

ENERGIES CHIMIQUE ET ÉLECTRIQUE : CONVERSION ET STOCKAGE

Sommaire

I	Conversion énergie chimique-énergie électrique : piles (générateurs primaires)	2
I.1	Situation du problème : de la corrosion à la pile	2
I.2	Approche thermodynamique (situation à l'équilibre $i = 0$)	3
	a - Lien entre $\Delta_r G$ et ΔE - tension à vide	3
	b - Relation de la tension à vide avec la température	3
I.3	Approche cinétique (Situation en évolution $i \neq 0$)	4
	a - Hypothèse thermodynamique : réaction spontanée (règle du γ)	4
	b - Lecture des courbes courant potentiel d'une pile	4
	c - Courbe de décharge - capacité - énergie massique	6
	d - Travail électrique/énergie maximal(e) récupérable : lien entre $\Delta G_{P,T}$ et W_e	6
I.4	Exemple courant : la pile alcaline "classique"	7
II	Conversion énergie électrique-énergie chimique	8
II.1	Electrolyseur	8
	a - Cinétique de l'électrolyse - seuil - caractère forcé de la transformation	8
	b - Exemples d'application : raffinage électrolytique du cuivre	9
II.2	Accumulateurs ou générateurs rechargeables	9
	a - Principe	9
	b - Cinétique de la recharge d'un accumulateur - contrainte de renversabilité	9
	c - Exemple : l'accumulateur au plomb (cf mise en oeuvre en TP)	10

I Conversion énergie chimique-énergie électrique : piles (générateurs primaires)

I.1 Situation du problème : de la corrosion à la pile

HYPOTHÈSE : on reprend l'expérience simple de corrosion différentielle cuivre-zinc par contact :

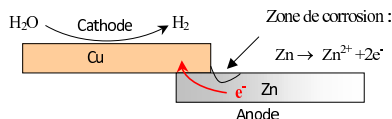


FIGURE VII.1 – Pile de corrosion différentielle cuivre-Zinc

IDÉE : on peut séparer la cellule galvanique en 2 demi-cellules afin de pouvoir exploiter le flux d'électrons \Rightarrow pile générant un courant extérieur exploitable ; c'est la Pile Daniell (1836 John Daniell)

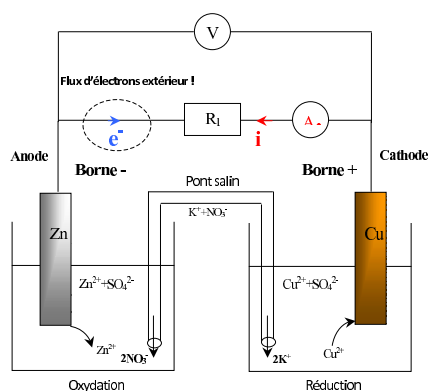
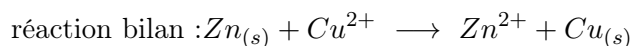


FIGURE VII.2 – Pile Daniell

COMMENTAIRES :

- A l'anode, il y a oxydation de l'électrode de Zinc dans la solution $ZnSO_4$: $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
- A la cathode, il y a réduction des ions Cu^{2+} de la solution $CuSO_4$: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$



- Le pont salin permet : $\left[\begin{array}{l} \text{la fermeture du circuit} \\ \text{la compensation électrique des ions produits/consommés} \end{array} \right.$

\Rightarrow **La pile constitue un générateur puisque un courant extérieur au dispositif est exploitable.**

RAPPEL : notation conventionnelle de la pile Daniell :



OBJECTIFS :

- Etude thermodynamique générale des piles **à l'équilibre**, soit $i = 0$

- Etude cinétique donc **hors équilibre**, soit $i \neq 0$
- Exemples divers

I.2 Approche thermodynamique (situation à l'équilibre $i = 0$)

a - Lien entre $\Delta_r G$ et ΔE - tension à vide

On rappelle l'équation de la réaction générique d'une pile : $n_1 Ox_2 + n_2 red_1 \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} n_1 red_2 + n_2 ox_1$

