

Conversion électrochimique d'énergie : piles et électrolyses

Plan du cours

I Pile : conversion d'énergie chimique en énergie électrique	3
I.A Rappel de PTSI ... et de Terminale : structure et fonctionnement d'une pile	3
I.B Travail électrique fourni par une pile	4
I.C Force électromotrice et enthalpie libre de réaction.	5
I.D Tension aux bornes d'une pile en fonctionnement	6
I.E Bilan de matière, capacité d'une pile	7
II Électrolyse : conversion d'énergie électrique en énergie chimique	8
II.A Structure et fonctionnement d'un électrolyseur : exemple de l'électrolyse de l'eau.	9
II.B Tension d'électrolyse.	10
II.C Charge échangée, bilan de matière d'une électrolyse.	12

Au programme

Extrait du programme officiel : partie 6 « Électrochimie », bloc 1 « Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction ».

Cette partie se fonde sur les acquis de première année relatifs à l'étude des réactions d'oxydo-réduction et des piles, ainsi que sur la partie de thermodynamique chimique de seconde année pour relier les grandeurs thermodynamiques aux potentiels et potentiels standard.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydoréduction.	Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydoréduction.
Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard impliqués.	Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples. Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydoréduction à partir de données thermodynamiques.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Extrait du programme officiel : partie 6 « Électrochimie », bloc 3 « Stockage et conversion d'énergie dans des dispositifs électrochimiques ».

Cette partie s'appuie sur les courbes courant-potentiel pour étudier le fonctionnement des piles et leur recharge, ainsi que les électrolyseurs. Ces courbes permettent de déterminer différentes caractéristiques : réactions aux électrodes, tension à vide, tension à imposer pour une recharge, etc.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : fonctionnement des piles	
Transformations spontanées et réaction modélisant le fonctionnement d'une pile électrochimique.	Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. Relier la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de la réaction modélisant son fonctionnement. Déterminer la capacité électrique d'une pile.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Coubes courant-potentiel et fonctionnement d'une pile électrochimique.	Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et tracer sa caractéristique. Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile électrochimique.
Conversion d'énergie électrique en énergie chimique	
Transformations forcées lors d'une électrolyse et de la recharge d'un accumulateur.	Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer. Exploiter les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes (purification de la solution électrolytique, choix des électrodes) dans la recharge d'un accumulateur. Déterminer la masse de produit formée pour une durée et des conditions données d'électrolyse. Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.
Stockage et conversion d'énergie chimique	Étudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Ces cinq dernières années au concours

- ▷ Écrit : épreuve de chimie 2022 et 2023.
- ▷ Oral : régulièrement.

Avec l'essor des énergies renouvelables, l'enjeu du stockage de l'énergie prend une importance considérable : celles-ci étant par nature intermittentes et non-pilotables, elles ne pourront assurer l'essentiel de l'approvisionnement énergétique que s'il existe des solutions techniques permettant de stocker l'énergie et de la redistribuer à la demande. Des solutions très diverses peuvent être envisagées : stockage par pompage d'eau, à air comprimé, volant d'inertie, etc, mais à l'heure actuelle aucune n'est pleinement satisfaisante.

↪ ce chapitre aborde le stockage électrochimique d'énergie, utilisé dans les batteries électriques ou les piles à combustible.

Une **pile** est un dispositif permettant de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique.

Un **électrolyseur** est un dispositif permettant de convertir de l'énergie électrique en énergie chimique.

Un **accumulateur** est un dispositif permettant d'assurer la conversion dans les deux sens, appelés respectivement phases de **charge** et de **décharge**.

En termes énergétiques :

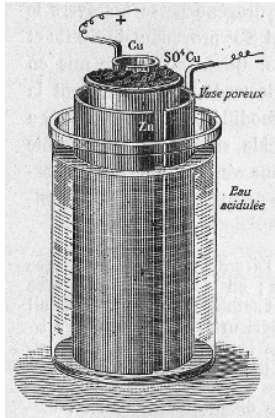
- ▷ *Pile* : l'énergie libérée par une transformation chimique spontanée est cédée sous forme de travail électrique en forçant les électrons échangés à passer dans un circuit extérieur.
- ▷ *Électrolyse* : un travail électrique est fourni au système chimique pour forcer une transformation à avoir lieu en imposant l'échange d'électrons.

▷ **Accumulateur** : la même réaction a lieu lors des phases de charge et de décharge, une fois en sens direct et l'autre en sens inverse.

Remarque : on peut constater l'imprécision du vocabulaire courant, qui utilise le même terme pour « l'énergie électrique », qui est un mode d'échange énergétique, analogue à un travail, et « l'énergie chimique », qui est une forme d'énergie stockée analogue à une fonction d'état.

Outre le stockage d'énergie, l'électrolyse est également largement utilisée dans l'industrie chimique, en particulier en métallurgie : c'est une étape presque incontournable de la purification de métaux.

