

Depuis que l'électricité est devenue un bien de consommation courante (majoritairement après la seconde guerre mondiale) sa part dans la consommation énergétique totale des pays développés n'a fait qu'augmenter. À l'avenir, son importance est encore amenée à croître pour remplacer certains usages jusqu'ici réservés aux combustibles fossiles (notamment dans la mobilité, ou dans la métallurgie).

Dans la première partie de ce chapitre, on étudie la libération de l'énergie chimique sous forme d'énergie électrique dans une pile, ou un accumulateur. Dans une seconde partie, on aborde les électrolyseurs, dont le rôle est inversé : convertir l'énergie électrique en énergie chimique.

Pile, électrolyseur, et accumulateur

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 la conversion dans les deux sens.

Remarque : dans le langage commun un accumulateur est appelé une « **batterie** ». C'est un dérivé de l'expression « batterie d'accumulateurs », qui désigne un ensemble d'accumulateurs connectés les uns aux autres.

TABLE DES MATIERES

I - CONVERSION D'ÉNERGIE CHIMIQUE EN ÉNERGIE ÉLECTRIQUE - PILE	1
I.1 - Rappel du fonctionnement d'un pile	1
I.2 - Travail électrique récupérable lors du fonctionnement d'une pile	2
I.3 - Tension aux bornes d'une pile	2
I.4 - Capacité d'une pile	4
II - CONVERSION D'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE EN ÉNERGIE CHIMIQUE - ÉLECTROLYSE	5
II.1 - Fonctionnement d'un électrolyseur	5
II.2 - Tension d'électrolyse	6
II.3 - Charge échangée	7

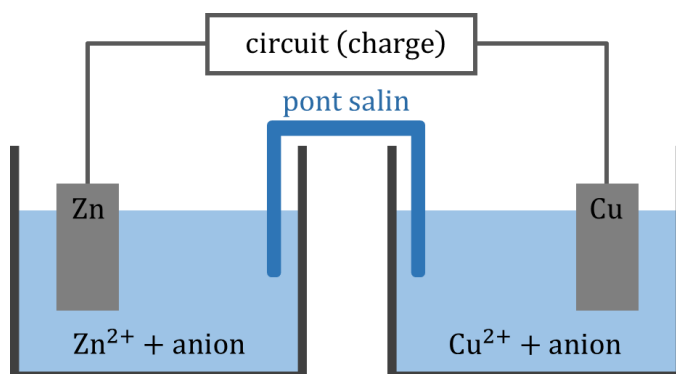
I - CONVERSION D'ÉNERGIE CHIMIQUE EN ÉNERGIE ÉLECTRIQUE - PILE

I.1 - Rappel du fonctionnement d'un pile

L'exemple le plus emblématique de la pile est la pile Daniell, composée d'une électrode de zinc plongée dans une solution d'ions zinc Zn^{2+} , et d'une électrode de cuivre plongée dans une solution d'ions cuivre (II) Cu^{2+} .

Ces deux demi-piles sont liées par un pont salin qui permet d'assurer l'électroneutralité des solutions par migration d'ions spectateurs.

Les potentiels standards des deux couples, ainsi que les demi-équations redox associées sont :



Un exemple pour comprendre - Fonctionnement de la pile Daniell

Déterminer les demi-équations redox, les réactions se produisant aux électrodes, le sens de circulation des électrons dans le métal, et sens de circulation des ions dans le pont salin.

Attention : Aucun électron libre ne circule en solution aqueuse ! Seuls des ions circulent dans le pont salin et les solutions électrolytiques. Les électrons ne circulent que dans les métaux.

Dans la suite de cette partie, on caractérise le fonctionnement de la pile : tension à vide entre les électrodes, tension en fonctionnement, charge totale transférée d'une demi-pile à l'autre, et travail électrique récupérable.

I.2 – Travail électrique récupérable lors du fonctionnement d'une pile

I.2.A – Rappels de thermodynamique

Fonction d'état	U	$H = U + PV$	$G = H - TS$
Variation élémentaire (composition fixée)			
Variation élémentaire (avec variation des n_i)			

On a montré que l'évolution spontanée d'un système à température et pression fixée ($dT = dP = 0$) est toujours réalisée de manière à avoir $dG < 0$, et qu'un état d'équilibre correspond à un minimum de la fonction G .

