

Conversion d'énergie : piles et électrolyses

Plan du cours

I Pile : conversion d'énergie chimique en énergie électrique	3
I.A Rappel : Structure et fonctionnement d'une pile	3
I.B Force électromotrice	4
I.C Tension aux bornes d'une pile en fonctionnement	5
I.D Charge échangée, capacité d'une pile	6
I.E Travail électrique récupérable	7
II Électrolyse : conversion d'énergie électrique en énergie chimique	9
II.A Structure et fonctionnement d'un électrolyseur : exemple de l'électrolyse de l'eau.	9
II.B Tension d'électrolyse.	11
II.C Charge échangée, bilan de matière d'une électrolyse.	13
III Charge et décharge d'un accumulateur	14

Au programme

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

Les courbes intensité-potential 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-potential 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-potential pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil.

Notions et contenus	Capacités exigibles
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.

Ces cinq dernières années au concours

- ▷ Écrit : épreuve de chimie 2017.
- ▷ 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.

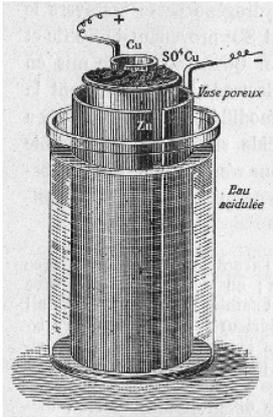
Un **accumulateur** est un dispositif permettant d'assurer la conversion dans les deux sens, appelés respectivement phases de **charge** et de **décharge**.

En termes énergétiques :

- ▷ *Pile* : l'énergie libérée par une transformation chimique spontanée est récupérée sous forme électrique en forçant les électrons échangés à passer dans un circuit extérieur.
- ▷ *Électrolyse* : de l'énergie électrique est fournie 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.

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



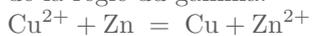
Ce paragraphe sera illustré par l'exemple de la pile Daniell. Son invention en 1836 a été décisive pour l'utilisation des piles comme source d'énergie, car elle a permis de s'affranchir des problèmes de sécurité dus à la production de dihydrogène par réduction de l'eau. Elle n'est désormais plus du tout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

Les couples impliqués sont Zn^{2+}/Zn ($E_1^\circ = -0,76 \text{ V}$) et Cu^{2+}/Cu ($E_2^\circ = 0,34 \text{ V}$).

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

• Réaction de fonctionnement

C'est par définition une réaction spontanée, que l'on peut identifier à l'aide de diagrammes de prédominance ou de la règle du gamma.



Espace 1

• 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.

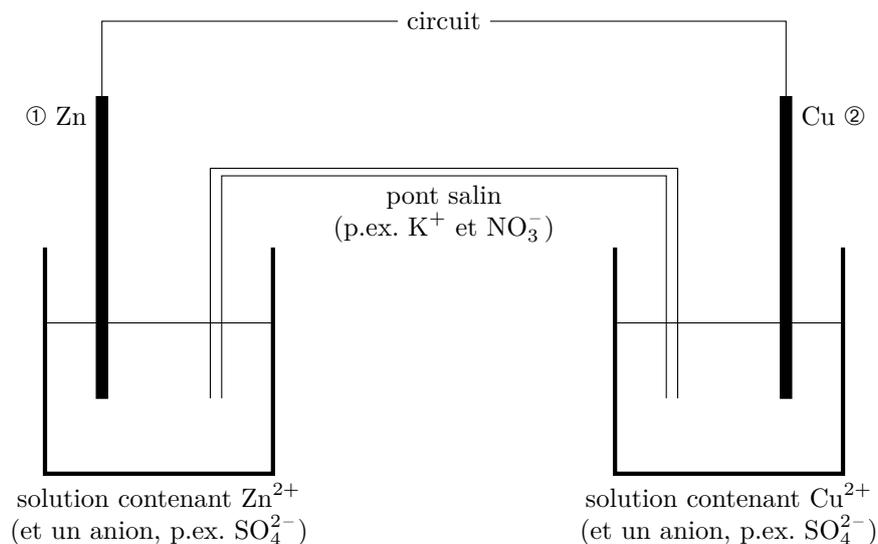


Figure 1 – Schéma de principe de la pile Daniell.

