

# Ch.R3 : **Générateurs et récepteurs électrochimiques**

## INTRODUCTION

### I. LES PILES, DES GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES

- I.1. ASPECT THERMODYNAMIQUE
- I.2. ASPECT CINETIQUE
- I.3. OPTIMISATION

### II. LES ELECTROLYSEURS, DES REPECTEURS ELECTROCHIMIQUES

- II.1. DESCRIPTION GENERALE
- II.2. ASPECT THERMODYNAMIQUE
- II.3. ASPECT CINETIQUE
- II.4. PREVISION DES REACTIONS AUX ELECTRODES
- II.5. OPTIMISATION DU RENDEMENT FARADIQUE

### III. LES ACCUMULATEURS, DES CONVERTISSEURS ELECTROCHIMIQUES RENVERSABLES

- III.1. DESCRIPTION D'UN ACCUMULATEUR
- III.2. TOUTE PILE EST-ELLE RECHARGEABLE ?

## CONCEPTS-CLES

**Générateur électrochimique, récepteur électrochimique, accumulateur, électrolyse, résistance interne, rendement faradique.**

## COMPETENCES ESSENTIELLES DEVELOPPEES

- R31 : Identifier piles, accumulateurs et électrolyseurs comme dispositifs mettant en jeu des conversions entre énergie chimique et énergie électrique [Intro]
- R32 : Utiliser les courbes intensité-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide [I]
- R33 : Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique [I]
- R34 : Utiliser les courbes intensité-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un dispositif siège d'une électrolyse et prévoir la valeur de la tension de seuil [II]
- R35 : Utiliser les courbes intensité-potentiel pour justifier la nécessité de purifier une solution électrolytique avant l'électrolyse [II]
- R36 : Utiliser les courbes intensité-potentiel pour justifier la nécessité de choisir les électrodes permettant de réaliser l'électrolyse voulue [II]
- R37 : Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié [II]
- R38 : Evaluer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse [II]
- R39 : Utiliser les courbes intensité-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur [III]

## INTRODUCTION

**R31** Les cellules électrochimiques ont été introduites au chapitre R1. Il s'agit en fait de **dispositifs permettant l'interconversion entre énergie chimie et énergie électrique**. On distingue, selon la nature du système :

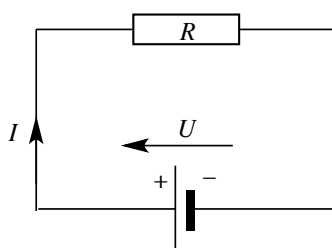
- les **piles**, qui convertissent spontanément de l'énergie chimique en énergie électrique : ce sont des **générateurs électrochimiques** ;
- les **électrolyseurs**, qui convertissent de l'énergie électrique en énergie chimique : ce sont des **récepteurs électrochimiques**, qui permettent de réaliser une transformation redox non spontanée grâce à un apport extérieur d'énergie électrique ;
- les **accumulateurs**, dispositifs qui peuvent jouer alternativement le rôle de générateur et de récepteur électrochimique (« piles rechargeables », « batteries »), et permettent donc une **forme de « stockage » de l'énergie électrique sous forme chimique transportable**.

Après un rapide rappel sur les aspects thermodynamiques de ces dispositifs, on en étudie ici les aspects cinétiques, et plus généralement leur fonctionnement réel.

## I. LES PILES, DES GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES

### I.1. ASPECT THERMODYNAMIQUE

+ Pile en circuit ouvert ( $I \rightarrow 0$ ) : **R32**



La juxtaposition de deux électrodes (ou demi-piles) formant une cellule galvanique a permis de mettre en évidence (chapitre R1) le fait qu'en **circuit ouvert**, il s'établissait une différence de potentiel appelée **tension à vide** :

$$e = U_{\text{rev}} = E_{\text{eq,+}} - E_{\text{eq,-}} \quad (\text{fonctionnement réversible})$$

où  $E_{\text{eq,+}}$  et  $E_{\text{eq,-}}$  sont les potentiels d'électrode à l'équilibre de chaque demi-pile, dont on sait qu'ils s'identifient avec les potentiels de Nernst des couples redox impliqués.

+ Travail électrique maximum récupérable à partir d'une pile (rappel du chapitre R1) :

Entre deux états sur un **chemin isobare et isotherme** :  $\Delta U = W_{\text{elec reçu}} + W_p + Q = -W_{\text{elec cédé}} + W_p + Q$ , avec :

$$\blacksquare W_p = -P\Delta V = -\Delta(PV) \quad \blacksquare \Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}} = Q/T + S_{\text{créée}} \quad \text{d'où : } Q = T\Delta S - T \cdot S_{\text{créée}} = \Delta(TS) - T \cdot S_{\text{créée}}$$

$$\text{D'où : } \Delta U = -W_{\text{elec cédé}} - P\Delta V + \Delta(TS) - T \cdot S_{\text{créée}} \quad \text{soit : } \Delta G = \Delta(U + PV - TS) = -W_{\text{elec cédé}} - T \cdot S_{\text{créée}}$$

$$\Rightarrow -T \cdot S_{\text{créée}} = W_{\text{elec cédé}} + \Delta G$$

Or, lors d'une réaction spontanée isobare et isotherme :  $S_{\text{créée}} > 0 \Rightarrow -T \cdot S_{\text{créée}} < 0$  et  $\Delta G < 0$

