

# LC-CINÉTIQUE DES CONVERTISSEURS ÉLECTROCHIMIQUES

22 février 2022

Forest Vincent & Mathieu Berdous

## Niveau : MP

## Remarques et questions

## Bibliographie

- Compétence prépa MP/MP\*
- Cachau

## Prérequis

- réaction d'oxydo-réduction MPSI
- Base d'électricité

## Expériences

- ☛ Électrolyse de l'eau

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Conversion d'énergie chimique en énergie électrique</b>	<b>2</b>
1.1	Aspect thermodynamique . . . . .	2
1.2	Aspect cinétique . . . . .	2
1.3	Optimisation des paramètres . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Conversion d'énergie électrique en énergie chimique (électrolyseur)</b>	<b>4</b>
2.1	Aspect expérimental . . . . .	4
2.2	Aspect cinétique . . . . .	4
2.2.1	Manipulation . . . . .	4
2.2.2	Surtension . . . . .	5
2.2.3	Interprétation . . . . .	5
2.2.4	chute ohmique . . . . .	5
2.3	Optimisation des paramètres . . . . .	5

## Introduction

Dans ce chapitre nous allons utiliser les courbes intensité-potentiel pour caractériser le fonctionnement réel de dispositifs mettant en jeu des conversions entre énergie chimique et énergie électrique.

Dispositif	Conversion d'énergie
Pile (générateur)	Énergie chimique → énergie électrique
Électrolyseur (récepteur)	Énergie électrique → énergie chimique
Accumulateur (décharge puis charge)	Énergie chimique ↔ énergie électrique

FIGURE 1 – Tableau comparatif

## 1 Conversion d'énergie chimique en énergie électrique

Les piles et les accumulateurs sont des générateurs électrochimiques. Mais alors que les piles ont une capacité de fonctionnement maximale, les accumulateurs sont eux électriquement rechargeable. Nous nous limiterons dans ce chapitre à l'étude des piles. Leur bilan de fonctionnement correspond à une réaction chimique spontanée.

### 1.1 Aspect thermodynamique

Pour tout couple redox ; le potentiel thermodynamique d'équilibre  $E_a$  est donné par la formule de Nersnt. Une pile coorespond à la juxtaposition de deux demi-piles, un pôle - et un pôle +

- oxydation à l'anode - :
- réduction à la cathode + : la fem est alors définie par :

$$e_{pile} = E_{a2} - E_{a1} \tag{1}$$

Dans le cas ou deux réactions spontanées sont en compétition pour traduire le fonctionnement d'une pile, la thermodynamique indique que la fem correspond au plus fort écart de potentiel  $\Delta E$  c'est à dire oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort.

### 1.2 Aspect cinétique

On constat experimentalement qur la tension  $U$  délivrée par la pile est toujours inférieur à celle prévue par la thermodynamique. En effet, le passage d'un courant se traduit par des irréversibilités d'origine cinétique. (surtension anodique et cathodique) et par un effet joule au sein de la cellule électrochimique.

On pose  $U = \Delta E - ri$  avec  $ri$  la chute ohmique.

La tension à vide coorespond à la valeur de  $\Delta E = E_+ - E_- = E_c - E_a$  se fait grâce au courbe intensité-potentiel.

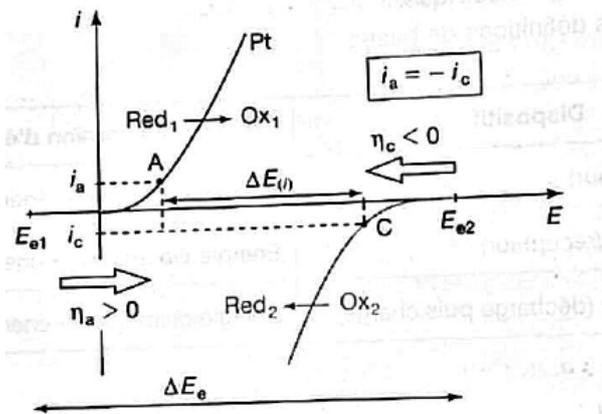


FIGURE 2 – Courbe ie pile

Puisque le même courant parcourt l'anode et la cathode, on en déduit que :

$$i = i_a = -i_c$$

On peut ainsi placer les points de fonctionnement anodique A et cathodique C et lire les surtensions anodique  $\eta_a > 0$  et cathodique  $\eta_c < 0$ .