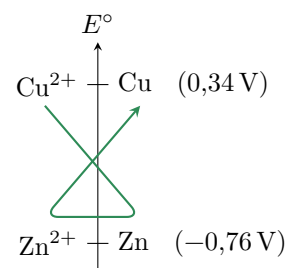
I - Pile : conversion d'énergie chimique en énergie électrique



Ce paragraphe sera illustré par l'exemple de la pile Daniell, impliquant les couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu . Son invention en 1836 a été décisive pour l'utilisation des piles comme source d'énergie, car elle a permis de s'affranchir des problèmes de sécurité dus à la production de dihydrogène par réduction de l'eau. Elle n'est désormais plus du tout utilisée ... mais elle demeure un très bon exemple pédagogique car elle a le mérite de la simplicité !

• Réaction de fonctionnement

C'est par définition une réaction spontanée, que l'on peut identifier par la règle du gamma : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$



Espace 1

I.A - Rappel de PTSI ... et de Terminale : structure et fonctionnement d'une pile

• Structure d'une pile

Si le zinc métallique est directement plongé dans une solution contenant les ions Cu^{2+} , la transformation chimique (c'est-à-dire l'échange d'électrons) va avoir lieu en surface de la plaque de zinc et il ne sera pas possible de récupérer les électrons.



Le caractère spontané de la réaction de fonctionnement d'une pile impose de séparer les réactifs dans deux **demi-piles**, qui contiennent chacune l'oxydant et le réducteur du même couple.

(R)

Ces demi-piles sont reliées d'une part par un circuit électrique, permettant le transport des électrons d'une demi-pile à l'autre ; et d'autre part par un **pont salin** qui permet d'assurer l'électroneutralité des solutions par migration d'ions inertes. Le pont salin peut être par exemple constitué d'une solution électrolytique gélifiée, d'une membrane poreuse à certains ions uniquement, etc.

• Fonctionnement

Application 1 : Fonctionnement d'une pile Daniell

- 1 - Connaissant l'équation de réaction, écrire les réactions électrochimiques aux électrodes. Identifier l'anode et la cathode.
- 2 - Compléter la figure 1 en indiquant le sens de déplacement des porteurs de charge : électrons dans le circuit extérieur, anions et cations dans le pont salin. En déduire le sens du courant dans le circuit extérieur.
- 3 - En raisonnant sur le déplacement des électrons, déterminer la polarité de la pile, c'est-à-dire identifier l'électrode de potentiel le plus élevé.

(M!)

1 Au niveau de l'électrode de zinc :



Au niveau de l'électrode de cuivre



2 Les électrons vont du zinc vers le cuivre, le sens du courant est par définition opposé.

Des électrons quittent l'électrode de zinc, la demi-pile ① perd donc des charges négatives, qui sont compensées par

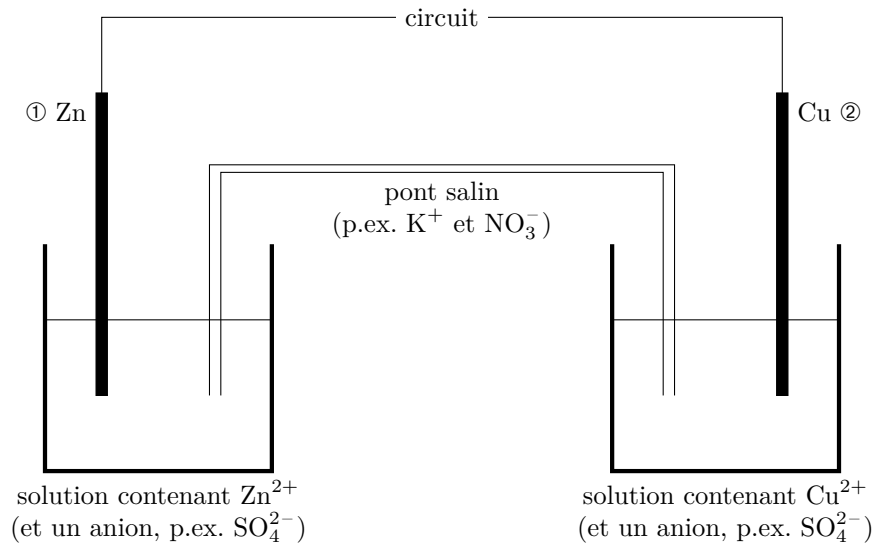


Figure 1 – Schéma de principe de la pile Daniell.

la migration d'anions du pont salin. Réciproquement, des électrons rejoignent l'électrode de cuivre, la demi-pile ② gagne donc des charges négatives, qui sont compensées par la migration de cations du pont salin.

3 Les électrons, chargés négativement, sont attirés par le pôle \oplus de la pile, c'est donc l'électrode de cuivre qui est le potentiel le plus élevé : $U = V_2 - V_1 > 0$.