#### Travail maximal récupérable à partir d'une pile (réaction chimique spontanée) :

Le travail électrique récupérable à partir d'une pile entre deux états, associé à une variation de l'enthalpie libre  $\Delta G$ , est toujours inférieur à :

$$W_{\text{elec cédé}} < W_{\text{elec max récupérable}} = |\Delta G|$$

+ Pile en fonctionnement isotherme et isobare irréversible ( $I \neq 0$ ) :

On considère une pile débitant du courant, siège d'une réaction redox spontanée isotherme et isobare :  $\alpha_1 \text{Ox}_1 + \beta_2 \text{Red}_2 = \beta_1 \text{Red}_1 + \alpha_2 \text{Ox}_2$ .

$$W_{\text{elec cédé}} < W_{\text{elec cédé max}} = |\Delta G| = -\Delta G = -\Delta_r G \Delta \xi$$

$$\text{avec } W_{\text{elec cédé}} = \quad \quad \quad \text{et } \Delta_r G \Delta \xi =$$

où  $n$  est le nombre de moles d'électrons échangés par mol d'avancement.

On a :  $\Delta \xi = \frac{1}{n} \Delta n_{e^-} = \frac{1}{nF} \Delta q =$  de sorte que :

$$U_{\text{irrev}} < U_{\text{rev}} = e = E_{\text{eq,+}} - E_{\text{eq,-}} \quad (\text{fonctionnement irréversible})$$

**R32**

**Fonctionnement irréversible d'une pile :**

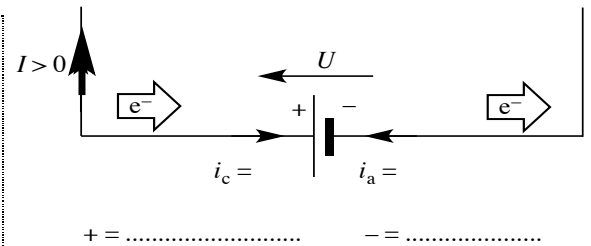
Quand une pile débite dans un circuit, l'irréversibilité de son fonctionnement peut être décomposée en :

- une **irréversibilité cinétique**, qui sera mise en évidence par l'étude des courbes  $I-E$ ;
- une **irréversibilité thermique** correspondant à l'effet Joule → chute ohmique correspondante

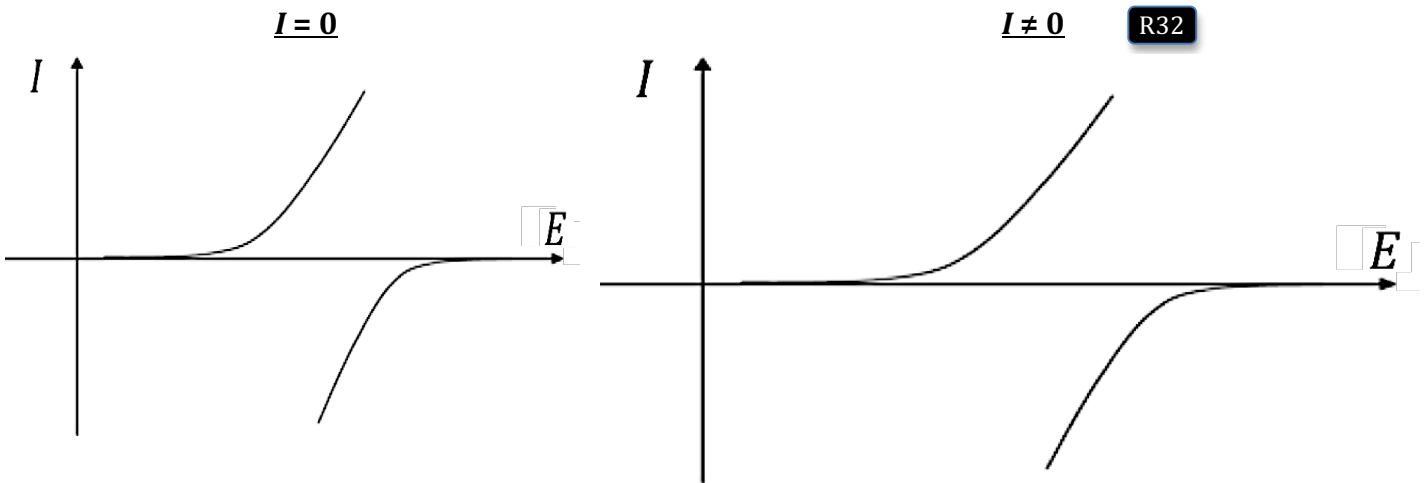
**I.2. ASPECT CINETIQUE**

On peut lire, sur les courbes de polarisation :

- la tension à vide  $e$  : fonctionnement réversible ( $I \rightarrow 0$ ) ;
- les surtensions en fonctionnement lorsque la pile débite l'intensité  $I = i_a = -i_c > 0$  ;
- la tension  $\Delta E(i) = e -$  (surtensions cinétiques).



