



Électrochimie

Chapitre 2 : Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage

Sommaire

	Page
1 Thermodynamique des réactions redox	1
1.1 Travail électrique et variation d'enthalpie libre	1
1.2 Enthalpie libre standard d'une réaction rédox	2
1.3 Calcul d'une constante d'équilibre	3
2 Étude des piles et accumulateurs	3
2.1 Exemple de pile : la pile Daniell	3
2.2 Accumulateurs	4

1 Thermodynamique des réactions redox

1.1 Travail électrique et variation d'enthalpie libre

Un système en évolution monotherme et monobare, en équilibre de pression et de température dans l'état initial et l'état final est régi par l'équation :

$$\Delta G = -T_0 S_c + W_u \quad \text{ou} \quad dG = -\delta T_0 S_c + \delta W_u$$

où G représente la fonction enthalpie libre, S_c l'entropie créée au cours de la transformation, T_0 la température du thermostat avec lequel le système est en équilibre, et W_u le travail autre que celui des forces de pression reçu au cours de la transformation. Appliquons le deuxième principe à ce système :

▷

Le travail récupérable $-W_u$ en évolution monotherme et monobare avec équilibre de pression et de température dans l'état initial et l'état final est au mieux égal à la diminution de son enthalpie libre.

$$-W_u \leq -\Delta G \quad \text{ou} \quad -\delta W_u \leq -dG$$

Appliquons ce résultat au cas d'un système relié au milieu extérieur par deux bornes de connexion électrique et traversé par une charge dq pendant le temps dt :

▷

$$dG \leq edq$$

1.2 Enthalpie libre standard d'une réaction rédox

▷

$$\Delta_r G^\circ = -n_1 n_2 \mathcal{F} e^\circ$$

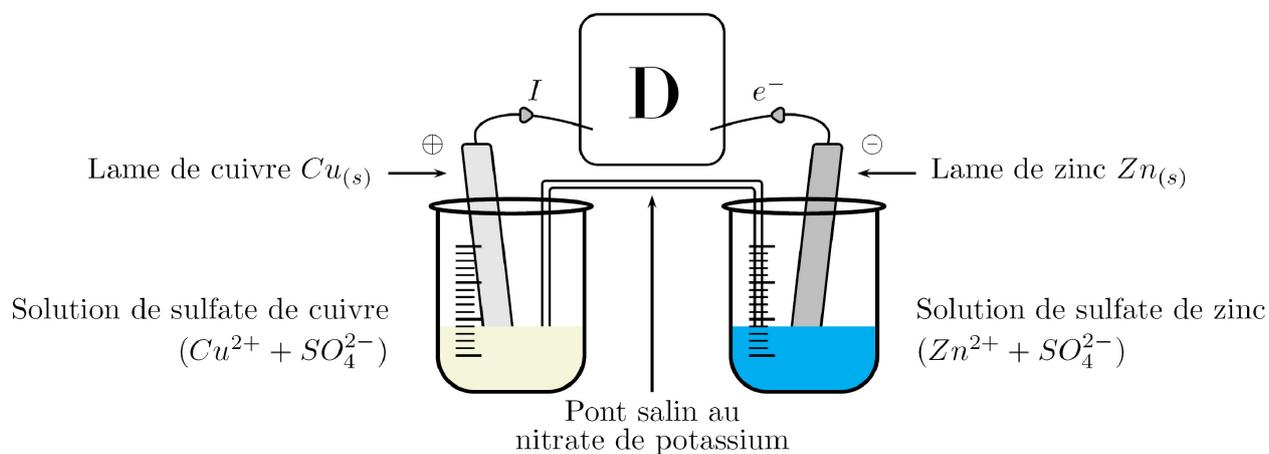
1.3 Calcul d'une constante d'équilibre

▷

On comprend ainsi en quoi la donnée des potentiels standards des couples rédox permet de déterminer le sens spontané d'une réaction rédox.

