

Conversion électrochimique d'énergie : piles et électrolyses

Dans ce chapitre, on va s'intéresser aux moyens à notre disposition pour convertir de l'énergie électrique en énergie chimique et inversement.

Définition (Pile électrolyse et accumulateur)

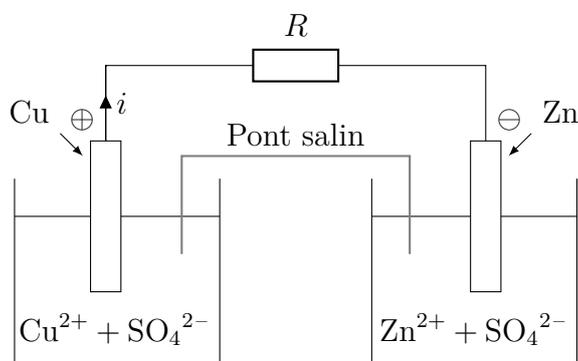
Une **pile** est un dispositif de conversion d'énergie chimique en énergie électrique.

Un **électrolyseur** est un dispositif de conversion d'énergie électrique en énergie chimique.

Un **accumulateur** est un dispositif permettant de réaliser les deux actions précédentes. Il se comporte tantôt comme un électrolyseur - charge - et tantôt comme une pile - décharge.

I - Piles - conversion d'énergie chimique en énergie électrique

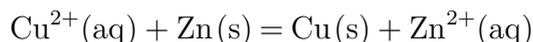
Dans cette partie, nous nous intéresserons à un cas concret : la pile Daniell. Cette pile est constituée d'une demi-pile de Cu(s) dans une solution de sulfate de cuivre et d'une demi-pile de Zn(s) dans une solution de sulfate de zinc.



On la symbolisera par :



Sa réaction de fonctionnement est :



Application

On donne : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,77 \text{ V}$

Justifier l'attribution des anode et cathode sur le schéma donné plus haut et compléter avec le déplacement des électrons dans le circuit et des ions dans le pont salin.

I.A - Approche thermodynamique

I.A.1 - Travail électrique récupérable

Travail électrique maximale récupérable

Démonstration

I.A.2 - Force électromotrice

Définition (Force électromotrice)

Fém et enthalpie de réaction

Force électromotrice et enthalpie de réaction sont liées par une relation de proportionnalité :

$$e = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}} \quad \text{ou} \quad \Delta_r G = -n\mathcal{F}e$$

où n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction de fonctionnement de la pile.

Démonstration**Remarques**

★ Le raisonnement peut être mené pour une réaction d'oxydo-réduction quelconque mettant en jeu un échange de n moles d'électrons, on a alors $\Delta_r G = -n\mathcal{F}(E_1 - E_2)$ où les indices 1 et 2 sont associés respectivement au couple subissant une réduction et une oxydation.

★ On retrouve qu'à l'équilibre alors il y a égalité des potentiels de Nernst de tous les couples redox présents dans le système, puisque $\Delta_r G = 0$ à l'équilibre.

I.B - Tension aux bornes d'une pile en fonctionnement**Méthode - Déterminer la tension d'une pile pour une intensité donnée**

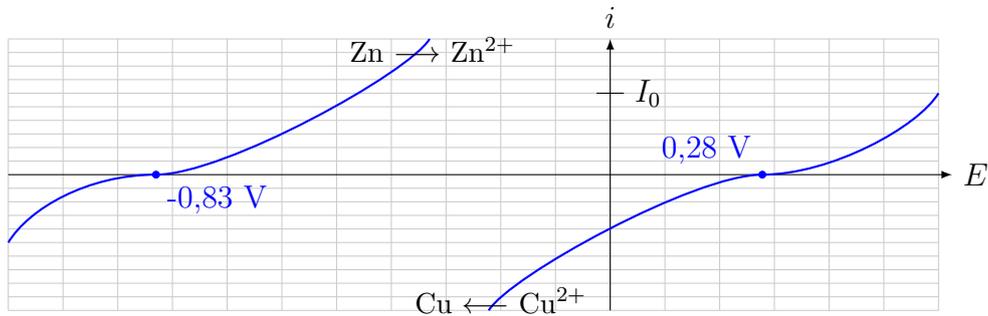
Aussi la méthode pour tracer la caractéristique de la pile

1. Sur les demi courbes intensité-potential des deux couples de la piles, lire le potentiel de chaque demi-pile pour l'intensité donnée (i pour l'anode, $-i$ pour la cathode) ;
2. En déduire la fém en fonctionnement $e = E_c - E_a$;
3. Si précisé, prendre en compte la résistance interne de la pile. La tension aux bornes de la pile U est alors $U = e - ri$



Application

On raisonne sur les courbes intensité-potentiel données ci-dessous :



1. Mesurer graphiquement la tension à vide de la pile.
2. La pile débite un courant $I_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ A}$. et on néglige la résistance interne. Quelle est alors la tension aux bornes de la pile ?
3. La pile a une résistance interne $r = 40 \Omega$. Quelle est la tension aux bornes de la pile ?