Exemple : fonctionnement d'une pile Daniell ( (-) Zn | (Zn<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) || (Cu<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) | Cu (+) )



**I.3. OPTIMISATION**

**Optimisation d'une pile :**

Le but est :

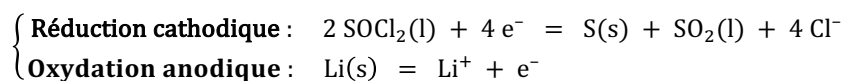
- 
- 
- éviter les réactions parasites (oxydation et réduction du solvant).

+ **Limitation de la tension à vide par le domaine d'électroactivité du solvant :**

Même avec les surtensions des couples de l'eau sur les électrodes de la pile, **la tension à vide de la pile ne peut guère excéder 1,5 V en milieu aqueux** (limitation thermodynamique :  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 1,23 \text{ V}$ ).

Un **milieu non aqueux** permet d'atteindre des tensions à vide plus importantes.

Exemple : pile Li/SOCl<sub>2</sub> (tension à vide : 3,5 V)



Le solvant, SOCl<sub>2</sub>, est aussi l'oxydant anodique. Le lithium est un réducteur puissant ne pouvant pas être utilisé en milieu aqueux ( $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,0 \text{ V}$ ).

**R33** + **Limitation de la résistance interne** (voir TD) :

La conception d'une pile efficace permet de **réduire la résistance interne** en minimisant celle-ci (**disposition relative des électrodes**, enchâssées les unes dans les autres avec des surfaces en regard élevées ; **électrolyte** rendu davantage conducteur par l'emploi de gels concentrés en ions et une adjonction de poudre de graphite conductrice...).

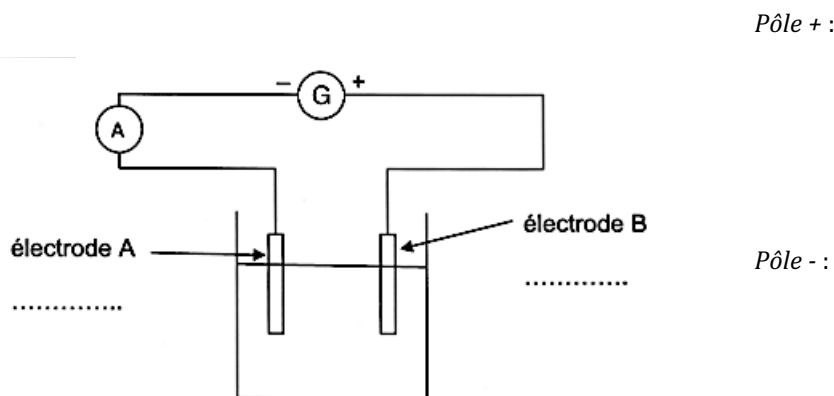
+ **Optimisation des surtensions** : le **choix des électrodes** permet de limiter les surtensions des couples impliqués dans la réaction de fonctionnement, et d'augmenter si possible celles d'oxydation et de réduction du solvant.

## II. LES ELECTROLYSEURS, DES RECEPTEURS ELECTROCHIMIQUES

### II.1. DESCRIPTION GENERALE

Une électrolyse est un processus permettant d'opérer des **réactions électrochimiques non spontanées**, grâce à un apport d'énergie sous forme de travail électrique.

Un électrolyseur est donc constitué d'une cellule électrochimique (composée de deux électrodes). Cette cellule fonctionne en récepteur électrique : un générateur impose à ses bornes une différence de potentiel qui polarise les électrodes (ou, ce qui est équivalent, impose un courant électrique la traversant) :



### II.2. ASPECT THERMODYNAMIQUE

On a établi au chapitre R1 que  $0 < dG \leq \delta W_{\text{élec recu}}$  pour une transformation chimique élémentaire non spontanée : la variation d'enthalpie libre de la cellule électrolytique, positive car associée à une réaction chimique non spontanée entre deux couples de potentiels de Nernst à l'équilibre  $E_{\text{eq},-}$  et  $E_{\text{eq},+} = E_{\text{eq},-} + e$ , est limitée par le travail électrique qu'on lui fournit, et sera optimale ( $\Delta G = W_{\text{élec recu}}$ ) si le fonctionnement est réversible ( $I = 0$ ).

