

# Conversion électrochimique d'énergie : piles et électrolyses

## Plan du cours

<b>I Pile : conversion d'énergie chimique en énergie électrique</b>	<b>3</b>
I.A Rappel de PTSI : structure et fonctionnement d'une pile. . . . .	3
I.B Travail électrique fourni par une pile . . . . .	4
I.C Force électromotrice ... et compléments de thermochimie. . . . .	5
I.D Tension aux bornes d'une pile en fonctionnement . . . . .	7
I.E Bilan de matière, capacité d'une pile . . . . .	8
<b>II Électrolyse : conversion d'énergie électrique en énergie chimique</b>	<b>9</b>
II.A Structure et fonctionnement d'un électrolyseur : exemple de l'électrolyse de l'eau. . . . .	10
II.B Tension d'électrolyse. . . . .	11
II.C Charge échangée, bilan de matière d'une électrolyse. . . . .	13

## 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
<b>Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : fonctionnement des piles</b>	
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.
<b>Conversion d'énergie électrique en énergie chimique</b>	
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	<b>Étudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques.</b>

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

## Ces cinq dernières années au concours

- ▷ Écrit : épreuve de chimie 2022.
- ▷ 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 :

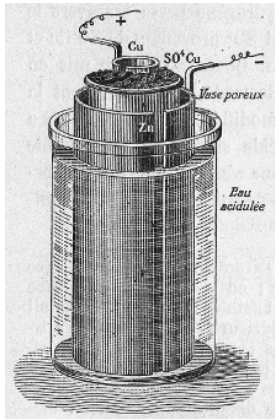
- ▷ *Pile* : l'énergie libérée par une transformation chimique spontanée est cédée sous forme de travail électrique en forçant les électrons échangés à passer dans un circuit extérieur.
- ▷ *Électrolyse* : un travail électrique est fourni au système chimique pour forcer une transformation à avoir lieu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

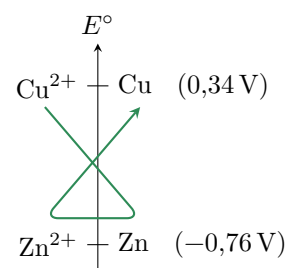
## I - Pile : conversion d'énergie chimique en énergie électrique



Ce paragraphe sera illustré par l'exemple de la pile Daniell, impliquant les couples  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ . 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 : structure et fonctionnement d'une pile

#### • Structure d'une pile

Si le zinc métallique est directement plongé dans une solution contenant les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , 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, d'une membrane poreuse à certains ions uniquement, etc.

#### • Fonctionnement

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 enfin le sens du courant et la polarité de la pile.

#### Réactions électrochimiques aux électrodes :

▷ Électrode de zinc ① :



Espace 2

▷ Électrode de cuivre ② :



Espace 3

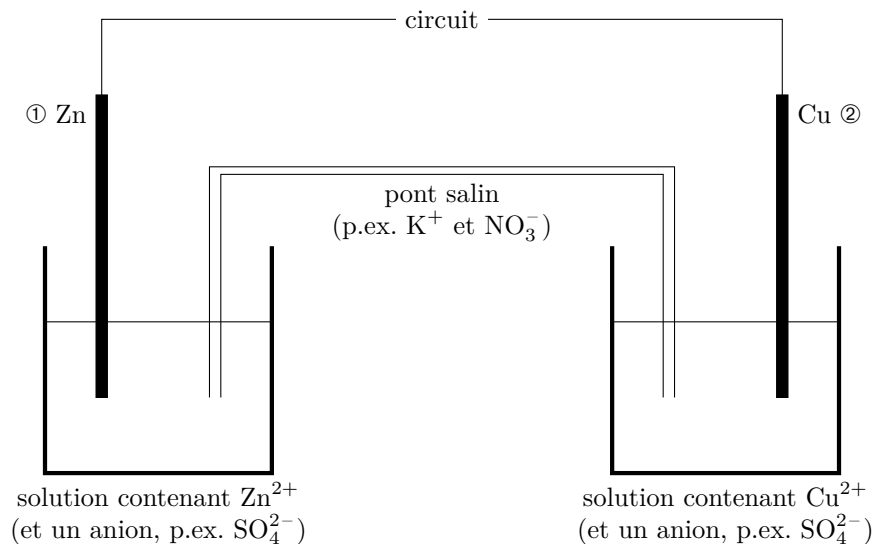


Figure 1 – Schéma de principe de la pile Daniell.

