



BLAISE PASCAL
PT 2019-2020

Conversion d'énergie électro-chimique

Au programme

Extrait du programme officiel : partie 6 « Électrochimie », bloc 3 « Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage ».

Les courbes intensité-potentiel sont utilisées pour justifier ou prévoir le fonctionnement de dispositifs mettant en jeu la conversion énergie chimique-énergie électrique ou énergie électrique-énergie chimique, qu'ils soient sièges de réactions d'oxydoréduction spontanées (piles électrochimiques, piles à combustibles) ou forcées (électrolyseurs et accumulateurs).

Notions et contenus	Capacités exigibles
A. Conversion d'énergie chimique en énergie électrique.	
Approche thermodynamique.	Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. Citer la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction. Déterminer la capacité d'une pile en A.h.
Approche cinétique.	Utiliser les courbes intensité-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide. Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique. Mettre en œuvre une démarche expérimentale utilisant des piles.
B. Conversion d'énergie électrique en énergie chimique.	
Caractère forcé de la transformation. Électrolyseur.	Utiliser les courbes intensité-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil.
Recharge d'un accumulateur.	Utiliser les courbes intensité-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur. Approche documentaire : à partir de documents sur des accumulateurs (lithium ion, nickel-métal hydrure, etc.), comparer la constitution, le fonctionnement et l'efficacité de tels dispositifs.

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

Au concours

- ▷ Écrit : épreuve de chimie 2015 et 2017.
- ▷ Oral : régulièrement.

Plan du cours

I	Conversion d'énergie chimique en énergie électrique	3
I.1	Structure et fonctionnement d'une pile : exemple de la pile Daniell	3
I.2	Force électromotrice	5
I.3	Performances d'une pile : capacité et travail récupérable	7
I.4	Pile en fonctionnement : caractéristique courant-tension	9
II	Conversion d'énergie électrique en énergie chimique	11
II.1	Structure et fonctionnement d'un électrolyseur : exemple de l'électrolyse de l'eau.	11
II.2	Tension d'électrolyse.	12
III	Charge et décharge d'un accumulateur	14

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 (cf. DS de mécanique des fluides), 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.



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 :

Espace 1

***Remarque** : en pratique, ce n'est pas la conversion d'énergie qui est recherchée lors d'une électrolyse mais plutôt l'obtention de certains produits de réaction, en particulier en métallurgie.*

I - Conversion d'énergie chimique en énergie électrique

I.1 - Structure et fonctionnement d'une pile : exemple de la pile Daniell

La pile Daniell est un exemple historique, plus du tout utilisé de nos jours, mais qui a le mérite de la simplicité. Les couples impliqués sont Zn^{2+}/Zn ($E_1^\circ = -0,76 \text{ V}$) et Cu^{2+}/Cu ($E_2^\circ = 0,34 \text{ V}$).

- **Réaction de fonctionnement**

Espace 2

- **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.

↪ dans une pile, les couples sont spatialement séparés dans deux **demi-piles**, qui contiennent chacune l'oxydant et le réducteur d'un même couple.

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.

▮ **Remarque :** le pont salin peut être par exemple constitué d'une solution électrolytique gélifiée.

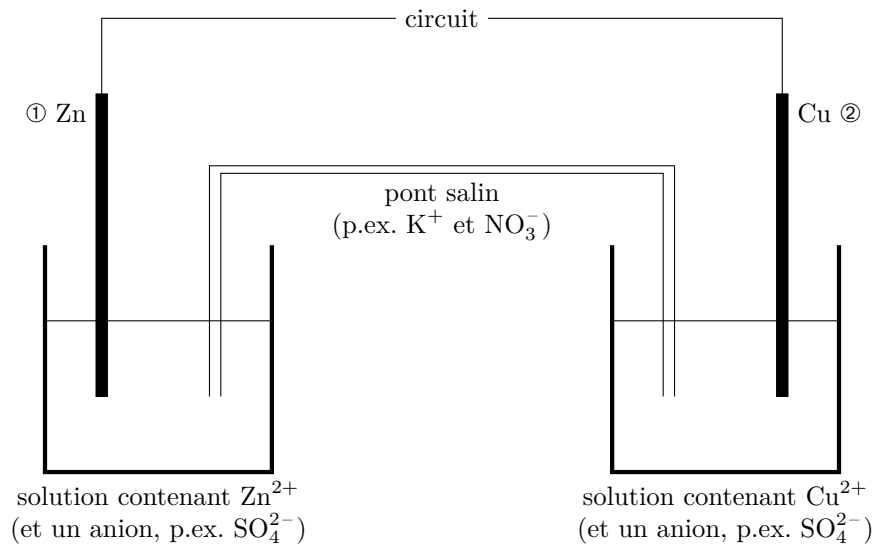


Figure 1 – Schéma de principe de la pile Daniell.