- **Fonctionnement**

Idée 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 2

▷ Électrode de cuivre ② :



Espace 3

Parcours des électrons dans le circuit extérieur :

du zinc vers le cuivre, à compléter sur le schéma

Espace 4

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.B - Force électromotrice

- **Définition**



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

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

▷ 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.

▷ Une fém de pile est toujours positive (démonstration ci-dessous) : dans une pile, la cathode est le pôle de potentiel le plus élevé.

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

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

- **Lien à l'enthalpie libre de la réaction de fonctionnement**

Lors du cours sur la thermodynamique de l'oxydoréduction, nous avons montré que l'enthalpie libre $\Delta_r G$ d'une réaction d'oxydoréduction est proportionnelle à la différence des potentiels de **Nernst** des couples impliqués,

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F} [E_N(\text{Ox}) - E_N(\text{Red})] = -n\mathcal{F} \Delta E_N,$$

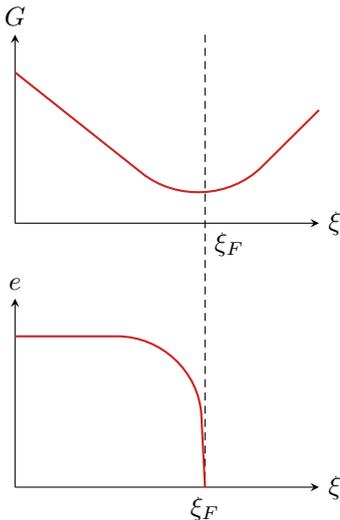
avec \mathcal{F} la constante de Faraday et n le nombre d'électrons échangés dans la réaction.



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

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

Conséquences :



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

$\Delta_r G < 0$ donc $e > 0$, on démontre ainsi que la fém d'une pile est toujours positive.

Espace 5

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

la fém diminue au cours de la vie de la pile et s'annule lorsque la pile est usée.

Espace 6

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.C - Tension aux bornes d'une pile en fonctionnement

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

• **Contribution cinétique**

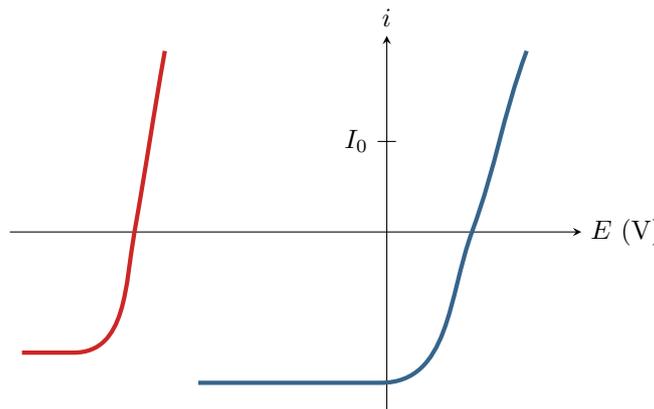


Figure 2 – Courbes intensité-potentiel pour la pile Daniell.

Portion utiles des courbes données figure 2 :

Affecter les courbes à partir des potentiels standard, celle du cuivre est utile en réduction et celle du zinc en oxydation.

Espace 7

Remarque : on constate qu'il existe un potentiel mixte pour ces portions de courbes, ce qui est normal car la réaction est spontanée.

Lecture graphique de la force électromotrice : écart entre les potentiels de Nernst, la représenter sur la courbe.

Espace 8

Lecture graphique de la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle débite un courant I_0 :

le potentiel de chaque électrode se trouve en utilisant l'égalité des courants anodique et cathodique, la représenter sur la courbe.

