.m. $e = E_2 - E_1$ d'une pile est reliée à l'enthalpie libre de réaction selon

$$\Delta_r G = -nFe$$

où n est le nombre d'électrons échangés dans l'équation bilan de fonctionnement de la pile, et F est la constante de Faraday.

- La f.é.m. étant la tension à vide (courant nul), les potentiels des électrodes sont les potentiels nernstiens d'équilibre.

Courbes courant-potentiel et fonctionnement d'une pile

- La f.é.m. est donnée par la différence des potentiels d'équilibre des électrodes :

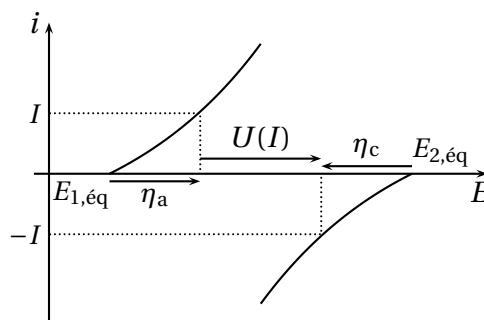
$$e = E_{2,\text{éq}} - E_{1,\text{éq}}.$$

- Les courants anodique et cathodique sont opposés quand la pile débite une intensité $I > 0$:

$$i_a = -i_c = I.$$

- La tension U aux bornes de la pile diminue du fait des surtensions anodique et cathodique :

$$U(I) = E_{2,\text{éq}} - E_{1,\text{éq}} - (\eta_a - \eta_c).$$



La pile possède une résistance interne r , entraînant une chute de tension ohmique entre ses bornes. La tension de fonctionnement est donc donnée par

$$U = E_{2,\text{éq}} - E_{1,\text{éq}} - (\eta_a - \eta_c) - r i.$$

Le terme $E_{2,\text{éq}} - E_{1,\text{éq}}$ est d'origine thermodynamique, le terme $\eta_a - \eta_c$ est d'origine cinétique et le terme $r i$ est d'origine ohmique.

- Il vaut mieux utiliser des solutions ioniques concentrées pour diminuer la résistance interne et donc la chute de tension ohmique.
- Les jonctions comme les ponts salins participent à la résistance interne de la pile.

Capacité d'une pile

La capacité électrique d'une pile est la charge maximale Q qu'elle peut fournir au cours d'une utilisation nominale.

On l'exprime usuellement en ampère-heure ($1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$) ou en milliampère-heure ($1 \text{ mAh} = 3,6 \text{ C}$).

Électrolyseur

Un électrolyseur permet, par un apport d'énergie, de provoquer une réaction d'oxydoréduction dans le sens contraire de son sens spontané : on observe alors l'oxydation de l'oxydation le plus faible et la réduction du réducteur le plus faible.

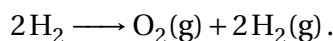
- Dans le diagramme E -pH, les deux réactifs ont une partie de leur domaine en commun.

L'électrolyse permet :

- de recharger un accumulateur, en imposant à une pile la réaction inverse de sa réaction de fonctionnement;
- de former un réducteur ou un oxydant fort;
- de déposer une couche de métal sur la cathode.

Exemple de l'électrolyse de l'eau

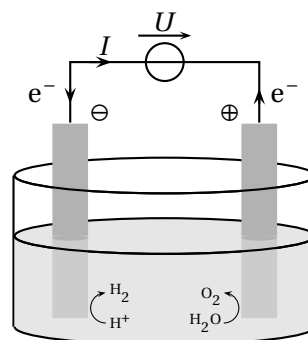
On veut forcer la réaction



$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$.

Cathode : c'est ici le pôle \ominus où se produit la réduction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$.

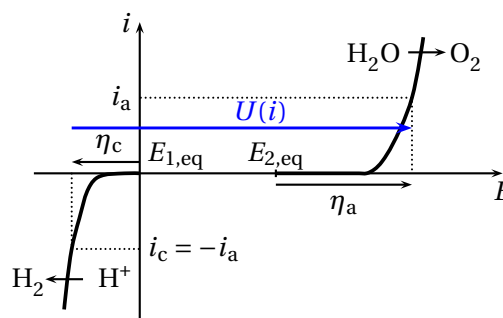
Anode : c'est ici le pôle \oplus où se produit l'oxydation $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$.



Les courbes courant-potentiel permettent de déterminer la tension minimal à imposer pour provoquer la réaction : on a $i_a = -i_c = I$ quand on impose un courant $I > 0$, d'où les surpotentiels $\eta_a > 0$ et $\eta_c < 0$ observés sur les courbes.

Il faut appliquer

$$U(i) = E_{2,\text{éq}} - E_{1,\text{éq}} + \eta_a - \eta_c.$$



- En tenant compte de la résistance interne r de la cellule d'électrolyse, il existe une chute de potentiel ohmique supplémentaire, d'où la tension à appliquer :

$$U(i) = E_{2,\text{éq}} - E_{1,\text{éq}} + \eta_a - \eta_c + r i.$$

Rendement faradique d'une électrolyse

On réalise une électrolyse en appliquant un courant d'intensité I pendant une durée Δt .

La charge totale échangée est $q_{\text{tot}} = I \Delta t$.

Soit n la quantité d'électrons échangés lors de la réaction d'électrolyse souhaitée. La charge correspondante est $q_{\text{utile}} = nF$.

On définit le rendement faradique de l'électrolyse par

$$r = \frac{q_{\text{utile}}}{q_{\text{tot}}} = \frac{nF}{I \Delta t}.$$

- Si $r < 1$, cela signifie qu'une partie des électrons échangés a participé à une autre réaction (« parasite ») qui se déroule en même temps que la réaction souhaitée. Cela se traduit par une vague sur les courbes courant-potentiel.
- Si on veut déposer une masse m de métal par électrolyse, on peut calculer la masse $m_{\text{théorique}}$ formée en échangeant la charge totale $I \Delta t$. La mesure de la masse $m_{\text{réelle}}$ formée est liée au rendement faradique par

$$r = \frac{m_{\text{réelle}}}{m_{\text{théorique}}}.$$