• Fonctionnement

Idee du raisonnement : La réaction au sein de la pile est par définition spontanée, donc son sens est connu. Cela permet d'en déduire d'abord les réactions électrochimiques, puis le mouvement de tous les porteurs de charge au sein de la pile et le sens du courant.

Réactions électrochimiques aux électrodes :

▷ Électrode de zinc ① :

Espace 3

▷ Électrode de cuivre ② :

Espace 4

Parcours des électrons dans le circuit extérieur :

Espace 5

Parcours des ions du pont salin : les ions du pont salin migrent pour compenser l'excès de charge généré par les réactions électrochimiques qui ont lieu dans les demi-piles.

⚠ ⚠ ⚠ **Attention !** Les électrons libres n'existent que dans les métaux ! En particulier, il n'y a pas d'électrons dans le pont salin !

I.2 - Force électromotrice



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

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

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

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.

↪ leur potentiel est donné par la loi de Nernst.

Exercice C1 : Force électromotrice d'une pile Daniell de TP

On réalise en TP une pile Daniell cuivre-zinc. Les deux demi-piles sont réalisées à l'identique à partir d'un volume $V_0 = 200 \text{ mL}$ d'une solution de concentration $C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E_1^\circ = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E_2^\circ = 0,34 \text{ V}$.

Calculer la force électromotrice de la pile.

Espace 6



Espace 7

⚠ ⚠ ⚠ **Attention !** C'est le contraire dans un électrolyseur.

• Rappels de thermochimie

L'objectif de ce paragraphe est de relier la fém aux caractéristiques thermodynamiques de la réaction de fonctionnement de la pile.

Enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K^\circ}$$

où $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln K^\circ$ se calcule à partir des tables thermodynamiques et Q est le quotient de réaction qui implique les activités des espèces présentes.

Le signe de $\Delta_r G$ renseigne sur le sens d'évolution du système :

▷ Si $\Delta_r G > 0$, c'est-à-dire $Q > K^\circ$:

Espace 8

▷ Si $\Delta_r G < 0$, c'est-à-dire $Q < K^\circ$:

Espace 9

- **Enthalpie libre standard et potentiels standard**

Rappel : on a montré au chapitre précédent que la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction impliquant l'échange de n électrons est donnée par

$$K^\circ = 10^{\frac{n}{0,059} [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]} = \exp\left(\frac{n\mathcal{F}}{RT} [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]\right)$$

où $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la charge d'une mole d'électrons, appelée **constante de Faraday**.

Enthalpie libre standard :

Espace 10

L'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ d'une réaction d'oxydoréduction est proportionnelle à la différence des potentiels standard des couples impliqués,

$$\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F} [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})],$$

avec \mathcal{F} la constante de Faraday et n le nombre d'électrons échangés dans la réaction de fonctionnement.

- **Enthalpie libre de réaction et force électromotrice**

Exemple de la pile Daniell.

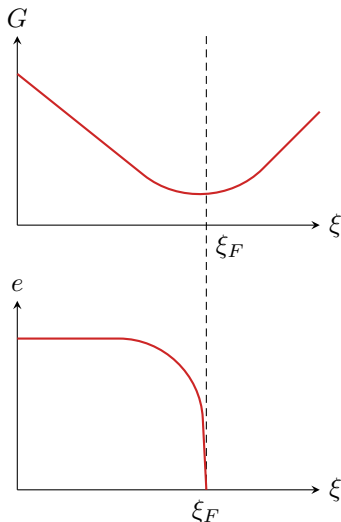
Espace 11

La force électromotrice e d'une pile est proportionnelle à l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$,

$$e = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}} \iff \Delta_r G = -n\mathcal{F} e.$$

avec \mathcal{F} la constante de Faraday et n le nombre d'électrons échangés dans la réaction de fonctionnement.