Espace 9

• **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 compte ni du pont salin ni de l'effet Joule dans les solutions, qui sont responsables 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,

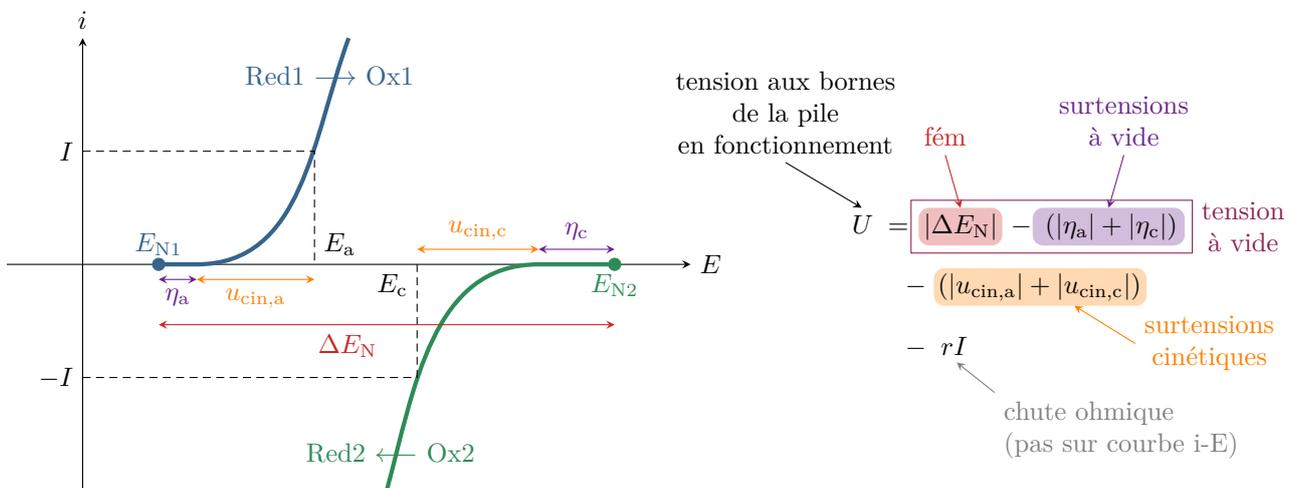
$$u_{ohm} = rI.$$

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 $i - E$ 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 surtensions 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 ($\eta_a = \eta_c = 0$) si bien qu'il n'y a généralement pas lieu de distinguer tension à vide et fém de la pile.

I.D - Charge échangée, capacité d'une pile

• **Définition**

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.

• **Exemple**

Exercice C1 : Capacité 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 $C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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	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 10

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 ...

Quantité de matière d'électrons échangés :

La réaction met en jeu le transfert de DEUX électrons donc $n_e = 2\xi_F = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Espace 11

Capacité de la pile :

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 12

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.

I.E - Travail électrique récupérable

L'énergie électrique que peut fournir une pile au circuit extérieur est appelée **travail électrique**. Exactement comme le travail mécanique fourni par un moteur, le travail électrique que peut délivrer une pile est borné par le second principe de la thermodynamique.

Remarque : Dans le vocabulaire de la thermodynamique une énergie est une fonction d'état, qui peut s'échanger par travail ou transfert thermique : le terme « énergie électrique échangée » est donc en toute rigueur impropre, c'est pourquoi on lui préfère celui de « travail électrique ».

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

Espace 13

- ▷ 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 :
 $dH = \delta Q - \delta W_e$

Espace 14

- ▷ Second principe :
 $dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{cr}} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$

Espace 15

▷ Travail maximal récupérable au cours de la transformation infinitésimale :

$$\begin{aligned} \delta S_c &= dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \\ dS - \frac{dH}{T} - \frac{\delta W_e}{T} &\geq 0 \\ TdS - dH - \delta W_e &\geq 0 \\ d(TS - H) - \delta W_e &\geq 0 \\ \delta W_e &\leq -dG \end{aligned}$$

Espace 16

▷ 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.

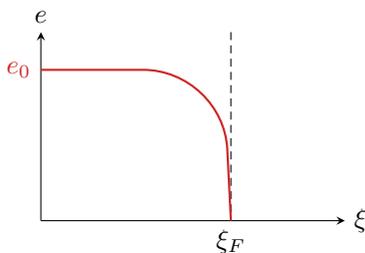
Au cours d'une transformation irréversible, où part l'énergie mal utilisée? la pile chauffe

Espace 17

• **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,

$$\int_0^{\xi_F} e(\xi) d\xi \simeq e_0 \xi_F$$

Espace 18

$|\Delta G| \simeq n\mathcal{F}e_0\xi_F$ c'est-à-dire $W_e < \text{capacité} \times \text{fém}$

Espace 19

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.

