

# LC-28-Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)

Maud

12 juin 2022

## Pré-requis

- 

## Références

- [1] Romain Barbe and Jean-François Le Maréchal. *La chimie expérimentale : CAPES et agrégation de sciences physiques. 2. Chimie organique et minérale*. Sciences sup Chimie. Dunod, Paris, 2007.
- [2] Danielle Cachau-Herreillat. *Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie*. LMD Chimie fiches pratiques. De Boeck, Bruxelles, 2e édition. édition, 2011.
- [3] Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, and Frédéric Lahitète. *Chimie tout-en-un : MP-PT*. J'intègre tout-en-un. Dunod, Paris, 2014.
- [4] Pierre Grécias and Stéphane Rédoglia. *Compétences prépas : MP, MP\*, PT, PT\* Chimie*. Tec et Doc, Lavoisier, 2014.
- [5] Jean-François Le Maréchal and Bénédicte Nowak-Leclercq. *La chimie expérimentale : CAPES et agrégation de sciences physiques. 1. Chimie générale*. Sciences sup Chimie. Dunod, Paris, 2004.
- [6] Florence Porteu-de Buchère. *Épreuves orales de chimie : CAPES, agrégation physique, chimie*. Je prépare. Dunod, Malakoff, 4e édition. édition, 2019.

## Table des matières

<b>1 De l'énergie chimique à l'énergie électrique : Les piles</b>	<b>4</b>
1.1 La pile Daniell : Principe de fonctionnement . . . . .	4
1.2 Approche thermodynamique . . . . .	5
1.3 Capacité d'une pile . . . . .	6
1.4 Approche cinétique . . . . .	6
1.5 Aspect environnemental . . . . .	7
1.6 Optimisation des paramètres . . . . .	8
<b>2 De l'énergie électrique à l'énergie chimique</b>	<b>8</b>
2.1 Approche thermodynamique - électrolyse de l'eau . . . . .	8
2.2 Approche cinétique : électrolyse de l'eau . . . . .	8
<b>3 Accumulateurs</b>	<b>9</b>
3.1 Positionnement du problème . . . . .	9
3.2 Exemple de l'accumulateur au plomb . . . . .	9
3.3 Exemple de l'accumulateur lithium-ion . . . . .	9
⚡ Explication de l'electroraffinage	

## Introduction pédagogique

### Objectifs pour les profs

- Illustrer une deuxième application des diagramme i-E après les phénomènes de corrosion humide
- illustrer un des aspects du problème énergétique : difficulté de stockage et rendement
- Séparer les notions thermodynamiques et cinétiques
- Conventions des signes pour les surtensions
- Familiarisation avec les courbes intensités-potentiels qui restent toujours un obstacle pour les élèves

### Objectifs pour les élèves

- Réussir à lire et interpréter les courbes intensité-potential pour en déduire quel conversion d'énergie peut avoir lieu ou non
- Être capable de déterminer la capacité d'une pile
- Repérer les paramètres à optimiser dans la fabrication d'une pile et d'une électrolyse

Ces courbes sont utilisées pour justifier ou prévoir le fonctionnement de dispositifs d'intérêt industriel, économique et écologique mettant en jeu la conversion énergie chimique-énergie électrique ou énergie électrique-énergie chimique , qu'ils soient sièges de réactions d'oxydoréduction spontanées (piles électrochimiques, piles à combustibles, phénomènes de corrosion humide) ou forcées (électrolyseurs et accumulateurs).

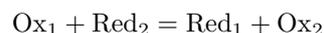
Ce cours sera suivi d'une séance de TD dans laquelle une approche documentaire sur les accumulateurs sera étudiée. C'est pour cela que l'étude de l'accumulateur ne sera pas faite en profondeur dans cette leçon, pour laisser les élèves mettre en application ce qu'ils ont appris lors de l'étude des piles et des électrolyseurs.