Par conséquent on a :  $\Delta E = E_c - E_a = \Delta E - \eta_a - |\eta_c| = \Delta E - \eta_a + \eta_c$  La Tension devient alors :

$$U = \Delta E - ri = \Delta E - \eta_a - |\eta_c| - ri$$

Lorsque 2 réactions spontanées sont en compétition, le fonctionnement d'une pile obéit à un contrôle cinétique, et il faut rechercher le plus fort  $\Delta E$

### 1.3 Optimisation des paramètres

**Que se passe-t-il si on augmente l'intensité du courant ?**

- On constate que les surtensions cinétiques augmentent de même que la chute ohmique. La tension U diminue.
- On peut atteindre la palier de diffusion Ox2 ou Red1
- L'intensité de courant maximale  $i_{max}$  correspond à  $E_a = E_c = E_{cc}$  c'est à dire au courant de court-circuit

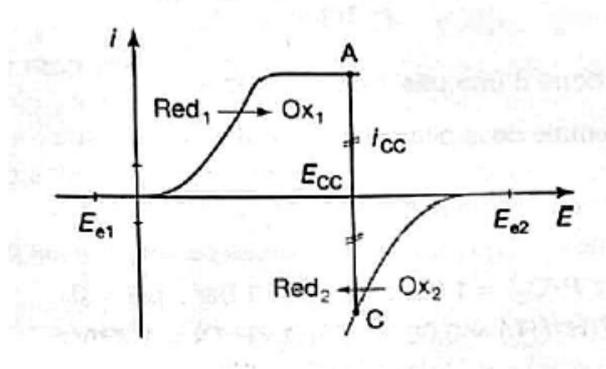


FIGURE 3 – Courbe  $iE$  pile avec palier

**Un bon générateur**

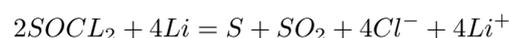
- une fem d'origine thermodynamique  $\Delta E_e$  élevée (oxydant fort avec reducteur fort).
- des surtensions cinétiques faibles (utiliser des systèmes rapides).
- des fortes concentrations pour augmenter la capacité de la pile (charge électrique transférés) et éviter les paliers de diffusion si on augmente l'intensité du courant
- une résistance interne la plus faible possible

**Générateur en milieu aqueux**

- Du point de vue thermodynamique la fem ne peut dépasser 1,23V puisque toute espèce qui se situe hors du domaine de stabilité de l'eau doit soit oxyder l'eau en dioxygène, soit réduire l'eau en dihydrogène, et de ce fait ce détruire.

**Générateur en milieu nonaqueux**

- Un milieu non aqueux permet l'utilisation de réducteur beaucoup plus fort tel que le lithium. En effet, le potentiel standard du couple  $Li^+/Li$  est de -3,0V, ce qui justifie que le lithium ne puisse exister dans l'eau :  $Li + H_2O = Li^+ + HO^-$
- On utilise pour solvant le chlorure de thionyle  $SOCl_2$  qui subit lui-même la réduction cathodique. (pile Li/ $SOCl_2$ )  
Oxydation anodique :  $Li = Li^+ + e^-$   
Réduction cathodique :  $2SOCl_2 + 4e^- = S + SO_2 + 4Cl^-$



## 2 Conversion d'énergie électrique en énergie chimique (électrolyseur)

Les électrolyseurs sont des récepteurs électrochimiques. Leur bilan de fonctionnement correspond désormais à une réaction chimique forcée. Nous allons introduire leurs caractéristiques sur un exemple.

### 2.1 Aspect expérimental

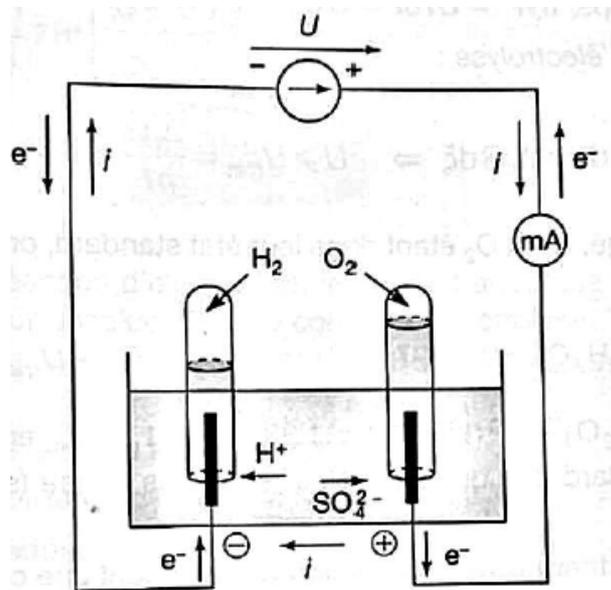
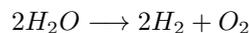


