

LC-26 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

Valentin Braud

U. de Rennes 1

Avril 2020

Sommaire

I. Conversion d'énergie chimique en énergie électrique

- A. Principe de la pile
- B. Approches thermodynamique et cinétique
- C. Rendement énergétique

II. Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

- A. Principe de l'électrolyse
- B. Conditions de fonctionnement
- C. Rendement de conversion

III. Les accumulateurs

La pile Daniell

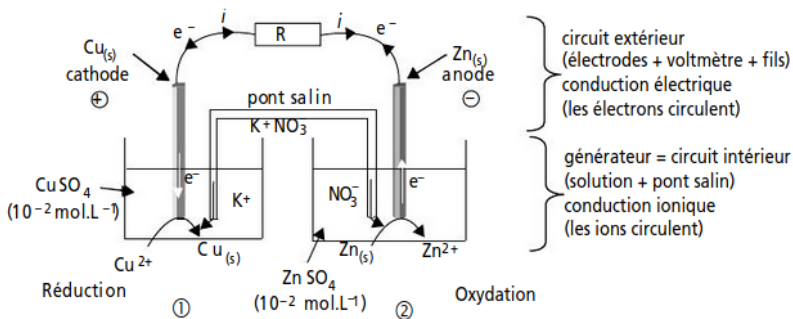


Figure 11.1 – Schéma de la pile Daniell.

La pile Daniell

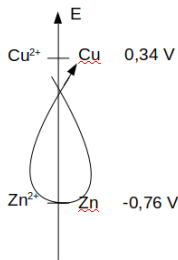
Réactions électrochimiques à chaque électrode :

Couple Cu^{2+}/Cu :

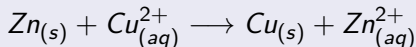
- $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$
- siège d'une réduction \longrightarrow cathode

Couple Zn^{2+}/Zn :

- $Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
- siège d'une oxydation \longrightarrow anode



Réaction globale



Les autres types de piles

Nom	Couple 1	Couple 2
Pile Daniell	Zn^{2+}/Zn	Cu^{2+}/Cu
Pile alcaline	Zn^{2+}/Zn	$MnO_2/MnO(OH)$
Accumulateur au plomb	$PbSO_4/Pb$	$PbO_2/PbSO_4$
Accumulateur Ni-OH	M/MH	$NiO(OH)/Ni(OH)_2$

Table 1 – Différents types de piles et leurs couples associés

Approche thermodynamique : Le travail électrique

$$\delta W_e = \mathcal{P} dt \quad \text{or} \quad \mathcal{P} = UI$$

Donc :

$$\delta W_e = UI dt = Udq \quad \text{or} \quad dq = n\mathcal{F} d\xi$$

Donc :

$$\delta W_e = nU\mathcal{F} d\xi$$

Approche thermodynamique : Les 1er et 2nd principes

Le 1^{er} principe :

$$dU = \delta W_p + \delta W_e + \delta Q$$

Le second principe :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$$

or :

$$dG = dU - TdS - \delta W_p \longrightarrow dG = -T\delta S_c - \delta W_e$$

Force électromotrice d'une pile, évolution réversible

F.e.m d'une pile

La force électromotrice d'une pile est la tension notée e entre les bornes de la pile lorsque $I=0$.

Soit :

$$I = 0 \longrightarrow U = e \quad \text{et} \quad \delta S_c = 0$$

!

$$dG = -ne\mathcal{F} d\eta \longrightarrow \Delta_r G = -ne\mathcal{F} < 0$$

La réaction s'effectue dans le sens direct

Force électromotrice d'une pile, évolution réversible

- A l'anode :

$$\Delta rG_a = n\mathcal{F} E_a$$

- A la cathode :

$$\Delta rG_c = -n\mathcal{F} E_c$$

Pour la réaction globale :

$$\Delta rG = \Delta rG_a + \Delta rG_c = -n(E_c - E_a)\mathcal{F} = -ne\mathcal{F}$$