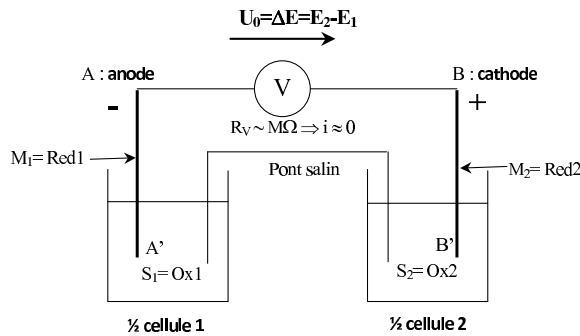


FIGURE VII.3 – Schéma général d'une pile

Reprenons le critère d'évolution attaché au "bon" potentiel pour les réactions rédox $G + n\mathcal{F}\Delta E\xi$, soit :

$$d[G + n\mathcal{F}\Delta E\xi] \leq 0 \quad \text{avec } \Delta E = E_2 - E_1$$

HYPOTHÈSE : la pile ne débite pas \implies situation d'équilibre donc : $d[G + n\mathcal{F}\Delta E\xi] = 0$

En appelant $U_0 = \Delta E = E_2 - E_1$ la **tension dite "à vide" i.e. sans débit**

$$dG = -n\mathcal{F}\Delta E d\xi$$

A $(P, T) = \text{cstes}$, on a : $dG_{P,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{(P,T)} \cdot d\xi = \Delta_r G \cdot d\xi$

la relation précédente devient donc **À RETENIR** :

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F} \underbrace{\Delta E}_{\text{tension à vide}}$$

b - Relation de la tension à vide avec la température

Prenons l'expression de l'"identité thermodynamique" de G :

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \Delta_r G \cdot d\xi$$

D'après la relation de Schwartz ou bien la première relation de Gibbs-Helmoltz, il vient :

$$\Delta_r S = \frac{\partial S}{\partial \xi} = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{P,\xi} = +n\mathcal{F} \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_{P,\xi}$$

Par ailleurs : $\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S = n\mathcal{F} \left(-\Delta E + T \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_{P,\xi}$

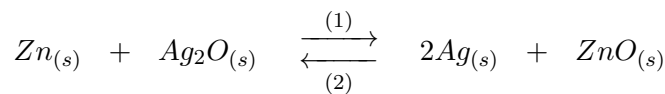
Ainsi :

$$\begin{cases} \Delta_r G = -n\mathcal{F} \cdot \Delta E \\ \Delta_r S = n\mathcal{F} \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_{P,\xi} \\ \Delta_r H = n\mathcal{F} \left(-\Delta E + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_{P,\xi} \right) \end{cases}$$

NB : ces lois seront vérifiées en TP sur le cas de la **pile à l'oxyde d'argent** :



de réaction bilan :



Pour un intervalle de température restreint ($\sim 50^\circ\text{C}$), on a $(\Delta_r H, \Delta_r S) \simeq \text{cstes}$

$$\text{et les espèces sont solides} \Rightarrow \Rightarrow \begin{cases} \Delta_r H \simeq \Delta_r H^0 \stackrel{\text{Ellingh}}{\simeq} \Delta_r H^0(298\text{K}) \\ \Delta_r S \simeq \Delta_r S^0 \stackrel{\text{Ellingh}}{\simeq} \Delta_r S^0(298\text{K}) \end{cases}$$

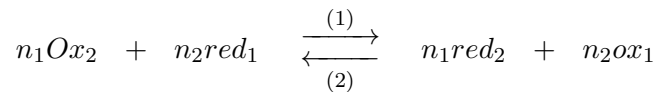
→ on mesure et on trace $U_0 = \Delta E = f(T)$ or $U_0 = \Delta E(T) = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}}$:

$$U_0 = \Delta E(T) \simeq \underbrace{-\frac{\Delta_r H^0(298\text{K})}{n\mathcal{F}}}_{\text{ordonnée origine}} + T \underbrace{\frac{\Delta_r S^0(298\text{K})}{n\mathcal{F}}}_{\text{pente}} \Rightarrow \boxed{\Delta_r H^0, \Delta_r S^0, \Delta_r G^0(T) \text{ connues}}$$