Espace 2

I.B - Travail électrique fourni par une pile

• Définition

Approche électromagnétique : Une charge électrique q placée dans un potentiel électrique V possède une énergie potentielle électrique $E_{pe} = qV$. Ainsi, lorsque d'un électron de charge $-e$ passe de la demi-pile au zinc à la demi-pile au cuivre, son énergie varie de

$$\Delta E_{pe} = -eV_2 - (-eV_1) = -e(V_2 - V_1) < 0$$

\rightsquigarrow cette énergie a été cédée lors du parcours de l'électron dans le circuit électrique.

Interprétation thermodynamique : la pile fournit un **travail électrique** au circuit électrique lorsqu'elle y débite un courant.

Lors d'une transformation thermodynamique infinitésimale où une charge $dq > 0$ traverse le circuit, la pile fournit au circuit un **travail électrique**

$$\delta W_e = dq U > 0$$

où $U > 0$ est la tension aux bornes de la pile.



• Lien à la variation d'enthalpie libre

Exprimons la variation d'enthalpie libre de la pile au cours de cette transformation, supposée isoabre et isotherme. Par définition,

$$G = H - TS \quad \text{donc} \quad dG = dH - T dS - S dT.$$

En conséquence des deux principes thermodynamiques,

$$dG = (-\delta W_e + \delta Q) - T \left(\frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \right) = -\delta W_e - T \delta S_c,$$

le signe devant δW_e s'expliquant par le fait qu'il s'agit du travail *céde*. En isolant le travail électrique, on en déduit

$$\delta W_e = -dG - T \delta S_c < |dG|$$

En intégrant cette inégalité sur la totalité d'une transformation finie, on retrouve un résultat déjà établi dans un contexte plus général dans le cours introduisant l'enthalpie libre :

Le travail électrique maximal récupérable d'une pile est borné par la variation d'enthalpie libre de la pile, la limite étant atteinte pour une transformation réversible.

$$W_e \leq |\Delta G|$$

I.C - Force électromotrice et enthalpie libre de réaction

On appelle **force électromotrice** ou **tension à vide** d'une pile la tension à ses bornes lorsqu'elle ne débite aucun courant, définie dans le sens

$$e = E_{N,\text{cath}} - E_{N,\text{an}}$$

Elle est toujours positive.

La pile « ne débite aucun courant » signifie que la réaction est arrêtée, chacune des demi-piles se trouve donc dans un état d'équilibre thermodynamique et leur potentiel est donné par la loi de Nernst.

Ordre de grandeur : les fém des piles du commerce sont de l'ordre de quelques volts.

Nous avons montré dans le cours sur les équilibres chimiques que la différence des potentiels de Nernst de deux couples redox était reliée à l'enthalpie libre de la réaction entre ces deux couples,

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}(E_{N,\text{ox}} - E_{N,\text{red}})$$

- ▷ n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction ;
- ▷ $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante de Faraday (charge d'une mole d'électrons) ;
- ▷ $E_{N,\text{ox}}$ le potentiel de Nernst du couple auquel appartient l'oxydant (qui se réduit, donc côté cathode) ;
- ▷ $E_{N,\text{red}}$ le potentiel de Nernst du couple auquel appartient le réducteur (qui s'oxyde, donc côté anode).

On identifie alors la fém de la pile :

La force électromotrice d'une pile est reliée à l'enthalpie libre de sa réaction de fonctionnement par

$$e = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}} > 0,$$

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

- ▷ La réaction de fonctionnement d'une pile étant spontanée, son enthalpie libre de réaction est négative, ce qui prouve que la fém est positive.
- ▷ L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ s'annule lorsque l'équilibre chimique est atteint, ce qui permet de comprendre que la force électromotrice d'une pile diminue au cours de sa vie et s'annule lorsque la pile est usée. En pratique, il est fréquent que la fém soit quasi-constante sur une large gamme d'avancements, et chute brutalement à la fin de la vie de la pile.

I.D - Tension aux bornes d'une pile en fonctionnement

Application 2 : Tension aux bornes d'une pile Daniell de TP en fonctionnement

M!

On considère la même pile Daniell que précédemment, avec $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cet exercice a pour but d'interpréter son fonctionnement à partir des courbes intensité-potential de la figure 2.

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

- 1 - Affecter chaque branche des courbes intensité-potential à leur réaction électrochimique. Quelles sont les branches utiles pour interpréter le fonctionnement de la pile ?
- 2 - Déterminer graphiquement la force électromotrice de la pile.
- 3 - Déterminer graphiquement la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle débite un courant I_0 et la comparer à la fém.