**Déplacement des porteurs de charge :**

- ▷ Électrons dans le circuit extérieur :  
du zinc vers le cuivre, à compléter sur le schéma

Espace 4

- ▷ Ions dans le 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 !

**Grandeurs électriques :**

- ▷ Sens du courant dans le circuit extérieur : opposé au sens de déplacement des électrons.
- ▷ Polarité de la pile :

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 5

**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

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

↪ 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**

$$\delta W_e = dqU > 0$$

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  $\delta W_e$  s'expliquant par le fait qu'il s'agit du travail *cédé*. 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 compléments de thermochimie

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

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

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, leur potentiel est donné par la loi de Nernst ... résultat que nous allons démontrer par une approche thermodynamique.

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

- **Force électromotrice et enthalpie libre de réaction**

Lorsque la réaction de fonctionnement avance de  $d\xi$ ,  $n d\xi$  mol d'électrons sont transférés de l'anode vers la cathode ( $n = 2$  pour la pile Daniell), ce qui correspond à une charge

$$dq = (\mathcal{N}_A e) n d\xi = n\mathcal{F} d\xi$$

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

$$\delta W_e = n\mathcal{F} U d\xi.$$

Dans le cas où la pile débite un courant infiniment faible, à la limite nul, on a alors  $U = e$  et la limite réversible du fonctionnement de la pile est atteinte. En appliquant le résultat du paragraphe précédent, il vient alors

$$dG = -\delta W_e = -n\mathcal{F} e d\xi$$

et en introduisant l'enthalpie libre de réaction, définie par

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} \quad \text{donc ici} \quad dG = \Delta_r G d\xi,$$

on a donc

$$\Delta_r G d\xi = -n\mathcal{F} e d\xi.$$

La réaction de fonctionnement d'une pile est spontanée, donc  $\Delta_r G < 0$ , ce qui montre que  $e > 0$ .

La force électromotrice d'une pile est liée 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.

**Remarque :** 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.

### • Complément : démonstration de la loi de Nernst

Développons l'écriture de  $\Delta_r G$  dans l'expression de la fém sur l'exemple de la pile Daniell, en revenant à l'expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction des potentiels chimiques.

$$\begin{aligned} \text{fém} &= -\frac{1}{2\mathcal{F}} \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) \\ &= -\frac{1}{2\mathcal{F}} (\mu_{\text{Zn}^{2+}}^\circ + RT \ln[\text{Zn}^{2+}] + \mu_{\text{Cu}}^\circ - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\circ + RT \ln[\text{Cu}^{2+}] - \mu_{\text{Zn}}^\circ) \\ &= \underbrace{\left( \frac{\mu_{\text{Cu}^{2+}}^\circ - \mu_{\text{Cu}}^\circ}{2\mathcal{F}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln[\text{Cu}^{2+}] \right)}_{E_{\text{N,Cu}}} - \underbrace{\left( \frac{\mu_{\text{Zn}^{2+}}^\circ - \mu_{\text{Zn}}^\circ}{2\mathcal{F}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln[\text{Zn}^{2+}] \right)}_{E_{\text{N,Cu}}} \end{aligned}$$

↪ la force électromotrice s'exprime comme la différence de deux termes dépendant chacun d'un seul couple redox, qu'on nomme **potentiel d'oxydoréduction**.

On peut alors donner une définition thermodynamique du potentiel standard, en posant

$$E_{\text{N}} = \frac{\mu_{\text{Cu}^{2+}}^\circ - \mu_{\text{Cu}}^\circ}{2\mathcal{F}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln[\text{Cu}^{2+}] \stackrel{\text{déf.}}{=} E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln[\text{Cu}^{2+}]$$

Usuellement, on utilise plutôt

$$\frac{R \times 298 \text{ K}}{\mathcal{F}} \ln 10 \simeq 0,059 \text{ V} \quad \text{d'où} \quad E_{\text{N}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}].$$

### • Généralisation

L'enthalpie libre étant une fonction d'état, peu importe la façon dont sont réalisées les échanges d'électrons (direct ou par l'intermédiaire d'un circuit). Les résultats établis précédemment dans le cas d'une pile peuvent donc se généraliser à toute transformation d'oxydoréduction.