Prenons la réaction non spontanée :  $\alpha_1 \text{Ox}_1 + \beta_2 \text{Red}_2 = \beta_1 \text{Red}_1 + \alpha_2 \text{Ox}_2$

- oxydation à l'anode (pôle +) :

- réduction à la cathode (pôle -) :

En fonctionnement isobare et isotherme, pendant  $dt$  :

$$\rightarrow \delta W_{\text{élec reçu}} =$$

$$\rightarrow dG_{T,p} : \quad dG_{T,p} = \Delta_r G \cdot d\xi =$$

**R34**

### **Fonctionnement irréversible d'un électrolyseur :**

Quand une pile débite dans un circuit, l'irréversibilité de son fonctionnement peut être décomposée en :

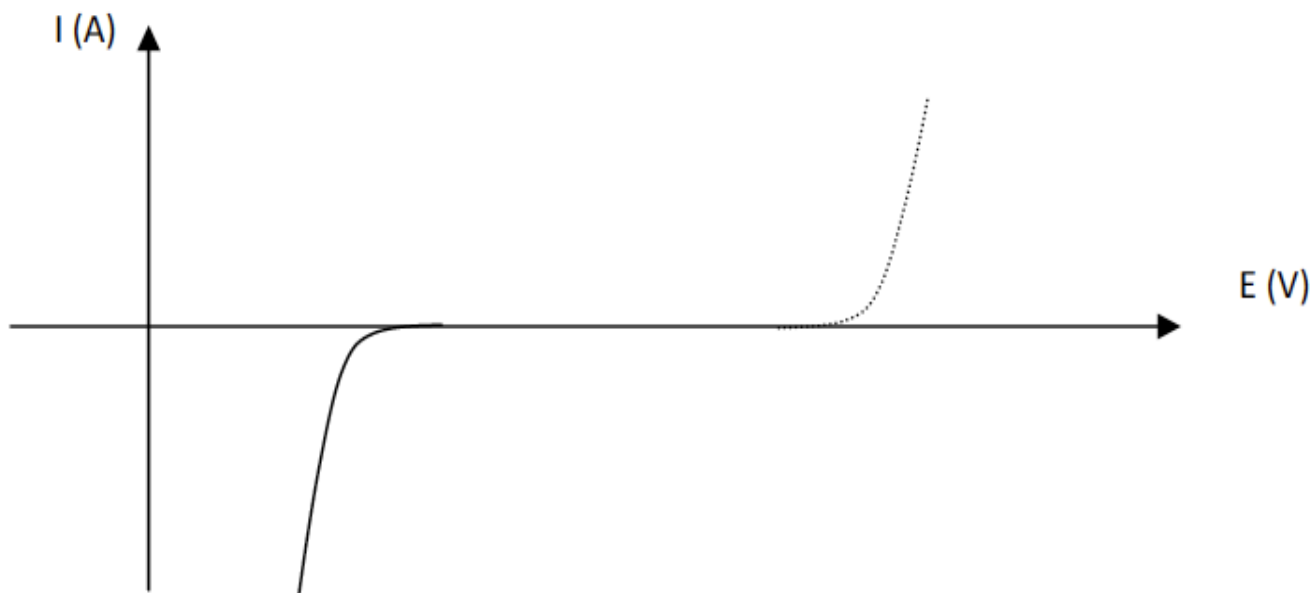
- une **irréversibilité cinétique**, qui sera mise en évidence par l'étude des courbes  $I-E$  ;
- une **irréversibilité thermique** correspondant à l'effet Joule  $\rightarrow$  chute ohmique correspondante

## **II.3. ASPECT CINÉTIQUE**

**R34**

Interprétation du terme  $\Delta E(i)$  à l'aide des courbes intensité-potential (électrolyseur idéal :  $R_{\text{interne}} = 0$ ) :

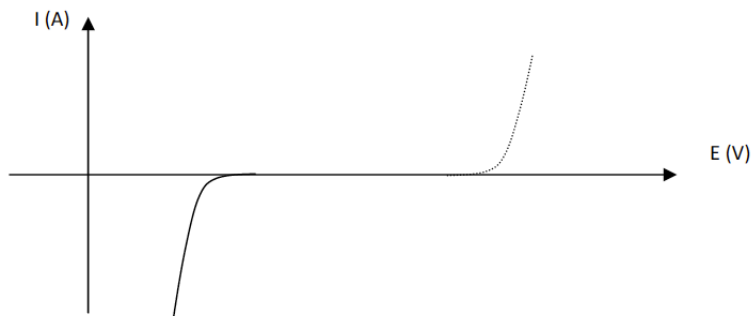
On prend l'exemple de l'électrolyse de l'eau à pH acide sur électrodes de platine. On suppose que l'eau ne contient pas de gaz dissout : présence d'une branche anodique (oxydation de l'eau en  $O_2(g)$ ) et d'une branche cathodique (réduction de l'eau en  $H_2(g)$ ) seulement.



