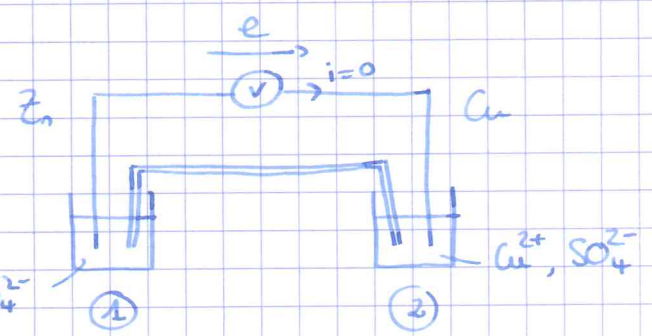


EC3: ENERGIE CHIMIQUE ET ENERGIE ELECTRIQUE CONVERSION ET STOCKAGE

I - Conversion d'énergie chimique en é. électrique : réactions spontanées - Piles

1 - Constituant d'une pile

(a) Exemple : pile Daniell



Symbole : ① Zn(s) | Zn²⁺(aq) || Cu²⁺(aq) | Cu(s) ②

Données :

$$\begin{cases} \text{Cu}^{2+} / \text{Cu} & E_2^\circ = 0,34 \text{ V} \\ \text{Zn}^{2+} / \text{Zn} & E_1^\circ = -0,76 \text{ V} \end{cases}$$

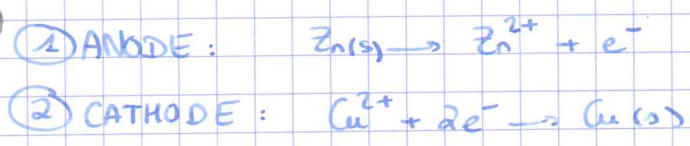
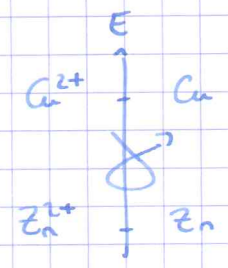
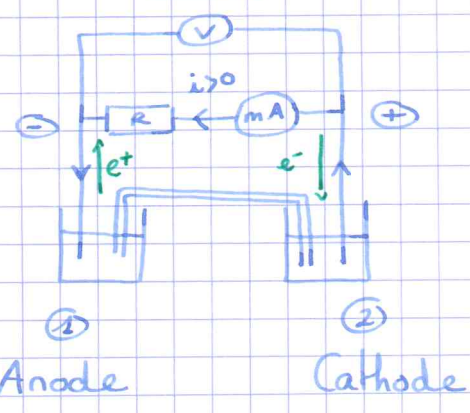
(b) Tension à vide (ou fem)

$$e = E_2 - E_1 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ > 0 \quad e^\circ \hat{=} E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = 1,10 \text{ V} > 0$$

⚠ En circuit ouvert $i=0$
 \Rightarrow aucune rxn!

\hookrightarrow correspond à $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = c^\circ = 1 \text{ mol/L}$

(c) Tension en charge



Eq bilan : $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu(s)}$ spontanée

$$K^\circ = 10^{\frac{z}{0,06} (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ)} = 10^{\frac{2 \times 1,10}{0,06}} \approx 10^{35}$$

⊗ Tension en charge : $u = V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}} = \underbrace{(V_{\text{Cu}} - V_{\text{S}_2})}_{E_2(i \neq 0)} + \underbrace{(V_{\text{S}_2} - V_{\text{S}_1})}_{-ri} + \underbrace{(V_{\text{S}_1} - V_{\text{Zn}})}_{-E_1(i \neq 0)}$