Dans un système diphasé (ce n'est pas le cas dans ce chapitre) évoluant à pression et température constante, on a :

$$dG = - \underbrace{SdT}_0 + \underbrace{VdP}_0 + \sum_i \mu_i dn_i = (\mu_1 - \mu_2) dn_1 \text{ doit être négatif ;}$$

Dans un système subissant une réaction chimique d'avancement ξ à pression et température constante, on a :

$$dG = - \underbrace{SdT}_0 + \underbrace{VdP}_0 + \sum_i \mu_i dn_i = \underbrace{(\sum_i \nu_i \mu_i)}_{\Delta_r G} d\xi \text{ doit être négatif ;}$$

On avait par ailleurs montré que $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q_r)$, où Q_r est le quotient réactionnel, dont la valeur est égale à K^0 **uniquement** lorsque la réaction atteint son équilibre.

I.2.B – Prise en compte du travail électrique dans les fonctions d'état U , H et G

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 :

On peut donc dire que la pile fournit à l'extérieur (au circuit) un travail électrique lorsqu'elle débite un courant. Lors d'une transformation thermodynamique infinitésimale où une charge dq traverse le circuit, la pile fournit au circuit (l'extérieur) un travail électrique : $\delta W_e = dq \cdot \Delta V$ (où $\Delta V > 0$ est la différence de potentiel aux bornes de la pile).

Puisque le système électrochimique peut échanger de l'énergie avec l'extérieur via la circulation des électrons, on ajoute un terme énergétique à l'énergie interne U du système (donc à l'enthalpie, et à l'enthalpie libre) :

Lors d'un fonctionnement réversible de la pile, on a $\delta S_c = 0$, c'est-à-dire : $dG = -\delta W_e$. On peut alors intégrer cette relation pour obtenir $\Delta G = -W_e$, ce qui signifie que le travail récupérable lors du fonctionnement de la pile est égal à la variation d'enthalpie libre (dans le cas d'un fonctionnement **réversible** uniquement).

Travail maximal récupérable

Le **travail électrique maximal récupérable** d'une pile est borné par la variation d'enthalpie libre de la pile : $W_{e,AB} \leq |\Delta_{AB} G|$. L'égalité est atteinte pour une transformation **réversible** entre l'état A et l'état B.

I.3 – Tension aux bornes d'une pile

I.3.A – Force électromotrice d'une pile (ou tension à vide)

Force électromotrice d'une pile

La force électromotrice e d'une pile est la tension à vide de la pile (c'est-à-dire lorsqu'elle ne débite aucun courant). Par convention, elle est définie comme : $e = E_{N,cathode} - E_{N,anode}$.

Remarque : la f.é.m. d'une pile toujours positive ; la tension cathodique est supérieure à la tension anodique. Puisque l'oxydation est à l'anode, les électrons circulent spontanément de l'anode vers la cathode, minimisant ainsi leur énergie potentielle électrostatique $E_{pe} = -eV$. On doit donc avoir $V_{cathode} > V_{anode}$.

Il existe un lien (démontré plus bas) entre la f.é.m. d'une pile et l'enthalpie libre de réaction associée :

Enthalpie libre de réaction et potentiels

L'enthalpie libre $\Delta_r G$ d'une réaction d'oxydoréduction ($Ox + Red \rightarrow \dots$) est proportionnelle à la différence des potentiels de Nernst des couples impliqués :

L'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ d'une réaction d'oxydoréduction ($Ox + Red \rightarrow \dots$) est proportionnelle à la différence des potentiels standards des couples impliqués :

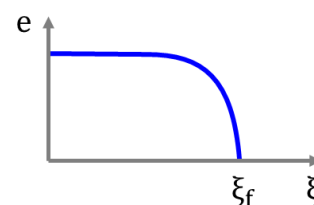
Où n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction.

Où n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction.

Démonstration du lien entre l'enthalpie libre de réaction et potentiels

En considérant une pile dont l'avancement réactionnel est noté ξ , de force électromotrice e , démontrer que $\Delta_r G = -n_e \mathcal{F} \Delta E$.

À la fin de la réaction menant à l'équilibre, on doit avoir $\Delta_r G = 0$, donc $E_N(Ox) = E_N(Red)$. La tension aux bornes de la pile tombe donc à zéro une fois la réaction finie, mais cette information ne renseigne pas sur la manière dont elle s'approche de zéro pendant la réaction. Dans la pratique, on considèrera souvent que la f.é.m. est constante pendant une grande partie de la durée de fonctionnement de la pile, et décroît brutalement vers zéro lorsque l'équilibre est proche (voir graphique ci-contre).