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.

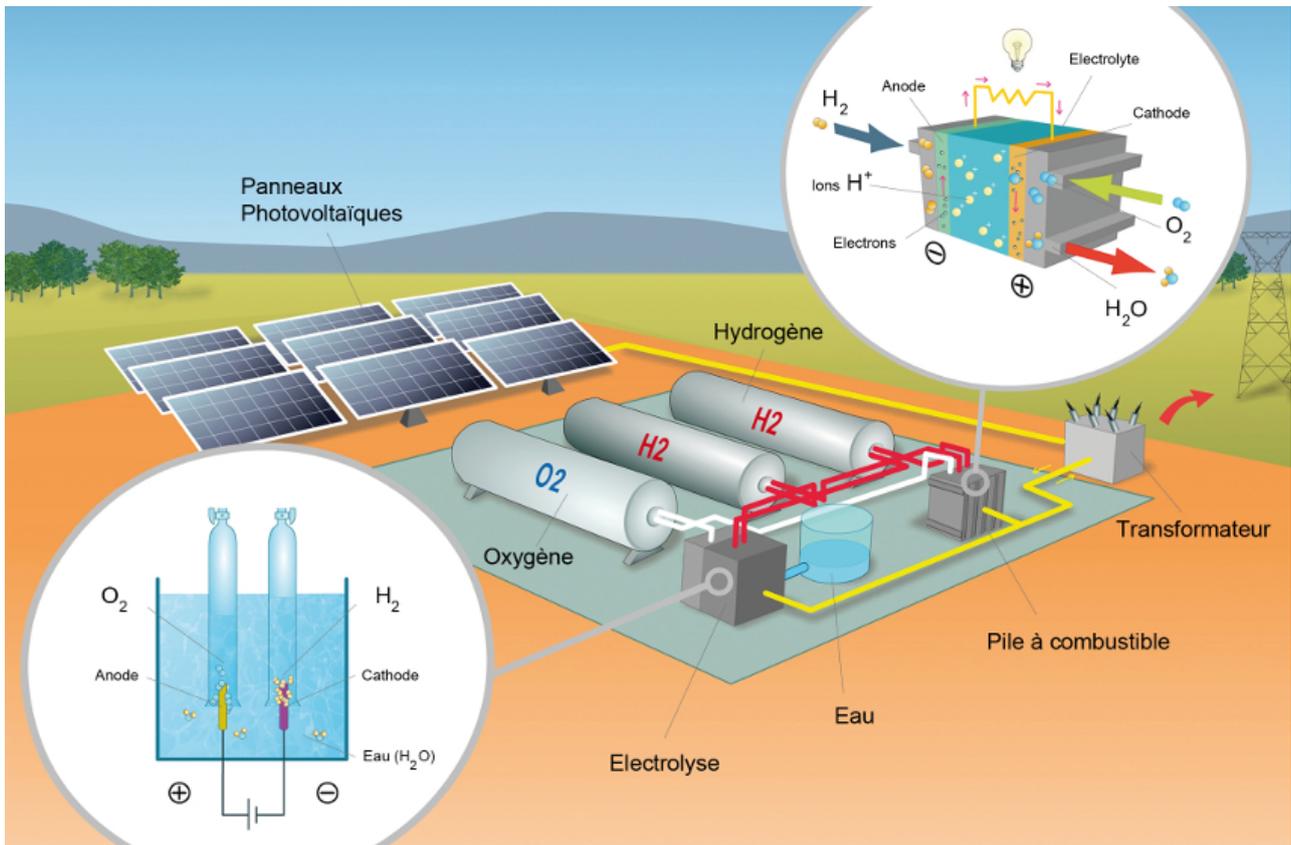


Figure 3 – Stockage d'énergie sous forme de dihydrogène.

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

• Réaction d'électrolyse

Les couples impliqués sont ceux de l'eau, à savoir H^+/H_2 ($E_1^\circ = 0\text{ V}$) et O_2/H_2O ($E_2^\circ = 1,23\text{ V}$).

Demi-équations :



Espace 20



Espace 21

Possibilité de la réaction :

Règle du gamma montre que la réaction est thermodynamiquement impossible.

