

Piles et électrolyseurs

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 2 juillet 2020

Merci à Solène Legrand, Corinne Dupuy et Joachim Galiana pour leur précieuse aide.

Mots-clés : pile, courbe intensité-potentiel, tension à vide, chute ohmique, capacité, énergie électrique massique, électrolyse, électrolyseur, procédé chlore-soude, rendement faradique.

Niveau : L2

Pré-requis :

- Thermodynamique de l'oxydoréduction (couples oxydant-réducteur, loi de Nernst, critère d'équilibre électrochimique) [L1-L2]
- Thermodynamique des piles [L1]
- Courbes intensité-potentiel (allure, systèmes rapides et lents) [L2]

Bibliographie :

- Miomandre, *Electrochimie - Des concepts aux applications* [Niveau : *]
- Millet, *Techniques de l'ingénieur* (2008) J4804 v1
- Page du dichlore sur le site l'Elémentarium

Plan proposé

I - Aspects cinétiques des piles	1
A/ Allure de la courbe intensité-potentiel	1
B/ Caractéristiques d'une pile	2
II - Etude d'une électrolyse : le procédé chlore-soude	3
A/ Description du procédé	3
B/ Allure de la courbe intensité-potentiel	4
C/ Rendement faradique	5

Introduction pédagogique

On insiste davantage sur la cinétique des piles et électrolyseurs (les aspects thermodynamiques de la pile ont déjà été vue en L1). Le cours sert d'application aux courbes intensité-potentiel qui viennent d'être introduites.

Difficultés : lecture des courbes intensité-potentiel (déterminer la réaction de fonctionnement et si elle est thermodynamiquement favorisée).

Exemples de TD : étude de piles, accumulateur au plomb, étude de documents sur les batteries lithium-ion.

Exemples de TP : tracé de courbes intensité-potentiel.

Introduction

Le stockage de l'électricité est un enjeu majeur depuis sa découverte. Une voie de stockage possible est sous forme d'énergie chimique, par utilisation de piles ou d'électrolyseurs. Pour décrire leur fonctionnement, on peut utiliser les grandeurs thermodynamiques introduites en électrochimie, mais aussi les courbes intensité-potentiel, traduisant la cinétique électrochimique.

Objectifs – Comprendre l'intérêt des courbes intensité-potentiel pour l'étude des piles et des électrolyseurs.

I - Aspects cinétiques des piles

Définition – **Pile** : système qui convertit l'énergie chimique en électricité.

On utilise l'exemple historique de la pile Daniell, inventée en 1836.

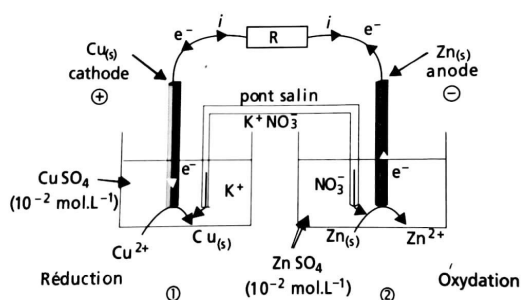


Figure 1 – Schéma de la pile Daniell (Source : Miomandre (p. 220)).

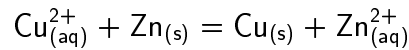
A/ Allure de la courbe intensité-potentiel

Les couples oxydant-réducteur mis en jeu sont (les espèces effectivement présentes dans la cellule électrochimique sont notées en bleu) :

— O_2/H_2O ($E^\circ = 1,23$ V) ;

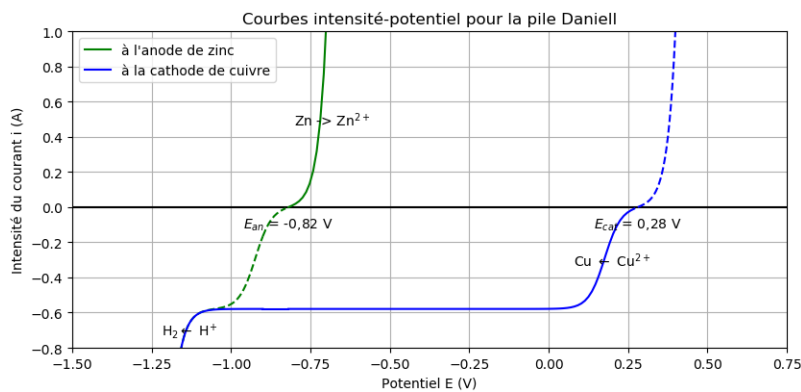
- Cu^{2+}/Cu ($E^\circ = 0,34 \text{ V}$);
- H^+/H_2 ($E^\circ = 0,00 \text{ V}$);
- Zn^{2+}/Zn ($E^\circ = -0,76 \text{ V}$).