- ▷ La loi de Nernst donne le potentiel redox d'un couple lorsqu'aucune réaction chimique ou électrochimique n'est en cours, le potentiel standard  $E^\circ$  étant une grandeur thermodynamique tabulée.
- ▷ L'enthalpie libre  $\Delta_r G$  d'une réaction d'oxydoréduction « Ox + Red  $\longrightarrow$  ... » est proportionnelle à la différence des potentiels **de Nernst** des couples impliqués,

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

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

- ▷ Comme  $\Delta_r G = 0$  à l'équilibre alors il y a égalité des potentiels de Nernst de tous les couples redox présents dans le système.
- ▷ Dans l'état standard on a par définition  $\mu_i = \mu_i^\circ$ . Une démonstration analogue à celle de la loi de Nernst montre alors directement que l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  d'une réaction d'oxydoréduction « Ox + Red  $\longrightarrow$  ... » est proportionnelle à la différence des potentiels **standard** des couples impliqués,

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

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

- ▷ Par définition,

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(+\frac{n\mathcal{F} [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]}{RT}\right)$$

et en réutilisant l'approximation numérique  $\frac{R \times 298 \text{ K}}{\mathcal{F}} \ln 10 \simeq 0,059 \text{ V}$  on montre que la constante d'équilibre de la réaction entre un oxydant Ox et un réducteur Red s'écrit

$$K = 10^{\frac{n [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]}{0,06}}$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.

## I.D - 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

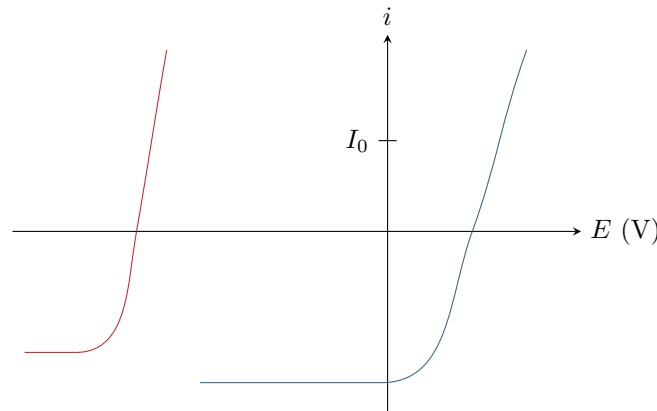


Figure 2 – Courbes intensité-potential pour la pile Daniell.

Portions 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 6

**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 7

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 8

### • Contribution 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 appelée **chute ohmique** proportionnelle à l'intensité.

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

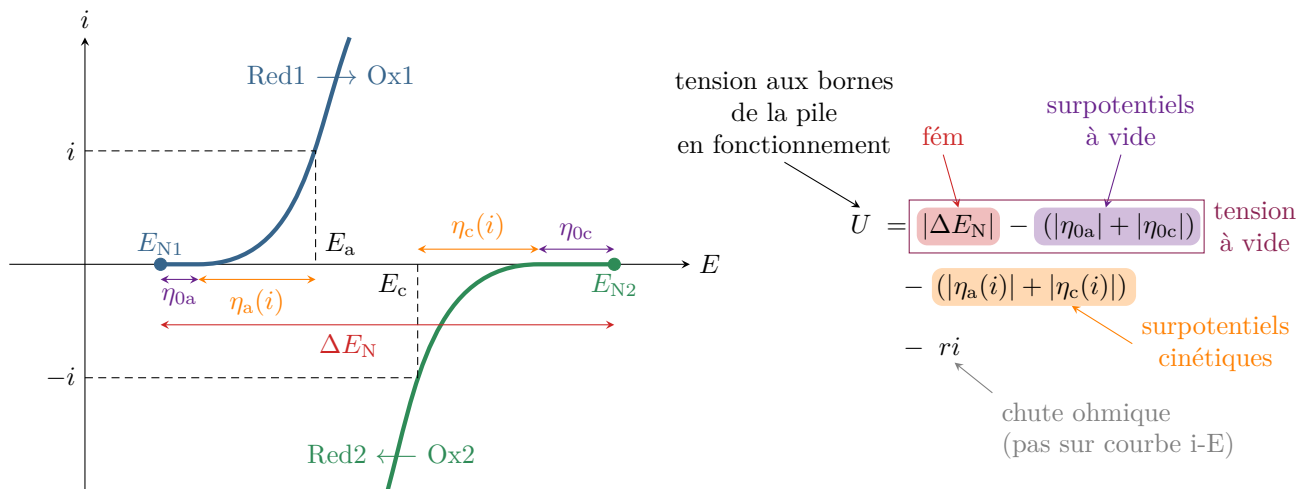
$$u_{\text{ohm}} = rI.$$

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**

• **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**

**Application 1 : 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 :**

	$\text{Cu}^{2+}$	+	$\text{Zn}$	=	$\text{Zn}^{2+}$	+	$\text{Cu}$
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 9