Conséquences :



▷ Par définition, la réaction de fonctionnement d'une pile est spontanée et a lieu en sens direct :

▷ L'enthalpie libre de réaction s'annule lorsque l'équilibre est atteint :

Espace 12

Espace 13

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.

1.3 - Performances d'une pile : capacité et travail récupérable

a) Capacité

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.

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.

La capacité s'obtient par un bilan de matière de la réaction de fonctionnement.

Exercice C2 : Capacité d'une pile Daniell de TP

On considère la même pile Daniell que précédemment, dont les deux demi-piles sont réalisées à l'identique à partir d'un volume $V_0 = 200 \text{ mL}$ d'une solution de concentration $C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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.

Bilan de matière :

	Cu^{2+}	+	Zn	=	Zn^{2+}	+	Cu
état initial							
état final							

Espace 14

Remarques : L'avancement ξ_F se calcule par la loi d'action des masses, bien qu'utiliser une approximation de transformation quasi-totale soit très souvent possible.

Les métaux sont forcément en excès, sinon il n'est même plus possible de brancher la pile ...

Quantité de matière d'électrons échangés :

Espace 15

Capacité de la pile :

Espace 16

b) Travail électrique récupérable

Par analogie avec un moteur thermique, l'énergie électrique que peut fournir une pile est appelée **travail électrique**, et exactement comme le rendement d'un moteur il est borné par le second principe de la thermodynamique.

- ▷ Système : pile (= solutions + pont salin + connectique).
- ▷ Hypothèses sur la transformation :

Espace 17

- ▷ Énergies échangées par la pile au cours de la transformation :
 - la pile reçoit un transfert thermique algébrique δQ ;
 - elle cède au circuit électrique un travail électrique δW_e .
- ▷ Premier principe :

Espace 18

- ▷ Second principe :

Espace 19

- ▷ Travail maximal récupérable au cours de la transformation infinitésimale :

Espace 20

- ▷ Travail maximal récupérable au cours de la durée de vie de la pile : on intègre le résultat précédent sur l'ensemble de la durée de vie de la pile.

Le travail électrique fourni par la pile au circuit au cours de sa durée de vie est borné par la variation d'enthalpie libre du système,

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

Il est maximal lorsque l'évolution est réversible.



Remarques :

Comme pour tout système, éliminer les sources d'irréversibilité implique de rendre les transformations quasi-statiques et donc de ne fournir aucune puissance. Lorsque le dispositif utilisant la pile est très lent (horloge, etc.), l'énergie récupérée est proche de la limite réversible.

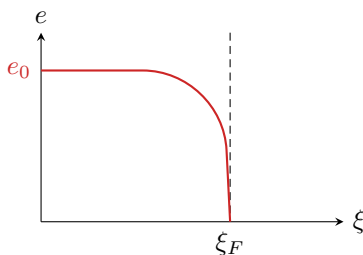
Au cours d'une transformation irréversible, où part l'énergie mal utilisée ?

Espace 21

- **Ordre de grandeur du travail maximal récupérable (hors programme)**

Par définition,

$$|\Delta G| = \left| \int_0^{\xi_F} \Delta_r G \, d\xi \right| = n\mathcal{F} \int_0^{\xi_F} \underbrace{e(\xi)}_{\text{fém}} \, d\xi.$$



La chute de fém n'intervenant qu'en fin de vie de la pile, l'intégrale peut être estimée en approximant la courbe $e = f(\xi)$ par une fonction de Heaviside,

Espace 22

Ainsi,

Espace 23



En ordre de grandeur, le travail électrique maximal récupérable d'une pile est donné par le produit de sa capacité et de sa force électromotrice.

1.4 - Pile en fonctionnement : caractéristique courant-tension



La tension aux bornes d'une pile en fonctionnement est toujours inférieure à la fém.

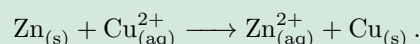
La tension aux bornes d'une pile résulte de trois contributions : thermodynamique (fém), cinétique et ohmique. Schématiquement,

$$U = e - \Delta u_{\text{élch}} - \Delta u_{\text{ohm}}.$$

- **Contribution électrochimique**

Exercice C3 : Tension aux bornes d'une pile Daniell de TP en fonctionnement

On considère la même pile Daniell que dans les exercices précédents, dont les deux demi-piles sont réalisées à l'identique à partir d'un volume $V_0 = 200 \text{ mL}$ d'une solution de concentration $C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équation de fonctionnement de la pile s'écrit



Cet exercice a pour but d'interpréter son fonctionnement à partir des courbes intensité-potential de la figure 2.

Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E_1^\circ = -0,76 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E_2^\circ = 0,34 \text{ V}$.

1 - Affecter chaque branche des courbes intensité-potential à leur réaction électrochimique. Quelles sont les branches utiles pour interpréter le fonctionnement de la pile ? Déterminer les valeurs numériques de $E_{\text{N,Zn}}$ et $E_{\text{N,Cu}}$.

2 - Comment lire graphiquement la force électromotrice de la pile ?

3 - On suppose que la pile débite un courant I_0 . Déterminer graphiquement la tension entre ses bornes et la comparer à la fém.

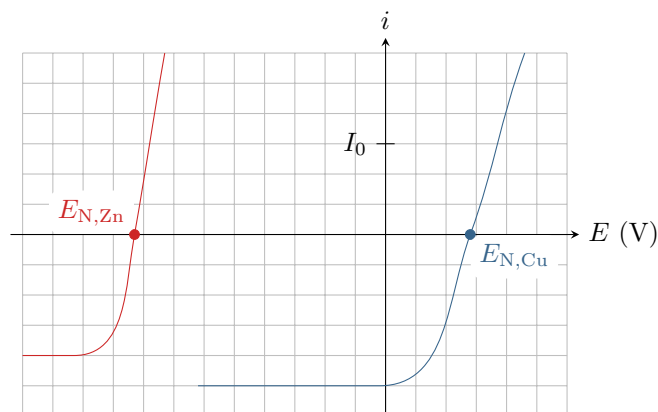


Figure 2 – Courbes intensité-potential utiles pour la pile Daniell. Échelle en abscisse : 1 carreau = 100 mV.

Espace 24

• Contribution ohmique

Les courbes i - E 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 pas compte du pont salin, qui est responsable d'une baisse de tension appelée **chute ohmique** proportionnelle à l'intensité.

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

$$\Delta u_{\text{ohm}} = ri.$$

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

II - Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

... ou comment forcer une réaction interdite par la thermodynamique.

II.1 - Structure et fonctionnement d'un électrolyseur : exemple de l'électrolyse de l'eau

Pour illustrer ce paragraphe, on raisonne sur l'exemple de la production de dihydrogène par électrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfurique. Les couples impliqués sont ceux de l'eau, à savoir H^+/H_2 ($E_1^\circ = 0\text{ V}$) et O_2/H_2O ($E_2^\circ = 1,23\text{ V}$).

- **Réaction d'électrolyse**

Demi-équations :

Espace 25

Réaction espérée :

Espace 26

Possibilité de la réaction :

Espace 27

- **Structure d'un électrolyseur**

Comment forcer la réaction à avoir lieu ?

Espace 28

Pour que la réaction se fasse, on ajoute un générateur et deux électrodes de platine, voir figure 3 : si la tension imposée par le générateur est suffisante, alors il va pouvoir forcer les réactions électrochimiques à avoir lieu.

Remarque : *Le platine est un exemple de principe car il simplifie la chimie, mais il est très cher : on utilise industriellement d'autres électrodes ... mais d'autres réactions sont à prendre en compte.*

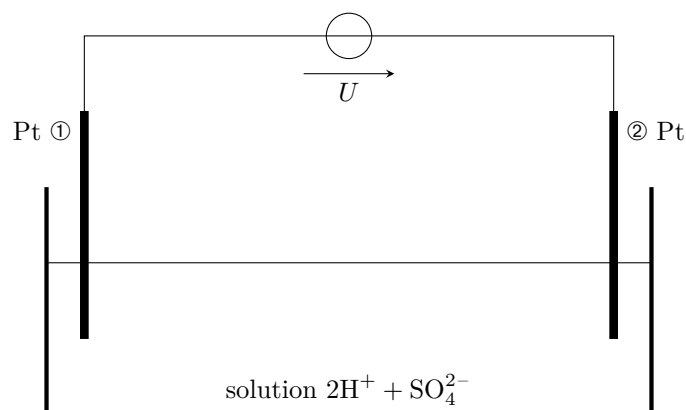


Figure 3 – Schéma de principe d'un électrolyseur.