Remarque

La résistance interne est principalement affectée par la nature du pont salin et la concentration des électrolytes.

I.C - Capacité d'une pile

Définition (Capacité d'une pile)



Application

On considère que la pile a été réalisée avec des volumes $V_0 = 200 \text{ mL}$ par solution de concentration $C_0 = 1.10^{-2} \text{ mol/L}$.
Calculer la capacité de la pile en coulomb puis en A.h .

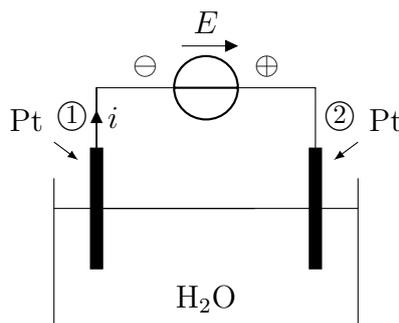
II - Electrolyse : conversion d'énergie électrique en énergie chimique



Le cas d'étude de cette partie est l'électrolyse de l'eau. On met ainsi en jeu les deux couples de l'eau $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ ($E_1^\circ = 0,00 \text{ V}$) et $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ ($E_2^\circ = 1,23 \text{ V}$).

II.A - Fonctionnement et structure d'un électrolyseur

On réalise le circuit ci-dessous :



Electrodes d'un électrolyseur

Pour forcer la réaction à avoir lieu, il faut imposer un courant d'électrons. Pour cela on impose une différence de potentiel entre les deux électrodes.
 Pour un électrolyseur, l'anode est alors l'électrode de potentiel le plus élevé.



Pour l'électrolyse de l'eau

Remarque

Dans un électrolyseur, pas besoin de pont salin pour séparer les réactifs ... en revanche il faut séparer les produits car la réaction en sens inverse est thermodynamiquement favorisée. En pratique, cette contrainte en est rarement une : ou bien un produit est solide et il reste sur l'électrode où il a été produit, ou bien un produit est gazeux et il se dégage au niveau de l'électrode.

II.B - Tension seuil

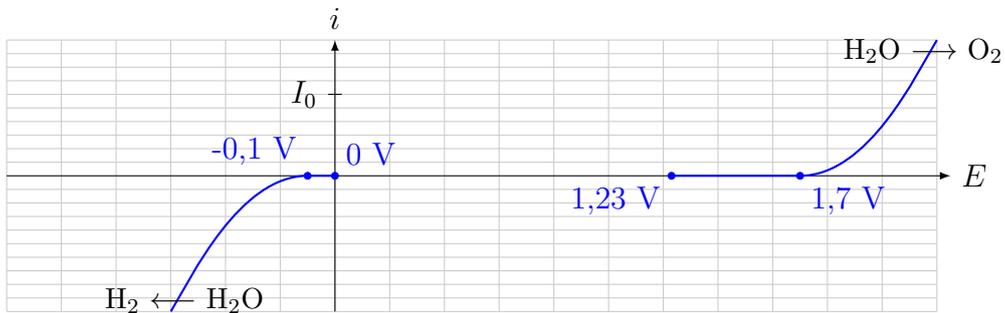
Tension seuil d'électrolyse

Une électrolyse ne peut avoir lieu que si la tension appliquée entre les électrodes est supérieure à une valeur appelée **tension seuil**.



Pour l'électrolyse de l'eau

On raisonne sur les courbes intensité-potentiel données ci-dessous :



Remarque

Cette tension seuil a deux composantes :

- ▷ Une composante thermodynamique : $\Delta E_N = E_{N,c} - E_{N,a}$
- ▷ Une composante cinétique : $|\eta_{0,c}| + |\eta_{0,a}|$

II.C - Tension d'électrolyse

Tension d'électrolyse

Lors d'une électrolyse, pour imposer un courant i , il faut imposer une tension :

$$u = E_{N,a} - E_{N,c} + \eta_c(i) + \eta_a(i) + ri$$

où η_c et η_a sont respectivement le surpotentiel à la cathode et à l'anode.

Pour l'électrolyse de l'eau

En utilisant les courbes i - E précédentes, déterminer la tension à imposer entre les électrodes pour réaliser une électrolyse à un courant I_0 .



II.D - Rendement de conversion

Définition (Rendement faradique)

Méthode - Déterminer un rendement faradique

- ▷ Exprimer la charge échangée au cours de la réaction d'électrolyse en fonction de l'intensité et de la durée d'électrolyse ($q_{\text{généré}} = I\Delta t$);
- ▷ Exprimer la charge échangée au cours de la réaction d'électrolyse en fonction de la quantité de matière d'électrons consommée par la réaction utile ($Q_u = n\xi\mathcal{F}$).



Application

Un électrolyseur industriel de capacité moyenne peut produire par électrolyse de l'eau $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ de dihydrogène dans les conditions normales de température et de pression, destiné à une utilisation directement sur site.

1. Calculer le courant électrique nécessaire à cette production dans l'hypothèse d'un rendement faradique de 100 %.
2. En pratique, il faut imposer un courant de $2,9 \cdot 10^6 \text{ A}$. Déterminer le rendement faradique.