Espace 22

• Structure d'un électrolyseur

Comment forcer la réaction à avoir lieu ?

Il faut imposer un déplacement macroscopique d'électrons au sein du système

Espace 23

Pour que la réaction se fasse, on ajoute un générateur et deux électrodes, voir figure 4 : si la tension imposée par le générateur est suffisante, alors il va pouvoir forcer les réactions électrochimiques à avoir lieu. Pour simplifier, on suppose les électrodes inertes ... 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.

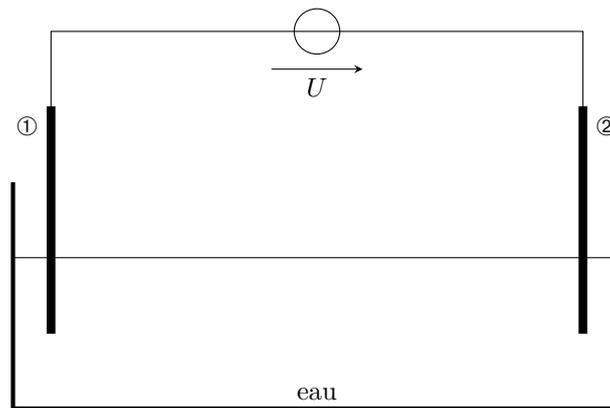


Figure 4 – Schéma de principe d'un électrolyseur.

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 :

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

Espace 24

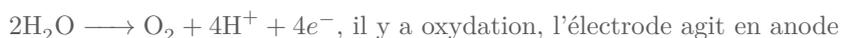
Réactions électrochimiques aux électrodes :

▷ Électrode ① :



Espace 25

▷ Électrode ② :



Espace 26

Nature de l'électrode et potentiel :



Dans un électrolyseur, l'anode est l'électrode de potentiel le plus élevé.

Espace 27

II.B - Tension d'électrolyse

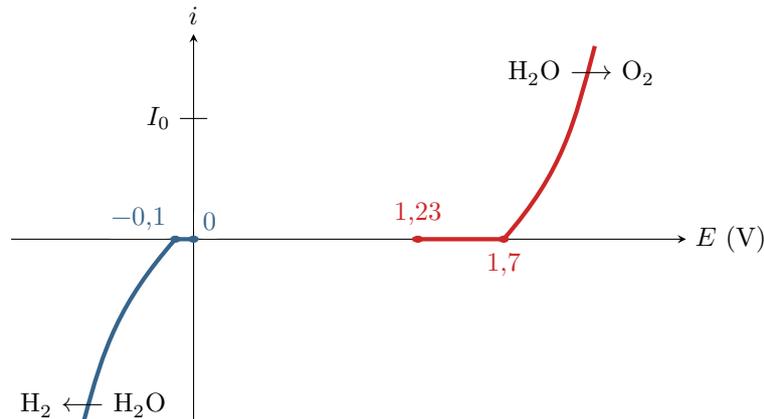


Figure 5 – Courbes intensité potentiel pour l'interprétation de l'électrolyse. Les surtensions dépendent fortement des électrodes utilisées : ce ne sont ici que des ordres de grandeur. Attribuer les courbes

• Tension seuil 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.

il faut qu'un courant non nul traverse les deux électrodes, ce qui donne par lecture graphique $U_s = 1,8 \text{ V}$.

Espace 28

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

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 de l'électrolyseur en fonctionnement : contribution cinétique

Le courant est le même en valeur absolue dans les deux électrodes. Dessiner la tension.

Espace 29

↪ il faut ajouter à la tension seuil la contribution des surtensions 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 :