## Introduction générale

**Stockage de l'énergie** La possibilité d'utiliser de l'électricité de façon nomade (téléphone, transport, éclairage, outillage etc.) est indispensable. Dans la vie quotidienne, la façon la plus simple d'avoir de l'électricité «nomade» est de la générer à partir de produits chimiques. En effet, des panneaux photovoltaïques de un mètre carré (20 kg) produisent au mieux 1/2kW, ce qui ne permet pas de faire fonctionner une voiture (50 kW), ni même une machine à laver (2 kW). Avec les considérations environnementales actuelles, l'énergie électrique produite à partir de sources renouvelables est de plus en plus présente. Cela pose néanmoins des problèmes de stockage et restitution de cette énergie. Par exemple, le maximum de production des panneaux solaires à midi, avec un maximum de consommation à 20h. Une des pistes pour stocker cette énergie est de la transformer sous forme d'énergie chimique pour ensuite la restituer. **Cellule électrochimique** On va s'intéresser à une cellule électrochimique, c'est à dire deux demi-piles (électrodes + bain électrolytiques) reliés par un pont électrolytique. L'existence de 2 électrodes de natures différentes amènent a priori une différence de potentiel E entre ces deux électrodes. De plus, ces électrodes sont le siège de réactions d'oxydoréduction, qui mettent en jeu un échange d'électrons. Il y a alors un courant électrique i. Ainsi, on voit le lien entre la réaction chimique et l'énergie électrique.

Mais l'utilisation de l'énergie électrique à des fins chimiques telles que la production d'aluminium (40 000 tonnes par an) ou de cuivre (chiffre?) est aussi très importante.

**Rappels** Dans un cas général, la réaction qui se produit s'écrit sous la forme :



en notant n le nombre d'électrons échangés lors d'une équivalence de cette réaction. On a alors un travail énergétique de la forme  $W' = Edq$  avec  $dq = nFd\xi$ .

On peut montrer (Fosset Mp p.209) que :

$$\Delta G \leq W'$$

Autrement dit, le travail reçu par l'extérieur  $-W'$  est toujours inférieur à l'opposé du travail chimique à cause des irréversibilités. On distingue deux cas :

- Si  $W' < 0$ , on récupère du travail : on a donc une **pile**. Dans ce cas on a  $\Delta_r G = -nF\Delta E$  avec  $\Delta E > 0$  : sens thermodynamiquement favorable
- Si  $W' > 0$ , on donne du travail à la cellule donc on a une **électrolyse**. On force le sens non favorable thermodynamiquement

**Remarque**

La leçon est longue... Les piles ont déjà été vues en première année (voir LC-33- Oxydant-Réducteurs). On peut aller vite sur les piles. Sources des LC précédentes : Benjamin Monnet, Julie Deleuze ; Clément Gidel

# 1 De l'énergie chimique à l'énergie électrique : Les piles

## 1.1 La pile Daniell : Principe de fonctionnement

### But

Cette partie a déjà été faite dans la LC-33-Oxydants-réducteur. Ce qu'il faut mettre en évidence ici c'est surtout l'existence d'une résistance interne et des surtensions. Pour cela, on fait une comparaison entre résultats thermodynamiques et expérimentaux.

**Pile Daniell** Cette pile a été inventée par le chimiste britannique John Daniell en 1836 au moment où le développement du télégraphe faisait apparaître un besoin urgent de sources de courant sûres et constantes. Elle se démarquait de la pile Volta (première pile) par sa plus haute tension à vide et surtout par son caractère non-polarisable : dans la pile Volta, le dihydrogène produit venait s'intercaler entre les disques ; ce qui la rendait très vite non fonctionnelle.

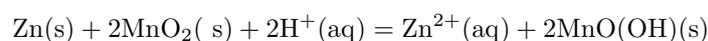
### Définition

Une **pile** est un dispositif susceptible de fournir de l'énergie électrique (circulation d'électrons) à un circuit interne. Elle est constituée de **deux demi-piles** contenant chacun les deux membres du couple oxydant/réducteur. Dans de nombreuses situations, il est nécessaire de séparer physiquement les espèces chimiques des deux demi-piles.

**Rôle du pont salin** Le pont salin contient des ions qui peuvent migrer dans un gel, par exemple  $K^+$ ,  $NO^-$ . Il permet le passage du courant électrique d'un béccher à l'autre, sans que les solutions ne se mélangent. Le courant peut donc circuler dans le circuit et alimenter un dipôle.