C'est un des avantages historiques de la pile Daniell sur les piles fabriquées précédemment : elle garde une tension à ses bornes constante pendant une grande partie de son fonctionnement, ce qui permettait d'alimenter des appareils électriques sans difficultés techniques liées à une éventuelle baisse de tension. C'est ce qui explique son succès en tant qu'alimentation des appareils télégraphiques du milieu du 19^{ème} siècle.

I.3.B - Lien avec la constante d'équilibre

Lien avec la constante d'équilibre

La constante d'équilibre K^0 d'une réaction d'oxydoréduction ($Ox + Red \rightarrow \dots$) s'exprime en fonction des potentiels de Nernst des couples impliqués :

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = 10^{\frac{n}{0,06}(E^0(Ox) - E^0(Red))}$$

Où n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction.

Remarque : la démonstration de la relation ci-dessus est très simple si on se rappelle la propriété $e^x = 10^{x/\ln(10)}$, et l'approximation à 298 K : $RT \ln(10)/\mathcal{F} \approx 0,06$.

Application – Constant d'équilibre des la réaction d'oxydoréduction entre le zinc et le cuivre

Déterminer la constante d'équilibre $K^0(298\text{ K})$ de la réaction intervenant dans la pile Daniell, sachant que les potentiels standards sont : $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76\text{ V}$ et $E^0(Cu^{2+}/Cu) = +0,34\text{ V}$. Que conclure ?

I.3.C – Détermination graphique de la tension à vide et en fonctionnement

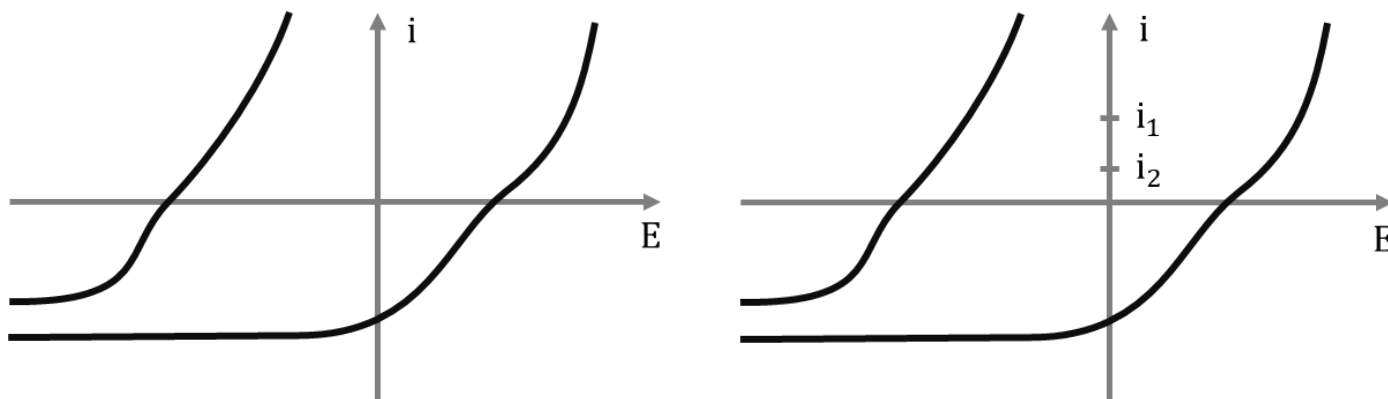
Détermination du potentiel aux bornes d'une pile

Pour déterminer la **force électromotrice** (ou **tension à vide**, lorsque $i = 0$), on calcule l'écart entre les potentiels de Nernst.

Pour déterminer la **tension lorsque la pile débite un courant i** , on calcule la différence entre le potentiel de chaque électrode, trouvé par égalité du courant anodique et cathodique.

Un exemple pour comprendre - Potentiel aux bornes d'une pile

1. Attribuer les courbes intensité-potentiel à chaque demi-pile et indiquer demi-réactions redox.
2. Sur le schéma de gauche, déterminer le potentiel à vide de la pile, ainsi que l'intensité circulant. Sur le schéma de droite, déterminer le potentiel à vide dans un cas où la pile débite l'intensité i_1 (puis faire de même avec i_2).



Il faut se rappeler que la courbe intensité-potentiel de chaque couple est réalisée de manière indépendante, avec un montage à 3 électrodes, puis ensuite superposées sur un seul graphique. Ces courbes ne tiennent pas compte de la résistance liée au déplacement des ions dans le pont salin ou dans la solution. Ainsi, la tension déterminée par la méthode ci-dessus (lorsque l'intensité est connue) sera **toujours inférieure** à celle réellement mesurée. On appelle ce phénomène la « **chute ohmique** » : à la tension déterminée par les courbes $i - E$, on doit en réalité retrancher une tension due à la résistance du pont salin et des solutions : $u_{\text{ohm}} = ri$.