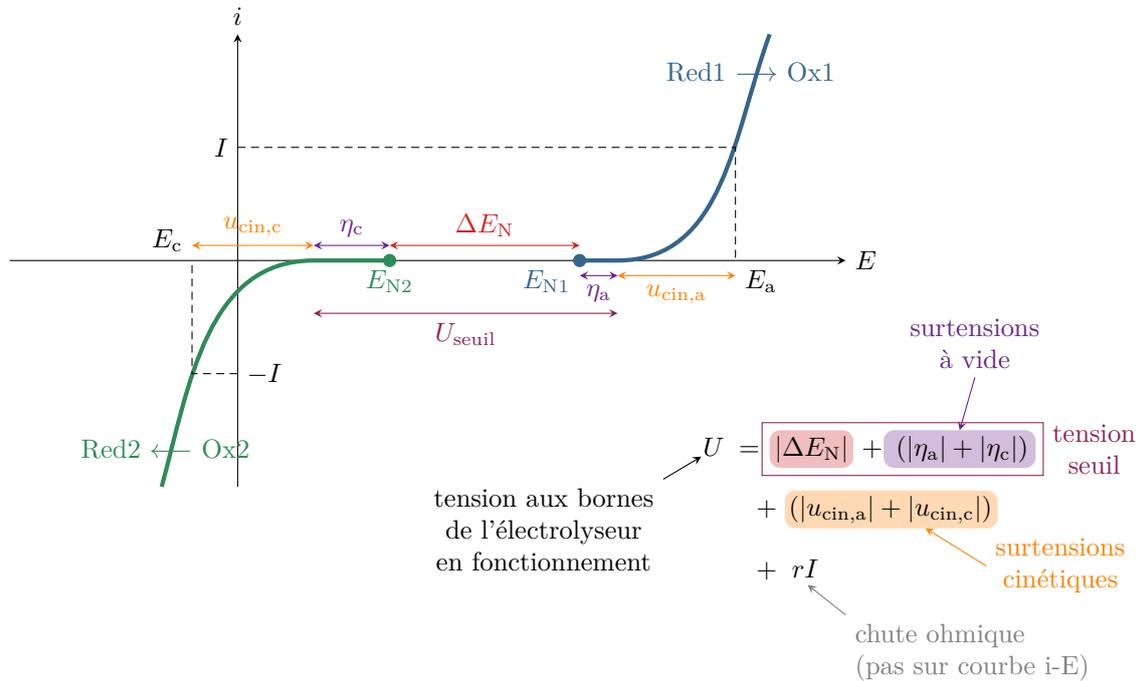
$$u_{\text{ohm}} = rI.$$

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 la potasse $K^+ + HO^-$. Le choix des additifs joue également un rôle important dans la conception d'un électrolyseur industriel.

• **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 $i - E$ 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.



Comme le montrent les courbes ci-dessus, la tension aux bornes d'un électrolyseur en fonctionnement est toujours supérieure à sa tension seuil à cause des surtensions cinétiques et de la chute ohmique : toutes les contributions s'ajoutent en valeur absolue à l'écart entre les potentiels de Nernst.

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.

• **Contraintes sur 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. En pratique, les paliers de diffusion et les murs du solvant imposent des limitations.

Illustration : voir figure 6

▷ Si $U = U_1$: aucune réaction car $< U_s$

Espace 30

▷ Si $U = U_2$: la réaction a lieu, c'est favorable

Espace 31

▷ Si $U = U_3$: point de fct cathodique dans le palier de diffusion, donc on augmente la puissance fournie sans augmenter la cinétique : à éviter.

Espace 32

▷ Si $U = U_4$: point de fct cathodique dans le mur du solvant : une partie de l'énergie fournie sert à réaliser une réaction non souhaitée, à éviter absolument