I.3 Approche cinétique (Situation en évolution $i \neq 0$)

a - Hypothèse thermodynamique : réaction spontanée (règle du γ)

On reprend là-encore la pile "générique" mettant en jeu les couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 d'équation bilan :



On suppose qu'à vide $\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}} > 0$, soit $\Delta_r G < 0 \Rightarrow$ **réaction spontanée**

b - Lecture des courbes courant potentiel d'une pile

2 situations à considérer : (**attention** : diagrammes de potentiel ci-dessous hors programme)

• PILE À VIDE : $i = 0$

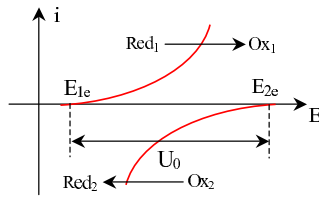


FIGURE VII.4 – Courbe $i = f(E)$ de la pile à vide

• PILE "EN DÉBIT" $i \neq 0$

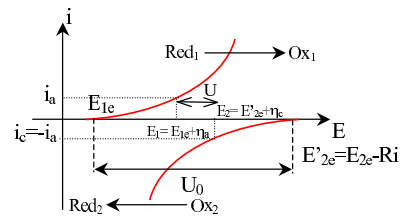


FIGURE VII.6 – Courbe $i = f(E)$ de la pile à vide

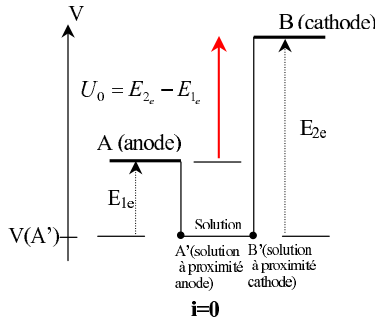


FIGURE VII.5 – fem de la pile à vide

Dans ces conditions, la différence de potentiel entre les électrodes de la pile est simplement la fem à vide, soit :

$$U_0 = V_B - V_A = E_{2e} - E_{1e}$$

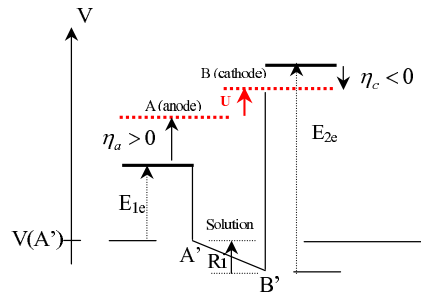


FIGURE VII.7 – fem de la pile en débit

Si la pile débite, la différence de potentiel entre les deux électrodes s'établit à :

$$U = V_B - V_A = -Ri + E_{2e} + \eta_c - (E_{1e} + \eta_a)$$

$$U = \underbrace{E_{2e} - E_{1e}}_{\text{fem} \Rightarrow \text{"thermodyn"}} + \underbrace{(\eta_c - \eta_a)}_{\text{surtensions} \Rightarrow \text{"cinétique"}} - \underbrace{Ri}_{\text{"électrique"}}$$

CONCLUSION : "cahier des charges" d'une pile

On souhaite en général que la pile possède une tension élevée et **fixe** quelque soit le courant délivré. Pour cela il faut :

- Forte différence de potentiel d'équilibre \Rightarrow $\left[\begin{array}{l} Ox_2 \text{ très oxydant} \\ Red_1 \text{ très réducteur} \end{array} \right.$
- Faible résistance interne \Rightarrow **jonction électrolytique performante**
- Faibles surtensions \Rightarrow **couples rapides**

$\Rightarrow U$ "forte" et peu dépendante de i !!!!