On vérifie bien que la tension à appliquer  $U(I)$  croît avec l'intensité, donc avec la vitesse d'électrolyse souhaitée, d'autant que les pertes par effet Joule s'ajoutent aux pertes par surtension cinétique.

**R34** Tension « seuil » d'électrolyse :

Si théoriquement, l'électrolyse début pour  $U = e$ , il faut tenir compte des surtensions à vide pour rendre compte de la tension « minimale »  $U_{\min}$  à appliquer aux bornes de l'électrolyseur pour observer une réaction redox :

**II.4. PREVISION DES REACTIONS AUX ELECTRODES**

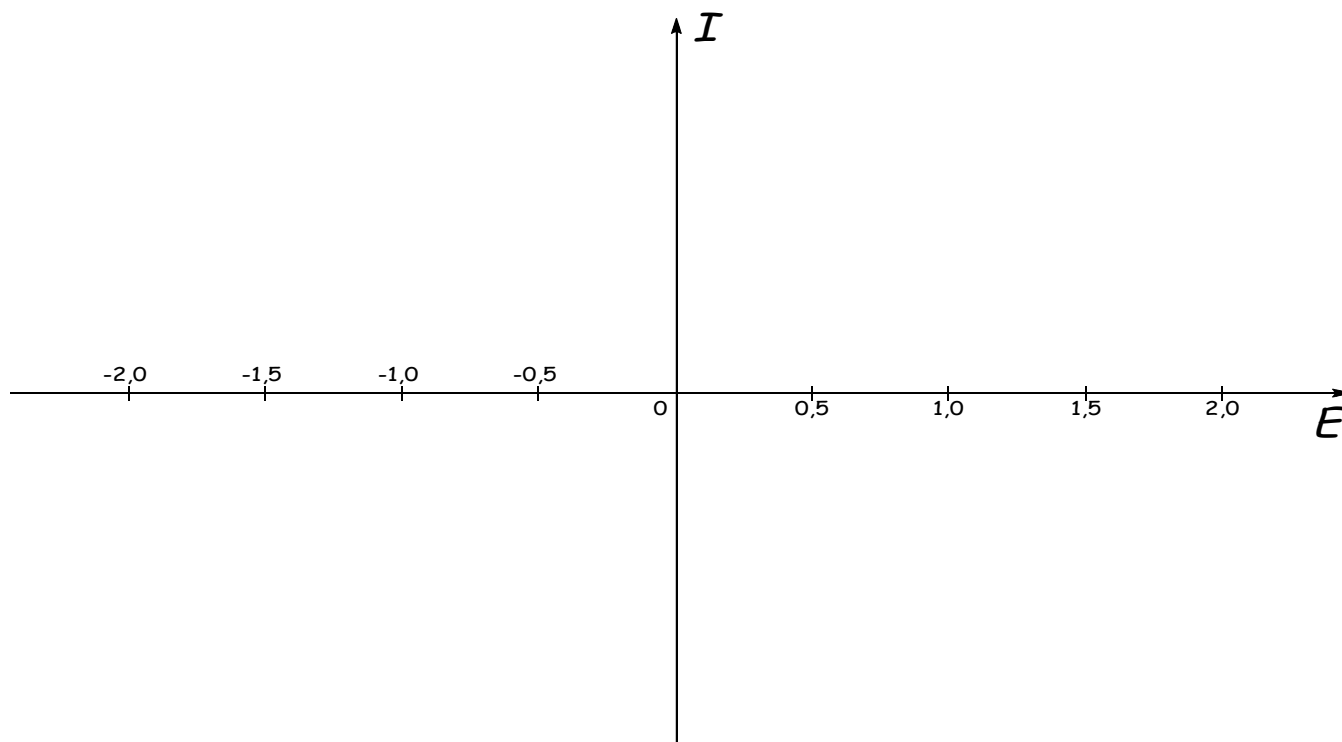
Exemple : électrolyse du sulfate de zinc en solution dans l'acide sulfurique concentré, en présence d'ions  $Mn^{2+}$  ( $pH = 5$ )

- Inventaire des espèces présentes pouvant subir une oxydation anodique :

- Prévisions thermodynamiques à  $pH = 5$  :

- Inventaire des espèces présentes pouvant subir une réduction cathodique :

- Allure des courbes intensité-potentiel (anode : Pb recouvert d'oxyde plombique  $PbO_2$ ; cathode : Al recouvert de Zn)



Couples redox	O <sub>2</sub> (g)/H <sub>2</sub> O(l)	H <sub>2</sub> O(l)/H <sub>2</sub> (g)	Zn <sup>2+</sup> /Zn(s)	Mn <sup>2+</sup> /Mn(s)	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SO <sub>2</sub> (g)
$E_{app} / V (pH = 5)$	0,93	-0,30	-0,76	-1,17	1,96	-0,37
$\eta_{a,0} / V \text{ sur PbO}_2$	0,6	/	/	/	0,2	/
$\eta_{c,0} / V \text{ sur Zn}$	/	-1,2	-0,05	-0,05	/	< -1,4

### R34 - Tension seuil d'électrolyse :

Cette électrolyse est mise en œuvre dans une étape du processus d'élaboration du zinc par hydrométallurgie. En pratique, la tension appliquée est de 3,5 V aux bornes de l'électrolyseur, afin de compenser les chutes ohmiques, et d'augmenter la vitesse d'électrolyse.