2 Étude des piles et accumulateurs

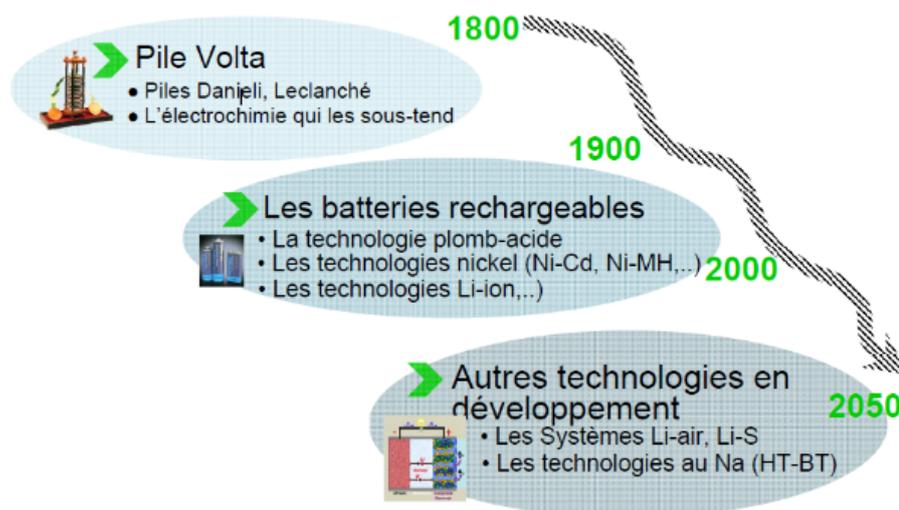
2.1 Exemple de pile : la pile Daniell



▷

2.2 Accumulateurs

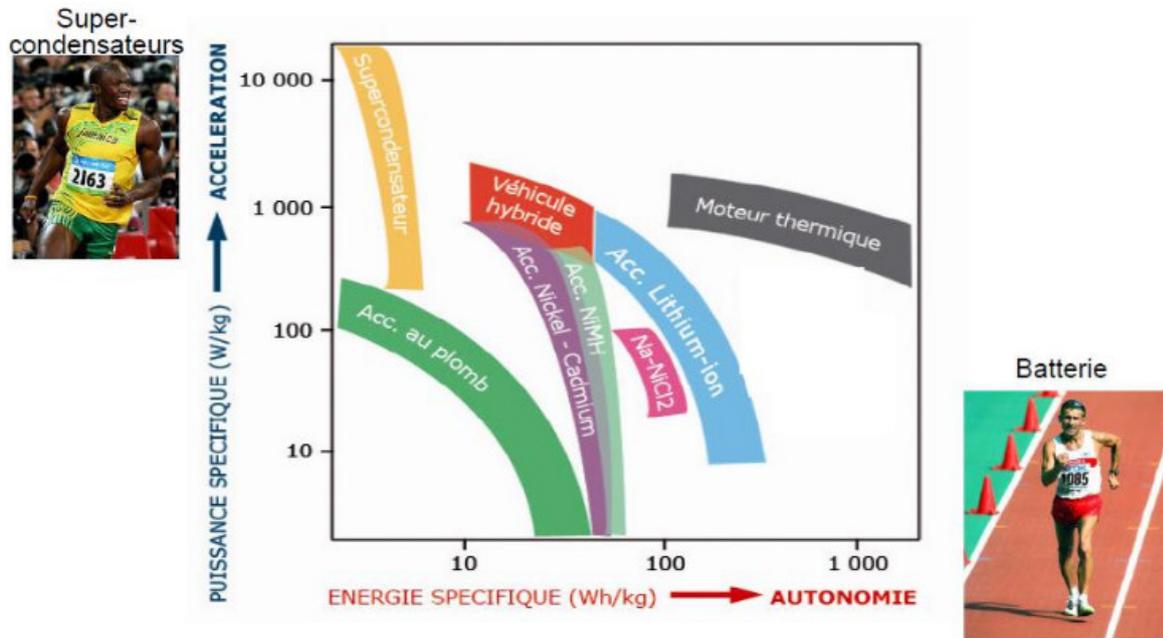
Les technologies des accumulateurs ont évolué, compte tenu des besoins croissants en énergie massique stockée, de la sécurité, du coût et des aspects écologiques liés à la toxicité de certains matériaux constituant les accumulateurs.



L'une des caractéristiques essentielles des batteries est l'énergie massique (capacité stockée dans une masse minimale). Prenons l'exemple des batteries de bicyclette : pour parcourir 40 à 50 km, l'énergie électrique nécessaire est d'environ 300 Wh. Selon le type de batterie, la masse peut varier de 3 – 4 kg à 13 – 15 kg.



Un autre critère important est celui de la performance en énergie :



Enfin, on peut encore classer les différents types d'accumulateurs en prenant en compte leur cyclabilité (nombre de cycles charge-décharge possible), ainsi que leur capacité à « tenir la charge », c'est-à-dire à ne pas se décharger spontanément.

Voici un tableau comparatif des performances de divers accumulateurs :

Type	Énergie massique (Wh · kg ⁻¹)	Tension à vide (V)	Durée de vie (nombre de cycles)	Autodécharge
Plomb	30-50	2,1	400-800	5
Ni-Cd	45-80	1,2	1500-2000	20
Ni-métal hydrure	60-110	1,2	800-1000	30
Li-ion	90-180	3,6	500-1000	2
Li-polymère	100-130	3,7	800	2
Li-air	1500-2500	3,4	?	?