c - Courbe de décharge - capacité - énergie massique

EXPÉRIENCE : on enregistre l'évolution temporelle de la tension d'une pile qui débite :

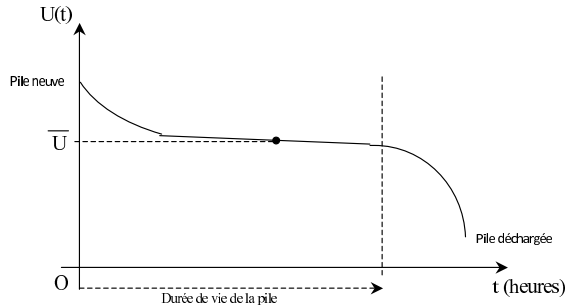


FIGURE VII.8 – Courbe de décharge d'une pile

CAPACITÉ : On caractérise une pile par la quantité maximale d'électricité qu'elle peut fournir sur sa durée de vie, appelée **capacité** :

$$C = i_{moy} \cdot t_{maxi} \quad \text{exprimée en } A.h \text{ (}\neq \text{ unité S.I. !!!)} \text{ avec } \begin{cases} i_{moy} : \text{ courant moyen délivré} \\ t_{maxi} : \text{ durée de vie de la pile sous } i_{moy} \end{cases}$$

NB : $1 A.h = 3600 C$

Exemples de nomenclature :

$C_{10} = 20 A.h$ signifie que la pile peut fournir un courant de $2A$ pendant $10H$

$C_5 = 20 A.h$ signifie que la pile peut fournir un courant de $4A$ pendant $5H$

ENERGIE MASSIQUE MOYENNE :

La puissance moyenne délivrée par la pile est : $\bar{P} = U_{moy} \cdot i_{moy}$

donc l'énergie massique moyenne dégagée par la pile pendant la durée de fonctionnement totale moyenne

t_{moy} est :

$$\bar{E}_m = \frac{\bar{P} \cdot t_{moy}}{m} = \frac{U_{moy} \cdot i_{moy} \cdot t_{moy}}{m} \quad \text{avec } m \text{ masse du générateur}$$

Unité "commode" : $Wh.kg^{-1}$

NB : $1 Wh = 3600 J$

d - Travail électrique/énergie maximal(e) récupérable : lien entre $\Delta G_{P,T}$ et W_e

RAPPEL : On a toujours $n = n_1 n_2$;

En reprenant la condition d'évolution de la pile, il vient : $d[G + nF\Delta E\xi] \leq 0$, soit :

$$dG \leq -nF\Delta E d\xi$$

Par ailleurs, on rappelle (cf chap. IV) que le travail électrique fourni par la pile est $\delta W_e = -n\mathcal{F}\Delta E d\xi$; il vient ainsi :

$$dG \leq \delta W_e$$

soit pour une transformation totale (**À RETENIR**) :

$$\Delta G \leq W_e$$

Par ailleurs, en appelant $W_q = -W_e$ le travail cédé aux charges extérieures et donc récupérable on a :

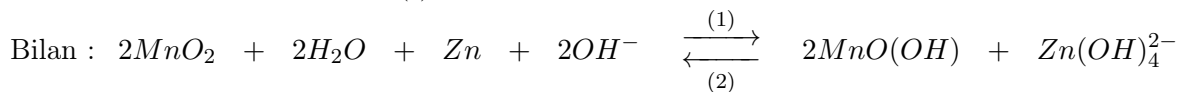
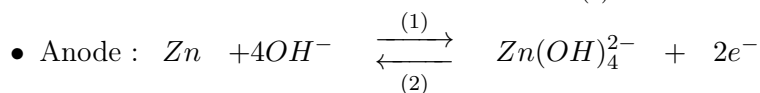
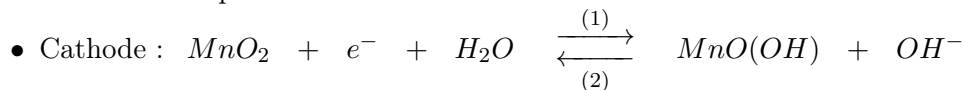
$$\Delta G \leq -W_q$$

soit le travail maximal produit par la pile et donc récupérable (**À RETENIR**) : $W_q(max) = -W_e(max) = -\Delta G$