**Bonus : fabrication du pont salin** Un pont ionique très pratique peut-être constitué par un tube en U de quelques millimètres diamètre rempli d'un gel préparé à partir d'une solution de nitrate de potassium à 5% en masse d'agar-agar à 1% que l'on fait bouillir. Le tube en U a été rempli alors que la solution est encore chaude et liquide. Le gel est ainsi formé dans le tube en U, empêchant le mélange. On peut aussi utiliser un papier-filtre, trempé avec une solution contenant un électrolyte inerte. D'autres exemples de jonction électrolytique incluent les frittés. On utilise  $KNO_3$  car les ions ont une mobilité semblable, ce qui réduit le potentiel de jonction. Maintenant, l'information qui nous intéresse lorsque l'on utilise des piles est simple : que peut-on alimenter avec ? Dit autrement, que peut-on récupérer lors de l'utilisation d'une pile ? D'après vos connaissances en physique, vous savez que trois quantités vont être intéressantes à étudier : la tension  $e$ , l'intensité  $i$ , et le travail électrique, produit de  $e$  et  $i$ . Bien entendu, ces quantités sont reliées entre elles pour une pile donnée.

**Bonus : pile saline/pile Leclanché** Une pile Leclanché est un type de pile électrique primaire fonctionnant par oxydoréduction entre le zinc (Zn) et le dioxyde de manganèse ( $MnO_2$ ), avec un électrolyte constitué de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium. Également appelée pile saline ou pile sèche, son principe est à l'origine des piles cylindriques ou bâton. Sa force électromotrice vaut 1,5 V. L'anode en zinc est en contact avec un gel de chlorure de zinc  $ZnCl_2$  et de chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$ , qui constitue la solution saline. La cathode est une électrode de graphite recouverte d'oxyde de manganèse  $MnO_2$ . La réaction globale de la pile est alors Cette relation cache le fait qu'en réalité on a d'abord une réduction de  $NH_4^+$  en  $H_2 + NH_3$ , suivi d'une réaction du dihydrogène avec l'oxyde de manganèse et d'une complexation du zinc avec l'ammoniac. **Bonus : piles alcalines** On appelle pile alcaline un type de pile électrique primaire dont l'électrolyte est alcalin. Les modèles les plus courants sont la pile alcaline zinc-dioxyde de manganèse ( $Zn-MnO_2$ ), et la pile alcaline lithium-dioxyde de manganèse ( $Li-MnO_2$ ). La pile alcaline a remplacé la pile saline (dite Pile Leclanché) dans l'usage domestique. La pile alcaline zinc-dioxyde de manganèse, que l'on appelle souvent pile alcaline par abus de langage, tire son nom du fait que ses deux électrodes, l'électrode négative en zinc et l'électrode positive en dioxyde de manganèse, sont plongées dans un électrolyte alcalin d'hydroxyde de potassium, par opposition à l'électrolyte acide de la pile saline (zinc-carbone) qui offre la même tension nominale et la même taille. Dans une pile alcaline, l'anode (électrode négative) est constituée de poudre de zinc (offrant une surface de réaction plus grande et un flux d'électrons accru) et la cathode (électrode positive) de dioxyde de manganèse. Les piles alcalines classiques sont comparables aux piles zinc-carbone, mais la différence tient à ce que les piles alcalines utilisent de l'hydroxyde de potassium (KOH) comme électrolyte au lieu du chlorure d'ammonium ou du chlorure de zinc.



Dans les types de piles bâtons standard "AAA", "AA", "C", "sub-C" et "D", l'anode correspond à l'extrémité plate tandis que la cathode est celle avec un bouton en relief. Ce bouton correspond à la capsule de métal revêtant l'extrémité du charbon central dans les piles "salines", mais il ne reflète guère la structure interne de la pile alcaline, dont la cathode est sur la périphérie, tandis que celle d'une pile saline est le charbon central. **Bonus : utilisation des piles** Les piles alcalines sont de loin les plus utilisées dans le monde. En France, les ventes de pile alcaline représentent à elles seules plus

de deux tiers du marché. Les piles salines sont pour leur part plus adaptées à des appareils électriques nécessitant une faible énergie comme par exemple un réveil ou une peluche. Pour alimenter des appareils nécessitant plus de puissance, la pile saline montre alors des problèmes de performance. Le gros avantage de ce type de pile, c'est son faible coût contrairement aux piles à lithium. Les piles en question ne sont pas adaptées à un usage quotidien, mais plutôt à des produits spécifiques. La pile au lithium possède les caractéristiques inverses d'une pile saline : son prix d'achat est supérieur aux autres types de piles, mais ses composants permettent d'alimenter efficacement et durablement des appareils énergivores. Ces attributs font de la pile au lithium une pile de luxe, mais également la moins vendue à l'heure actuelle.