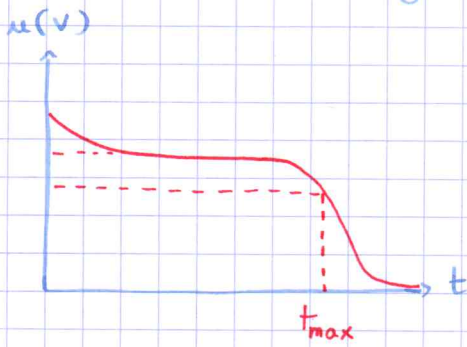
$$u(i \neq 0) = E_2(i \neq 0) - E_1(i \neq 0) - ri$$

or $E_2(i) = E_2^{eq} + \frac{r_c}{z} i < E_2^{eq}$
 $E_1(i) = E_1^{eq} + \frac{r_a}{z} i > E_1^{eq}$

$$\Rightarrow u(i) = e + \underbrace{\eta_c(i)}_{\substack{\text{chute de} \\ \text{tension} \\ \text{cinétique}}} - \underbrace{\eta_a(i)}_{\substack{\text{chute de} \\ \text{tension} \\ \text{ohmique}}} - \underbrace{r_i}_{<0}$$

$u(i) < e$

(d) Courbe de décharge et capacité



→ u pour un certain courant nominal (i_{moy}).

● Capacité (en A.h) = charge max que peut débiter la pile.

$$C \hat{=} i_{moy} \times t_{max}$$

\uparrow
 \uparrow
A
h

● travail élec. massique

$$w_m = \frac{u_{moy} \times i_{moy} \times t_{max}}{m} \quad (\text{Wh.kg}^{-1})$$

(e) Exemple de pile : pile au lithium



$C = 10^{-2} \text{ mol/L} \Rightarrow E_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,03 + \frac{0,06}{1} \log 10^{-2} = -3,15\text{V}$

Cathode : carbone poreux rempli de $\text{SOCl}_2(l)$ chlorure de thionyle



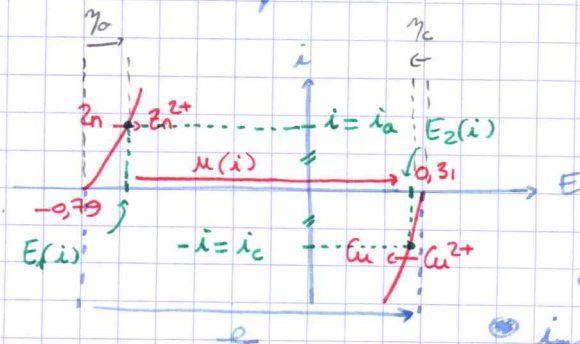
$E_{\text{SOCl}_2/\text{S}} = 0,65\text{V} \quad e = 0,65 - (-3,15) = 3,80\text{V}$



2. Aspect cinétique

(a) Examen des courbes $i(E)$

● ex de la pile Daniell ($[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol/L}$)



→ on fixe i

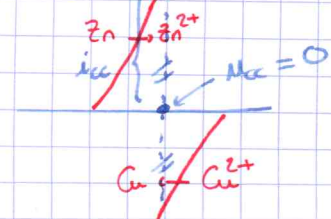
$$u(i) = E_2(i) - E_1(i)$$

(chute ohmique) négligée

$$= e + \eta_c(i) - \eta_a(i)$$

● si $i \uparrow$, $u(i) \downarrow$

● $i_{max} = i_{cc}$



(b) Conditions d'obtentions d'1 pile performante

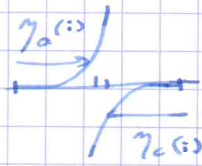
↳ génér de tension \Rightarrow il faut que $u(i)$ dépende le \ominus possible de i

or $u(i) = e + \underbrace{\eta_c(i) - \eta_a(i)}$

à minimiser

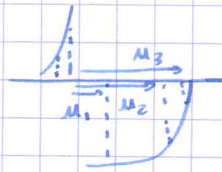
$u(i) \approx \text{cte} = e$ cas idéal

\Rightarrow sys rapides



PAS OK

pas de paliers :



u dép bcp de i

CCE : tous les processus (échange d' e^- et transp. de mat) doivent être rapides
 $\hookrightarrow u \approx e$

thermo : réaction totale (thermo) ($K^\circ \gg 1$) pr avoir $e^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ$ élevée