I.4 Exemple courant : la pile alcaline "classique"

NB : technologie issue des piles salines à électrolyte NH_4Cl remplacé par de la potasse $KOH \implies$ appellation "**alcaline**"

Les réactions se produisant aux électrodes sont les suivantes :



Notation : $Zn/Zn(OH)_4^{2-} || MnO(OH)/MnO_2$

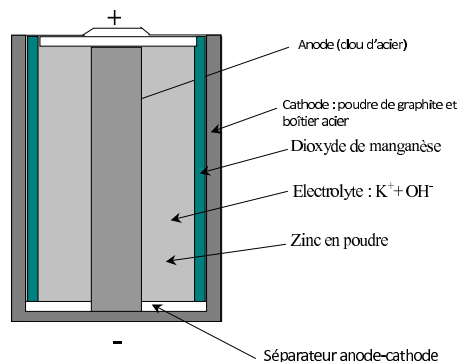


FIGURE VII.9 – Constitution d'une pile alcaline

QUELQUES ORDRES DE GRANDEURS :

- **f.e.m.** : $e = \Delta E = E(MnO_2/MnO(OH)) - E(Zn(OH)_4^{2-}/Zn) \simeq 1,5 V$
- **énergie massique** : $\overline{E}_m \simeq 120 Wh.kg^{-1}$

Exercice de cours: (I.4) - n° 1 Evaluer la durée de fonctionnement d'une pile alcaline de masse $m = 30 g$ débitant dans une charge de 100Ω

II Conversion énergie électrique-énergie chimique

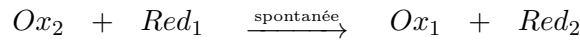
II.1 Electrolyseur

a - Cinétique de l'électrolyse - seuil - caractère forcé de la transformation

Supposons le système électrochimique constitué des deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 .

HYPOTHÈSE : on suppose $E_2 > E_1$

⇒ la réaction se fait **spontanément en sens 1** (règle du gamma) :



EXPÉRIENCE :

On réalise la cellule dite **électrolytique** suivante (par opposition à une cellule galvanique/pile) :

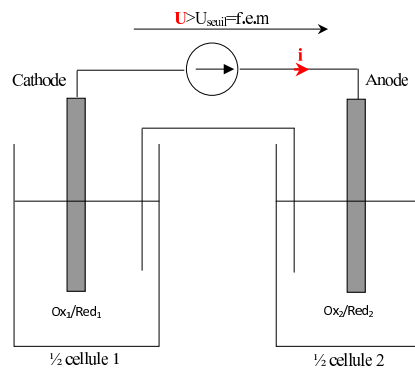


FIGURE VII.10 – Cellule électrolytique

OBSERVATIONS :

A partir d'une certaine valeur de tension "seuil" imposée par le générateur $U > U_{seuil}$, le courant circule de la 1/2 cellule 1 vers la demi-cellule 2.

⇒ on réalise la réaction forcée : $Ox_2 + Red_1 \xleftarrow{\text{forcée}} Ox_1 + Red_2$

INTERPRÉTATION : à l'aide des courbes courant-potentiel des couples concernés :

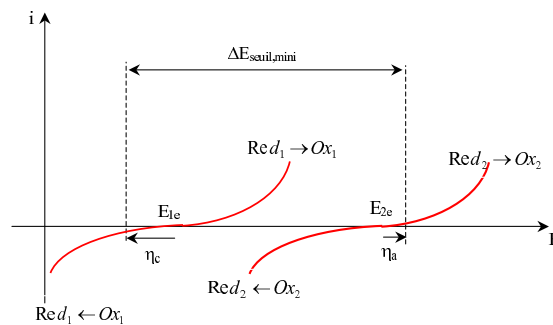


FIGURE VII.11 – Courbe courant-potentiel : fonctionnement d'un électrolyseur

L'écart de potentiel "seuil" nécessaire pour observer la réaction forcée est donc :