FIGURE 4 – Électrolyse

L'électrolyseur est constitué par un bocal contenant l'électrolyte : il s'agit ici de l'acide sulfurique  $2H^+ + SO_4^{2-}$ . Deux électrodes métalliques inertes du point de vue redox (Platine) plongent dans la solution. Un voltmètre permet de mesurer la différence de potentiel  $U$  entre les électrodes imposées par un générateur de tension variable. • Lorsque  $U$  est suffisant, on observe un courant d'électrolyse et l'apparition de bulles gazeuses au niveau des électrodes, résultant d'une :

- réduction cathodique, les électrons arrivent à la cathode entraînant la réduction de  $H^+$  :  
 $2H^+ + 2e^- = H_2$
- oxydation anodique, les électrons sont libérés par l'oxydation de l'eau :  
 $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$

Il y a donc dégagement gazeux du dihydrogène à la cathode et de dioxygène à l'anode. (Le volume de  $H_2$  étant double)



On réalise la réaction dans le sens non spontanée. Vérifions que la réaction se fasse bien à l'aide de 2 tests caractéristiques :

- tester la présence de  $H_2$  avec une flamme
- tester la présence de  $O_2$  avec de l'eau de chaux

## 2.2 Aspect cinétique

### 2.2.1 Manipulation

CACHAU

### 2.2.2 Surtension

On constate que le courant  $i$  est très faible jusqu'au point S et à partir de là croit rapidement. Par extrapolation, on peut calculer une valeur  $U_s$  qui est la tension d'électrolyse : c'est la valeur minimale qu'il faut appliquer entre les deux électrodes pour obtenir une électrolyse visible, avec dégagement gazeux aux électrodes (on constate que pour la partie OS aucune bulle n'apparaît). Expérimentalement, on mesure  $U_s=1,8V > U_{min}=1,23V$  Il existe une surtension d'origine cinétique.

### 2.2.3 Interprétation

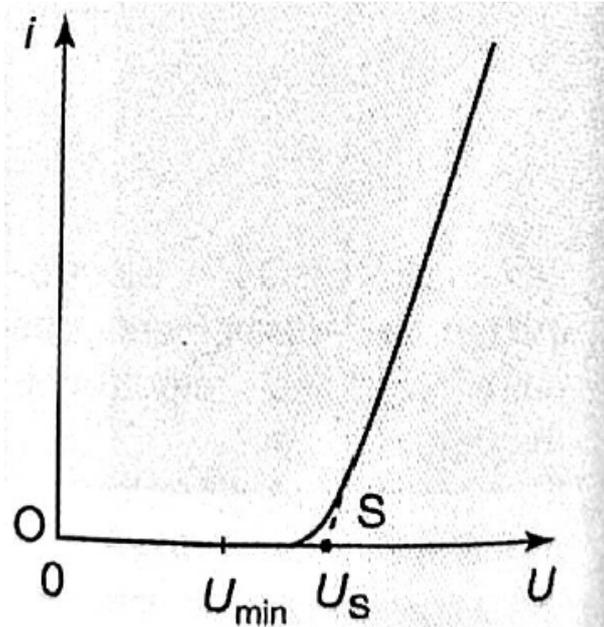


FIGURE 5 – Courbe  $i$ e pile

Au cours de la réaction d'électrolyse, le courant anodique est égal au courant cathodique en valeur absolue. Soit  $i$  le courant d'électrolyse.

Comme  $i_a = -i_c = i$ , on en déduit les 2 points de fonctionnement anodique A et cathodique C.