Chute ohmique dans une pile

Le potentiel en fonctionnement trouvé via les courbes intensité-potentiel est une borne supérieure de la tension réellement mesurée aux bornes de la pile. Il faut retrancher la tension $u_{\text{ohm}} = ri$ due à la **résistance interne r** de la pile, déterminée par la nature du pont salin et la concentration des électrolytes (**plus les ions en solution et dans le pont salin sont concentrés et mobiles, plus la résistance ohmique est faible**).

I.4 – Capacité d'une pile

Lorsqu'une pile ou un accumulateur alimente un système réel, il est toujours important de connaître la charge totale qu'il pourra débiter avant d'être entièrement déchargé, puisque ce paramètre est directement lié à la durée d'alimentation du système.

Capacité d'une pile

La capacité d'une pile est la **charge électrique totale** pouvant être transférée d'une demi-pile à l'autre.

Elle peut s'exprimer en **Coulomb**, mais on utilise plus souvent les **ampères heure (A.h)**.

Cette capacité peut être usuellement déterminée en étudiant le **tableau d'avancement de la réaction bilan** de la pile, pour déterminer l'avancement maximal, donc le nombre de moles d'électrons échangés, puis la charge totale.

Un exemple pour comprendre – Capacité d'une pile

Une pile Daniell cuivre-zinc est réalisée avec deux demi-piles identiques à partir d'un volume $V_0 = 200 \text{ mL}$ d'une solution de concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Compte tenu de l'écart entre potentiels standard, on peut supposer la transformation quasi-totale.

■ Déterminer la capacité de la pile, en coulomb puis en ampère-heure.

Remarque : On peut retenir que l'accumulateur d'une petite voiture électrique est de l'ordre de 1000 A. h. Celui d'un smartphone actuel est d'environ 4000 mA. h, soit 4 A. h. On voit que les batteries lithium-ion sont bien plus performantes que l'historique pile Daniell.

II - CONVERSION D'ÉNERGIE ÉNERGIE EN ÉNERGIE CHIMIQUE – ÉLECTROLYSE

II.1 - Fonctionnement d'un électrolyseur

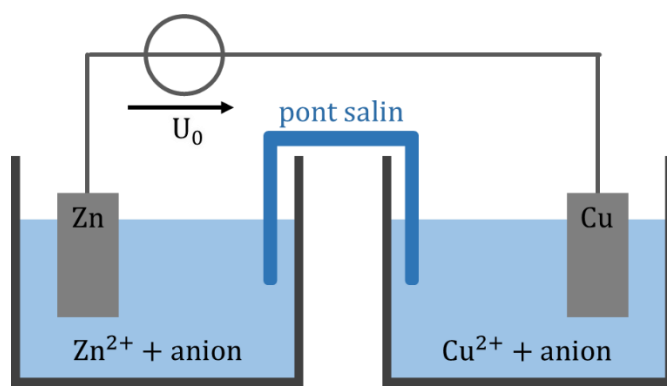
L'électrolyse fonctionne comme une pile, si ce n'est que la réaction est inversée : elle n'est pas spontanée, mais on force un courant dans le montage à l'aide d'un générateur de tension connecté aux électrodes. Dans une **pile**, il est nécessaire de séparer les réactifs, sans quoi la réaction d'oxydoréduction se ferait entièrement en phase aqueuse, sans faire passer les électrons échangés par le circuit électrique. Dans un **électrolyseur**, il n'est pas nécessaire de séparer les produits car la réaction est spontanément impossible. En revanche les produits de réactions sont susceptibles de réagir : ce sont eux qu'il est nécessaire de séparer.

C'est le potentiel imposé par le générateur qui définit l'électrode sur laquelle se produit l'oxydation, et celle sur laquelle se produit la réduction. Dans le schéma ci-contre, si $U_0 > 0$, on connaît le sens de déplacement des électrons dans le circuit (à représenter) :

- Ils entrent dans l'électrode de zinc :

- Ils sortent de l'électrode de cuivre :

On effectue la **réaction inverse** de celle qui se produit dans la pile.