$$\Delta E_{seuil} = (E_2 - E_1)_{seuil} = E_{e2} - E_{e1} + \eta_a + |\eta_c|$$

ce qui donne une différence de potentiel aux électrodes de :

$$U = V_2 - V_1 = \underbrace{(V_2 - V_{S_2})}_{=E_2} - \underbrace{(V_1 - V_{S_1})}_{=E_1} + \underbrace{(V_{S_2} - V_{S_1})}_{\text{chute ohmique}}$$

soit en négligeant la chute ohmique (jonction électrolytique de qualité) :

$$U \simeq E_2 - E_1 = E_{e2} - E_{e1} + \eta_a + |\eta_c|$$

b - Exemples d'application : raffinage électrolytique du cuivre

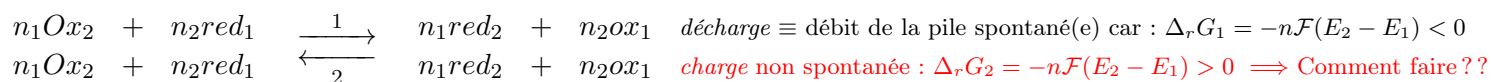
En direct!!!!

II.2 Accumulateurs ou générateurs rechargeables

a - Principe

On veut disposer d'un générateur système rédox $ox_1/red_1, Ox_2/red_2$ avec $E_2 > E_1$ "rechargeable" .

IDÉE : **inverser** la réaction de décharge pour reformer les réactifs une fois le générateur épuisé :



PRINCIPE DE CHARGE : on impose une différence de potentiel supérieure à la tension seuil, c'est à dire en exécutant une électrolyse.

b - Cinétique de la recharge d'un accumulateur - contrainte de renversabilité

On reprend toujours le générateur électrochimique ($ox_1/red_1, Ox_2/red_2$) avec $E_2 > E_1$.

2 cas de figure :

- Si un autre couple présent dans le système intervient lors de la charge ; par exemple $H_2O \rightarrow O_2$ à l'anode (cf fig 11) :

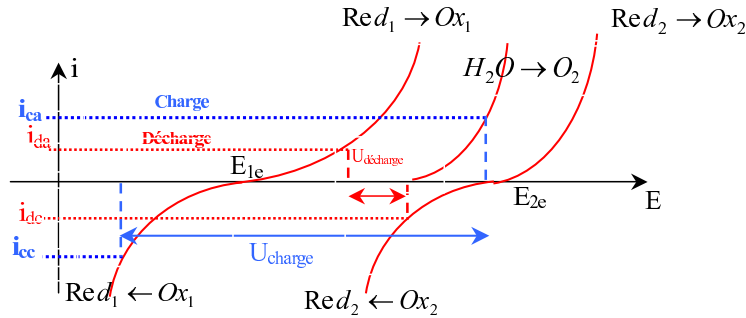


FIGURE VII.12 – Non réversibilité du système : pas un accumulateur

- Si aucun autre couple n'intervient lors de la charge : (cf fig 12)

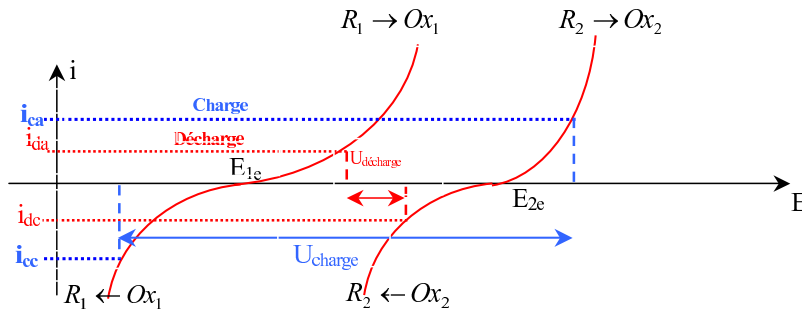


FIGURE VII.13 – Réversibilité du système : c'est un accumulateur

c - Exemple : l'accumulateur au plomb (cf mise en oeuvre en TP)

L'accumulateur au plomb a été inventé en 1859 par Gaston Planté.