On peut retrouver le potentiel à vide de la pile théoriquement grâce à l'équation du potentiel de Nerst associé à l'équation :  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ .

- mouvement des électrons
- sens du courant
- mouvement des ions dans le pont salin
- demi-équation à chaque borne
- bornes de la pile et leur nom

### Manip

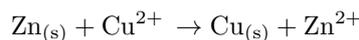
On montre devant le jury le montage de la pile en faisant le lien entre la slide et ce que l'on voit.

### Transition

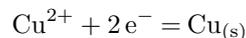
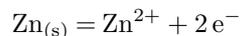
On voit que l'on a un transfert spontanée d'électrons d'une demi-pile à l'autre. L'objectif ici est donc de récupérer cette énergie pour alimenter un circuit et des composants électriques (ici on se contentera d'une résistance ou au mieux d'une petite LED). Pour cela, on va quantifier thermodynamique notre système à l'aide de l'équation des potentiels de Nernst, vue en première année.

## 1.2 Approche thermodynamique

L'étude qui suit est faite à vide/ en circuit ouvert. On rappelle l'équation de fonctionnement déduite de la polarité de la pile (cf. ci-dessus) Son équation de fonctionnement est donc



Un pile correspond à la juxtaposition de deux demi-piles :



. Il est possible de calculer le potentiel de chacune des électrodes (à 298 K ) en utilisant l'équation de NERNST. Ainsi :

- $E_{\text{Zn}} = E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a (\text{Zn}^{2+})$  avec  $E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$
- $E_{\text{Cu}} = E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a (\text{Cu}^{2+})$  avec  $E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$

L'enthalpie de cette réaction d'oxydoréduction est donnée par

$$\Delta_r G = -2F \Delta E = -nF (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}) \quad (1)$$

$$= \Delta_r G^{\circ} + RT \ln Q_r \quad (2)$$

Donc  $\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} = -2F (E^{\circ}(\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Zn}))$ , avec  $E^{\circ}(\text{Cu}) = 0.159 \text{ V}$  et  $E^{\circ}(\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$ . On trouve  $\Delta_r G^{\circ} < 0$  donc la réaction est thermodynamiquement favorisée.

Pour une mélange équimolaire,  $\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ}$  donc la réaction a bien lieu dans le sens direct. La cathode est donc l'électrode du cuivre et l'anode celle du zinc. Dans le circuit extérieur qui reçoit l'énergie les électrons vont du zinc vers le cuivre. L'anode est donc le pole négatif et la cathode le pole positif dans une pile.

Dans l'écriture conventionnelle d'une pile, le pôle positif est traditionnellement placé à droite : la pile Danielle est schématisée



La double barre représente le pont salin. La force électromotrice est la valeur limite de LA différence de potentiel électrique netre les deux électrodes pour un courant nul à travers la cellule. On parle aussi de tension à vide. On va donc pouvoir utiliser le transfert d'électrons causé par cette réaction spontanée pour récupérer de l'énergie électrique.  $\Delta E = (E^\circ(\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}))$  donc on s'attend à retrouver 0.92 V environ.

#### Manip qualitative

On mesure la fem à vide de la pile. On la compare au résultat théorique trouvé ci-dessus. On oublie pas les incertitudes sur la mesure.

On ajoute de la soude dans une demi-pile pour faire précipiter les ions (cuivre par exemple). On montre que la fem chute car la concentration en ion à diminuer (cf. expression de l'enthalpie de réaction.)

#### Transition

On peut quantifier cette quantité de charge électrique que l'on espère récupérer via cette réaction d'oxydoréduction spontanée. C'est ce qu'on appelle la capacité d'une pile.