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.

- **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.

Parcours des électrons :

Espace 29

Réactions électrochimiques aux électrodes :

▷ Électrode ① :

Espace 30

▷ Électrode ② :

Espace 31

Nature de l'électrode et potentiel :



Espace 32

II.2 - Tension d'électrolyse

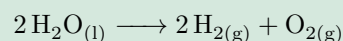
Pour que le mécanisme précédent ait réellement lieu, il faut que la tension imposée par le générateur soit suffisamment élevée : il existe un seuil en tension.



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

Exercice C4 : Électrolyse de l'eau

On étudie l'électrolyse de l'eau sur deux électrodes de platine, selon l'équation bilan



- 1 - À partir des courbes de la figure 4, déterminer la tension seuil à imposer pour que l'électrolyse de l'eau ait lieu.
- 2 - 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.

Tension seuil d'électrolyse :

Espace 33

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

Tension aux bornes de l'électrolyseur en fonctionnement :

Espace 34

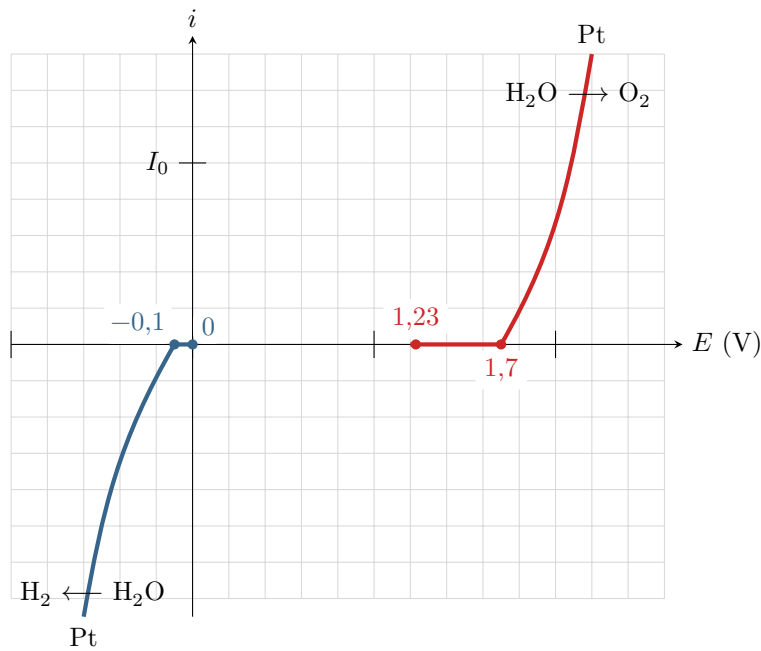


Figure 4 – Courbes intensité potentiel pour l'interprétation de l'électrolyse.



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

Remarque : Outre les contributions thermodynamique et cinétique qui se lisent sur les courbes intensité-potentiel, la tension d'électrolyse réelle contient également une contribution ohmique. Cependant, comme il n'y a pas de pont salin dans un électrolyseur, elle peut généralement être négligée en première approche.

• **Choix de la tension d'électrolyse**

La tension d'électrolyse est le paramètre sur lequel jouer pour contrôler la cinétique de l'électrolyse : de façon générale, plus le courant i recherché est élevé, plus la tension d'électrolyse doit être importante. Tant qu'il n'y a pas de palier de diffusion, augmenter la tension d'électrolyse permet d'augmenter la cinétique. En pratique, le choix de la tension d'électrolyse est limité par les paliers de diffusion et les murs du solvant.

