

3.2 Autres applications

L'électrolyse présente de nombreuses applications dans des buts très variés. Nous en citons quelques-unes.

a) Électroraffinage (électrolyse à anode soluble)

Il s'agit d'un procédé de purification. On utilise une anode constituée par le métal impur ($M_{(s)} + \text{impuretés}$) et une cathode en métal pur $M_{(s)}$, l'électrolyte contenant l'ion M^{n+} en milieu sulfurique.

Une faible tension d'électrolyse permet de réaliser :

Oxydation anodique : $M_{(\text{impur})} = M^{n+} + n e^{-}$;

Réduction cathodique : $M^{n+} + n e^{-} = M_{(\text{pur})}$.

L'électrolyse transporte donc le métal de l'anode qui se désagrége à la cathode où il se dépose pur.

Les impuretés métalliques sont soit oxydées par M^{n+} (cas d'un métal plus réducteur), soit déposées en fond de cuve (cas d'un métal moins électropositif), mais ne produisent pas de réaction parasite d'électrolyse.

b) Électrodéposition

- On réalise un dépôt métallique à la surface d'un objet, par *réduction cathodique* des ions de ce métal (méthode dite de *galvanoplastie*). Cette technique permet de contrôler nature et épaisseur du dépôt et a pour but le plus souvent de protéger cet objet de la corrosion.

Les exemples les plus célèbres sont les suivants : électrozingage (industrie automobile, constructions mécaniques), électronicelage (plomberie, pièces automobiles, décoration pour ameublement), électrochromage (pièces mécaniques), électrocuivrage (circuits imprimés en électronique).

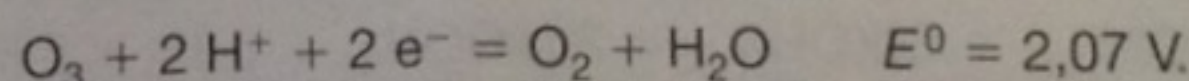
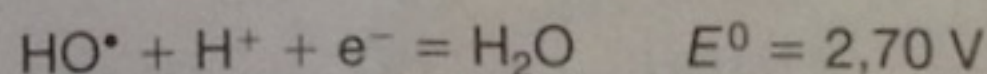
- On peut également réaliser un dépôt protecteur par oxydation anodique (méthode dite d'anodisation). La plus célèbre est celle de l'aluminium.

c) Électrodépollution (traitements dépolluants)

- De nombreux procédés d'oxydation ou de réduction spécifiques permettent d'éliminer des composés indésirables. Nous avons donné le principe de l'*électrodialyse* dans le chapitre 7 (Question de raisonnement 5) permettant de déminéraliser ou dépolluer une solution de ses métaux lourds.

- Nous présentons ici succinctement une dépollution par une technique récente dite PAO.

Les pesticides polluent en priorité les eaux de surface et les traitements classiques des eaux usées sont souvent limités, voire inefficaces, vis-à-vis de certains composés organiques. Le *procédé d'oxydation avancée*, dit PAO, est une technique faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs tels les radicaux HO^{\bullet} encore plus oxydants que l'ozone (Fig. 16).



Ces radicaux, produits suite à une électrolyse (*procédé électro-Fenton*), permettent de dégrader les polluants soit en les transformant en sous-produits biodégradables, soit en les minéralisant (CO_2 , H_2O , composés minéraux). Leurs avantages sont d'être non toxiques, peu coûteux et sans pollution secondaire.

Le lecteur trouvera l'électroraffinage du cuivre en Résolution type A.

Le lecteur trouvera l'électronicelage en Exercice d'entraînement 5.

Le lecteur trouvera l'anodisation de l'aluminium en Question de raisonnement 3.