3 - Aspect thermodynamique

(a) Travail électrique maximum récupérable

\rightarrow soit 1 pile en fonctionnement ($i > 0$) à T et p fixées

Syst = {pile}

1^{er} ppe : $\Delta U = W^{ext} + Q^{ext}$ or $W^{ext} = \underbrace{W_{elec}^{ext}}_{< 0} - \underbrace{P^{ext} \Delta V}_{\Delta(PV)}$

$\Delta H = W_{elec}^{ext} + Q^{ext}$

2nd ppe : $\Delta S = \int_e + \int_c = \frac{Q^{ext}}{T^{ext}} + \frac{\int_c}{\geq 0}$ donc $\Delta S \geq \frac{Q^{ext}}{T}$

donc $\Delta H \leq W_{elec}^{ext} + \overbrace{T \Delta S}^{\Delta(TS)} \Rightarrow \Delta \underbrace{(H-TS)}_G \leq W_{elec}^{ext} < 0$

$\Delta G \leq W_{elec}^{ext} < 0$

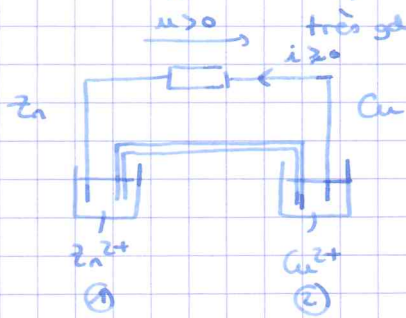
on déf. $W_{elec}^{recup} \hat{=} -W_{elec}^{ext} > 0$

donc $0 < W_{elec}^{recup} \leq -\Delta G$ donc $\underbrace{(W_{elec}^{recup})_{max}}_{> 0} = -\Delta G$

max atteint si : fonctionnement réél.

(b) Relation entre tension à vide e et $\Delta_r G$

⊗ Hypo : la pile fonctionne réversiblement (très lent) : $i=0$ i.e. $u \approx e$



→ Pdrt dt, la pile débite $Sq > 0$ de ⓐ vers ⓑ

$$S_q = i dt$$

$$\underbrace{\delta W_{ext}}_{< 0} = -u i dt = -u S_q \approx -e S_q$$

⊗ identité therm. pr $U(S, V, q)$ $dU = TdS - pdV - edq$

⊗ $G \triangleq H - TS = U - TS + pV$

$$i = nF \frac{d\xi}{dt}$$

$$S_q = nF d\xi$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$= -SdT + Vdp - edq$$

$G(T, p, q)$

$$\text{or } dG = -SdT + Vdp + \Delta_r G d\xi$$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G \cdot d\xi = -e \cdot dq$$

$d\xi \leftrightarrow n d\xi$ mol d' e^- échangés

$$\text{donc } \Delta_r G = -nF \cdot e < 0 \quad \text{donc } dq = n d\xi \times F$$

$$\text{i.e. } dG = \Delta_r G d\xi < 0 \text{ pr } d\xi > 0 : \text{ rxn spontanée}$$

(c) Relation entre e et Q_r .

$$e = - \frac{\Delta_r G}{nF} \quad \text{or } \Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^o} \right) \quad \text{Déf on pose } e^o(T) = - \frac{\Delta_r G^o(T)}{nF}$$

$$\text{or } e^o(T) = \frac{RT}{nF} \ln K^o(T)$$

$$\text{donc } e = \frac{RT}{nF} \ln K^o - \frac{RT}{nF} \ln Q_r$$

$$= e^o(T) - \frac{RT}{nF} \ln Q_r$$

$$\frac{2,3RT}{nF} \approx 0,06 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$$

$$\Rightarrow e = e^o - \frac{0,06}{n} \log(Q_r)$$

$$\text{ex : pile Daniell : } e = 1,10 - \frac{0,06}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$= 1,10 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn}$$

(d) Condition d'éq. X : pile usée ($e=0$)

$$\text{ég. X: } \Leftrightarrow \Delta_r G = 0 \Leftrightarrow e = 0 \Leftrightarrow E_{Cu^{2+}/Cu}^{eq} = E_{Zn^{2+}/Zn}^{eq}$$