### 1.3 Capacité d'une pile

En fonctionnement, la pile débite jusqu'à ce qu'un nouvel état qu'équilibre soit atteint ; ce qui se traduit par un équilibrage des potentiels d'électrode :  $\Delta E = 0$ . La capacité disponible  $Q$  (ou quantité d'électricité disponible) d'une pile est la charge de la quantité maximale d'électrons pouvant circuler.

$$Q = nF$$

On rappelle que  $\mathcal{F}$  est la quantité de charge électrique contenue dans une mole d'électrons, soit  $\mathcal{F} = eN_A$ . Dans le cas de la pile Daniell 2 électrons circulent à chaque atome de Zn (ou ion Cu) consommé.  $Q$  va donc dépendre de la quantité de matière du réactif limitant de la réaction de fonctionnement de la pile. AN : en fonction de la concentration de la solution de Cu qu'on aura choisie pour l'expérience

$$Q = 2[\text{Cu}]_0 V_0 \mathcal{F}$$

#### Remarque

Ici, on suppose que la réaction est totale, i.e l'intégralité des constituants à l'état initial vont réagir.

#### Transition

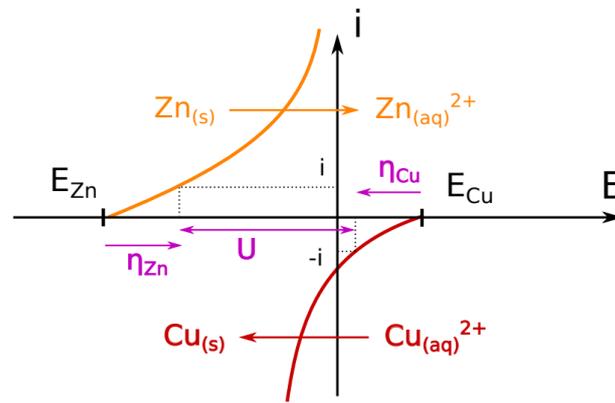
On vient d'établir une approche thermodynamique de la pile, i.e la réaction est sensé se faire. Mais on a déjà pu voir que la cinétique d'une réaction n'est pas à négliger, sachant que nous nous intéressons au courant et que ce dernier est défini comme le rapport entre la quantité de charge électrique débitée pendant un durée fixée. Théoriquement on a les courbes  $i$ - $E$  suivantes. On fixe la tension grâce à une résistance dans le circuit et on se rend compte que l'intensité qui parcourt le circuit n'est pas celle prévue par la thermodynamique.

### 1.4 Approche cinétique

l'étude qui suit est une étude en fonctionnement de la pile. [3] p.145 [4] p.238

Lorsque le circuit est fermé sur un circuit électrique. Une unique intensité peut traverser le circuit ce qui fixe le courant anodique et cathodique des deux demi-piles :  $i_a = -i_c$ , car on rappelle que par convention le courant cathodique est négatif. Ainsi, il est possible de faire apparaître sur les courbes intensité-potentiel la valeur des potentiels pris par chaque électrode et la force électromotrice  $\Delta E$  obtenue lors de la décharge. On se rend compte de plusieurs choses :

- Pour générer un courant  $i$  les potentiels s'écartent forcément des potentiels d'équilibre
- il faut prendre en compte les surtensions au courant correspondant.


 FIGURE 1 – Courbe  $i$ - $E$  pour le fonctionnement de la pile Daniell

On constate expérimentalement que la tension  $U$  délivrée par la pile est toujours inférieure 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 pas un effet joule au sein de la cellule électrochimique (résistance interne  $r$ ). On a donc la tension

$$U = \Delta E(i) - ri = \underbrace{E_{Cu}(i=0) - E_{Zn}(i=0)}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{\eta_{Zn}(i) - \eta_{Cu}(i)}_{\text{Surtension : cinétique}} - \underbrace{ri}_{\text{chute ohmique}}$$

### Remarque

Les signes devant les surtensions dépendent de la convention prise et du signe qui leur sont attribués.

Il apparaît clairement que si on souhaite une intensité plus élevée en diminuant la résistance extérieure, la force électromotrice diminuera. La force électromotrice obtenue est aussi plus faible la différence des potentiels d'équilibre prévue par la formule de NERNST, notée  $\Delta E(i)$ .

Pour l'expliquer il faut tenir compte des milieux électrolytiques qui séparent les électrodes. Ces milieux jouent un rôle pour le transport du courant et contribuent à la différence de potentiel qui existe entre les électrodes par un terme qualifié de chute ohmique. Cette contribution est décrite par une résistance appelée résistance interne, notée  $r$ . Celle-ci dépend de la nature des ions et de leur concentration. Ce terme  $ri$  de chute ohmique s'ajoute aux autres contributions décrites par les phénomènes aux électrodes et diminue les performances du dispositif. Pour un générateur, la force électromotrice délivrée est de la forme :

$$e = e^{\circ} - ri$$

Donc plus le courant est élevé plus les pertes le sont aussi. Cette dernière équation permet de prévoir la valeur de la tension à vide, sachant la résistance interne. Expérimentalement, on peut faire le calcul théorique suivi d'une mesure expérimentale pour en déduire la résistance interne.