#### - Prévion des réactions aux électrodes :

A l'anode :

A la cathode :

Réaction parasite à la cathode si le courant d'électrolyse est conséquent :

Avec un courant d'électrolyse conséquent, on comprend donc qu'une portion non négligeable du courant est « perdu ».

## II.5. OPTIMISATION DU RENDEMENT FARADIQUE

### a- RENDEMENTS FARADIQUE ET ENERGETIQUE

#### Loi de Faraday :

La charge traversant l'électrolyseur est proportionnelle aux quantités de matière transformées par la ou les réaction(s) électrochimique se déroulant d'une part à l'anode, d'autre part à la cathode.

Mais plusieurs réactions peuvent avoir lieu aux électrodes, dont des réactions « parasites », dans le sens où elles ne conduisent pas au produit souhaité. On définit donc un **rendement faradique** :

R37

#### Rendement faradique d'une électrolyse :

On peut alors définir un rapport entre tension théorique d'électrolyse et tension d'électrolyse réelle :

$$r_U = \left| \frac{U_{\text{utile réaction souhaitée}}}{U_{\text{électrolyse}}} \right| = \left| \frac{E_{2,\text{Nernst}} - E_{1,\text{Nernst}}}{U_{\text{électrolyse}}} \right| < 1$$

Ce qui intéresse concrètement les industriels est alors le **rendement énergétique** :

#### Rendement énergétique d'une électrolyse :

Il serait égal à 100% dans l'hypothèse de surtensions nulles (transformation infiniment lente,  $r_U = 1$ ) et d'absence de réactions parasites ( $r_U = 1$ ) ! On peut remédier à ces soucis...

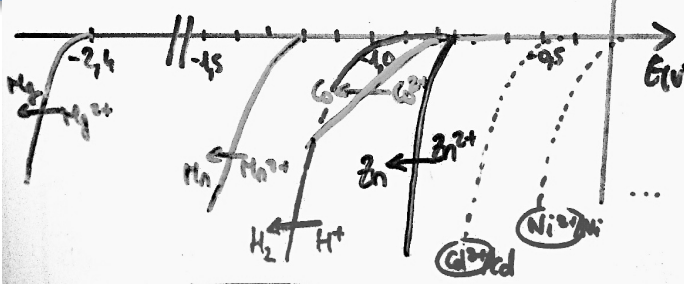
**b- SUPPRESSION DES REACTIONS D'ELECTROLYSE PARASITES**

+ Exemple de l'hydroméallurgie du zinc :

Après divers traitements du minerai de zinc, la blende (ZnS), on obtient une solution électrolytique à base d'ions Zn<sup>2+</sup> et de divers cations métalliques en milieu acide. On veut électrolyser cette solution et récupérer le zinc à la cathode.

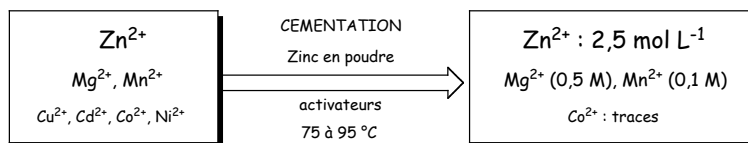
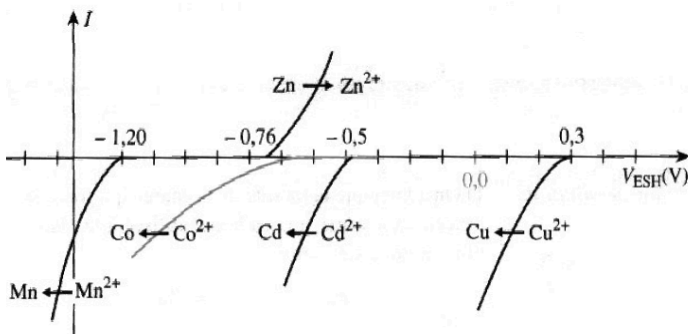
Ions métalliques	Zn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
Concentration (mol L <sup>-1</sup> )	2,5	0,5	0,1	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>

**R35** + Réactions d'électrolyse parasites : *Que se passerait-il si on procédait à une électrolyse de la solution précédente ?*



**Conclusion** : avant d'effectuer l'électrolyse de la solution pour récupérer le zinc, il est nécessaire d'éliminer les ions Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> de la solution.