**Remarques :** L'avancement  $\xi_F$  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 10

**Capacité de la pile :**

$$\text{capacité} = e \times n_e \times \mathcal{N}_A = 2\xi_F \mathcal{F} = 386 \text{ C}$$

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 11

**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.

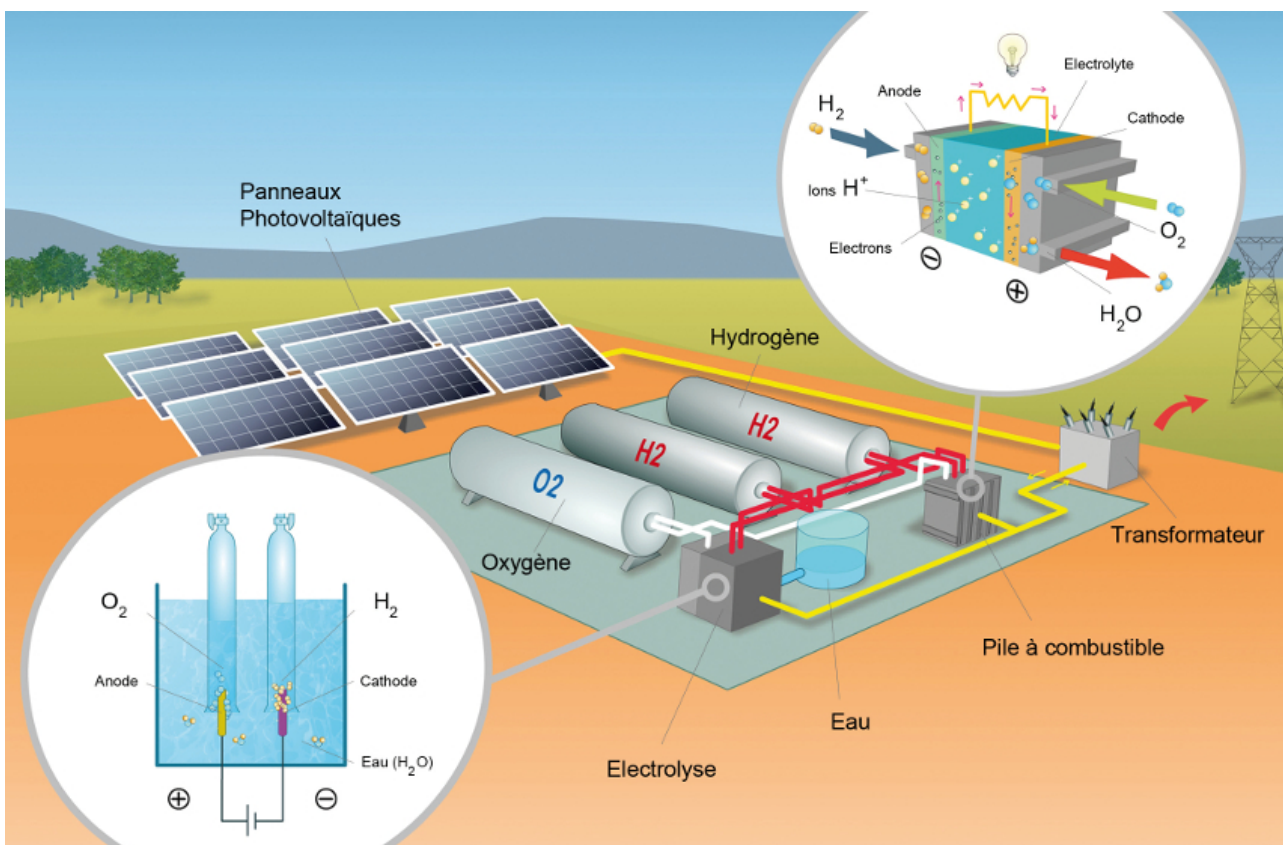


Figure 3 – Stockage d'énergie sous forme de dihydrogène.