En prenant en compte les concentrations des ions, la thermodynamique électrochimique indique que la réaction de fonctionnement de la pile est :



Néanmoins, il faut également prendre en compte la cinétique du transfert d'électrons pour déterminer l'allure des courbes intensité-potential. Si les systèmes Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn sont rapides, les systèmes de l'eau sont lents sur le cuivre et le zinc. Ils présentent donc des surtensions importantes. En outre, les réductions qui consomment les ions Zn^{2+} et Cu^{2+} présentent des paliers de diffusion.

| **Script Python** – Construction des courbes intensité-potential pour la pile Daniell.



B/ Caractéristiques d'une pile

On définit la **tension à vide** de la pile, tension pour une intensité nulle dans le circuit, comme la différence des potentiels thermodynamiques de la cathode et de l'anode :

$$U(i = 0) = E_{cat} - E_{an} \quad (1)$$

Néanmoins, elle ne permet pas de montrer comment la pile débite. Le courant traversant la pile se lit sur la courbe intensité-potential au potentiel où $i_a = -i_c$. On définit de plus la tension aux bornes de la pile :

$$U(i) = U(i = 0) + \eta_{cat}(i) - \eta_{an}(i) - r i \quad i < U(i = 0) \quad (2)$$

La tension de la pile est limitée par les surtensions des systèmes électrochimiques (on rappelle qu'elles sont définies en fonction du courant appliqué et qu'elles sont nulles lorsqu'il est nul) et par la **chute ohmique** $r i$ qui quantifie les pertes par effet Joule dans le circuit.

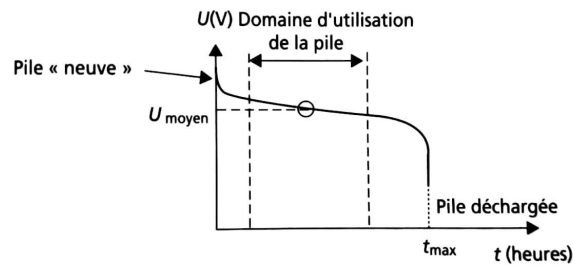


Figure 2 – Courbe de décharge d'une pile (Source : Miomandre (p. 223)).

La tension de la pile diminue au cours du temps, au fur et à mesure que les réactifs sont consommés. On peut ainsi tracer la courbe de décharge $U = f(t)$:

On définit alors la capacité de la pile, exprimée en mAh ($1 \text{ mAh} = 10^{-3} \text{ C}$) dans les notices des piles :

$$C = i_{moy} \times t_{max} \quad (3)$$

où i_{moy} est l'intensité moyenne correspondant au domaine d'utilisation de la pile.

Enfin, on peut comparer deux piles de constitutions différentes grâce à leur **énergie électrique massique**, exprimée en Wh/kg :

$$e_m = \frac{U_{moy} \cdot i_{moy} \cdot t_{max}}{m} = \frac{U_{moy} \cdot C}{m} \quad (4)$$

où m est la masse du générateur.

On peut également considérer l'énergie électrique volumique, d'expression semblable mais rapportée au volume de la pile.

Application numérique – Considérons une pile alcaline AA, de capacité $C = 2\,000 \text{ mAh}$. La tension moyenne aux bornes de cette pile vaut $U_{moy} = 1,25 \text{ V}$ et sa masse vaut $m = 24 \text{ g}$.

On en déduit son énergie électrique massique : $e_m = 130 \text{ Wh/kg}$ (Source : F. Legrand).

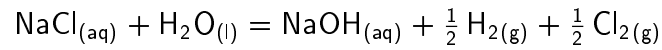
II - Etude d'une électrolyse : le procédé chlore-soude

Définition – **Electrolyse** : réaction électrochimique non favorisée thermodynamiquement et permise par l'imposition d'une tension. Elle se produit dans un **électrolyseur**.

Un électrolyseur permet ainsi de convertir de l'électricité en énergie chimique.

A/ Description du procédé

Le procédé chlore-soude est un procédé électrolytique permettant de produire du dichlore à partir de chlorure de sodium :



Cela représente une production de 17 millions de tonnes de dichlore en 2017.

Les couples oxydant-réducteur en jeu sont les couples Cl_2/Cl^- ($E^\circ = 1,358 \text{ V}$) et H^+/H_2 ($E^\circ = 0,00 \text{ V}$). La réaction de fonctionnement est donc bien défavorable thermodynamiquement.

L'oxydation du chlore se fait sur une anode à base de titane recouverte d'oxydes de métaux précieux, appelée DSA (*dimensionally stable anode*), permettant de faibles sur-tensions. La cathode était initialement à base de mercure. Aujourd'hui, elle est de même constitution que l'anode et la cellule d'électrolyse est appelée **cellule à membrane**.