+ **Purification préalable de la solution électrolytique** : ajout de poussière de zinc à la solution (étape de cémentation)



L'étape de cémentation a permis d'éliminer les espèces susceptibles d'être réduites plus facilement que le zinc à la cathode lors de l'électrolyse de la solution.

**R36** + **Choix des électrodes** :



+ Masse de zinc électrodéposée et rendement énergétique :

Electrolyseur à 50 cathodes en parallèle  
Surface de chaque cathode :  $2 \text{ m}^2$   
Densité de courant cathodique :  $j_c = - 500 \text{ A m}^{-2}$   
Tension d'électrolyse :  $U = 3,5 \text{ V}$   
Rendement faradique en réduction :  $\rho_F = 0,9$   
Masse volumique du zinc :  $\rho = 7,14 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$   
Constante de Faraday :  $\mathcal{F} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$   
Masse molaire du zinc :  $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g mol}^{-1}$

**R38**

→ Calcul de masse de zinc et de l'épaisseur déposée sur les électrodes après 1h d'électrolyse :

→ Calcul de l'énergie consommée pour produire 1 kg de zinc :

### c- LIMITATION DE LA RESISTANCE INTERNE

Il est nécessaire d'employer des solutions ioniques concentrées pour **augmenter la conductivité des solutions électrolytiques**. A cet effet, on dissout fréquemment des « sels de fond » ou « **électrolytes support** » en concentration importante dans l'électrolyte, c'est-à-dire des composés ioniques qui ne sont **pas électroactifs** ( $(\text{K}^+, \text{Cl}^-)$ ,  $(2 \text{ Na}^+, \text{SO}_4^{2-})$ ,  $(\text{NR}_4^+, \text{Cl}^-)$ ,  $(\text{Na}^+, \text{PF}_6^-)$ ...)

### III. LES ACCUMULATEURS, DES CONVERTISSEURS ELECTROCHIMIQUES RENVERSABLES

#### III.1. DESCRIPTION D'UN ACCUMULATEUR

Une **pile électrique** n'est pas rechargeable. Dès que l'équilibre est atteint ( $E_+ = E_-$ ), elle ne débite plus de courant, et il ne reste qu'à la recycler. En réalité, une pile n'est plus fonctionnelle bien avant que cet équilibre soit atteint (la tension à ses bornes décroît lors de son utilisation) : on dit qu'elle se **décharge**.

Une telle pile n'est pas viable pour des utilisations courantes : véhicules de transport, ordinateurs portables, utilisations industrielles. On peut concevoir en revanche qu'une cellule électrochimique joue un rôle de **stockage d'énergie électrique sous forme chimique** : c'est le cas des **accumulateurs**. Dans ces dispositifs, la cellule électrochimique joue **alternativement** le rôle de **générateur** (mode de fonctionnement en **décharge**) et de **récepteur** (mode de fonctionnement en **recharge**).

**Principe du stockage de l'énergie dans un accumulateur :**

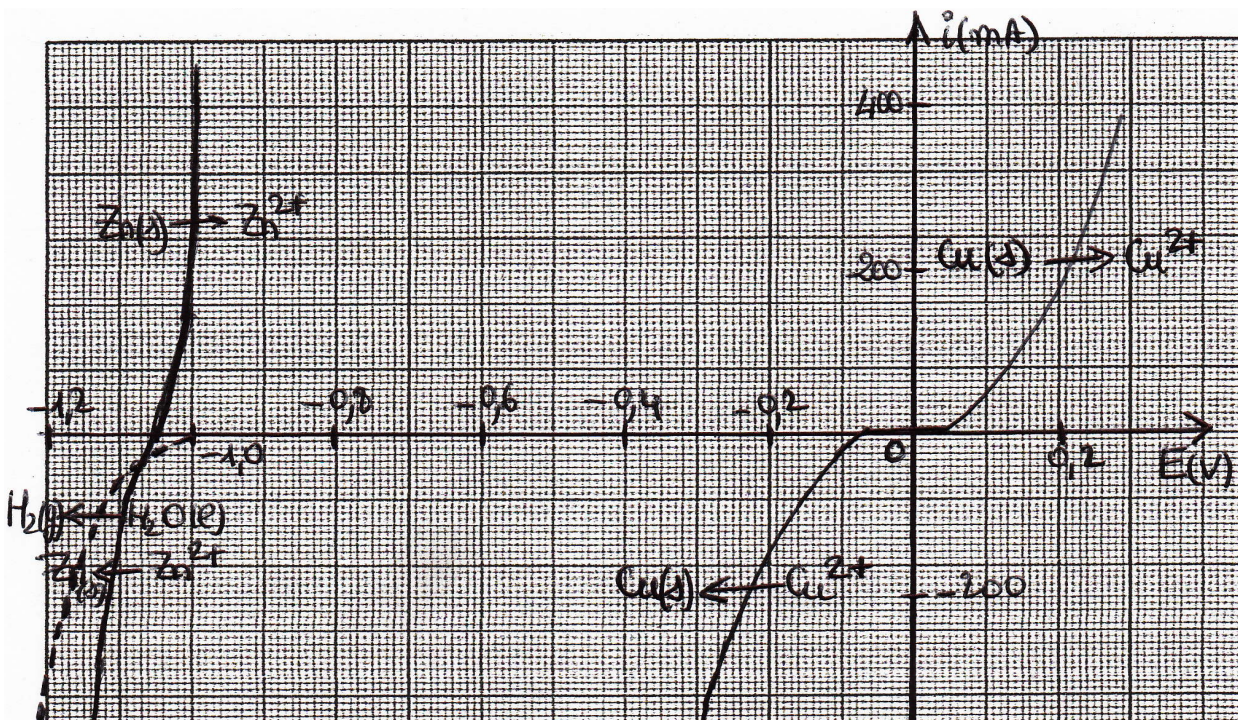
On utilise le caractère ..... des réactions rédox : la réaction inverse de la réaction fonctionnement, réalisable par apport d'énergie électrique (.....), permet la..... des réactifs.

Problématique :

#### III.2. TOUTE PILE EST-ELLE RECHARGEABLE ?

R39

+ Pourquoi la pile Daniell n'est-elle pas rechargeable ? -  $Zn(s) | (Zn^{2+}, SO_4^{2-})(aq) | (Cu^{2+}, SO_4^{2-})(aq) | Cu(s) +$



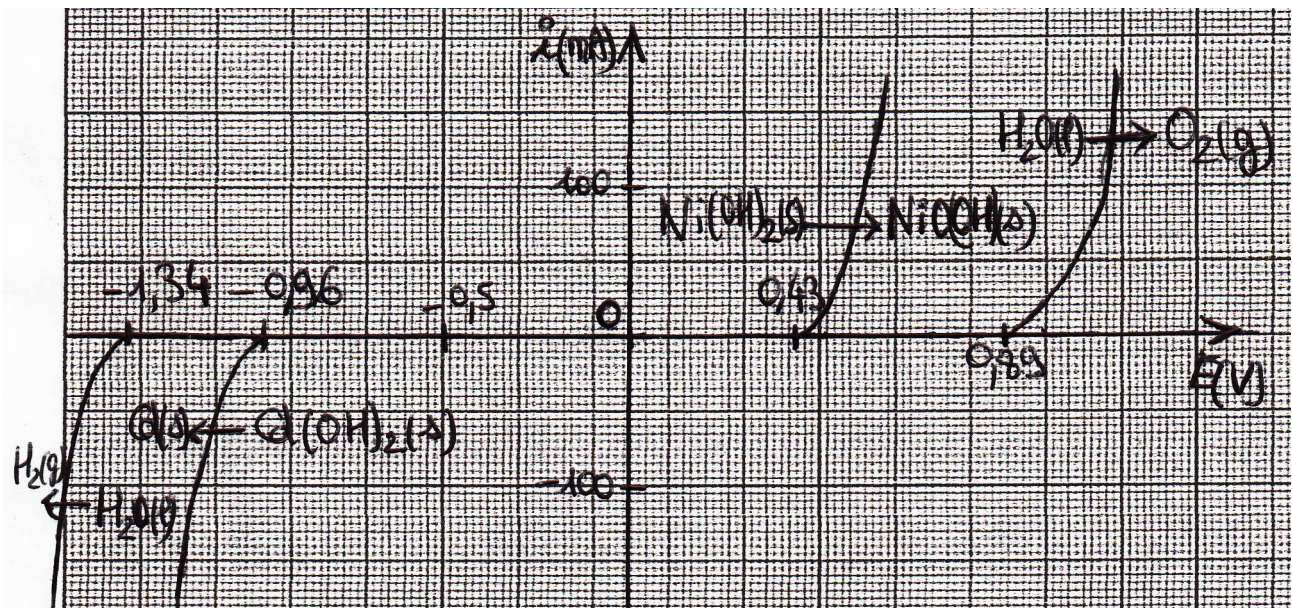
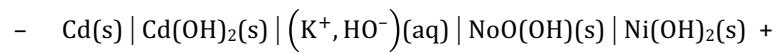
- Réaction de fonctionnement en décharge :
- Réaction de recharge souhaitée :



- Possibilité de recharge :

R39

+ Exemple de l'accumulateur « Nickel/Cadmium » :



- Réaction de fonctionnement en décharge, inverse de la réaction de charge :

- Possibilité de recharge :

Pour qu'une pile soit rechargeable et constitue un accumulateur, les surtensions d'oxydation et de réduction de l'eau doivent être suffisantes pour que lors de la recharge par électrolyse, seule la réaction de régénération des réactifs de la pile soit observée avec un rendement faradique proche de 100 %.