(e) Comportement en température de la fém d'une pile

Hypos: cond³ std

$$e^{\circ}(T) = - \frac{\Delta_r G^{\circ}(T)}{nF} = - \frac{\Delta_r H^{\circ}}{nF} + \frac{\Delta_r S^{\circ}}{nF} \times T$$

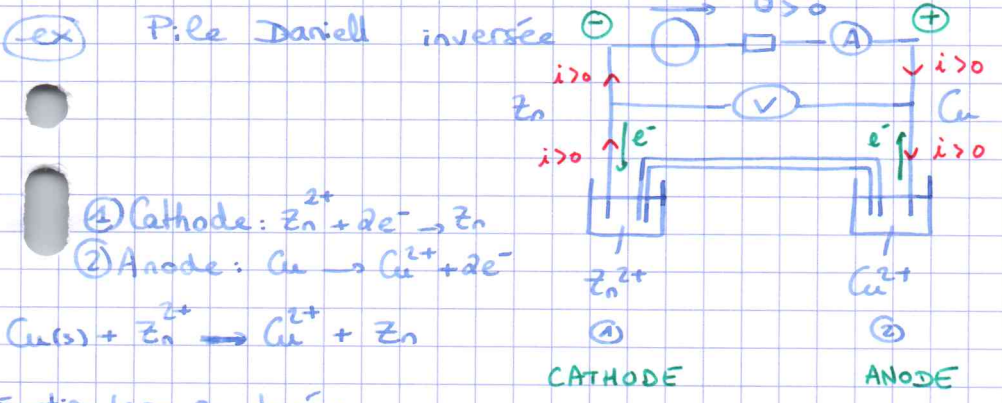
fonction affine de T

[pente $\rightarrow \Delta_r S^{\circ}$
 ord. à l'origine $\rightarrow \Delta_r H^{\circ}$]

II - Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : électrolyseurs et accumulateurs

1. Electrolyseurs

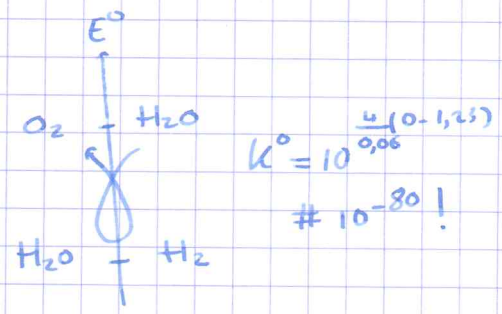
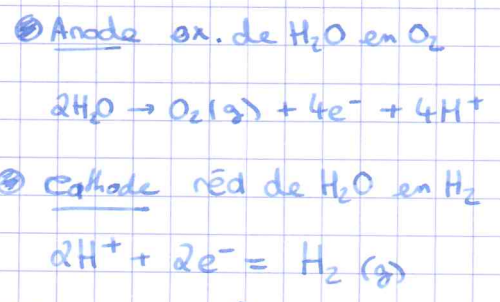
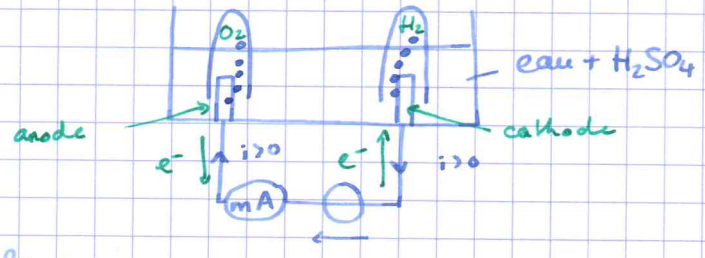
(a) Transformation X forcée - Tension de seuil