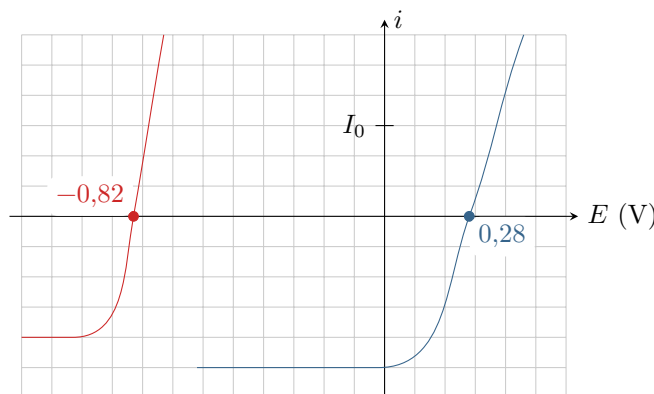


Figure 2 – Courbes intensité-potential utiles pour la pile Daniell.

- 1 Branche utile en oxydation pour Zn et en réduction pour Cu.
- 2 La fém est la tension à vide, c'est-à-dire à courant nul. On lit graphiquement $e = 0,28 + 0,82 = 1,10 \text{ V}$.
- 3 C'est le même courant au signe près (conventions) qui parcourt les deux électrodes. On lit graphiquement,

$$U \simeq 1 \text{ V} < \text{fém}.$$

Espace 3

• Chute ohmique

Les courbes courant-potential étudiées précédemment ne suffisent pas à prévoir complètement la tension aux bornes d'une pile en fonctionnement. En effet, elles sont réalisées avec un montage à trois électrodes, c'est-à-dire demi-pile par demi-pile, avant d'être superposées.

↪ elles ne tiennent compte ni du pont salin ni de l'effet Joule dans les solutions, qui sont responsables d'une baisse de tension proportionnelle à l'intensité.

On appelle **chute ohmique** la chute de tension due à l'effet Joule dans la pile.

La chute ohmique est quantifiée par la **résistance interne** r de la pile,

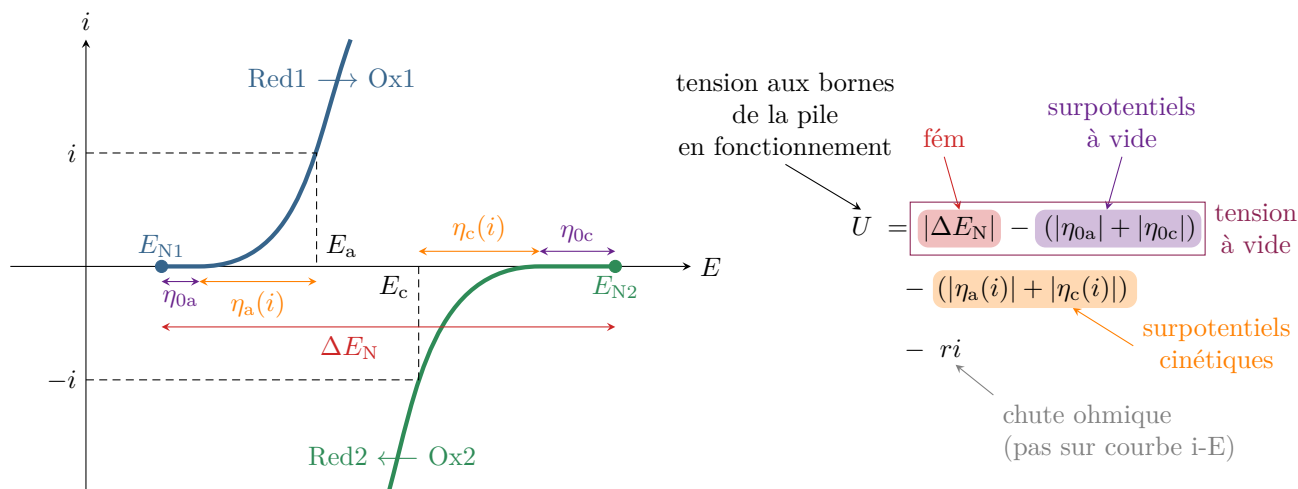
$$u_{\text{ohm}} = rI.$$

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

• **Généralisation**

La réaction dans une pile est spontanée, les courbes intensité-potential des deux couples mis en jeu sont donc telles qu'il puisse exister un potentiel mixte.

↪ le potentiel de la cathode est supérieur à celui de l'anode.



Comme le montrent les courbes ci-dessus, la tension aux bornes d'une pile en fonctionnement est toujours inférieure à sa tension à vide à cause des surpotentiels cinétiques et de la chute ohmique : toutes les contributions se soustraient en valeur absolue à l'écart des potentiels de Nernst.

Remarque : en pratique, les couples utilisés dans les piles sont presque toujours rapides ($\eta_{0a} = \eta_{0c} = 0$) si bien qu'il n'y a généralement pas lieu de distinguer tension à vide et fém de la pile.

I.E - Bilan de matière, capacité d'une pile

On appelle **capacité** d'une pile la charge électrique pouvant être transférée d'une demi-pile à l'autre sur la totalité de sa durée de vie. Elle s'exprime en Coulomb ou en Ampère-heure A.h.

