

# Conversion d'énergie : piles et électrolyses

L'objectif de ce chapitre est de justifier et de prévoir le fonctionnement de dispositifs 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) ou forcées (électrolyseurs).

## Définitions C6.1 - Pile, électrolyseur, accumulateur

Une **pile** est un dispositif permettant de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique.

Un **électrolyseur** est un dispositif permettant de convertir de l'énergie électrique en énergie chimique.

Un **accumulateur** est un dispositif permettant d'assurer la conversion dans les deux sens, appelés respectivement phases de charge et de décharge.

L'électrolyse est aussi très utilisée en métallurgie; elle permet de procéder à la purification de métaux.

## A. Pile

On s'intéresse dans cette partie à la conversion d'énergie chimique en énergie électrique, par la biais d'une transformation d'oxydoréduction spontanée.

La pile DANIELL bien connue servira d'exemple. Son invention en 1836 a été décisive pour l'utilisation des piles comme source d'énergie, car elle a permis de s'affranchir des problèmes de sécurité dus à la production de dihydrogène par réduction de l'eau. Elle n'est désormais plus du tout utilisée mais reste un exemple simple, à portée historique.

Les couples impliqués sont  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  de potentiel standard  $E_1^\circ = -0,76 \text{ V}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  de potentiel standard  $E_2^\circ = 0,34 \text{ V}$ .

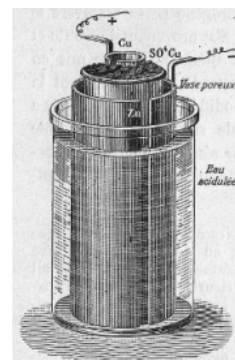


FIGURE 1 – Pile DANIELL historique

## A.1 Schéma et fonctionnement

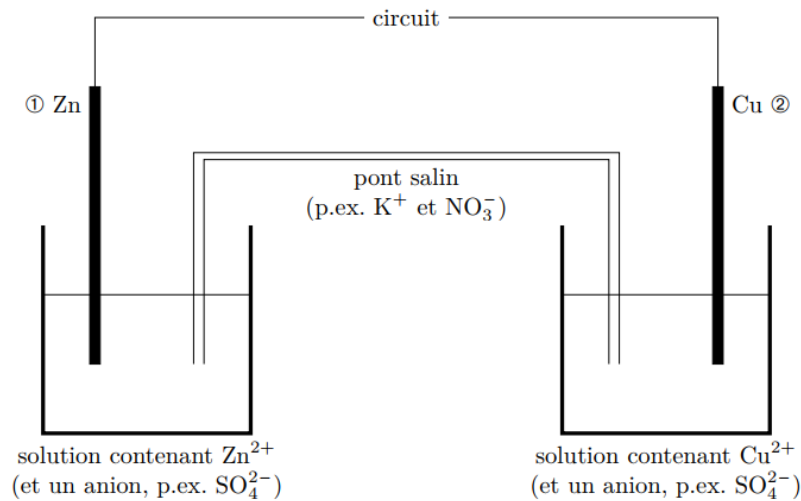


FIGURE 2 – Schéma de la pile DANIELL

Les deux demi-piles sont reliées d'une part par un circuit électrique, permettant le transport des électrons d'un demi-pile à l'autre, et d'autre part par un pont salin qui permet d'assurer l'électroneutralité des solutions par migration des ions inertes (électrochimiquement).

## A.2 Force électromotrice $e$

### Définition C6.2 - Force électromotrice $e$

On appelle force électromotrice ou tension à vide d'une pile la tension à ses bornes lorsqu'elle ne débite aucun courant, définie dans le sens

$$e = E_{N,\text{cath}} - E_{N,\text{an}}$$

où  $E_N$  symbolise le potentiel de NERNST.

La force électromotrice d'une pile est toujours définie de façon positive : la cathode est le pôle positif, l'anode le pôle négatif.