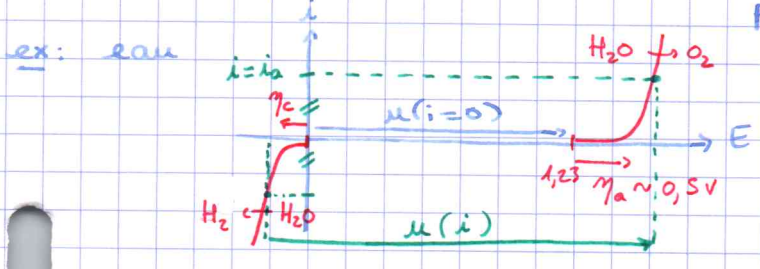
pour $U > U_s > 0$
il apparaît un courant $i > 0$.

réaction non spontanée
forcée par un apport d'énergie

ex) Electrolyse de l'eau



(b) Courbes $i(E)$ et tension de seuil



$$u(i) = u(i=0) + \eta_a(i) - \eta_c(i)$$

$$E_{O_2/H_2O} - E_{H_2O/H_2}$$

||
thermo
u_s

⊙ En fait: la cellule d'électrolyse a une résistance r:

onc $u(i) = u_s^{thermo} + \eta_a(i) - \eta_c(i) + ri$

(c) Aspect thermodynamique

Sys = { cellule d'électrolyse } → fonctⁿ à T et P fixées

• Comme pour la pile : $W_{\text{et}}^{\text{ext}} \geq \Delta G$ ou $SW_{\text{et}}^{\text{ext}} \geq dG$

or $SW_{\text{et}}^{\text{ext}} = u \int i dt$ et $dG = \Delta_r G d\xi$
 $q = nF d\xi$ rxn forcée

$$u n F d\xi \geq \Delta_r G d\xi \Rightarrow u \geq \frac{\Delta_r G}{nF} \rightarrow 0$$

μ_s^{thermo}

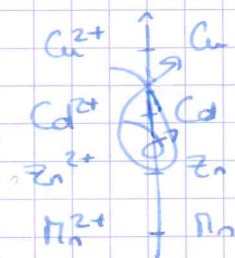
→ ds les cond. std : $\mu_s^{\text{thermo}} = \frac{\Delta_r G^\circ}{nF} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$

(d) Applications de l'électro

(a) Electrosynthèse de Zn (s)

- Minerai : $\text{ZnS (s)} \xrightarrow{\text{O}_2 \text{ et chauffage}} \text{ZnO (s)}$
- Lixiviation : $\text{ZnO (s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{impuretés (Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+})$
- Cimentation : poudre H^+ de Zn (s) dans le sol

→ Cu (s) et Cd (s) tombent au fond



→ Electrolyse de $(\text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-})$
 ↳ métal Zn (s) pur

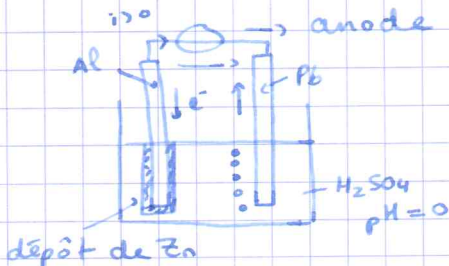
• choix des électrodes

- Anode : oxydation de H_2O en O_2
 → intérêt à limiter η_a : Pt bien!
 → Pb : $\eta_a \sim 0,8 \text{ V}$
 ↳ très stable en milieu acide concentré.

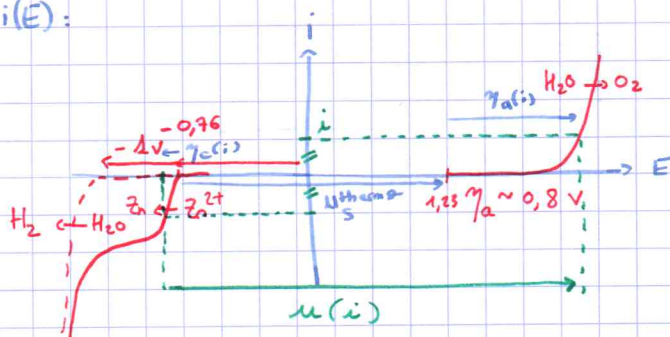
• Cathode : il faut que $|\eta_c(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)|$ très élevée.