Méthode : bilan de matière de la réaction de fonctionnement pour en déduire le nombre de mole d'électrons échangés au cours de la réaction, et la charge correspondante.

Application 3 : Capacité d'une pile Daniell de TP

On reconsidère la même pile Daniell que précédemment. Les deux demi-piles sont réalisées à l'identique à partir d'un volume $V_0 = 200 \text{ mL}$ de solutions de concentration $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Calculer la capacité de la pile, en coulomb puis en ampère-heure. Compte tenu de l'écart entre potentiels standard, on peut supposer la transformation quasi-totale.

Remarques : L'avancement ξ_F se calcule théoriquement par la loi d'action des masses, mais en pratique supposer la transformation quasi-totale est très souvent possible. Les métaux sont forcément en excès, sinon il n'est même plus possible de brancher la pile ...

	Cu^{2+}	+	Zn	=	Zn^{2+}	+	Cu
état initial	n_0		excès		n_0		excès
état final	$n_0 - \xi_F$		excès		$n_0 + \xi_F$		excès

$$n_0 = C_0 V_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\xi_F = n_0$$

Espace 4

La réaction met en jeu le transfert de DEUX électrons donc $n_e = 2\xi_F = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
 Capacité = $e \times n_e \times \mathcal{N}_A = 2\xi_F \mathcal{F} = 386 \text{ C}$

Conversion : $1 \text{ A} = 1 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1}$ donc $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 3600 \text{ C}$,
ce qui donne ici une capacité de $0,1 \text{ A} \cdot \text{h}$.

Espace 5

Ordre de grandeur : Les capacités des piles du commerce sont usuellement exprimées en mAh et ont des valeurs de quelques centaines à quelques milliers de mAh ... soit de l'ordre de quelques Ah.

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

Pour illustrer ce paragraphe, considérons l'exemple de la production de dihydrogène par électrolyse de l'eau, qui pourrait jouer un rôle clé pour développer l'utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique (moyen de stockage et transport), voir figure 3.

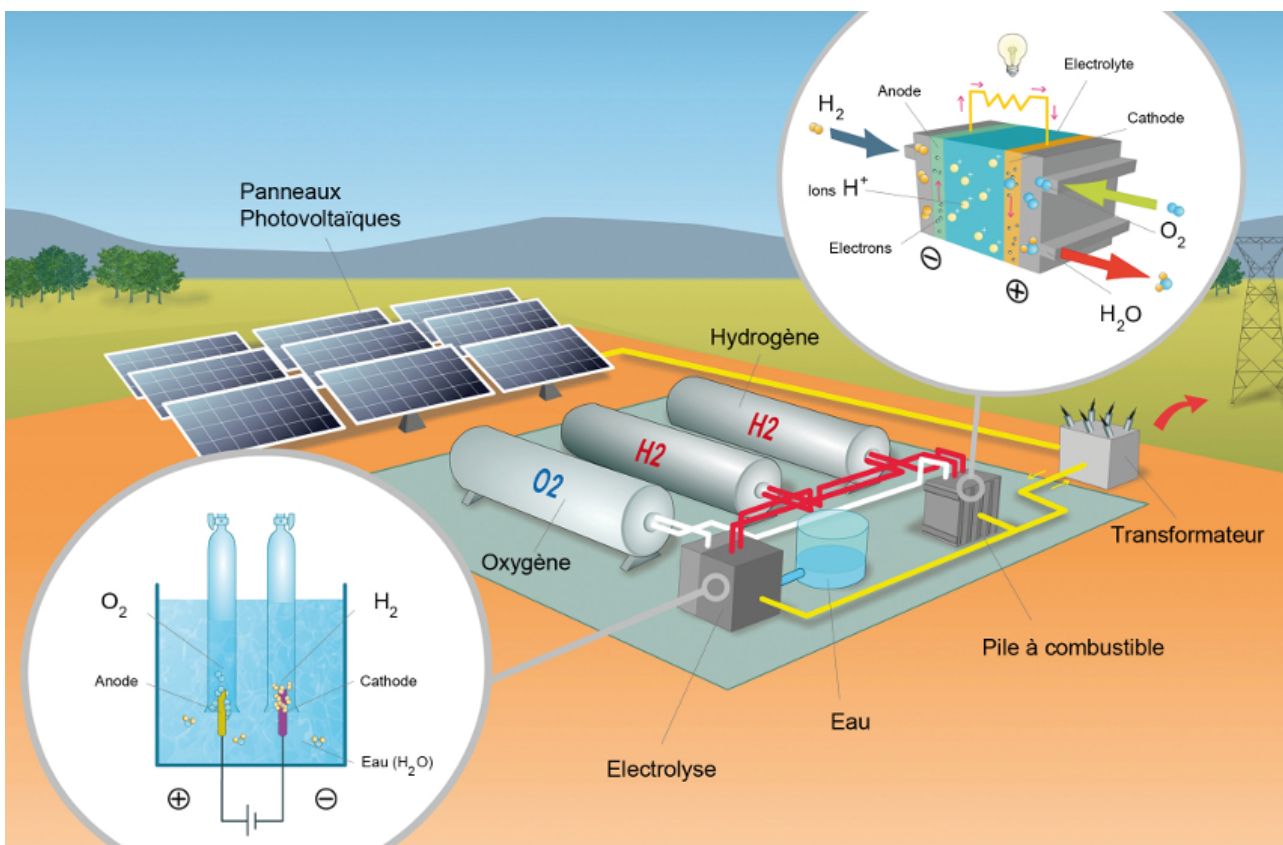


Figure 3 – Stockage d'énergie sous forme de dihydrogène.

