

Conversion électrochimique d'énergie : piles et électrolyses

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

• Structure et fonctionnement :

- ▷ deux demi-piles séparées par un pont salin pour ne pas mélanger les réactifs et assurer l'électroneutralité ;
- ▷ on sait que la réaction est spontanée, ce qui permet d'identifier l'anode et la cathode, puis le sens de parcours des électrons dans le circuit et des ions dans le pont salin.

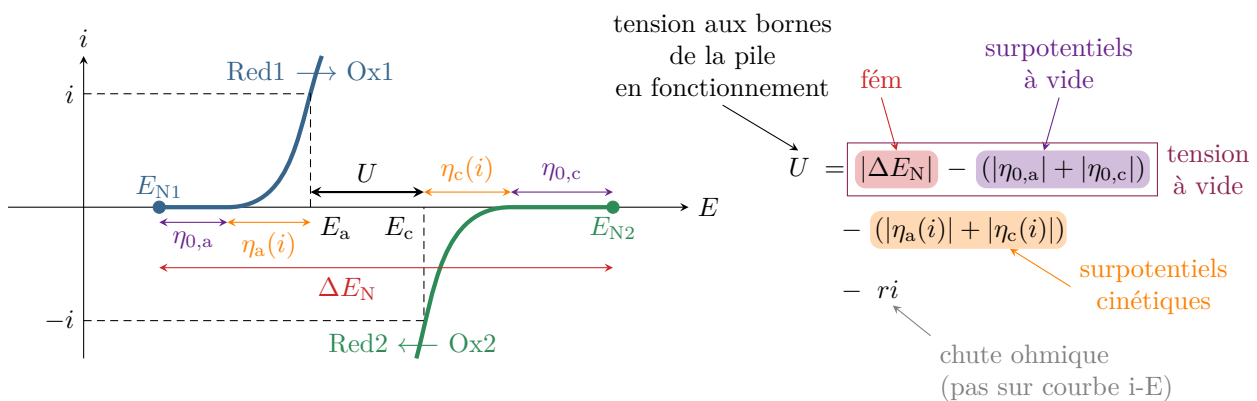
• Travail électrique récupérable :

- ▷ « L'électricité » n'est pas une forme d'énergie (elle ne peut pas être stockée en tant que telle), mais un mode d'échange énergétique, d'où le nom de *travail* électrique ;
- ▷ Borne imposée par le second principe de la thermodynamique : $W_e < |\Delta G|$.

• Force électromotrice : $e = E_{N,cathode} - E_{N,anode} > 0$: tension lorsque la pile ne débite aucun courant.

↪ lien à l'enthalpie de réaction : $e = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}}$ avec n le nombre d'électrons échangés dans la réaction.

• Tension aux bornes d'une pile en fonctionnement : toutes les contributions se soustraient à la fém.



- ▷ Électroneutralité \implies même courant dans l'anode et la cathode.

- ▷ La réaction de fonctionnement est spontanée, donc les courbes $i-E$ doivent pouvoir présenter un potentiel mixte : la courbe anodique est à gauche de la courbe cathodique ($\implies E_{cathode} > E_{anode}$ pour une pile).

• Capacité d'une pile : charge totale qu'elle peut transférer pendant la totalité de sa durée de vie.

- 1 Bilan de matière de la réaction de fonctionnement, généralement quasi-totale ;
- 2 À partir des réactions électrochimiques aux électrodes, en déduire la quantité de matière n_e d'électrons passés de l'anode à la cathode ;
- 3 En déduire la charge échangée $Q = n_e \mathcal{F}$.

⚠ ⚠ ⚠ **Attention !** La capacité d'une pile s'exprime en Coulomb ou en ampère heure (Ah), mais pas en farad !