Donc

$$e = E_{cathode} - E_{anode}$$

Cas de la pile Daniell

$$e = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0$$

$$e = 0,34 - (-0,76) = 1,10V$$

Equation de Nernst et décharge d'une pile

$$e = e^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right) \quad \text{avec} \quad e^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

L'équation de Nernst

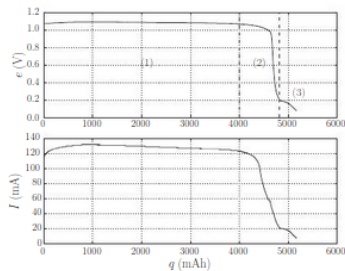


Figure 26.3. Décharge d'une pile Daniell.

Evolution irréversible

D'après $dG = -T\delta S_c - \delta W_e$ et $dG = -ne\mathcal{F}d\eta$

On trouve :

$$ne\mathcal{F}d\xi = T\delta S_c + nU\mathcal{F}d\xi$$

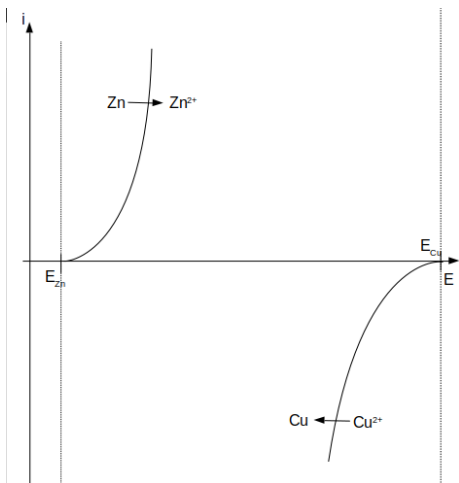
!

Comme $\delta S_c > 0$ et $d\xi > 0$:

$$U < e$$

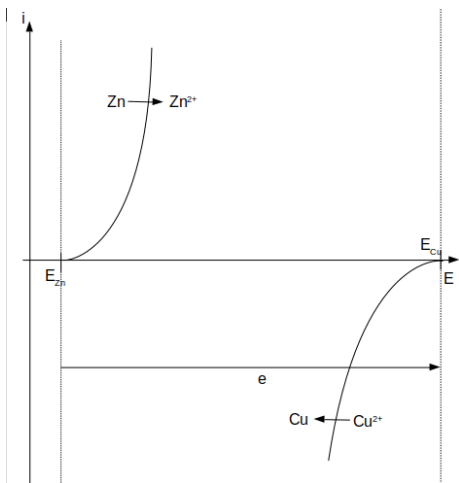
Approche cinétique

- $E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$
- $E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$



Approche cinétique

- $E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$
- $E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$
- $e = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn}$

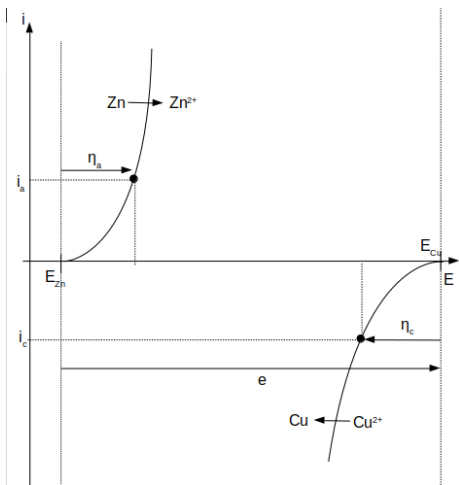


Approche cinétique

- $E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$
- $E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$
- $e = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn}$
- η_a surtension anodique
- η_c surtension cathodique