### Manip qualitative

[5] p.191 [2]P.244 On branche la pile à une résistance, la tension chute. Avec la caractéristique  $E(i)$ , la pente donne la résistance interne, de l'ordre de  $1.5\Omega$ . On peut mesurer la résistance interne pour une pile Daniell "classique" avec un pont salin en tube et une pile avec une membrane pour séparer les deux compartiments pour montrer la différence.

L'origine de la chute ohmique est plutôt la résistance interne plutôt que la surtension.

Pour minimiser la chute ohmique, il faut utiliser des électrolytes très concentrées et constituées d'ions mobiles. D'autre part, l'utilisation de verres frittés, ponts salins ou membranes qui séparent les compartiments cathodiques et anodiques fait croître de façon importante la résistance interne. Ils sont donc à éviter si l'on souhaite un dispositif délivrant une puissance (donc une intensité) élevée.

## 1.5 Aspect environnemental

On voit souvent des bacs dans les grandes surfaces destinés à la récupération des piles usagées afin qu'elles ne soient pas jetées à la poubelle. On voit pourquoi par exemple pour la pile Daniell : elle est constituée de métaux lourds,

qui peuvent être toxiques ou très polluants et qui ne doivent donc être ni brûlés, ni enfouis. De plus, les métaux lourds sont pas faciles à obtenir et en quantité limitée dans la nature ! Il est donc intéressant de les recycler et de les réutiliser !

## 1.6 Optimisation des paramètres

[4] p.239

- une fem élevée : oxydant et réducteur fort (cf. pile alcaline)
- surtensions faibles (système rapide)
- résistance interne faible (membrane, etc)

## 2 De l'énergie électrique à l'énergie chimique

### But

Obtenir la tension seuil à appliquer pour réaliser une électrolyse et comprendre d'où elle vient

### 2.1 Approche thermodynamique - électrolyse de l'eau

Les électrolyseurs sont des récepteurs électrochimiques. Leur bilan de fonctionnement correspond désormais à une réaction chimique forcée.

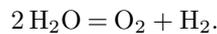
[5] p.187 pour le protocole de la pile à hydrogène

[4]p.241 On fait le montage. On se rend compte expérimentalement que l'on a un dégagement gazeux dans les réservoirs seulement à partir d'une tension seuil  $U$  imposée par le générateur.

Les dégagements au niveau des deux électrodes sont :

- la réduction cathodique de l'eau :  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$
- l'oxydation anodique :  $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

dont le bilan peut s'écrire tel que :



On considère ici une réaction non spontanée donc d'après ce qui a été dit dans l'introduction, on a  $W' \geq \Delta_r G d\xi$  donc on a  $n\mathcal{F}U \geq n\mathcal{F}(E_c - E_-)$ . D'où la tension à imposer  $U$  vérifie  $U \geq U_{min} \geq E_c - E_-$ .

Comme les espèces sont dans leur état standard, on a alors  $U_{min} = 1,23\text{V}$

### Transition

Ici, on a une condition nécessaire pour que l'électrolyse se produise mais elle n'est pas suffisante. Pour trouver cette tension seuil, on a besoin de prendre en compte l'aspect cinétique de l'électrolyse.

### 2.2 Approche cinétique : électrolyse de l'eau

On peut tracer la caractéristique de la cellule à électrolyse, i.e  $I=f(U)$ . On remarque que le courant  $i$  est extrêmement faible jusqu'à une tension seuil  $U_S$  limite à partir de laquelle on commence à voir apparaître un dégagement gazeux. Au delà de ce point, l'intensité augmente rapidement. Cette tension seuil est également appelée tension d'électrolyse. On trouve de manière similaire que lors de l'étude de la pile :

$$U = \underbrace{U_{min}}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{\eta_a(i) - \eta_c(i)}_{\text{Surtension : cinétique}} - \underbrace{ri}_{\text{chute ohmique}}$$

### Surtension de l'électrolyse de l'eau

Expérimentalement on relève la tension seuil (apparition de bulles), on obtient la somme des surtensions cathodiques et anodiques.