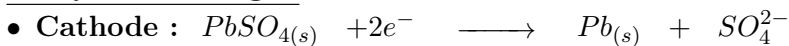
AVANTAGES :

- faible coût de production
- facilité de fabrication
- durée de vie importante
- très fort courant débité

CONSTITUTION : $-Pb_{(s)}|PbSO_{4(s)}; H_2SO_4; PbSO_4|PbO_{2(s)}|Pb_{(s)}+$

Les réactions sont les suivantes :

En cycle de charge :



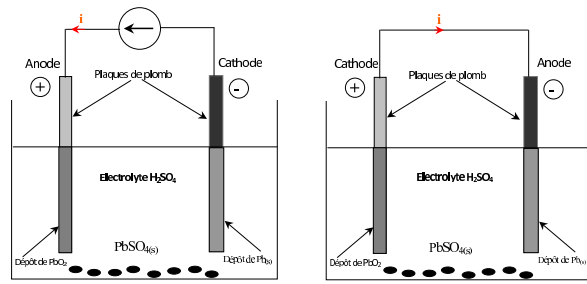


FIGURE VII.14 – Charge et décharge d'un accumulateur au plomb

- **Anode** : $PbSO_{4(s)} + 2H_2O \longrightarrow PbO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^- + SO_4^{2-}$
- **Bilan** : $2PbSO_{4(s)} + 2H_2O \longrightarrow Pb_{(s)} + 2SO_4^{2-} + PbO_{2(s)} + 4H^+$

En cycle de décharge :

- **Anode** : $Pb_{(s)} + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_{4(s)} + 2e^-$
- **Cathode** : $PbO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^- + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_{4(s)} + 2H_2O$
- **Bilan** : $PbO_{2(s)} + Pb_{(s)} + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \longrightarrow 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O$

Les phases de charge/décharge apparaissent donc ainsi sur la courbe courant potentiel de l'accumulateur au plomb :

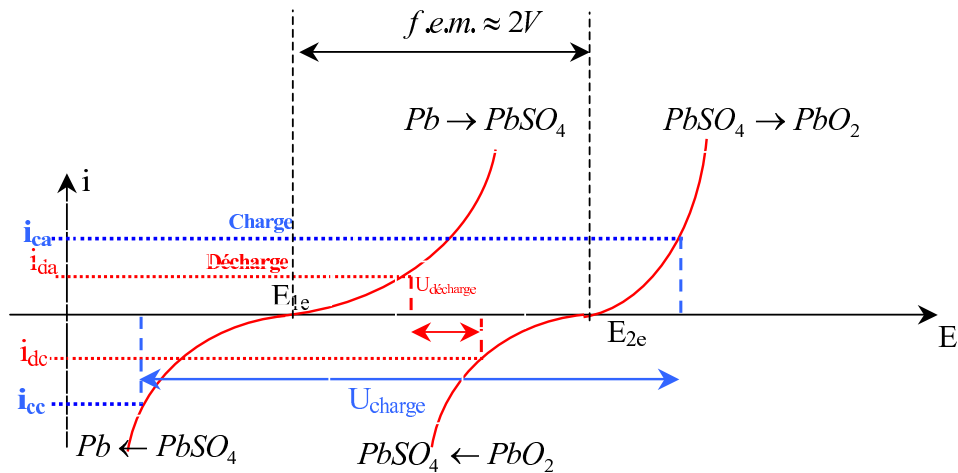


FIGURE VII.15 – Courbe courant-potentiel de l'accumulateur au plomb

REMARQUE - (II.2) - 1:

En fait, les couples impliquées sont rapides $\implies U_{\text{décharge}} \simeq 2 \text{ V}$.