**Propriété C6.1 - Enthalpie libre de réaction et fem**

La force électromotrice  $e$  d'une pile est proportionnelle à l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$ ,

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}e$$

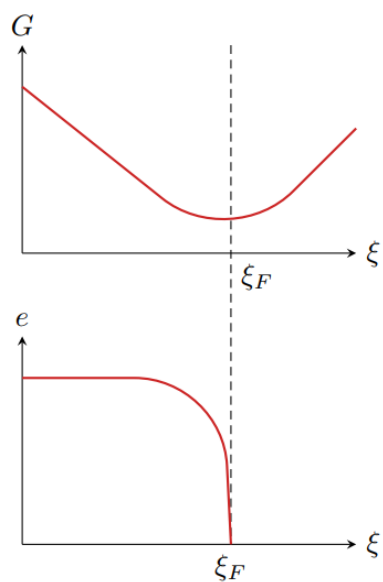


FIGURE 3 – Évolutions de  $G$  et  $e$

## A.3 Tension en fonctionnement

La tension aux bornes d'une pile en fonctionnement résulte de trois contributions : thermodynamique (force électromotrice), cinétique et ohmique.

### A.3.1 Cas de la pile DANIELL

- Aspect cinétique

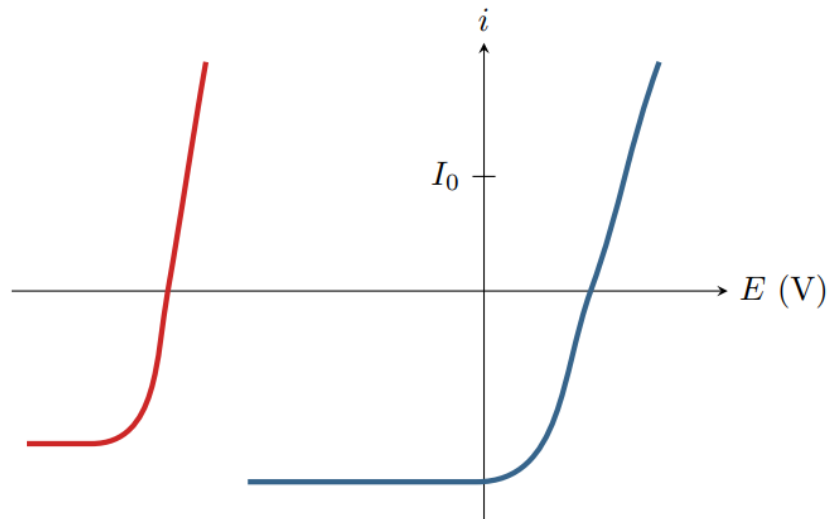


FIGURE 4 – Courbe  $i - E$  des couples  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

- Aspect ohmique

Les courbes  $i - E$  étudiées précédemment ne suffisent pas à prévoir complètement la tension aux bornes d'une pile en fonctionnement. En effet, elles sont réalisées avec un montage à trois électrodes, c'est-à-dire demi-pile par demi-pile, avant d'être superposées : elles ne tiennent compte ni du pont salin ni de l'effet Joule dans les solutions, qui sont responsables d'une baisse de tension appelée chute ohmique proportionnelle à l'intensité. La chute ohmique est quantifiée par la résistance interne  $r$  de la pile,

$$u_{\text{ohm}} = rI$$

La résistance interne est principalement affectée par la nature du pont salin et la concentration des électrolytes.

### A.3.2 Généralisation

La tension aux bornes d'une pile en fonctionnement est toujours inférieure à sa tension à vide à cause des surtensions cinétiques et de la chute ohmique : toutes les contributions se soustraient en valeur absolue à l'écart des potentiels de NERNST.