**Remarque**

Le dihydrogène est utilisé pour la synthèse de l'ammoniac (50 %), raffinage et désulfuration des hydrocarbures (37 %), synthèse du méthanol (12 %). Mais ce n'est pas la méthode la moins onéreuse. Pour le O<sub>2</sub>, on préfère l'extraire de l'air ambiant et pour obtenir H<sub>2</sub> on utilise le reformage du méthane CH<sub>4</sub>. Il faut tout de même signaler que l'électrolyse ne produit que des produits d'intérêts alors que le reformage du méthane produit aussi du CO<sub>2</sub>.

**Remarque**

Application de l'électrolyse : pour plaquer des métaux pour purifier les métaux

On vient de convertir de l'énergie électrique en énergie chimique. D'après notre étude sur les piles, on a donc une pile qui peut débiter et fournir de l'énergie.

On peut calculer le rendement faradique de cette électrolyse. Il est égal au nombre de moles de gaz produit lors de l'électrolyse sur le nombre de moles théorique produit grâce au courant qui circule dans le circuit.

**Transition**

Maintenant que l'on a vu la possibilité de convertir réciproquement de l'énergie chimique en énergie électrique. On voudrait être capable de faire les deux processus avec le même système physico-chimique. C'est ce qu'on appelle des accumulateurs.

## 3 Accumulateurs

### 3.1 Positionnement du problème

[4] p.251

**Support Impossibilité du rechargement de la pile Daniell** Peut-on recharger la pile Daniell ? En regardant les portions d'oxydation de Zn et de réduction de Cu des courbes IE, on voit alors la tension à appliquer augmente avec les surtensions et l'intensité. On superpose les courbes de l'eau avec comme surtension  $\eta_a = +0.5V$  sur le cuivre et  $\eta_c = -0.75V$  sur le zinc. Ainsi, la pile Daniell ne peut pas être rechargée car l'on va d'abord réduire l'eau pour former du dihydrogène et une fois que tout le cuivre se sera redéposé, on va aussi former du dioxygène. L'échauffement par effet Joule peut causer une explosion ! Ainsi, il ne faut pas recharger de piles non-rechargeables. Pour pouvoir construire une pile rechargeable, il faudrait encore augmenter la surtension, en utilisant une électrode de mercure par exemple, mais toxique. Ainsi, il est en général très dangereux de placer une pile quelconque dans un chargeur pour accumulateur, car de nombreuses piles vont former des gaz lors de l'électrolyse qui pourraient exploser. D'un point de vue cinétique, l'électrolyse va devoir se faire d'une manière assez "intelligente". Si l'on reprend les courbes  $i/E$ , on voit qu'il est inutile (et même dangereux) de tenter d'augmenter la vitesse de recharge en augmentant fortement le courant que l'on fait circuler dans la cellule d'électrolyse : cela entraîne en fait l'électrolyse du solvant, qui va bien souvent donner lieu à la création de gaz et donc à des risques explosifs.

**Définition**

Un **accumulateur électrochimique** fonctionne soit en récepteur soit en générateur, et permet ainsi de stocker réversiblement de l'énergie électrique pour l'utiliser ultérieurement. Les batteries correspondent à une suite d'accumulateurs en série ou en parallèle pour fournir une tension, une intensité, ou une puissance donnée.

Lors de la charge d'un accumulateur, il faut imposer une certaine tension pour permettre l'électrolyse mais il ne faut pas dépasser une certaine valeur pour ne pas électrolyser le solvant. Un autre critère qui est à prendre en compte dans la conception des accumulateur est la formation ou la consommation de gaz qui pour des raisons de sécurité réduit le nombre de réaction support pour la fonctionnement.