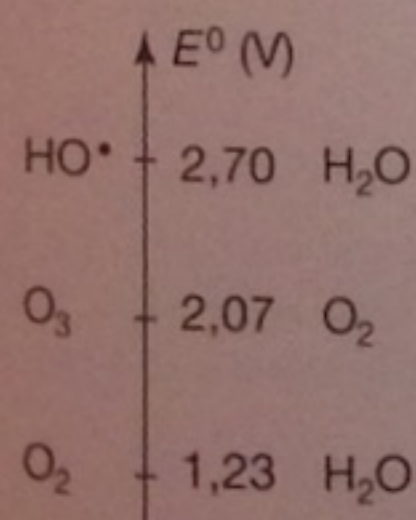


Figure 16

Le lecteur trouvera le procédé électro-Fenton en Résolution type B.

4 ■ Stockage de l'énergie (accumulateur)

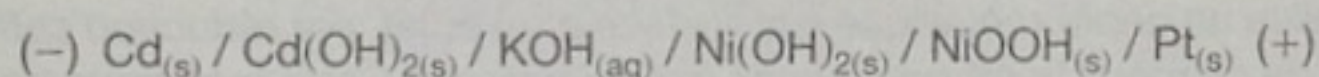
4.1 Définition

- Un accumulateur électrochimique fonctionne soit en récepteur (charge), soit en générateur (décharge), et permet ainsi de stocker l'énergie électrique pour l'utiliser ultérieurement. On parle de batteries d'accumulateurs lorsque plusieurs accumulateurs sont montés en série.
- Les grandeurs caractéristiques d'un accumulateur correspondent à sa tension en circuit ouvert, sa capacité ou quantité maximale de charge électrique fournie au cours de sa décharge ($q = I \Delta t$ en A.h), son stockage d'énergie ($W = qU$, tension moyenne délivrée que multiplie capacité, en W.h) et sa résistance interne.

4.2 Description d'un accumulateur

L'exemple le plus ancien des accumulateurs au plomb avec électrolyte eau acidulée (chaque cellule de f.é.m. de 2,1 V, utilisé en batterie dans les automobiles) a été décrit au chapitre 7. La cinétique ne modifiant pas les conclusions, nous n'y reviendrons pas.

Nous allons traiter l'exemple de l'accumulateur nickel-cadmium (f.é.m. de 1,2 V). On peut le schématiser ainsi :

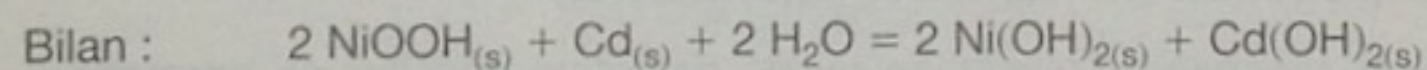
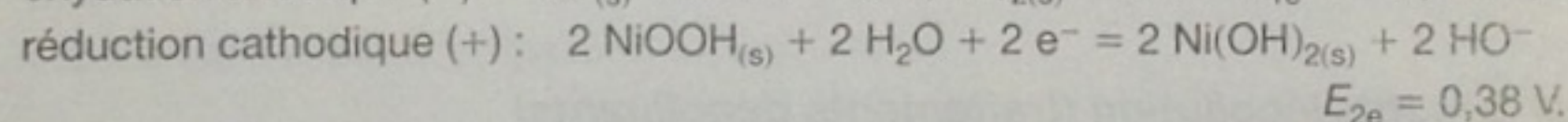
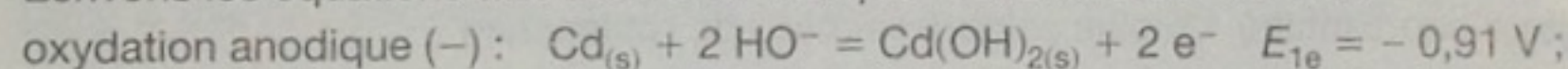


Le pôle (-) est une électrode de cadmium tandis que le pôle (+) est une électrode inerte de platine recouverte de $\text{NiOOH}_{(s)}$. L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de potasse concentrée. On modélisera par pH 14.

a) Étude de la décharge de l'accumulateur

• Aspect thermodynamique

Écrivons les équations aux électrodes lorsque l'accumulateur débite :



La f.é.m. prévue par la thermodynamique est donc $\Delta E_e = 1,29 \text{ V}$.