Illustration : voir figure 5

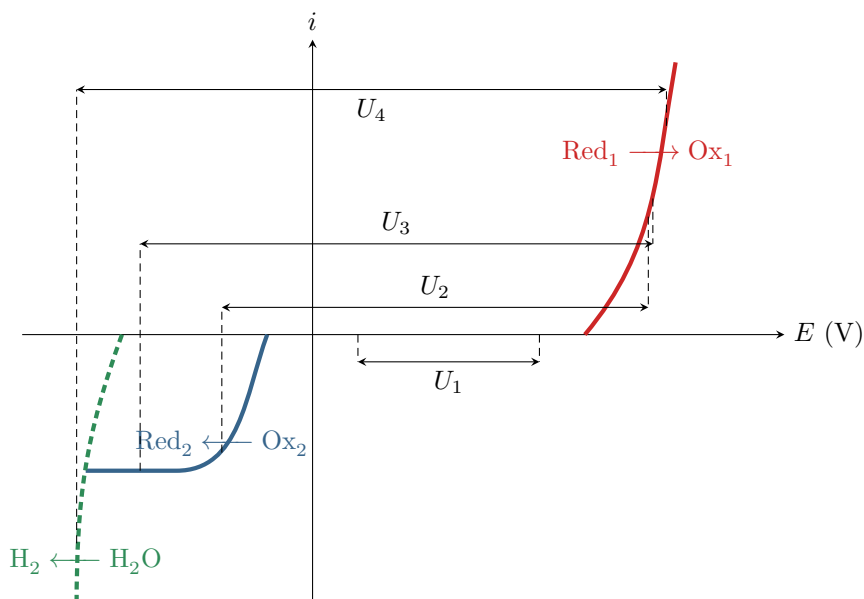


Figure 5 – Choix de la tension d'électrolyse.

▷ Si $U = U_1$:

Espace 35

▷ Si $U = U_2$:

Espace 36

▷ Si $U = U_3$:

Espace 37

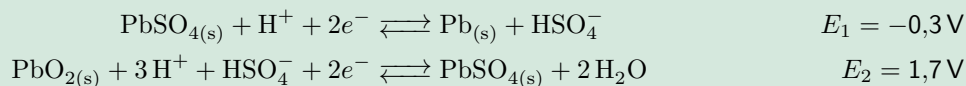
▷ Si $U = U_4$:

Espace 38

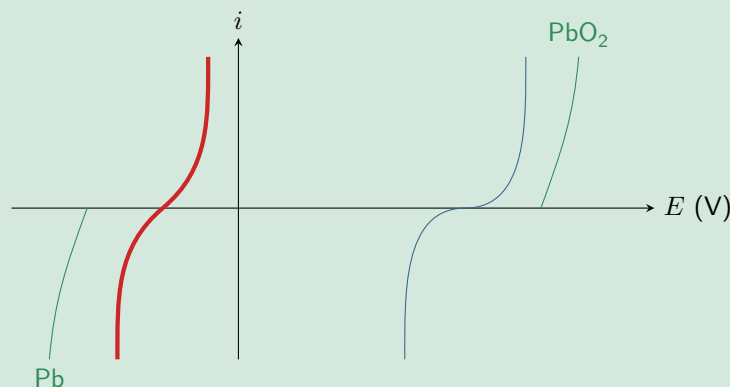
III - Charge et décharge d'un accumulateur

Exercice C5 : Accumulateur au plomb

Un accumulateur au plomb est constitué de deux électrodes, l'une de plomb Pb (pôle \ominus) et l'autre d'oxyde de plomb PbO₂ (pôle \oplus) plongeant dans une solution d'acide sulfurique concentré. Les réactions électrochimiques aux électrodes font intervenir le sulfate de plomb PbSO_{4(s)} qui se dépose en surface des électrodes. On donne le potentiel de Nernst associé en présence de l'électrolyte.



Les couples de l'eau présentent de très fortes surtensions dans les conditions utilisées.



- 1 - Identifier les couples correspondant à chaque courbe intensité-potentiel de la figure ci-dessus parmi les couples du plomb et ceux du solvant.
- 2 - **Phase de décharge.** Écrire l'équation de la réaction qui a lieu et repérer les courbes intensité-potentiel correspondantes. Déterminer la fém de l'accumulateur chargé, et représenter graphiquement la tension à ses bornes lorsqu'il débite un courant I .
- 3 - **Phase de recharge.** Écrire l'équation de la réaction qui a lieu et repérer les courbes intensité-potentiel correspondantes. Déterminer la tension minimale à imposer aux bornes de l'accumulateur pour que la charge ait lieu. Représenter graphiquement la tension à ses bornes lorsque la charge se fait sous le même courant I que précédemment.
- 4 - Comparer les deux tensions et conclure sur le rendement de l'accumulateur.
- 5 - Pour des raisons de sécurité, la tension de charge de l'accumulateur doit être limitée. Expliquer.