On voit sur la figure les 3 tensions rencontrées :

- la tension minimale thermodynamique  $U_{min}=1,23V$
- la tension seuil cinétique  $U_s=1,8V=E_a - E_c$
- la tension de fonctionnement  $\Delta E = E_c - E_a$  lié au choix de  $i$

Dans notre cas on a :

### 2.2.4 chute ohmique

En réalité, la tension à appliquer est encore supérieur à la valeur prévue par les courbes intensités-potential. En effet, la colonne électrolyte présente une résistance électrique  $r$  et il y a des pertes par effet Joule. Il faut donc ajouter la chute ohmique de tension  $ri$ . Ce terme est négligeable si  $i \approx 0$

En conclusion, pour obtenir un courant d'électrolyse d'intensité  $i$ , il faut appliquer :

$$U = U_{min} + \eta_{a(i)} - \eta_{c(i)} + ri$$

## 2.3 Optimisation des paramètres

Plaçons nous désormais dans un cas général. **Compétition entre plusieurs réactions** Lorsque l'on augmente progressivement la tension d'électrolyse, c'est la réaction qui demande le moins d'énergie, donc de plus faible tension seuil qui se produit en première.

**Point de fonctionnement**

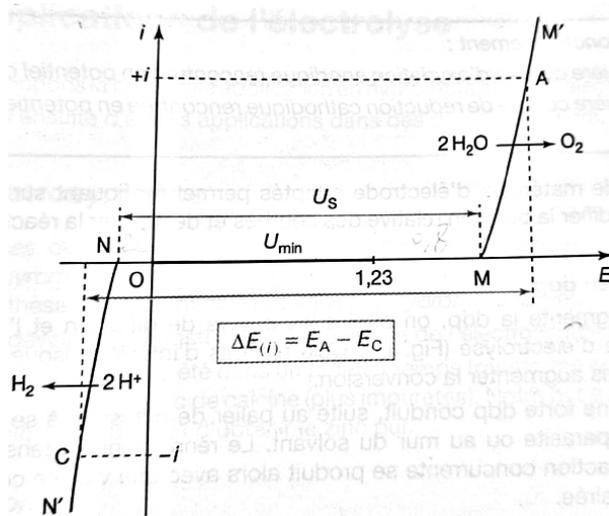


FIGURE 6 – Courbe ie eau

- Sur la première courbe d'oxydation anodique en potentiel croissant
- Sur la première courbe de réduction cathodique en potentiel décroissant

Le choix de matériaux d'électrodes adaptés permet en jouant sur les surtensions de modifier la position relative des courbes et de réaliser la réaction souhaitée sous contrôle cinétique.

#### se limiter en ddp

Si l'on augmente la ddp on atteint le pallier de diffusion et l'intensité de courant limite d'électrolyse. Cela n'a pas d'intérêt puisque la dépense augmente sans augmenté la conversion.

En outre une forte ddp conduit, suite palier de diffusion à se raccorder à une réaction parasite ou au mur de solvant. Le rendement en tension diminue puisqu'une réaction concourante se produit alors avec une vitesse comparable à la réaction étudiée.

## Questions

- **Prérequis. A quel niveau on est par rapport au programme de MP ?** On a très peu d'électrochimie en MP. Cependant, il faut déjà avoir revu l'oxydoréduction. Revoir aussi le reste de la chimie parce que ce chapitre est difficile.
- **Et par rapport à la corrosion ?** Faire la corrosion après, comme une application de ces courbes IE.
- **Quid de l'approche qualitative de l'électrochimie en MP ?** Ca permet de ne pas ajouter une grande dose de théorie mais de quand même voir des notions importantes dans l'industrie.
- **En MP les élèves aiment bien les maths. Pourquoi ne pas faire de l'électrochimie d'un point de vue mathématique dans ce cas ?** Question de temps et la quantité de notions à aborder dans le programme. Faire un aspect mathématique demande beaucoup plus de temps.
- **Pourquoi ne pas avoir ajouté un aspect thermodynamique à cette leçon ?** Ca devrait être l'objet d'une autre leçon, en amont. Le message de cette leçon c'est vraiment les courbes IE.
- **Pourquoi les piles avant les électrolyseurs ?** Piles : aspect intuitif, objet quotidien. Aussi aspect théorique plus simple. Là on va du plus simple au plus compliqué.
- **Exemples plus concrets ? Comment contextualiser le lithium ?** Aborder des aspects de la vie quotidienne. On a des piles au lithium dans les téléphones, dans les objets de la vie quotidienne.
- **Contextualisation de la pile à hydrogène ?** Développement des avions à hydrogène et globalement du stockage de l'énergie. Utile pour les futurs ingé.
- **Comment aborder cet aspect de contextualisation avec les élèves ?** Faire des approches doc pour ne pas trop prendre sur le temps du cours. Ca permet d'aller plus en profondeur sur les applications.