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

### • Réaction d'électrolyse

Les couples impliqués sont ceux de l'eau, à savoir  $\text{H}^+/\text{H}_2$  ( $E_1^\circ = 0 \text{ V}$ ) et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ( $E_2^\circ = 1,23 \text{ V}$ ).

Demi-équations :



Espace 12



Espace 13

Possibilité de la réaction :

Règle du gamma montre que la réaction est thermodynamiquement impossible.

Espace 14

### • Structure d'un électrolyseur

Comment forcer la réaction à avoir lieu ?

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

Espace 15

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.

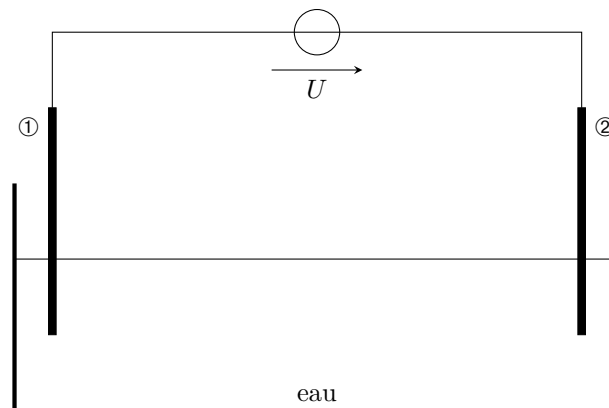


Figure 4 – Schéma de principe d'un électrolyseur.

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 16

**Réactions électrochimiques aux électrodes :**

▷ Électrode ① :



Espace 17

▷ Électrode ② :



Espace 18

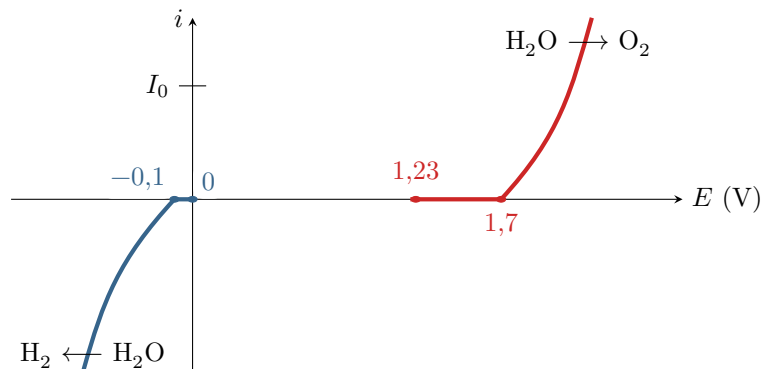
**Nature de l'électrode et potentiel :**



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

Espace 19

## II.B - Tension d'électrolyse



**Figure 5 – Courbes intensité potentiel pour l'interprétation de l'électrolyse.** Les potentiels de Nernst dépendent du pH, et les surpotentiels dépendent (fortement) des électrodes utilisées : ces courbes ne sont que des ordres de grandeur de ce que l'on pourrait obtenir à pH nul.

- **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 20

↪ la tension seuil d'électrolyse résulte de deux contributions : l'une est thermodynamique (potentiels de Nernst), l'autre est cinétique (surpotentiels 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 21

↪ 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 :