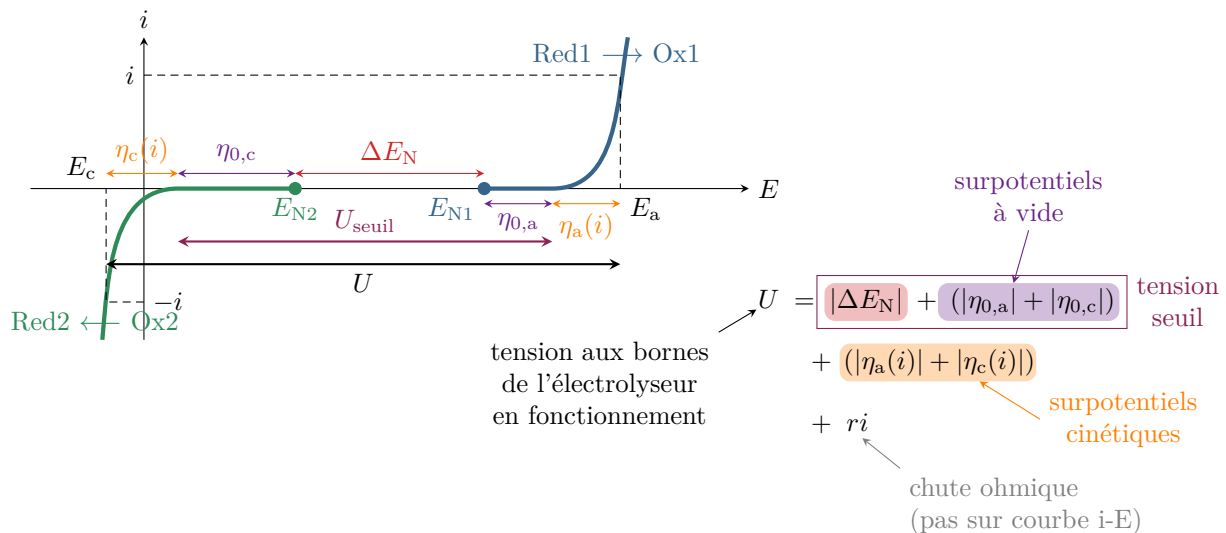
II - Électrolyse : conversion d'énergie électrique en énergie chimique

• Structure et fonctionnement :

- ▷ deux électrodes plongeant dans un électrolyte, pas besoin de pont salin car la réaction est thermodynamiquement impossible ;
- ▷ un générateur extérieur impose le sens du courant, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques aux deux électrodes, donc l'anode et la cathode (\rightsquigarrow raisonnement symétrique par rapport à la pile).

• **Tension seuil d'électrolyse** : tension minimale à imposer pour que l'électrolyse ait lieu (courant non nul).

• **Tension aux bornes d'un électrolyseur en fonctionnement** : toutes les contributions s'ajoutent à l'écart des potentiels de Nernst.



- ▷ Électroneutralité \implies même courant dans l'anode et la cathode.
- ▷ La réaction de fonctionnement est impossible, donc les courbes i - E ne peuvent pas présenter un potentiel mixte : la courbe anodique est toujours plus à droite que la courbe cathodique ($\implies E_{\text{cathode}} < E_{\text{anode}}$ pour un électrolyseur).
- ▷ Si plusieurs réactions d'électrolyses sont en concurrence, celle qui a réellement lieu est celle de plus petite tension seuil (la « moins thermodynamiquement impossible » en première approche).

• Bilan de matière d'une électrolyse :

- ❶ À partir des réactions électrochimiques, relier la quantité de matière n_e d'électrons échangés au bilan de matière de la réaction d'électrolyse (et donc aux données de l'énoncé) ;
- ❷ En déduire la charge utile à la réaction d'électrolyse $Q_u = n_e \mathcal{F}$;
- ❸ Relier la charge échangée au courant et à la durée d'électrolyse : $Q_{\text{éch}} = I \Delta t$;
- ❹ Conclure.

Rendement faradique d'une électrolyse : $\eta = \frac{Q_u}{Q_{\text{éch}}}$, proportion de la charge échangée ayant réellement servi à la réaction d'électrolyse souhaitée.