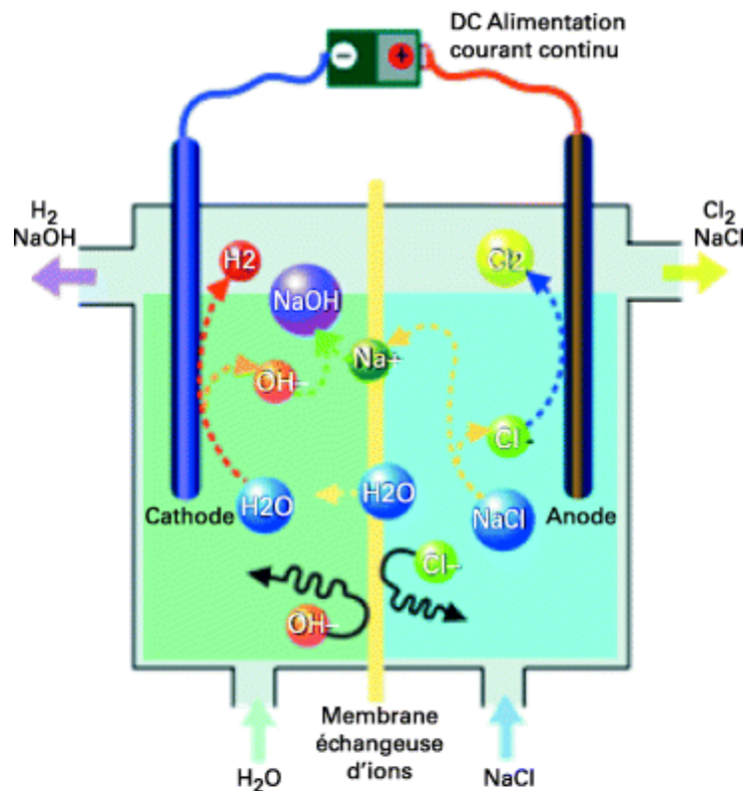


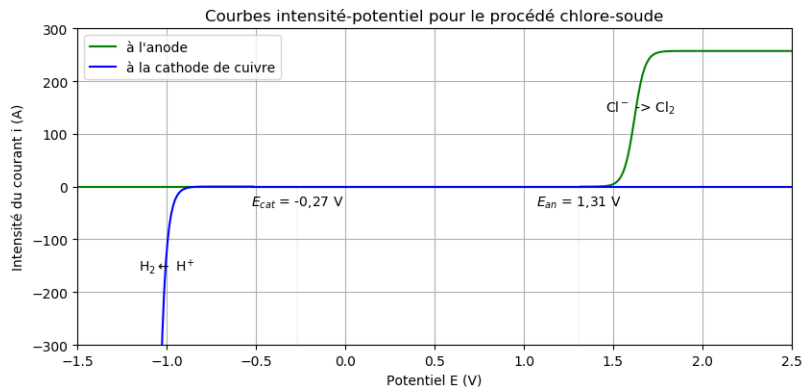
Figure 3 – Cellule à membrane pour le procédé chlore-soude (Source : Tech Ingé).

B/ Allure de la courbe intensité-potential

Script Python – Construction des courbes intensité-potential pour le procédé chlore-soude, à 70°C , pour un compartiment cathodique à $\text{pH} = 8$.

La tension à appliquer pour l'électrolyse a pour expression :

$$U(i) = U(i = 0) + \eta_{an} - \eta_{cat} + ri > U(i = 0) \quad (5)$$



C/ Rendement faradique

Pour déterminer si un processus d'électrolyse est efficace, on définit le **rendement faradique** comme le rapport de la charge ayant effectivement servi à la formation de dichlore sur la charge fournie par le générateur :

$$\eta_{far} = \frac{2 n(\text{Cl}_2) \mathcal{F}}{I \Delta t} \quad (6)$$

Application numérique – Le procédé forme 79,5 kg/h si l'intensité imposée vaut $I = 120\,000 \text{ A}$. On en déduit que le rendement faradique du procédé vaut $\eta_{far} = 93\%$.

Conclusion

Les piles et électrolyseurs permettent respectivement de convertir l'énergie chimique en électricité et inversement. On les utilise au quotidien et leurs fonctionnements peuvent être rationalisés à l'aide d'outils de l'électrochimie, notamment les courbes intensité-potentiel. On remarque d'ailleurs que les procédés sont toujours limités par les surtensions des systèmes anodique et cathodique et par la chute ohmique présente dans le circuit.

Il est également possible de concevoir des systèmes renversables pouvant à la fois jouer le rôle de pile et d'électrolyseur. Ils sont appelés accumulateurs et ce sont eux que l'on trouve dans les batteries de voiture (accumulateur au plomb) ou dans celles des téléphones mobiles (batterie lithium-ion).