### 3.2 Exemple de l'accumulateur au plomb

### 3.3 Exemple de l'accumulateur lithium-ion

Source ici

## Bonus

### Electroraffinage du cuivre

(BONUS)

[6] p.190 [1] p.226

**Application industrielle** Ce procédé est industriellement employé pour la purification du cuivre, qualifiée d'affinage selon le vocabulaire propre à la métallurgie : l'électrode de cuivre à purifier est placée à l'anode et le cuivre pur se redépose à la cathode. La technique permet d'obtenir des cathodes de cuivre de pureté supérieure à 99,9% à partir d'anodes issues soit de la filière de fabrication du cuivre (production primaire par pyrométallurgie qui conduit à du cuivre de pureté 95% à 98%), soit de la filière du cuivre recyclé (production secondaire). Étant donné son importance et son coût croissant, le cuivre issu du recyclage prend une place de plus en plus grande et représente actuellement entre 30% et 40% du cuivre utilisé. Cette filière est d'autant plus valorisable que le cuivre est recyclable à l'infini et que l'on diminue largement ainsi la consommation d'énergie et la production de gaz à effet de serre par rapport à la production primaire. Les différents déchets (câbles, débris, tubes...) sont fondus avec grillages des résidus, agglomérés puis coulés en anodes pour l'affinage par électrolyse, selon le principe décrit ici.

**Rendement faradique** La vitesse du transfert d'électrons à travers l'interface métal-solution engendre un courant qui lui est proportionnel : il s'agit de la loi de Faraday. Nous parlons ici de processus faradique, lorsque le courant est issu d'une réaction d'oxydoréduction. Cependant il ne s'agit pas de la seule source de courant. Un processus non faradique implique seulement un réarrangement de charge, et non une réaction chimique. Il regroupe à la fois les effets résistifs (comme tout support matériel, le milieu n'a pas une conduction parfaite et s'oppose au mouvement des électrons.) et les effets capacitifs que nous pouvons expliquer grâce au modèle de la double couche électrochimique. Le conducteur ne permettant pas les excès de charge qu'en surface, une couche au contact du métal se charge avec des ions pour assurer l'électroneutralité locale. Le modèle le plus simple est de considérer la double-couche par un condensateur comprenant par définition 2 plaques chargées séparées d'une distance caractéristique. Il s'agit du modèle du Helmholtz. Par ailleurs d'autres réactions d'oxydo-réduction non souhaitées peuvent avoir lieu. Il est donc important dans la pratique de privilégier au maximum les processus faradiques. Comme dans la première partie, il est intéressant de calculer le rendement du dispositif. Il est ici donné par

$$\eta_{\text{faradique}} = \frac{Q_{\text{reaction}}}{Q_{\text{tot}}}$$

où :  $Q_{\text{reaction}}$  est la charge qui a participé à la réaction d'intérêt (ici la réduction du cuivre) et  $Q_{\text{tot}}$  la charge totale ayant circulé. Ces 2 grandeurs sont données par les relations :

$$Q_{\text{tot}} = \int i \, dt \quad \text{et} : \quad Q_{\text{reaction}} = \frac{2F \Delta m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}$$

**Discussion du coût de l'affinage, recyclage** L'affinage électrochimique du cuivre permet sa purification avec une consommation électrique de seulement 250 kWh par tonne de cuivre. Ce faible coût s'explique fait que la tension entre les électrodes est basse (0,3 V en pratique). Étant donné son importance et son coût croissant, le cuivre issu du recyclage prend une place de plus en plus grande et représente actuellement entre 30% et 40% du cuivre utilisé. Cette filière est d'autant plus valorisable que le cuivre est recyclable à l'infini et que l'on diminue largement ainsi la consommation d'énergie et la production de gaz à effet de serre par rapport à la production primaire. Les différents déchets (câbles, débris, tubes. . .) sont fondus avec grillages des résidus, agglomérés puis coulés en anodes pour l'affinage par électrolyse, selon le principe décrit ici.

### Evolution des batteries

Sources ici

## BO

<b>9.3. Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage</b>	
Conversion énergie chimique en énergie électrique : Approche thermodynamique.  Approche cinétique.	Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. Citer la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction. Déterminer la capacité d'une pile en Ah.  Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide. Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique.  <b>Mettre en œuvre une démarche expérimentale utilisant des piles.</b>
Conversion énergie électrique en énergie chimique : Caractère forcé de la transformation. Électrolyseur.  Recharge d'un accumulateur.	Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil.  Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur.  <b>Approche documentaire</b> : à partir de documents sur des accumulateurs (lithium ion, nickel-métal hydrure,...), comparer la constitution, le fonctionnement et l'efficacité de tels dispositifs.

FIGURE 2 – MP