- **Que faire en manip démo et en manip TP ?** Le montage à 3 électrodes est un montage type en TP. Utile de savoir tracer une courbe IE pour les concours. Le test avec la flamme est à éviter pour des raisons de sécurité. Pas de flamme.
- **Si on veut faire tracer des courbes différentes aux différents binômes de TP pour mettre en commun et analyser, on peut jouer sur quoi ?** L'électrode de réf, la concentration, la nature des électrodes.
- **On a quel type d'électrode de référence en lycée ?** On a des ECS, c'est ce qu'on rencontre le plus souvent. Elle est peu chère, on peut la régénérer.
- **Quel inconvénient au niveau lycée ?** Sécurité : on a quand même du mercure dedans et ça c'est plus utilisable au lycée. Quand elle casse, il faut traiter du mercure. Autres électrodes de référence.
- **Quels couples considérés pour la pile type ?**  $Zn^{2+}/Zn$  et  $Cu^{2+}/Cu$ . **Et les équations associées ?**  
 $Zn^{2+} + se^{-} = Zn$ ,  $Cu^{2+} + se^{-} = Cu$
- **Formule de Nernst ?**  $E = E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0.06}{2} \log[Cu^{2+}]$
- **Qu'est-ce que le potentiel standard ? Comment on le relie aux autres grandeurs thermodynamiques standard ?**
- **Qu'est-ce que la chute ohmique ? Comment on réduit ce facteur ?** Perte d'énergie à cause de la résistance interne du dispositif. Due à la résistance interne des fils et à la concentration en porteurs de charge. Avec de plus grandes concentrations on réduit cette résistance interne. Ça permet d'avoir une meilleure conductivité.
- **Comment on relie la conductivité à la résistance ?** Ces deux grandeurs sont inversement proportionnelles. **Quels autres paramètres jouent sur le facteur entre les deux ?** La surface immergée d'électrode, la distance entre les électrodes. En immergeant plus les électrodes et en les rapprochant, on diminue la résistance interne.
- **Pour retrouver  $\Delta E$ , comment on fait le lien entre le schéma fait et la formule trouvée ?** Refaire le tracé des deux courbes, prendre leur intersection avec les droites horizontales  $i = +I$  et  $i = -I$ , mesurer la tension entre ces deux points (distance en abscisse).
- **Dans l'eau on est limité par le couple de l'eau. Mais si on prend dans l'eau des couples qui ont des potentiels plus éloignés, on devrait donc observer leurs réactions. Quid ?**
- **Courants de diffusion. A quoi sont-ils dus ? Dans quels cas on les observe ou non ?** Ils sont dus au temps fini de migration des espèces dans l'eau. On ne les observe pas quand on fait réagir le solvant ou le métal de l'électrode car ils sont toujours en grande quantité à proximité de l'électrode.
- **Dans la partie électrolyse, qu'aurait-on pu former d'autre ? On fait les tests caractéristiques pour savoir qu'on a  $O_2$  ou  $H_2$  mais on aurait pu avoir quoi ?** Pas grand chose d'autre. On cherche surtout à différencier ces deux gaz.
- **Pourquoi ces tests sont caractéristiques ?** réaction exothermique pour le dihydrogène, d'où le jappement.
- **Pourquoi on n'a pas directement réaction entre les deux gaz ?** Bloquage cinétique, d'où la flamme.
- **Comment savoir de quelles natures sont les électrodes ?**
- **Quand on n'a pas branché de générateur, on est à quel potentiel ?** On est quelque part sur le palier, en un point indéterminé. **Comment on pourrait savoir ?** Voltmètres.
- **Chute ohmique. Elle est prise en compte dans les courbes ?** Oui, elle est prise en compte par les voltmètres.
- **Contextualisation. Est-ce que l'électrolyse de l'eau est la source principale de dihydrogène industriellement ?** Non, on l'obtient par vapocraquage. C'est de la pétrochimie.
- **Quels sont les verrous technologiques qui font qu'on n'utilise pas l'électrolyse ?** Stockage peut-être.
- **Quelles sont les limites du dihydrogène en tant que chimie d'avenir ?** Stockage et dangerosité (explosif).
- **Exemple historique qui refroidit sur l'usage du dihydrogène ?** Explosion d'un ballon dirigeable rempli de dihydrogène juste avant la seconde guerre mondiale en Allemagne.

