

LC8 : Applications aux courbes intensité-potentiel

Element imposé : Piles et accumulateurs Autre possible : Choix des électrodes

Niveau : L2

Prérequis :

- Thermodynamique électrochimique (Relation de Nernst) L1
- Courbes intensité-potentiel (système lent/rapides, facteurs de limitation (transfert de charge, matière), notion de surtension L2
- Principe d'une pile et d'un électrolyseur (L1)

Difficultés :

- Différencier accumulateur

Séquence pédagogique

- TP Etude de la pile Daniell

Objectif :

- Savoir prédire à partir d'une courbe $I = f(E)$ si un système pourrait fonctionner en tant que pile / accumulateur
- Savoir déduire d'une courbe $I = f(E)$ certaines caractéristiques d'une pile/accumulateur
- Connaître quelques exemples de pile/acc et leurs applications.

Biblio : *Linden's Handbook of batteries*, Miomandre, Fosset PC

Leçon qui se tient en elle-même sur les piles et les accumulateurs, pas d'autres applications des courbes $I=f(E)$. Pas besoin de se placer en L3 car pas de corrosion. On a simplement besoin de l'introduction au courbes $I=f(e)$. Savoir où se trouve l'anode et la cathode. Cours se place en suite logique au cours introductif.

Introduction

Dernier cours, introduction de cinétique électrochimique avec les courbes $I=f(e)$. Thermodynamiquement favorisée ne veut pas dire cinétiquement possible. On a vu les systèmes rapides et lents (dérivée du potentiel = 0 à $I = 0$). Limitation sour par le transfert de charge, soit par le transfert de matière. Pile : courant, accumulateur probablement nouveau :

Pile : converti de l'énergie chimique en énergie électrique.

Accumulateur : pile qui est capable d'être rechargée

1 Cinétique des réactions électrochimique

1.1 Intensité comme mesure de la vitesse

1.2 Dispositif expérimental pour le tracé des courbes courant tension

1.3 Facteurs influençant la cinétique

2 Fonctionnement d'une pile

2.1 Pile à courant nul

On trace une courbe intensité potentiel pour un couple redox qqn avec un système rapide. Pas de courbe nulle à $I=0$ car les piles sont toujours des systèmes rapides. On observe la réaction $Ox_2 + Red_1 = Ox_1 + Red_2$ on a alors

$$E_{2eq} = E(Ox_2/Red_2) + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right)$$

Et $U = E_{2eq} - E_{1eq}$ la **force électromotrice de la pile**

La tension affichée par le voltmètre est la **f.e.m. de la pile**.

2.2 Pile en fonctionnement

$U_{eff} = U + (\eta_c - \eta_a) - Ri$ et Ri est la chute ohmique causée par la résistance du circuit, on peut alors représenter la pile comme un générateur de Thévenin. Les η_i sont les surtensions causées par le passage d'un courant.

Le point de fonctionnement de la pile correspond à la tension pour laquelle $i_a = i_c$

Or,

$$E_{1eq} = E(Ox_1/Red_1) + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{[Ox_1]}{[Red_1]}\right)$$

Donc avec la diminution de la concentration en $Ox_2 + Red_1$, on a diminution de la f.e.m. donc on peut observer une courbe de décharge de la pile $I = f(t)$

2.3 Comparaison de piles

Pile Leclanché : première pile utilisée Zn/MnO₂. Les piles alcalines sont des piles leclanché avec des électrolyte différent : NaOH au lieu de NH₄CL. On observe qu'on peut comparer les piles selon leur tension nominale = tension à vide et leur énergie massique. $P_{moy} = U_{moy} \cdot I_{moy}$ définis par la courbe de décharge de la pile. On prend E massique en multipliant la puissance par la durée de vie et on divise par la masse de la pile.

3 Fonctionnement d'un accumulateur

3.1 Condition pour qu'un système soit un accumulateur

On doit avoir une recharge efficace

3.2 Fonctionnement de l'accumulateur en mode électrolyseur

On fait une règle du gamma : réaction défavorable

3.3 Comparaison d'accumulateur

Accumulateur au plomb et batterie lithium-ion (P.N 2019)

Conclusion

Quelques systèmes classiques et comment ils fonctionnent

Questions

- D'où vient la formule de Nernst ? Le 0,06 correspond à $\ln(10)RT/F$ et la formule de Nernst vient de l'enthalpie libre de réaction
- Quelle est l'origine physique d'une surtension ? Limitation par transfert de charge, dépend de la concentration en espèces.
- Le lithium dans les batteries de lithium-ion ? Possibilité d'embrassement.
- Enjeu environnementaux ? Recyclage, on jette les piles avec les déchets ménagers.
- Sur les accumulateurs, en terme de cycle de vie, on en est où ? Plusieurs milliers de cycles pour le Li et moins pour l'accumulateur au plomb.
- Caractéristique des accumulateurs qui différencie les accumulateurs au Cd et au Li ? Effet mémoire
- Quelle est l'équation de Butler-Volmer ?
- Courant dans le cursus qu'on introduise les piles et accumulateurs par la cinétique et non thermo ? Quand on commence, on commence par la thermodynamique pour déduire beaucoup de choses simplement.
- Etude de la pile Daniell en TP qu'est-ce qu'on y met ? On trace sa caractéristique pour déterminer sa chute ohmique ? et on peut tracer la courbe $I=f(E)$
- Traitement des accumulateurs en TP ? Piles à combustibles assez visuel (gaz). Autre type d'accumulateur ?
- Ajouter quelque chose à la définition de pile ? différence pile et accumulateur ? Réversibilité volontairement occultée pour ne pas donner de la confusion aux élèves car système équilibrer.
- Règle du gamma ?

Débrief : Faire le lien avec le système réel : bonne idée Biblio : miomandre Electrochimie, Fosset PC-PC*