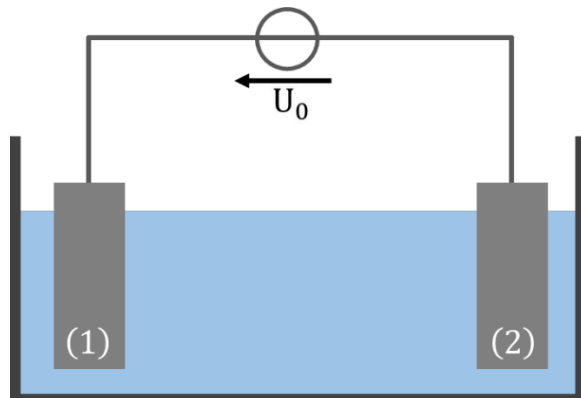
Remarque : La réaction est bien l'inverse de celle qui se produit dans la pile, mais pour autant, il n'est pas possible de faire revenir le système dans son état initial : lors du fonctionnement en mode « pile », du cuivre se dépose de manière désordonnée sur l'électrode de cuivre, si bien qu'une partie de ce dépôt s'effrite et tombe au fond de la solution. Il n'est donc plus en contact avec l'électrode, et ne peut pas être oxydé lors du fonctionnement en mode « électrolyseur ». La pile Daniell n'est pas un accumulateur : on ne peut pas la décharger puis la recharger sans la détériorer.

L'exemple ci-dessus ne présente donc pas d'intérêt particulier (si ce n'est de montrer le fonctionnement inverse d'une Pile Daniell). Dans la suite, on considèrera le plus souvent l'exemple de l'électrolyse de l'eau, qui en plus d'être facilement réalisable, est une réaction susceptible de jouer un rôle dans certains domaines industriels. Dans le schéma ci-dessous, pour lequel la tension U_0 est positive, on connaît le sens de déplacement des électrons, donc :

Sur l'électrode (1) :

Sur l'électrode (2) :

Si U_0 devient négatif, le rôle des électrodes est inversé. Dans tous les cas, pour un électrolyseur, l'anode est au potentiel le plus élevé (contrairement au cas de la pile).

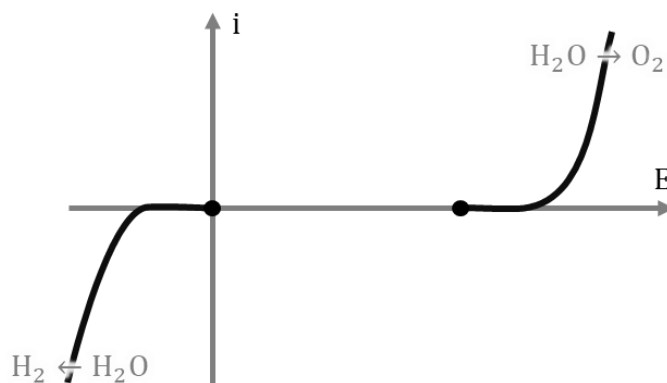


II.2 – Tension d'électrolyse

De la même manière qu'on peut déterminer la tension de fonctionnement d'une pile en utilisant les courbes intensité-potentiel, on peut trouver la tension à appliquer à un système pour réaliser une électrolyse.

Pour que chaque demi-réaction redox soit réalisée à son électrode, il est nécessaire que le potentiel de l'anode soit suffisamment élevé, et que celui de la cathode soit suffisamment faible (voir schéma ci-contre).

À partir des courbes intensité-potentiel, on peut donc déterminer graphiquement la tension nécessaire à appliquer entre des deux électrodes.



La tension à appliquer peut alors être augmentée autant que nécessaire pour atteindre la vitesse de réaction souhaitée.

Tension seuil d'électrode

La **tension seuil d'électrolyse** est la tension minimale qu'il est nécessaire d'appliquer entre les deux électrodes pour démarrer l'électrolyse. On choisit une tension de fonctionnement supérieure à cette tension seuil.

On voit sur les courbes intensité-potentiel que la tension seuil dépend du potentiel standard des couples, mais aussi des surtensions de chaque couple sur son électrode. Pour minimiser la tension à appliquer, il est important de bien choisir les électrodes pour lesquelles les surtensions sont les plus faibles. On utilise souvent des métaux inertes (comme le platine), ou des électrodes de graphite.

Puisqu'il existe un courant électrique circulant dans les fils, le même courant doit circuler sous forme d'un déplacement d'ions dans la solution. Celle-ci étant bien moins conductrice que le métal, une partie de l'énergie nécessaire à la réaction d'électrolyse y est dissipée sous forme de chaleur, par effet Joule. Cet effet est associé à une baisse de tension, appelée « chute ohmique », quantifiée par la **résistance interne r de l'électrolyseur**, vérifiant $u_{\text{Ohm}} = ri$. La tension seuil d'électrolyse réelle est **forcément supérieure** à celle trouvée par l'analyse des courbes intensité-potentiel.