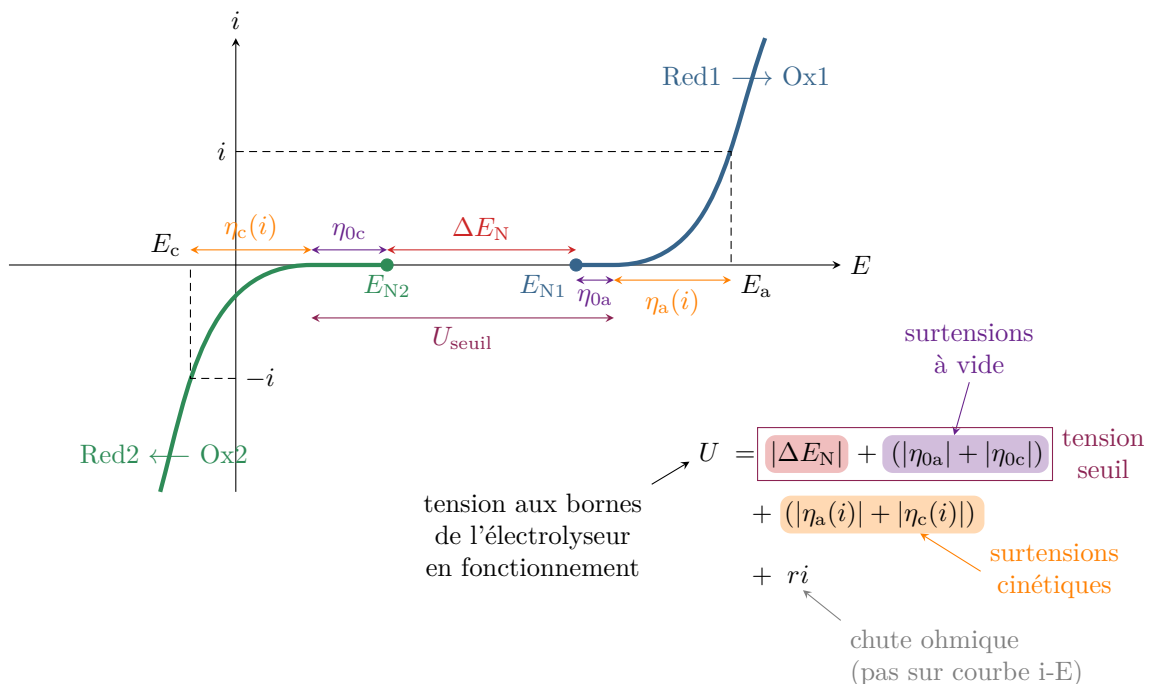
$$u_{\text{ohm}} = rI.$$

**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 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 courant-potential 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.



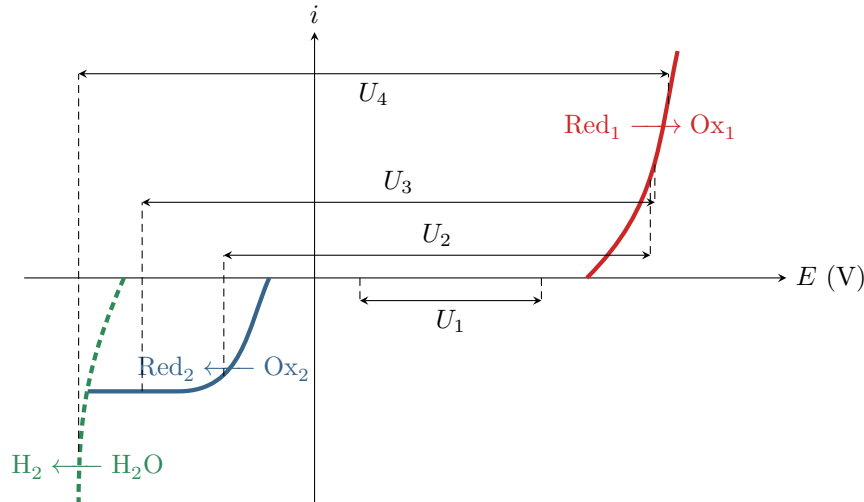
Comme le montrent les courbes ci-dessus, la tension aux bornes d'un électrolyseur en fonctionnement est toujours supérieure à sa tension seuil à cause des surtensions cinétiques et de la chute ohmique : toutes les contributions s'ajoutent en valeur absolue à l'écart entre les potentiels de Nernst.

**Remarque :** la différence  $\Delta E_N$  des potentiels de Nernst ne porte pas de nom particulier, notamment le terme « fém d'un électrolyseur » n'existe pas.

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

**Illustration :** voir figure 6



**Figure 6 – Choix de la tension d'électrolyse.**

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

Espace 22

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

Espace 23

▷ 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 24

▷ 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 25

## 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 ( $Q_u = n_e \mathcal{F}$ ).

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,

$$\eta = \frac{Q_u}{Q_{\text{éch}}}$$



**Application 2 : 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 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.

Raisonnons sur 1h de production.

▷ Charge utile à la réaction d'électrolyse : expression « chimique ».

Quantité de matière de  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$  demande d'échanger 2 mol d'électrons :  $n_e = 2n_{\text{H}_2}$ .

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

Espace 26

▷ Charge totale échangée : expression « électrique ».

$$Q_{\text{éch}} = I \Delta t$$

Espace 27

▷ Courant minimal nécessaire à la production de  $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  : Si le rendement faradique est de 1, alors  $Q_{\text{éch}} = Q_u$ , soit

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

Espace 28

▷ Rendement faradique de l'électrolyseur réel :

$Q_u$  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 29

↪ 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!