Espace 33

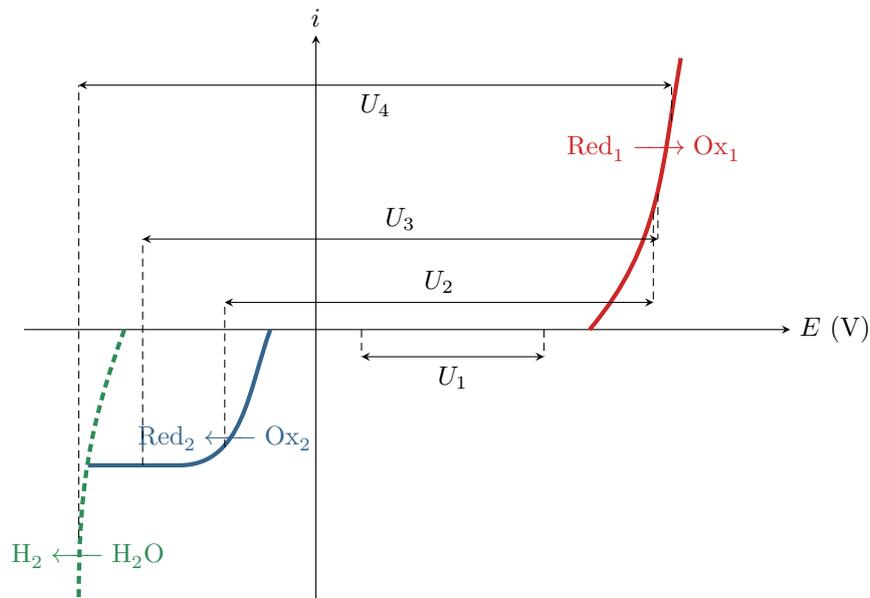


Figure 6 – Choix de la tension d'électrolyse.

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 ($Q = I \Delta t$), d'autre part en fonction de la quantité de matière d'électrons consommée ($Q = n_e \mathcal{F}$).

Exercice C2 : 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.

Calculer le courant électrique nécessaire à cette production.

Calculons la charge échangée dans l'électrolyseur pendant 1h de production.

▷ Expression « chimique » :

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

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

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

Espace 34

▷ Expression « électrique » :

$$Q = I \Delta t$$

Espace 35

▷ Conclusion :

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

Espace 36

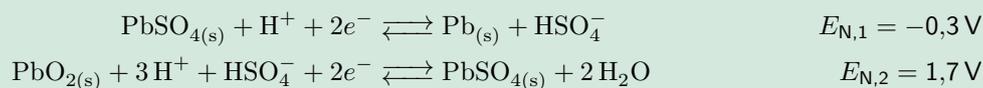
↪ les courants utilisés en électrolyse industrielle sont généralement extrêmement élevés ... mais comme les tensions restent faibles, de l'ordre de quelques volts, la puissance demeure « plus raisonnable ».

Remarque culturelle : C'est à cause de ces importants besoins en courant d'électrolyse que de nombreuses usines métallurgiques se sont historiquement installées dans la vallée de la Maurienne, dans les Alpes françaises, afin de bénéficier du potentiel de production hydroélectrique de la rivière l'Arc. Aujourd'hui, le coût de l'électricité utilisé pour l'électrolyse revient à environ un tiers du prix de revient de l'aluminium primaire.

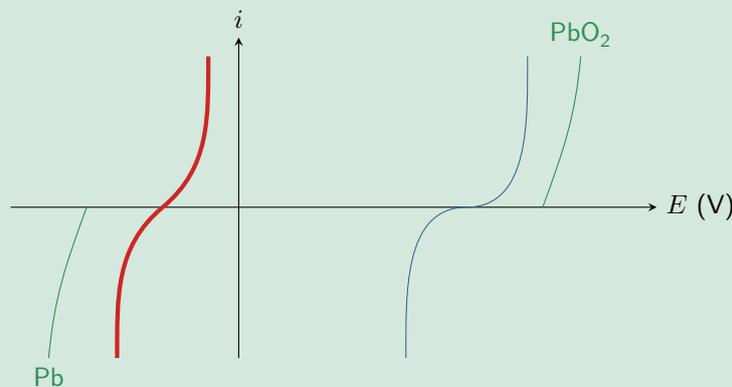
III - Charge et décharge d'un accumulateur

Exercice C3 : 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-potential 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-potential 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-potential 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. Pourquoi ?

6 Identifier à partir des potentiels de Nernst.

7 Décharge = fonctionnement en pile, c'est la réaction spontanée qui a lieu. Interprétation en diagrammes de prédominance : on fait réagir PbO_2 avec Pb.



Fém = 2 V.

8 Recharge = fonctionnement en électrolyse, on apporte de l'énergie pour forcer une réaction non spontanée. La réaction est l'inverse de la précédente.



La tension seuil d'électrolyse est égale à la fém.

9 Pour un même courant, $|U_c| > |U_d|$ donc il faut fournir davantage de puissance que ce que l'on peut en récupérer.
↪ le rendement est inférieur à 1.

L'accumulateur chauffe il y a de l'énergie perdue inutilement.

10 Il ne faut pas faire réagir le solvant !