II.A - Structure et fonctionnement d'un électrolyseur : exemple de l'électrolyse de l'eau

• Réaction d'électrolyse

Application 4 : Réaction d'électrolyse de l'eau

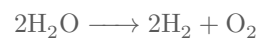
Rappeler les couples redox de l'eau et écrire les demi-équations correspondantes. En déduire l'équation de la réaction d'électrolyse de l'eau. Peut-elle avoir lieu spontanément ?

M!

Les demi-équations s'écrivent



ce qui donne comme équation de réaction



La règle du gamma montre qu'elle ne peut pas avoir lieu spontanément.

Espace 6

• Structure d'un électrolyseur

Pour forcer la réaction à avoir lieu, il faut imposer un déplacement macroscopique d'électrons au sein du système. Ainsi, on ajoute un générateur et deux électrodes : si la tension imposée par le générateur est suffisante, alors il va pouvoir forcer les réactions électrochimiques à avoir lieu.

Q

Remarque : Les électrodes sont inertes dans notre exemple ... mais c'est loin d'être toujours le cas : il existe de nombreux procédés métallurgiques dans lesquels l'anode se dissout au cours de l'électrolyse.

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.

Q

• Fonctionnement

Idée du raisonnement : Le sens de la tension imposée par le générateur étant connu, il donne le sens du courant. On en déduit ensuite le mouvement des électrons puis les réactions électrochimiques.

↔ raisonnement « symétrique » par rapport à une pile.

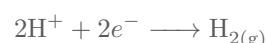
Application 5 : Principe de fonctionnement d'un électrolyseur à eau

- 1 - Compléter la figure 4 en indiquant le sens réel du courant. En déduire le sens de déplacement des électrons.
- 2 - Déduire de ce qui précède les réactions électrochimiques aux électrodes. Identifier l'anode et la cathode.

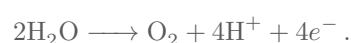
M!

1 L'intensité va du pôle \oplus du générateur vers le pôle \ominus , donc les électrons se déplacent en sens inverse.

2 Des électrons arrivent à l'électrode ①, c'est donc le lieu de la réduction (cathode)



Réciproquement, des électrons quittent l'électrode ②, c'est donc le lieu de l'oxydation (anode),



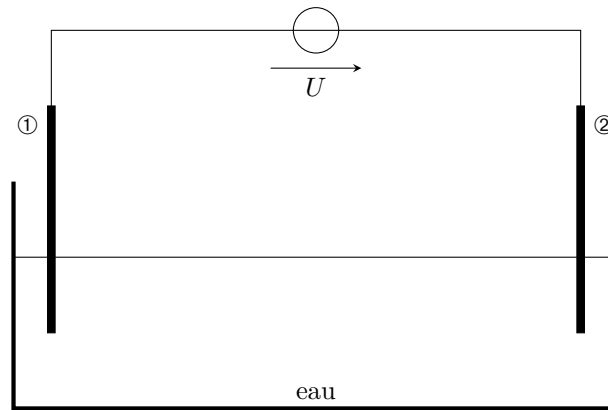


Figure 4 – Schéma de principe d'un électrolyseur.

Espace 7

II.B - Tension d'électrolyse

Application 6 : Tension d'électrolyse de l'eau

On suppose l'électrolyse de l'eau réalisée entre deux électrodes de platine à pH 4.

- 1 - Affecter chaque branche des courbes intensité-potential à leur réaction électrochimique.
- 2 - Déterminer graphiquement la tension minimale à imposer pour que l'électrolyse de l'eau ait lieu, appelée tension seuil d'électrolyse.
- 3 - On souhaite contrôler la cinétique de la réaction en imposant un courant $i = I_0$. Déterminer graphiquement la tension d'électrolyse à imposer et la comparer à la tension seuil.