• Aspect cinétique

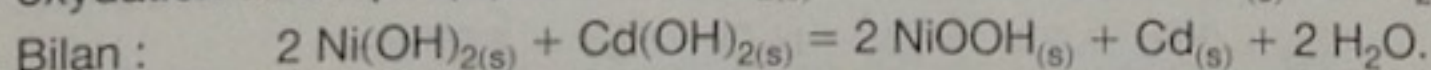
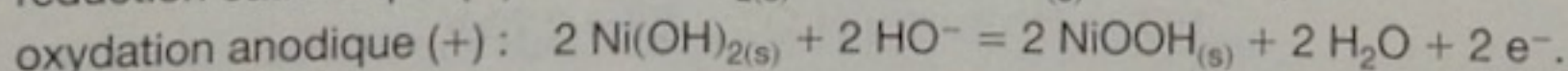
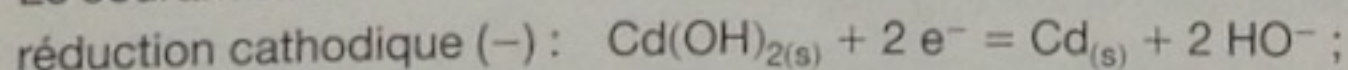
En réalité, la tension de décharge ΔE pour de faibles intensités est de l'ordre de 1,20 V, ce qui traduit de faibles surtensions cinétiques.

b) Étude de la charge de l'accumulateur

• Aspect thermodynamique

Écrivons les équations aux électrodes lorsque l'accumulateur se recharge.

Le courant circule dans le sens inverse et les réactions aux bornes sont inversées :

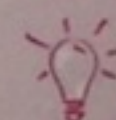


La tension minimale d'électrolyse U_{\min} prévue par la thermodynamique doit permettre la réaction chimique dans le sens non spontané : $U_{\min} = \Delta E_e = 1,29 \text{ V}$.

• Aspect cinétique

En fait, la tension appliquée U doit, d'une part, être supérieure à U_{\min} et ne doit pas, d'autre part, dépasser une certaine valeur.

Le lecteur trouvera le principe de fonctionnement d'un accumulateur au plomb en Résolution type B du chapitre 7.



Capacité exigible

Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur.

On applique en pratique environ 1,50 V à 1,60 V.

On se propose de le justifier par l'analyse des courbes intensité-potentiel. On adopte les conventions suivantes : pH pris égal à 14, surtensions des couples de l'eau à l'anode et à la cathode de l'ordre de 0,5 V ; couples Cd(II)/Cd et Ni(III)/Ni(II) assimilés à des systèmes presque rapides (surtensions de 0,05 V).

Cherchons les réactions en compétition et les nouveaux potentiels en tenant compte des surtensions :

– à l'anode (+) : $E = E_e + \eta_a$

oxydation de $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ telle que $E_2 = 0,38 + 0,05 = 0,43$ V,

et oxydation de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$

(en fait : $4 \text{HO}^- = \text{O}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$) telle que $E_{3e} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 0,39$ V et $E_3 = 0,39 + 0,5 = 0,89$ V ;

– à la cathode (-) : $E = E_e + \eta_c$ avec $\eta_c < 0$.

réduction de $\text{Cd(OH)}_{2(s)}$ telle que $E_1 = -0,91 - 0,05 = -0,96$ V,

et réduction de l'eau : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(g)}$

(en fait : $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(g)} + 2 \text{HO}^-$) telle que $E_{4e} = 0,00 - 0,06 \text{ pH} = -0,84$ V et $E_4 = -0,84 - 0,5 = -1,34$ V.

On obtient la figure 17.

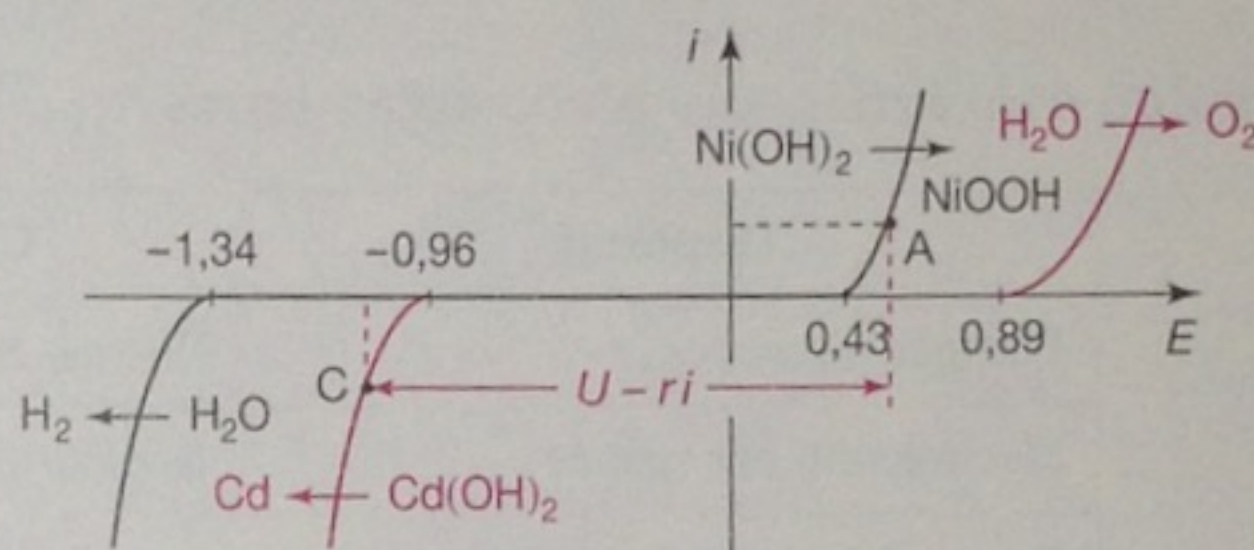


Figure 17

La tension seuil est $\Delta E = E_2 - E_1 = 0,43 - (-0,96) = 1,39$ V.

Il faut appliquer, pour un faible courant i de charge, la tension $U - ri = E_A - E_C$, ce qui conduit à la valeur de 1,50 à 1,60 V. En revanche, il ne faut pas trop augmenter U pour éviter la réduction de l'eau :

$$U - ri < E_2 - E_4, \text{ soit ne pas dépasser } 0,43 - (-1,34) = 1,77 \text{ V.}$$

Performances techniques

- La température idéale de fonctionnement d'un accumulateur nickel-cadmium est de 10 à 30 °C.

Il a une tension nominale de 1,20 V.

- Ses principales qualités sont sa grande durée de vie (1 500 à 2 000 cycles de charge et décharge), et sa résistance interne très faible.

La résistance interne dépend de la nature des composants chimiques. Elle augmente notamment quand la température diminue et avec le vieillissement, provoquant ainsi une chute de tension.

Celle de l'accumulateur Ni-Cd, de l'ordre de 100 mΩ, supporte très bien les basses températures et le vieillissement.

- Pour conclure, signalons que bien que le cadmium soit polluant et que de ce fait les accumulateurs Ni-Cd soient désormais interdits pour les appareils portables où ils ont été supplantés par les accumulateurs au lithium (de plus forte f.é.m., mais aussi de plus forte résistance interne), ils restent très utilisés en industrie, notamment dans les domaines de l'aéronautique et du ferroviaire pour leur robustesse et leur grande autonomie.

D'après les valeurs des potentiels, lorsque U croît, la réduction de l'eau est atteinte avant l'oxydation de l'eau.

Capacité exigible

Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique.