La résistance interne de l'électrolyseur dépend principalement de la nature de la solution : **plus elle est conductrice, plus la résistance est faible** (on fait donc en sorte que la solution soit chargée en ions mobiles, mais qui ne participent aux réactions d'oxydoréduction).

II.2.A – Éventuelles contraintes sur la tension d'électrolyse

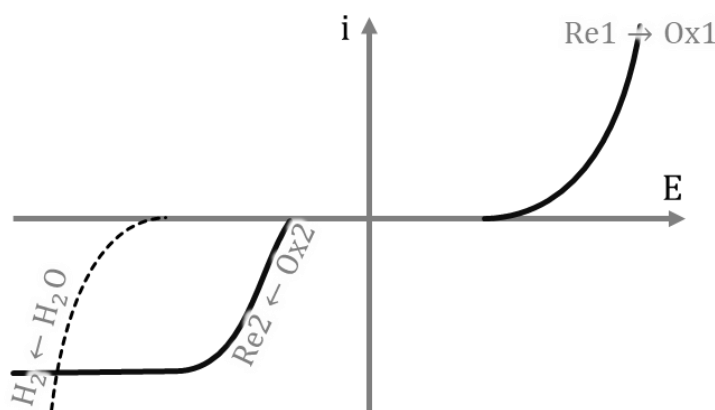
Dans le cas où la réaction d'oxydoréduction forcée fait intervenir une autre espèce chimique que le solvant, il est nécessaire de prendre en compte les éventuels paliers de diffusion, et les murs du solvant. En fonction de la tension U imposée par le générateur, on pourra obtenir les comportements suivants :

Tension $U < U_1$: pas de réaction ;

Tension $U_1 < U < U_2$: la réaction se produit, et l'augmentation de U fait croître l'intensité (donc la vitesse de réaction) ;

Tension $U_2 < U < U_3$: l'intensité est constante, car bornée par le palier de diffusion au niveau de la cathode. Cette zone est à éviter, car on dépense de l'énergie qui ne contribue pas à la réaction d'oxydoréduction souhaitée ;

Tension $U > U_3$: le point de fonctionnement cathodique atteint le mur du solvant. L'intensité cathodique augmente à cause de la réduction du solvant (réaction non-souhaitée).



À moins de souhaiter réaliser l'électrolyse du solvant, il ne faut pas augmenter la tension autant que possible, sous peine d'atteindre l'un des murs du solvant, et de dépenser de l'énergie pour effectuer une réaction indésirable (voire dangereuse, dans le cas de l'eau, car le mélange $H_2 + O_2$ est hautement réactif).

II.3 – Charge échangée

Une faible part de la charge mise en circulation par le générateur n'est pas utilisée pour causer la réaction d'oxydoréduction souhaitée : lors du fonctionnement d'un électrolyseur, on peut donc établir l'expression d'un rendement qu'on définit comme la proportion de la charge ayant réellement servi à causer la réaction d'oxydoréduction.

Rendement Faradique

Le rendement faradique d'une électrolyse le rapport de la **charge utile à la réaction d'électrolyse** sur la **charge totale ayant circulé** dans le circuit : $\eta = Q_u / Q_{\text{éch}}$.

Remarque : Puisque la charge ne peut jamais disparaître ou être créée dans un système, la charge « inutilement dépensée » dans un électrolyseur ne disparaît pas ; principalement, elle contribue à des réactions d'oxydoréductions non-souhaitées (oxydation de l'anode métallique, réduction des ions chlorure présents dans l'eau en dichlore gazeux, etc.)

Application – Étude d'un électrolyseur industriel

Par électrolyse de l'eau, un électrolyseur industriel de capacité moyenne peut produire du dihydrogène avec un débit sortant de $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (dans les conditions normales de température et de pression).

1. Déterminer le courant nécessaire à la production du dihydrogène.
2. En pratique, il faut imposer un courant de $2,9 \cdot 10^6 \text{ A}$. Déterminer le rendement faradique $\eta = Q_u / Q_{\text{éch}}$.
3. Sachant que la tension aux bornes de l'électrolyseur est seulement de 3 V , en déduire la puissance nécessaire pour obtenir un tel débit de dihydrogène.