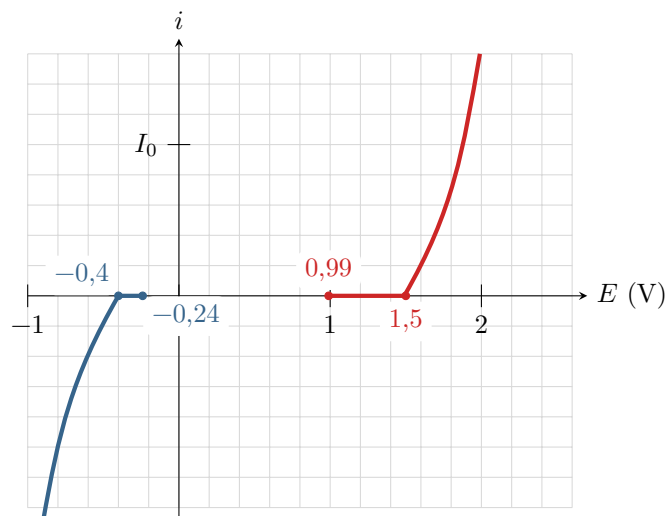


Figure 5 – Courbes intensité-potential pour l'interprétation de l'électrolyse.

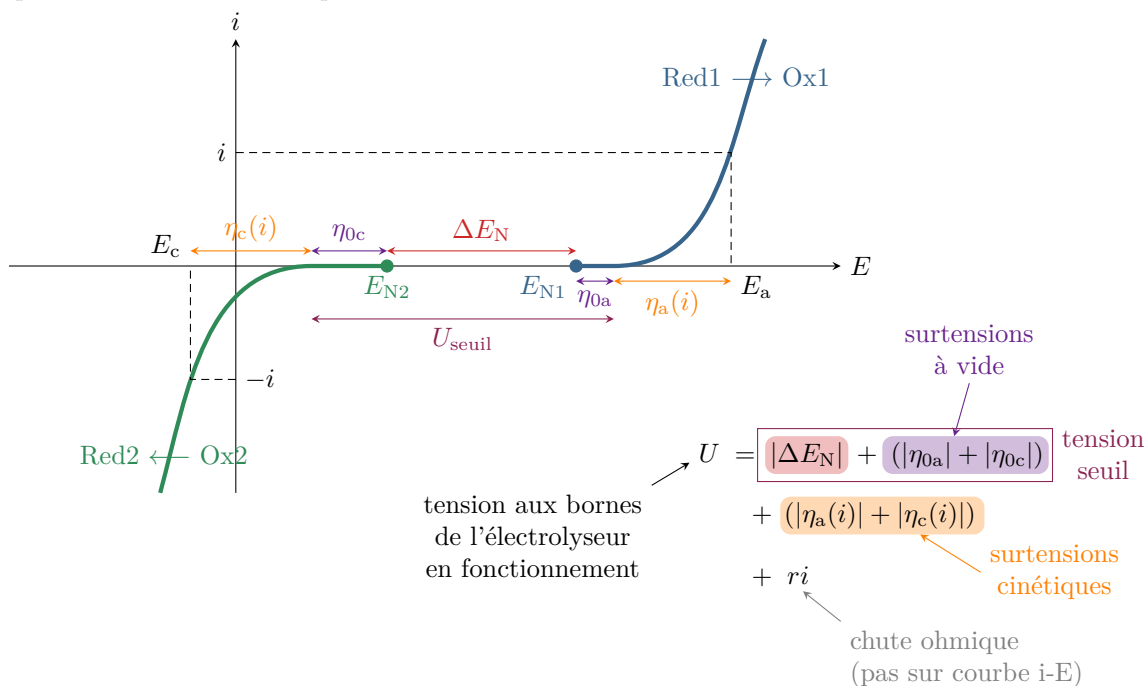
- 1
- 2 Pour que l'électrolyse ait réellement lieu il faut qu'un courant non nul parcourt le système, ce qui nécessite une tension $U > U_{\text{seuil}} = 1,5 + 0,4 = 1,9 \text{ V}$.
- 3 Un courant opposé parcourt les deux électrodes, donc $U = 1,9 + 0,8 = 2,7 \text{ V} > U_{\text{seuil}}$.

Espace 8

• Généralisation

La réaction dans un électrolyseur ne peut pas avoir lieu spontanément (c'est bien pour ça qu'il faut apporter de l'énergie électrique!), les courbes courant-potentiel des deux couples mis en jeu sont donc telles qu'il n'existe pas de potentiel mixte.

↪ le potentiel de l'anode est supérieur à celui de la cathode.



Tension seuil d'électrolyse : Pour que la réaction ait réellement lieu, il faut que la tension imposée par le générateur soit suffisamment élevée : il existe un seuil en tension.

On appelle **tension seuil d'électrolyse** la tension minimale entre les deux électrodes permettant de démarrer l'électrolyse.

↪ la tension seuil d'électrolyse résulte de deux contributions : l'une est thermodynamique (potentiels de Nernst), l'autre est cinétique (surtensions à vide).