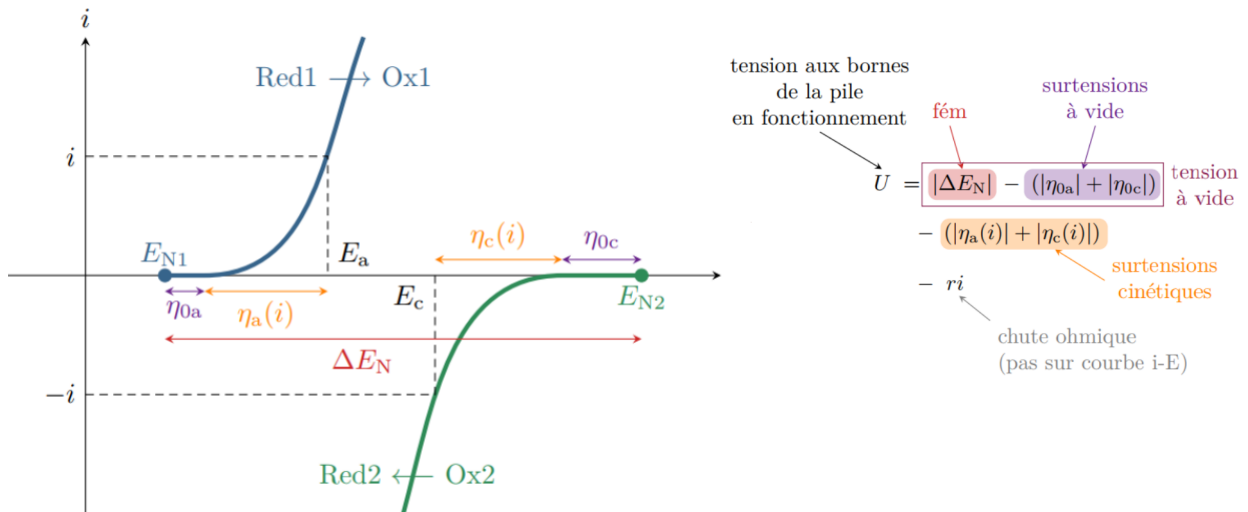


FIGURE 5 – Tension aux bornes d'une pile

## A.4 Capacité d'une pile

### Définition C6.3 - Capacité d'un pile

On appelle capacité d'une pile la charge électrique pouvant être transférée d'une demi-pile à l'autre sur la totalité de sa durée de vie.

Elle s'exprime en Coulomb (C) ou en Ampère-heure (A.h).

### Remarque

Les piles disponibles dans le commerce possèdent des capacités exprimées en mA.h, et ont des capacités allant de quelques centaines à quelques milliers de mA.h

## A.5 Travail maximal récupérable $W_{\max}$

### Résultat C6.1 - Travail récupérable et variation d'enthalpie libre

Le travail électrique fourni par la pile au circuit au cours de sa durée de vie est borné par la variation d'enthalpie libre du système,

$$W_e \leq |\Delta G|$$

Il est maximal lorsque l'évolution est réversible.

### Résultat C6.2 - Travail maximal récupérable

En ordre de grandeur, le travail électrique maximal récupérable d'une pile est donné par le produit de sa capacité et de sa force électromotrice.

#### Remarque

Comme pour tout système, éliminer les sources d'irréversibilité implique de rendre les transformations quasi-statiques et donc de ne fournir aucune puissance. Lorsque le dispositif utilisant la pile est très lent (horloge, etc.), l'énergie récupérée est proche de la limite réversible.

Au cours d'une transformation irréversible, où part l'énergie mal utilisée ?

## B. Électrolyse

On s'intéresse dans cette partie à la conversion d'énergie électrique en énergie chimique, par la biais d'une transformation d'oxydoréduction non-spontanée, forcée.

### B.1 Principe (cas de l'eau)

La réaction spontanée impliquant les couples de l'eau est celle qui fait réagir le dioxygène sur le dihydrogène pour former de l'eau. Quand on relie deux demi-piles faisant intervenir ces deux couples, c'est cette réaction spontanée qui a lieu (réaction utilisée dans les piles à combustible notamment).

On souhaiterait réaliser la réaction inverse :

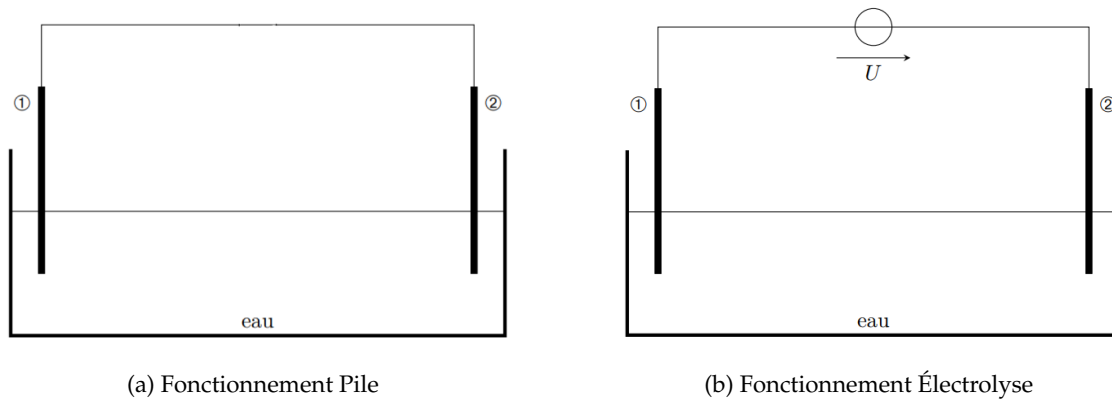


FIGURE 6 – Fonctionnement Pile ou Électrolyse pour les couples de l'eau

Pour pouvoir forcer une réaction d'oxydoréduction non favorisée thermodynamiquement ( $K^\circ < 1$ ), il faut appliquer une différence de potentiel entre les deux électrodes : c'est l'électrolyse.

## B.2 Quelle tension minimale appliquer ?

### B.2.1 Cas de l'eau

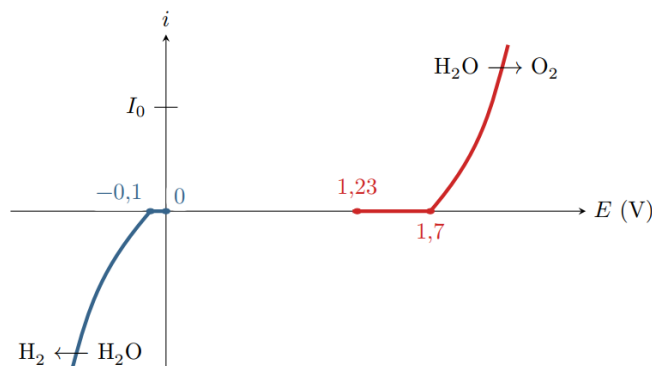


FIGURE 7 – Courbe  $i - E$  des couples de l'eau, pour interpréter l'électrolyse

#### Définition C6.4 - Tension de seuil $u_s$

On appelle tension seuil d'électrolyse la tension minimale entre les deux électrodes permettant de démarrer l'électrolyse. Cette tension de seuil est la somme de deux contributions : thermodynamique (différence des potentiels de NERNST) et cinétique (surtensions à vide).

### B.2.2 Généralisation

La tension aux bornes à appliquer aux bornes d'un électrolyseur est toujours supérieure à sa tension de seuil à cause des surtensions cinétiques et des pertes ohmiques : toutes les contributions se s'ajoutent en valeur absolue à l'écart des potentiels de NERNST.

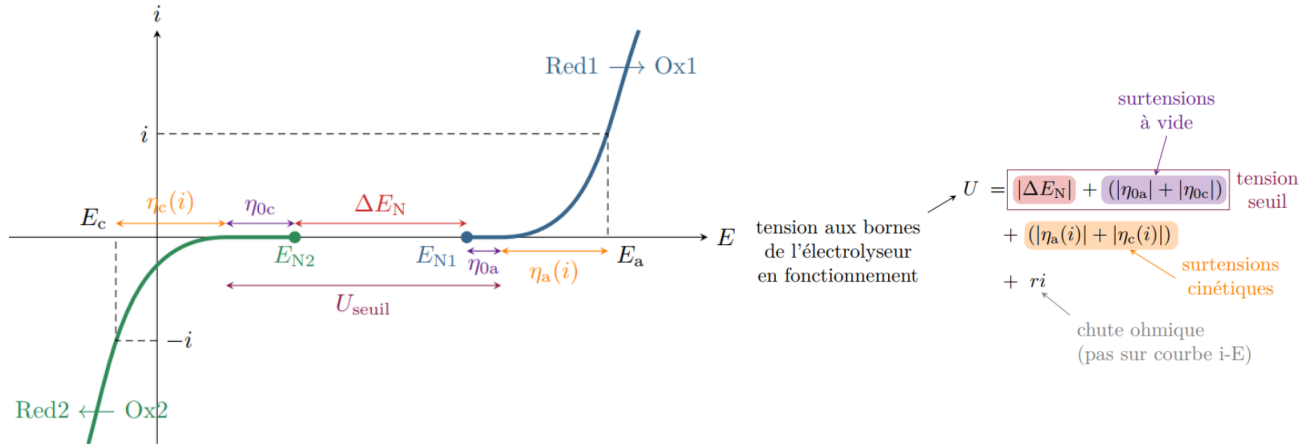


FIGURE 8 – Tension aux bornes d'un électrolyseur

Comme le montrent les courbes ci-dessus, la tension aux bornes d'un électrolyseur en fonctionnement est toujours supérieure à sa tension seuil à cause des surtensions cinétiques et de la chute ohmique : toutes les contributions s'ajoutent en valeur absolue à l'écart entre les potentiels de NERNST.

### B.3 Contraintes sur la tension à appliquer

La tension d'électrolyse est le paramètre sur lequel jouer pour contrôler la cinétique de l'électrolyse : de façon générale, plus le courant  $i$  recherché est élevé, plus la tension d'électrolyse doit être importante. En pratique, les paliers de diffusion et les murs du solvant imposent des limitations.

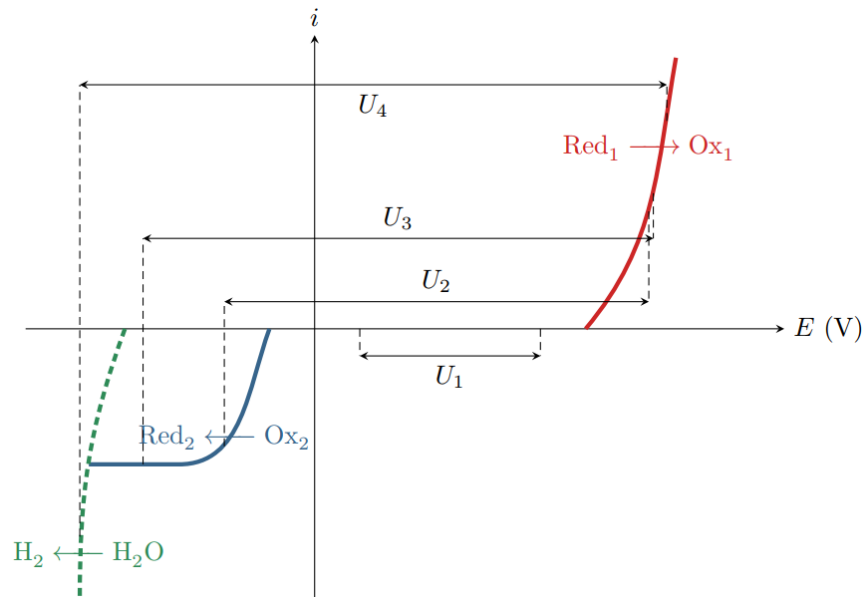


FIGURE 9 – Contraintes sur la tension d'électrolyse

## B.4 Rendement faradique $\eta$

On cherche souvent à relier les performances d'une électrolyse sur le plan chimique (quantité de matière produite) à sa consommation électrique.

Pour cela, on exprime la charge échangée au cours de la réaction d'électrolyse d'une part en fonction de l'intensité et de la durée d'électrolyse ( $Q_{\text{ech}} = I\Delta t$ ), d'autre part en fonction de la quantité de matière d'électrons réellement consommés par la réaction utile ( $Q_u = ne\mathcal{F}$ ). Ces deux charges peuvent ne pas être égales à cause de réaction parasites qui consomment une partie de la charge échangée.

### Définition C6.5 - Rendement faradique

On appelle rendement faradique d'une électrolyse le rapport entre la charge utilisée à la réaction d'électrolyse et la charge totale consommée,

$$\eta = \frac{Q_u}{Q_{\text{ech}}}$$

On peut aussi le définir comme le rapport de la masse de produit formé  $m_{\text{exp}}$  sur la masse formée théoriquement  $m_{\text{theo}}$

$$\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{theo}}}$$

### Exemple

Un électrolyseur industriel de capacité moyenne peut produire par électrolyse de l'eau 1 tonne de dihydrogène par heure dans les conditions normales de température et de pression, destiné à une utilisation directement sur site.

- ① Calculer le courant électrique nécessaire à cette production dans l'hypothèse d'un rendement faradique de 100%.
- ② En pratique, il faut imposer un courant de  $2,9 \times 10^6$  A. Déterminer le rendement faradique.