- **Tu fais faire un devoir sur table à des élèves. Deux devoirs se ressemblent beaucoup mais tu n'as vu personne tricher. Que faire ?** Regarder le plan de table. **S'ils sont à côté ?** Discuter avec eux, les séparer pour le DS suivant. Etre tolérants pour la première fois, sanctionner pour les fois suivantes. **Comment savoir qui a copié sur qui ?** Les deux sont fautifs. **Mais si l'un a été copié involontairement ?** On verra vite qui a le niveau au prochain DS. **Comment éviter ça ?** Différencier les sujets, sur les applications numériques ou les défis de cours. **Comment s'assurer de l'équité ?** Sur les A.N., pas de problème. A voir sur les définitions. **Les notes comptent beaucoup à l'heure actuelle. Comment prendre ça en compte ?**

## Remarques

- S'appuyer plus sur des prérequis de thermochimie. Il faut vraiment supposer que les courbes IE sont déjà vues dans une autre leçon pour se concentrer sur les applications. C'est le cas dans le programme. Ça fait plus de temps pour approfondir les conversions.
- Utiliser des supports projetés pour faire les rappels nécessaires. Ne pas tout réexpliquer. Le montage a 3 électrodes par exemple.
- Contextualiser encore plus. Voir dès l'intro puis au cours de la leçon les usages quotidiens et industriels des convertisseurs étudiés. Avoir des ordres de grandeur associés pour justifier le choix de tel ou tel dispositif dans la vie courante.
- Contextualiser l'usage de l'eau et les enjeux liés.
- Bien montrer le matériel : générateur, cuve...
- Faire une diapo ou mieux préparer la conclusion pour marquer le coup. Réveiller le jury avant ses questions.
- Faire plus de thermo. Faire le lien entre les grandeurs thermo et l'énergie récupérable. Cocher les points associés dans le programme (rendement faradique (si dans le programme de MP), capacité...) et utiliser l'intro pédagogique pour justifier les choix : qu'est-ce qu'on va faire et ne pas faire.
- Chute ohmique : les fils sont négligeables. C'est bien la résistance de la solution qui joue. n.b. quand on mesure la conductivité, on mesure en fait une résistance entre deux plaques.  $\text{conductivité} = \text{conductance} \times \text{surface} / \text{longueur}$  avec  $\text{conductance} = 1 / \text{résistance}$ .
- Pour les 2 demi-piles, la chute ohmique se fait surtout dans le pont salin.
- Lecture des surtensions pas claires pendant la leçon mais mieux pendant les questions.
- Attention, le critère de maximisation de  $\Delta E$  n'est pas toujours pertinent. C'est le cas tant qu'on arrive à séparer oxydation et réduction. Si on met dans l'eau des espèces qui ont des couples au-delà de ceux de l'eau, alors on a une réaction locale avec l'eau et c'est pour ça qu'on ne les observe pas globalement dans la pile. Ils ont déjà réagi.
- Pour les paramètres à faire varier en TP, la distance entre les électrodes influence aussi.
- Pour la partie optimisation, ne pas seulement dire ce qu'il faut faire mais comment il faut faire.
- Bien être au clair avec le fait qu'on n'a pas de plateau de diffusion pour l'espèce composant l'électrode ou pour le solvant. Mais ça sera mis dans la leçon précédente.
- Envisager la manip avec une batterie à hydrogène et une hélice. Après, elle est casse gueule donc garder cette manip comme point de comparaison.
- Insister sur la notion "à un courant donné on a une tension donnée", donc "si on veut produire beaucoup, on doit mettre beaucoup de courant mais on a un moins bon rendement énergétique".
- Envisager d'avoir 2 tracés comparatifs, par exemple en remplaçant une électrode de platine par du plomb pour avoir une surtension plus importante.
- Le premier verrou pour le dihydrogène c'est le coût. Le second c'est que pour optimiser, on utilise du platine et c'est très cher. Le troisième c'est le stockage. L'énergie massique reste faible par rapport à l'essence.
- Les ECS sont super robustes et rechargeables. Par contre, à cause du mercure, on utilise des électrodes  $Ag/AgCl$  au lycée. Mais elles ne sont pas saturées donc il faut les entretenir bien plus souvent.