- Remarque :** la différence ΔE_N des potentiels de Nernst ne porte pas de nom particulier, notamment le terme « fém d'un électrolyseur » n'existe pas.
- Remarque culturelle :** Comme les surtensions dépendent fortement de la nature des électrodes, bien les choisir est un enjeu essentiel pour un industriel. En pratique, on utilise souvent du graphite ou des métaux inertes pour les potentiels utilisés, éventuellement recouvert de catalyseurs, mais il existe des électrodes nettement plus élaborées (procédés à membrane, etc.).

Tension aux bornes d'un électrolyseur en fonctionnement : Lorsque l'électrolyseur est en fonctionnement, le courant est le même en valeur absolue dans les deux électrodes. Il faut ajouter à la tension seuil la contribution des surpotentiels cinétiques.

Dans un électrolyseur en fonctionnement, la tension d'électrolyse choisie est forcément supérieure à la tension seuil.

Chute ohmique : Un fort courant traverse l'électrolyseur, et comme la solution n'est pas parfaitement conductrice, une partie de l'énergie fournie à l'électrolyseur est dissipée sous forme de chaleur par effet Joule. Cet effet est associé à une baisse de tension appelée là aussi **chute ohmique**, que l'on quantifie par la résistance interne r de l'électrolyseur :

$$u_{\text{ohm}} = rI.$$

Remarque culturelle : L'eau pure est très peu conductrice et la chute ohmique serait donc énorme. Ainsi, l'électrolyse de l'eau est réalisée dans une solution électrolytique (c'est-à-dire contenant des ions) rendue conductrice par l'ajout d'additifs, le plus commun étant historiquement la potasse $K^+ + HO^-$. Le choix des additifs joue également un rôle important dans la conception d'un électrolyseur industriel.

II.C - Charge échangée, bilan de matière d'une électrolyse

Il est fréquent de chercher à relier les performances d'une électrolyse sur le plan chimique (quantité de matière produite) à sa consommation électrique.

↪ méthode : exprimer la charge échangée au cours de la réaction d'électrolyse d'une part en fonction de l'intensité et de la durée d'électrolyse ($Q_{\text{éch}} = I \Delta t$), d'autre part en fonction de la quantité de matière d'électrons consommée par la réaction utile ($Q_{\text{u}} = n_e \mathcal{F}$).

Ces deux charges peuvent ne pas être égales à cause de réaction parasites qui consomment une partie de la charge échangée.

On appelle **rendement faradique** d'une électrolyse

le rapport entre la charge utilisée à la réaction d'électrolyse et la charge totale consommée,

$$\eta = \frac{Q_{\text{u}}}{Q_{\text{éch}}}.$$

Application 7 : Courant consommé par un électrolyseur industriel

Un électrolyseur industriel de capacité moyenne peut produire par électrolyse de l'eau $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de dihydrogène dans les conditions normales de température et de pression, destiné à une utilisation directement sur site.

- 1 - Calculer la quantité de matière de dihydrogène produite en une heure et la charge utile échangée pendant cette durée.
- 2 - En déduire le courant électrique nécessaire à cette production dans l'hypothèse d'un rendement faradique de 100 %.
- 3 - En pratique, il faut imposer un courant de $2,9 \cdot 10^6 \text{ A}$. Déterminer le rendement faradique.

1 Quantité de matière de H_2 produite en 1h : $n_{\text{H}_2} = \frac{P_0 V}{RT_0} = 4,5 \cdot 10^4 \text{ mol}$.

Réaction d'électrolyse : $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$ donc produire 1 mol de H_2 demande d'échanger 2 mol d'électrons : $n_e = 2n_{\text{H}_2}$.

Charge totale utile : $Q_{\text{u}} = n_e \mathcal{F} = 2 \frac{P_0 V}{RT_0} \mathcal{F}$

2 La charge totale échangée vaut $Q_{\text{éch}} = I \Delta t$. Si le rendement faradique est de 1, alors $Q_{\text{éch}} = Q_{\text{u}}$, soit

$$I \Delta t = 2 \frac{P_0 V}{RT_0} \mathcal{F} \quad \text{d'où} \quad I = 2 \frac{P_0}{RT_0} \frac{V}{\Delta t} \mathcal{F} = 2,3 \cdot 10^6 \text{ A}$$

3 Q_u garde la même expression, et $Q'_{\text{éch}} = I' \Delta t$, d'où on déduit

$$\eta = \frac{Q_u}{Q'_{\text{éch}}} = 2 \frac{P_0 V}{RT_0} \times \frac{1}{I' \Delta t} \simeq 0,79$$

Espace 9

Remarque culturelle : Les courants utilisés en électrolyse industrielle sont généralement extrêmement élevés, mais comme les tensions restent faibles, de l'ordre de quelques volts, la puissance demeure « plus raisonnable » ... même si le coût de l'électricité utilisé pour l'électrolyse pèse p.ex. pour environ un tiers du prix de revient de l'aluminium primaire! Ainsi, l'usine Aluminium Dunkerque, plus importante fonderie d'aluminium d'Europe, est le plus gros consommateur d'électricité français et représente à elle seule 1% de la consommation totale du pays!