→ Al (s) : $\eta_c(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) \sim -1 \text{ V}$

- Bilan : → cathode (Al (s)) : $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn (s)}$
 → anode (Pb (s)) : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4e^- + 4\text{H}^+$



• courbes i(E) :



- $\mu_{\text{thermo}} = 1,23 - (-0,76) \sim 2 \text{ V}$
- $\eta_a \sim 0,8 \text{ V}$ $\eta_c \sim 0,7 \text{ V}$
- $\eta_c \sim -0,1 \text{ V}$ $\mu \sim 3,6 \text{ V}$
- mais $j \sim 400 - 700 \text{ A/m}^2$
- ↳ $i_{\text{max}} \sim 115 \text{ kA}$

Loi de Faraday de l'électrolyse - Rendement faradique

Q: m de Zn déposée pdt t_{pst} ?

Loi de Faraday: $\delta q = nF d\xi = idt$!

$dm_{théo} = M d\xi = \frac{M}{nF} idt \Rightarrow m_{théo} = \frac{M}{nF} \Delta t$

$m_{eff} = \frac{M i_{ut}}{nF} \Delta t$

→ 1 fraction du courant est perdue

Rendement faradique $\rho_F \hat{=} \frac{i_{ut}}{i} = \frac{m_{eff}}{m_{théo}} < 1$

Énergie consommée

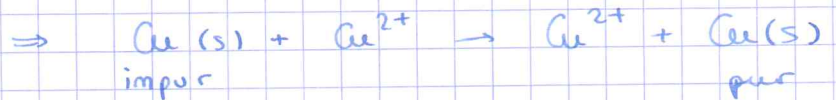
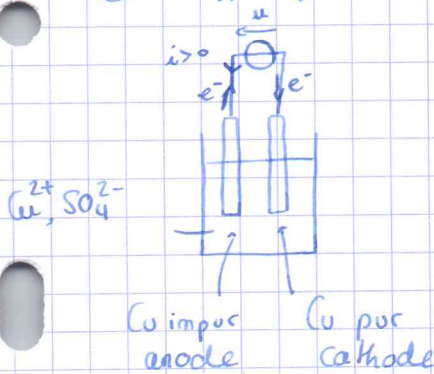
$\delta W = u idt = u \cdot \frac{i_u}{\rho_F} dt$

$W = \frac{u}{\rho_F} \cdot \frac{nF}{M} \cdot m_{eff}$

$W_{mass} = \frac{u}{\rho_F} \cdot \frac{nF}{M} = 12 \text{ MJ/kg} = 3,3 \text{ MWh/t}$

$M(\text{Zn}) = 65 \text{ g/mol}$

β) Raffinage électrolytique de Cu(s)



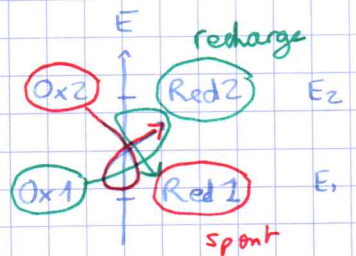
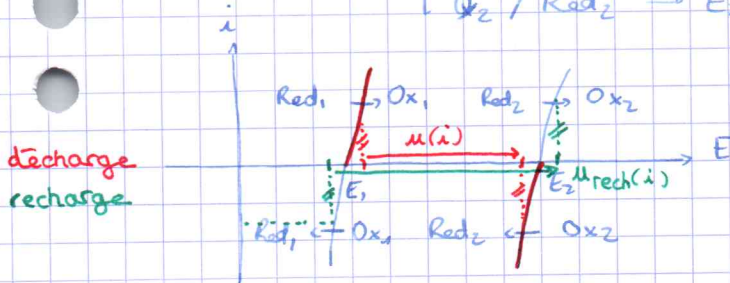
2. Accumulateurs