condition de fonctionnement

$$|i_a| = |i_c|$$



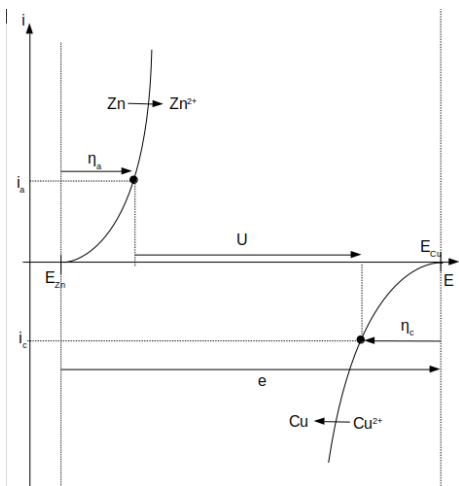
Approche cinétique

- $E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$
- $E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$
- $e = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn}$
- η_a surtension anodique
- η_c surtension cathodique

condition de fonctionnement

$$|i_a| = |i_c|$$

- U, tension aux bornes de la pile sans résistance ohmique



Approche cinétique : Résistance ohmique

$$U = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \eta_a - \eta_c = e - (\eta_c - \eta_a)$$

En réalité

$$U = e - (\eta_c - \eta_a) - ri$$

Cas de la pile Daniell

$$(\eta_c - \eta_a) \ll ri \longrightarrow U = e - ri$$

Caractéristique courant-tension

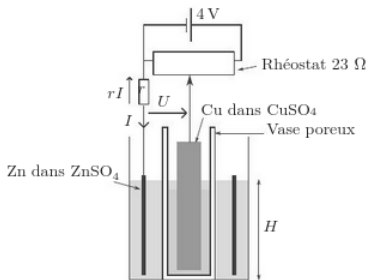
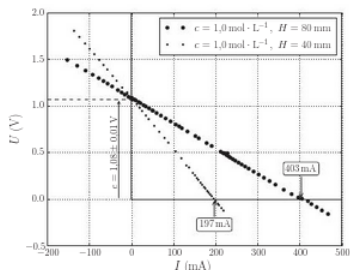


Figure 26.5. Détermination expérimentale de la caractéristique courant-tension.



- Traçage de plusieurs courbes pour des résistances ohmique différentes

Rendement

Pour la transformation réversible :

$$W_e = -\Delta G - TS_c = -\Delta H + T\Delta S - TS_c$$

- Réaction exergonique
- Avec $-\Delta H$, l'énergie chimique fournie à la pile.

Rendement d'une transformation réversible

$$\epsilon_{rev} = -\frac{W_e}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

Rendement

Cas réel :

$$U = e - RI \longrightarrow \mathcal{P} = UI = el - RI^2$$

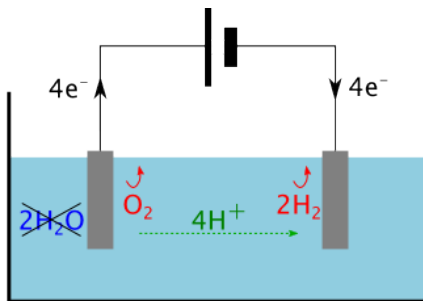
Donc :

$$W_e = el\Delta t - RI^2\Delta t$$

Rendement réel

$$\epsilon^{irr} = \frac{-el\Delta t + RI^2\Delta t}{\Delta H} = \epsilon^{rev} + \frac{RI^2\Delta t}{\Delta H}$$

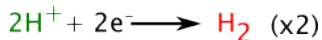
Electrolyse de l'eau



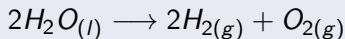
Réaction à l'anode



Réaction à la cathode

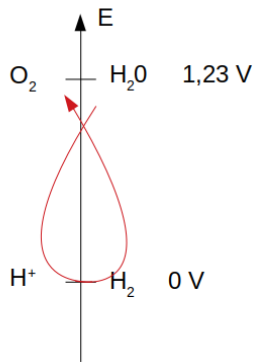


Réaction globale



Particularités d'une électrolyse

- Phénomène inverse de la pile
- Réaction thermodynamiquement défavorisée
- Déplacement des électrons imposés par le générateur



Conditions thermodynamiques

$$dG = \delta W_e - T\delta S_c$$

- avec δW_e , le travail électrique fourni à l'électrolyseur

Pour une transformation réversible ($\delta S_c = 0$) :

$$dG = \delta W_e > 0$$

- Réaction défavorable thermodynamiquement

Conditions thermodynamique : Tension de fonctionnement

f.e.m d'un électrolyseur

La f.e.m d'un électrolyseur est la tension, notée e , entre ses bornes pour le circuit ouvert ($I=0$).

Avec un raisonnement analogue à la pile (transformation irréversible) :

$$ne\mathcal{F} d\xi = -T\delta S_c + nU\mathcal{F} d\xi$$

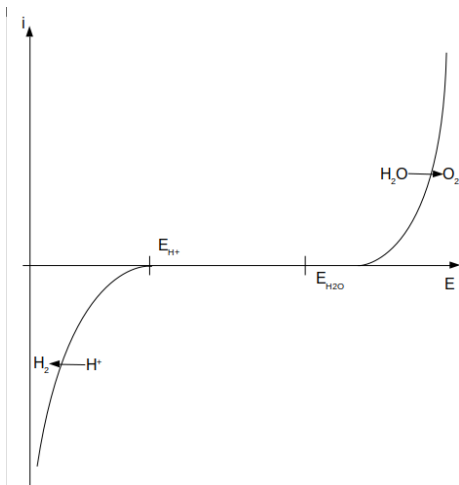
!

Comme $\delta S_c > 0$ et $d\xi > 0$:

$$U > e$$

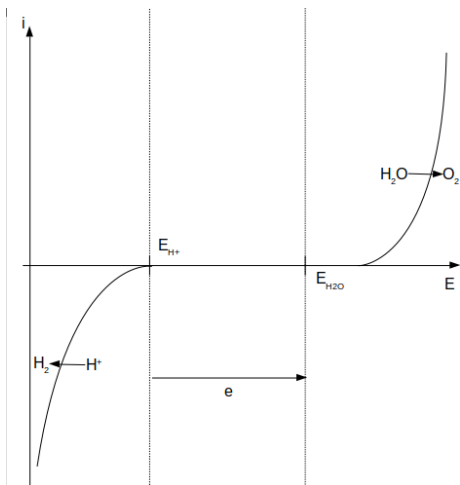
Conditions cinétique

- $E_{H^+/H_2} = 0V$
- $E_{O_2/H_2O} = 1,23V$



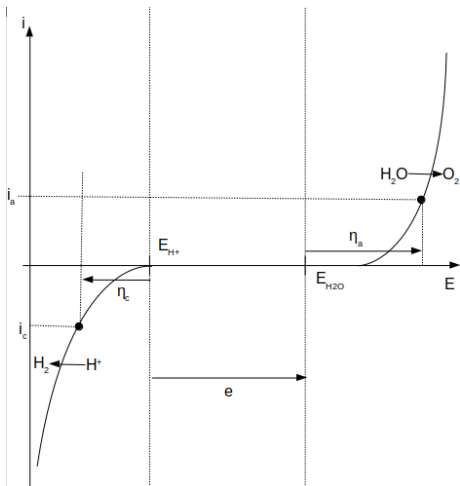
Conditions cinétique

- $E_{H^+/H_2} = 0V$
- $E_{O_2/H_2O} = 1,23V$
- $e = E_{O_2/H_2O} - E_{H^+/H_2} = 1,23V$



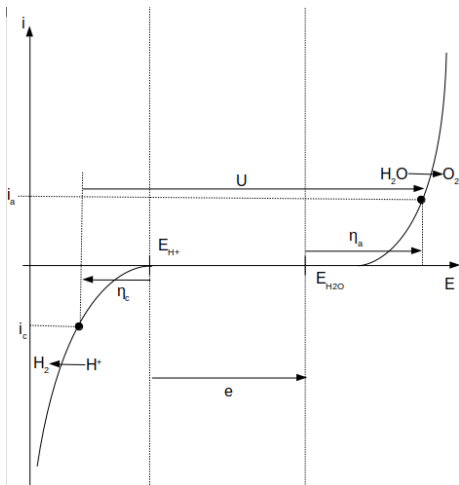
Conditions cinétique

- $E_{H^+/H_2} = 0V$
- $E_{O_2/H_2O} = 1,23V$
- $e = E_{O_2/H_2O} - E_{H^+/H_2} = 1,23V$
- η_a surtension anodique
($\eta_a = 0,6V$)
- η_c surtension cathodique



Conditions cinétique

- $E_{H^+/H_2} = 0V$
- $E_{O_2/H_2O} = 1,23V$
- $e = E_{O_2/H_2O} - E_{H^+/H_2} = 1,23V$
- η_a surtension anodique ($\eta_a = 0,6V$)
- η_c surtension cathodique



Tension de fonctionnement

$$U = E_{O_2/H_2O} - E_{H^+/H_2} + \eta_a - \eta_c = e - (\eta_c - \eta_a)$$

En réalité

$$U = e - (\eta_c - \eta_a) + ri$$

Cas de l'électrolyse

$$\eta_c \ll \eta_a$$

$$U > 1,23 + 0,6 = 1,83V$$

Rendement

Travail électrique fourni :

$$W_e = nU\mathcal{F}\xi = ne\mathcal{F}\xi + n\eta\mathcal{F}\xi \quad \text{avec} \quad \eta = \eta_a - \eta_c + ri$$

On pose :

$$\epsilon^{rev} = \frac{\Delta H}{W_e^{rev}} \quad \text{avec} \quad W_e = ne\mathcal{F}\xi$$

Rendement

$$\epsilon = \frac{\Delta H}{W_e} = \frac{\epsilon^{rev}}{1 + \frac{\eta}{e}}$$

Les accumulateurs

- Recharges des piles impossibles : changements physiques/chimiques irréversibles
- Batteries : accumulateurs branchés en série

Exemples d'accumulateurs :

- Accumulateur au plomb (Batterie de voiture)
- Accumulateur Lithium-ion (ordinateurs...)

L'accumulateur au plomb

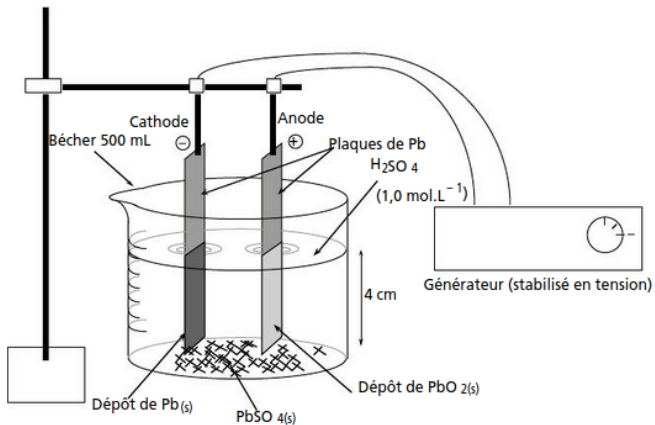


Figure 11.9 – Montage expérimental de la charge d'un accumulateur au plomb.

L'accumulateur Lithium-ion

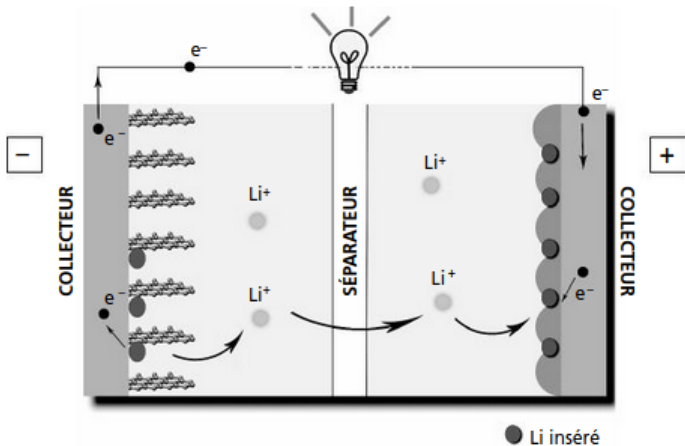


Figure 11.11 – Décharge d'une batterie Lithium-ion