

LC 8 : Courbes i/E : piles et électrolyseurs

Element imposé : choix des électrodes, piles ou électrolyse spécifique

Niveau : L2

Biblio : - Electrochimie : concepts et application, Miomandre

- BUP 698 électrolyse Chlore-soude (+ TI J4804??)
- élémentarium
- cours M. Vérot

Pré-requis : - Thermodynamique de l'oxydo-réduction : ddp, équation de Nernst, G (L2)

- Notion de cinétique électrochimique (L2)
- Introduction aux courbes i/E : allures, surtensions (L2)
- Notions sur la thermodynamique des piles : pile Daniell (L1)
- Thermodynamique (lien entre K° et $\Delta_r G^\circ$) (L2)

Intro péda :

Obj : - Comprendre l'intérêt des courbes i/E pour l'étude des piles et électrolyseurs

- Savoir les lire pour choisir des conditions opératoires

Difficulté : - Différence piles/électrolyseurs (bien insister à l'oral + schéma sur courbes i/E)

Intro :

→ *pile* = système convertissant l'énergie chimique en énergie électrique

→ *électrolyseur* = système convertissant énergie électrique en énergie chimique

I) Etude cinétique d'une pile

→ Ex de la pile Daniell (inventée en 1836 par J. Daniell)

A) Tracé « théorique » des courbes $i = f(E)$

(cours M. Vérot)

→ Méthode : 1) liste des espèces présentes ; 2) Réactions possibles ; 3) Surtensions éventuelles ; 4) paliers de diffusion ou non ; 5) tracer les courbes → identification de la réaction

Tr : Les courbes i/E nous ont permis d'identifier la réaction mais on voit également que l'on pourrait mesurer une différence de tension avec ces courbes

B) Apport des courbes i/E : détermination de la tension aux bornes d'une pile

→ Cas $i = 0$ → lecture de la ddp (on retombe sur valeur théorique) mais pas très intéressant en pratique car pas de courant !

→ Cas i différent de 0 → la pile débite → $U = U(i=0) + \eta_{ox} - \eta_{red} - R_i$

→ Lecture des surtensions sur les courbes i/E

→ R_q : Pour améliorer la pile, il faut des systèmes rapides et un électrolyte fort permet de réduire la chute ohmique

Tr : Et si on utilise l'énergie électrique pour faire une réaction → électrolyse

II) Etude d'une électrolyse : le procédé Chlore-soude

A) Description du procédé

(cf élémentarium, cours M. Vérot et BUP)

→ Production Cl₂ = 70 millions de tonnes en 2017 et principalement par électrolyse de solution aqueuse de NaCl

→ Equations de réaction, ATTENTION anode et cathode sont aux pôles inversés par rapport aux piles

→ Calcul du K° → électrolyse permet de réaliser une réaction non favorisée thermodynamiquement

→ Montrer sur courbes i/E que la réaction n'est pas favorisée

Tr : qu'est ce que ces courbes peuvent nous apporter de plus dans ce cas ?

B) Choix des électrodes et conditions opératoires

→ 1er critère pour choix électrodes : doivent être inertes chimiquement

→ Obj du procédé : à l'anode on veut oxyder Cl⁻ mais pas H₂O or $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) < E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ → il faut une surtension pour le couple de l'eau mais pas pour Cl⁻ → voir courbe i/E → graphite OK

à la cathode on veut produire Na sans grosse surtension et sans produire de HO⁻ (pour éviter dismutation de Cl₂) → comparaison courbes i/E pour différentes électrodes → On utilise le Hg aujourd'hui.

→ Une fois les électrodes choisit, on peut déterminer, avec les courbes i/E, la tension ou intensité minimale à appliquer

Ccl

Ouv : accumulateur

Rq : → Dichlore sert pour production PVC, blanchiment papier, purification eau piscine privée

→ Si électrolyse à courant imposé : attention si on dépasse palier de diffusion risque d'électrolyse du solvant

Autre idée de I)

Biblio : - TI D3340

- Miomandre p. 233

I) Etude cinétique d'une pile à combustible

(étude de la pile à hydrogène)

A) Tracé « théorique » des courbes i/E

idem au-dessus

B) Apport des courbes i/E

→ Discussion sur le choix de l'électrode → meilleur rendement si surtension la plus faible possible

→ on cherche systèmes rapides

→ Détermination de la tension quand la pile débite