a) Principe: fonctionnement réversible

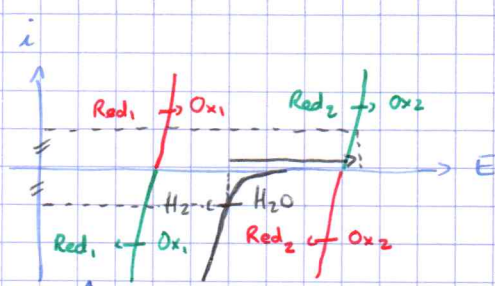
- Décharge: générateur: (én. ch → én. élec) rxn spontanée
- Recharge: récepteur: (én. élec → én. chim) rxn forcée (électrolyse)

b) Courbes $i(E)$: condition pour obtenir la recharge

Hypo: 2 couples $\begin{cases} \text{Ox}_1 / \text{Red}_1 \rightarrow E_1 \\ \text{Ox}_2 / \text{Red}_2 \rightarrow E_2 \end{cases}$ avec $E_2 > E_1$

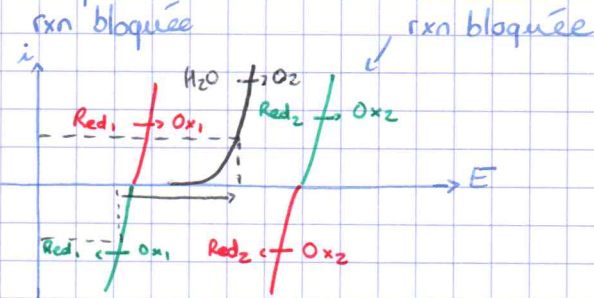


⊙ Pb du solvant



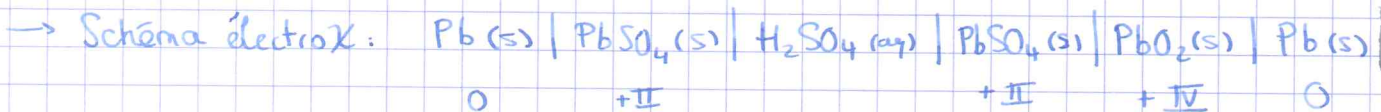
Conclusion:

Il faut que les deux courbes $i(E)$ des deux couples soient strictement entre les barrières du solvant.

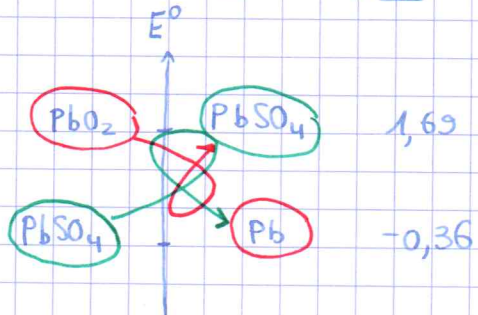


ⓐ Exemple : l'accumulateur au plomb

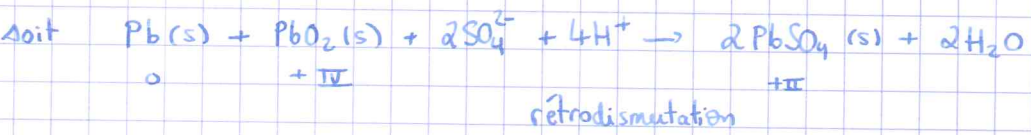
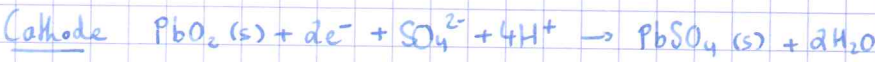
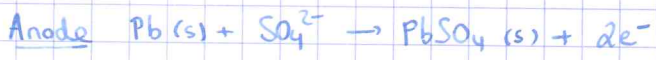
→ 2 électrodes de Pb (s) trempant dans H_2SO_4 (4,5 mol/L).



→ deux couples: $PbO_2(s) | PbSO_4(s)$
 $PbSO_4(s) | Pb(s)$



⊙ Décharge:



⊙ Recharge: rxns inversées:

