

Electrochimie des solutions

Piles

Introduction

- ⇒ La production et le stockage d'énergie est le défi de notre siècle pour pouvoir se défaire de l'utilisation des énergies fossiles.
- ⇒ Bien qu'il existe bien de moyens de production de l'énergie "quasi-universelle" qu'est l'électricité, il y a encore peu de moyens pour la stocker de façon optimale.
- ⇒ Un des moyens de produire de l'électricité réside en la mise en œuvre d'un générateur électrochimique dont le principe se base sur une réaction redox générant un courant faradique.
 - ↳ Ce dernier converti l'énergie chimique en énergie électrique.
 - ↳ Si ce générateur n'est pas rechargeable, on parle de pile ou de générateur électrochimique primaire, la réaction redox est non inversable.
 - ↳ Si ce générateur est rechargeable, on parle d'accumulateur ou de générateur électrochimique secondaire, la réaction redox est inversable.
- ⇒ On peut aussi stocker l'électricité produite à l'aide d'un accumulateur dont le principe réside sur un phénomène capacitif lié à la double couche électrochimique ou sur un phénomène de concentration.
 - ↳ On parle de supercondensateur électrochimique et d'accumulateur concentrationnel.

Principe d'une pile

Introduction

- Le principe des piles est basé sur une cellule galvanique.
- ↳ Une cellule galvanique est une cellule électrochimique qui produit un courant grâce à une réaction redox spontanée ou à l'établissement d'une différence de potentiel entre deux électrodes sans réaction redox comme c'est le cas d'une pile de concentration.
- ↳ Lors d'une réaction redox, il est nécessaire d'établir le sens de cette réaction. Pour ce faire, il faut suivre les règles suivantes:

1. Calculer le degré d'oxydation des oxydants et réducteurs pour déterminer n_1 et n_2 .
2. Ecrire chaque demi-équation dans le sens: $v_O O + n e^- \rightleftharpoons v_R R$
3. Equilibrer les réactions en veillant à la conservation de la matière et de la charge.
4. Classer les deux demi-équations selon E^0 croissant.
5. Effectuer la règle du " γ " en veillant à ce que $n_1 = n_2$. Il est parfois nécessaire de multiplier l'une des deux équations pour atteindre cette égalité.
6. Ecrire l'équation globale de la réaction redox.

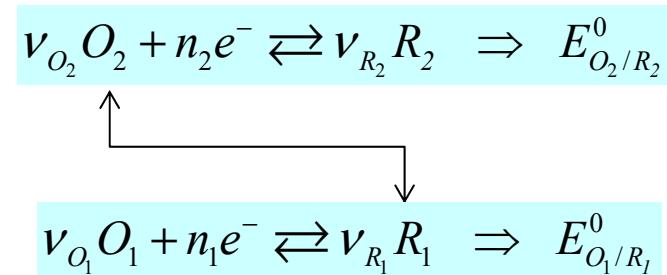
- ↳ Lorsqu'il n'y a pas de réaction redox, il faut regarder au cas par cas (voir chapitre accumulateurs).

Réaction redox

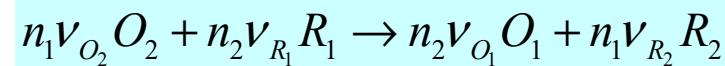
⇒ Soit deux couples redox O_1/R_1 et O_2/R_2 en contact et leurs demi-équations redox:



⚡ Si le potentiel standard du couple O_1/R_1 est inférieur à celui du couple O_2/R_2 , alors:

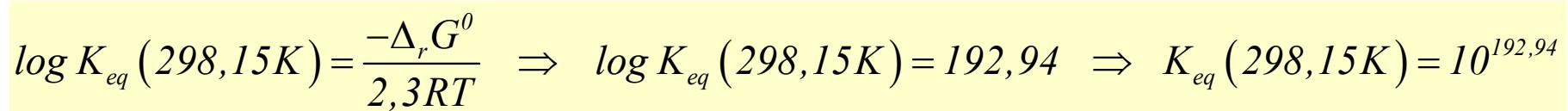
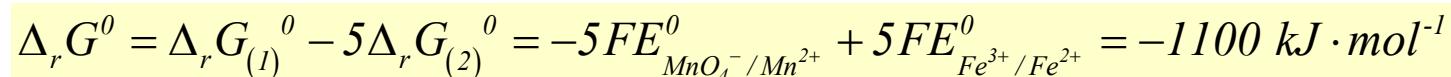
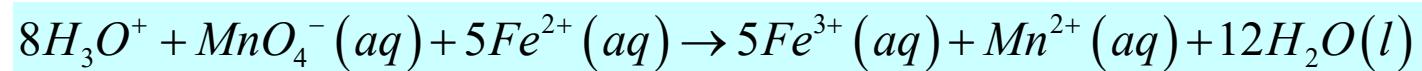
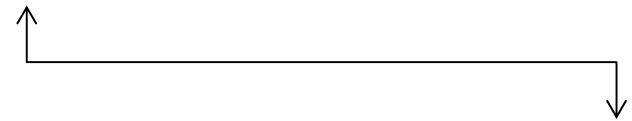
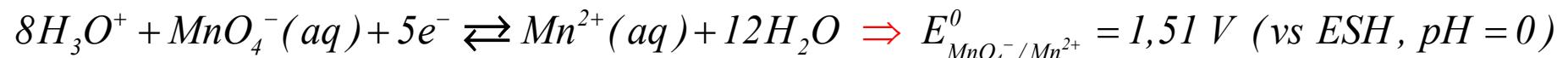


⚡ En équilibrant le nombre d'électrons, on obtient:



Constante d'équilibre d'une réaction redox

⇒ Soit l'oxydation de Fe^{2+} par l'anion permanganate:

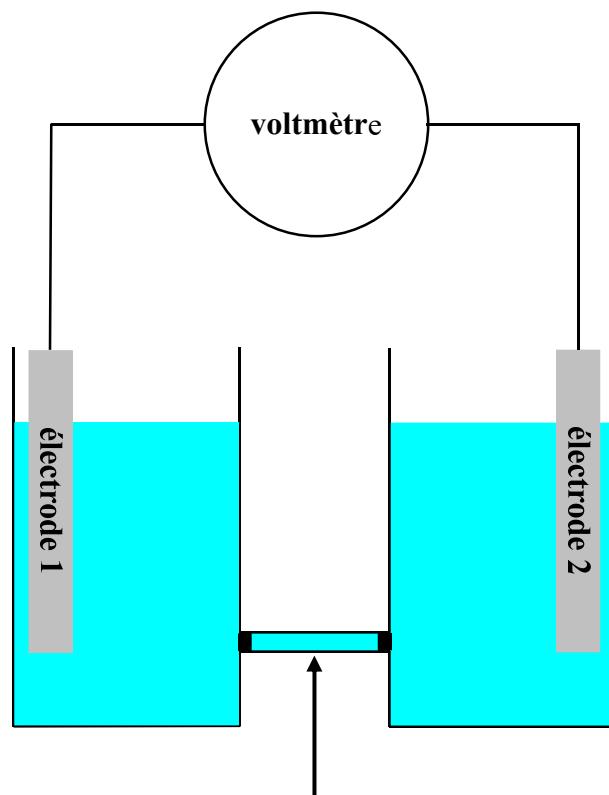


↳ La réaction redox est totale.

Spécificités d'une pile

Introduction

⇒ Les piles sont des générateurs primaires c'est-à-dire non rechargeables.



jonction électrolytique protégée à ses extrémités

⇒ Leur principe est basé sur une réaction redox non renversable, c'est-à-dire que l'on ne peut régénérer les couples redox de départ lorsque l'on applique une tension à la pile qui se comporte alors comme un électrolyseur.

⇒ Ceci arrive lorsqu'une réaction autre que celle qui vise à régénérer un des couples redox est favorisée comme: l'oxydation ou la réduction du solvant ou de l'électrolyte support.

⇒ Ci-contre le schéma d'un générateur primaire telle que la pile Daniell

Fonctionnement d'une pile

Réaction redox d'une pile

→ Comme décrit sur le schéma précédent, une pile est constituée de deux compartiments: anodique et cathodique, séparés par une jonction électrolytique qui permet la circulation des ions qui transportent le courant en solution.

↳ Dans le cas le plus général, considérons le compartiment 1 contenant les espèces O_1 , R_1 aux concentrations C_1 et C_1' et un électrolyte support ES à la concentration C_{ES} et le compartiment 2 contenant les espèces O_2 , R_2 aux concentrations C_2 et C_2' et le même électrolyte support ES à la concentration C_{ES} .

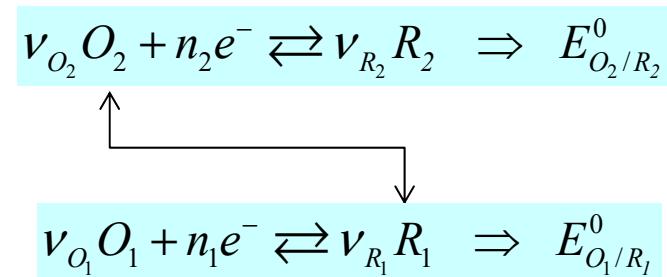
↳ Les électrodes des compartiments 1 et 2 sont nommées E_1 et E_2 .

↳ La pile est notée: $E_1|O_1(C_1)/R_1(C_1')/ES(C_{ES})||ES(C_{ES})/O_2(C_2)/R_2(C_2')|E_2$

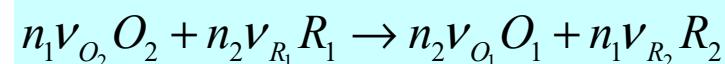
↳ Concernant la notation d'une pile on doit savoir que l'on commence par le compartiment anodique à gauche et on fini par le compartiment cathodique à droite.

↳ Lorsque la jonction liquide est un pont salin, on replace \parallel par une double barre en pointillés \cdots .

↳ En considérant que le potentiel standard du couple O_1/R_1 est plus petit que celui du couple O_2/R_2 , on peut écrire:



↳ En équilibrant le nombre d'électrons, on obtient:



↳ En observant le sens des réactions, on s'aperçoit que O_2 est réduit en R_2 et que R_1 est oxydé en O_1 .

↳ En utilisant les définitions de l'anode et de la cathode, on peut dire que le compartiment 1 est le compartiment anodique et que le compartiment 2 est le compartiment cathodique.

Réactions aux électrodes

→ Examinons les réactions qui se passent à l'anode et à la cathode en utilisant la loi de Nernst, c'est-à-dire lorsque la pile ne débite pas de courant. Les indices a et c sont relatifs à anodique et cathodique.

↳ On considère les activités car les solutions sont concentrées et on peut ainsi se baser sur les potentiels redox standard et non formels qui ne sont pas forcément connus.

↳ A l'anode: $v_{O_1}O_1 + n_1e^- \rightleftharpoons v_{R_1}R_1 \Rightarrow E_{O_1/R_1}^0$

$$E_{eqa} = E_{O_1/R_1}^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \left(\frac{(a_{O_1})^{|v_{O_1}|}}{(a_{R_1})^{v_{R_1}}} \right)$$

↳ A la cathode: $v_{O_2}O_2 + n_2e^- \rightleftharpoons v_{R_2}R_2 \Rightarrow E_{O_2/R_2}^0$

$$E_{eqc} = E_{O_2/R_2}^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \left(\frac{(a_{O_2})^{|v_{O_2}|}}{(a_{R_2})^{v_{R_2}}} \right)$$

⇒ En équilibrant le nombre d'électrons échangés et en considérant que la différence de potentiel de la pile ΔE est E_{eq} du compartiment de droite (2) – E_{eq} du compartiment de gauche (1), on obtient :

$$\Delta E = E_{eqc} - E_{eqa} = E_{O_2/R_2}^0 - E_{O_1/R_1}^0 + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \left(\frac{(a_{O_2})^{n_1 |v_{O_2}|} (a_{R_1})^{n_2 v_{R_1}}}{(a_{R_2})^{n_1 v_{R_2}} (a_{O_1})^{n_2 |v_{O_1}|}} \right)$$

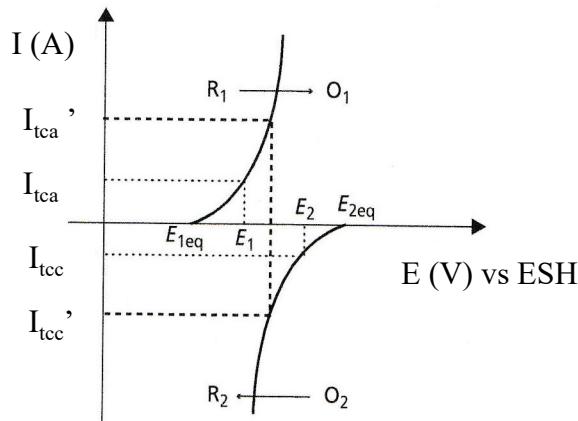
$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \left(\frac{(a_{O_2})^{n_1 |v_{O_2}|} (a_{R_1})^{n_2 v_{R_1}}}{(a_{R_2})^{n_1 v_{R_2}} (a_{O_1})^{n_2 |v_{O_1}|}} \right)$$

- ↳ ΔE doit être positive et correspond alors à la différence des potentiels d'équilibre du compartiment cathodique et du compartiment anodique: $E_{eqc} - E_{eqa}$.
- ↳ La force électromotrice de la pile est ΔE et la force électromotrice standard est ΔE^0 .
- ↳ A la cathode on observe une diminution de la densité électronique, elle est donc positive.
- ↳ A l'anode, on observe une augmentation de la densité électronique, elle est donc négative.

Caractéristiques d'une pile

Tension

- ⇒ Lors du fonctionnement d'une pile, le passage du courant I entraîne une chute ohmique due à la résistance de l'électrolyte. Cette résistance est appelée résistance interne R_{in} .
- ⇒ Si la réaction d'oxydoréduction lente, on observe un terme cinétique qui se traduit par l'apparition d'une surtension caractérisée par un coefficient de surtension η .
- ↳ A l'anode η_a est positif et à la cathode η_c est négatif.
- ↳ Le potentiel à l'anode est: $E_a = E_{eqa} + \eta_a$ (noté E_1)
- ↳ Le potentiel à la cathode est: $E_c = E_{eqc} + \eta_c$ (noté E_2)
- ⇒ La tension U de la pile est donc:



$$U = E_c - E_a = E_{eqc} + \eta_c - E_{eqa} - \eta_a - R_{in}I \Rightarrow U = (E_{eqc} - E_{eqa}) + (\eta_c - \eta_a) - R_{in}I$$

- ↳ La tension U de la pile dépend d'un terme thermodynamique positif ($E_{eqc} - E_{eqa}$), d'un terme cinétique négatif ($\eta_c - \eta_a$) et d'un terme électrique positif ($R_{in}I$). La tension réelle de la pile est plus petite que sa tension théorique.

→ La force électromotrice d'une pile varie en fonction de la température.

↘ Soit la différentielle totale exacte de l'enthalpie libre G:

$$dG = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi$$

↘ Les grandeurs de réaction sont:

$$-\Delta_r S = \left(\frac{\partial (\Delta_r G)}{\partial T} \right)_{P,\xi} \quad \text{et} \quad \Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S \quad \text{et} \quad \Delta_r G = -nF\Delta E$$

↘ On obtient alors:

$$\Delta_r G = -nF\Delta E$$

$$\Delta_r S = nF \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_{P,\xi}$$

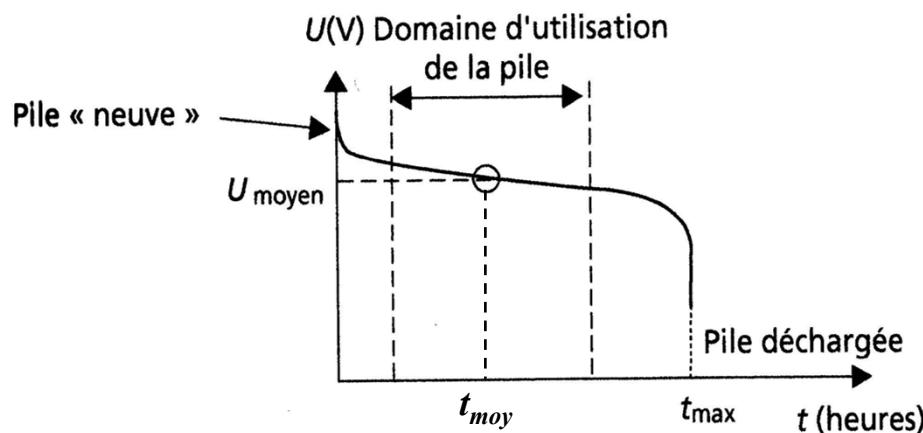
$$\Delta_r H = nF \left(-\Delta E + T \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_{P,\xi} \right)$$

$\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_{P,\xi}$: coefficient de température de la pile

↘ Le coefficient de température est linéaire dans un intervalle restreint, environ 50°C, il est obtenu en traçant $\Delta E = f(T)$.

↘ Grâce à ce coefficient de température, on en déduit les paramètres thermodynamiques de la pile.

⇒ Une pile est caractérisée par sa courbe de décharge $U = f(t)$. Ci-contre une courbe $U = f(t)$ caractéristique [1].



- La chute brutale de la tension et de l'intensité débitée correspond à la durée de fonctionnement maximale de la pile (t_{max}).
- Une pile est caractérisée par sa capacité C . Elle est exprimée en fonction de la masse molaire M du réactif considéré et du nombre d'électron(s) échangé par ce dernier. C est exprimée en ampère-heure ($A \cdot h$, $1 A \cdot h = 3600 C$):

$$C = \frac{nF}{M}$$

Tension

- ⇒ L'intensité I que débite une pile dépend du circuit électrique à laquelle est connectée. Si l'on connecte une pile à une résistance R on a donc: $I = U/R$
- ⇒ La durée de vie de la pile va donc dépendre de l'intensité qu'elle devra débiter. Comme le courant débité par la pile est un courant faradique on aura:

$$I = I_F = \frac{dQ_F}{dt} = zF \left| \frac{dn}{dt} \right|$$

- ↳ Dans cette équation, la valeur absolue est utilisée pour considérer indifféremment la réaction qui se produit à l'anode où à la cathode.
- ↳ La quantité de réactif dans la pile va donc conditionner son temps de vie *i.e.* t_{\max} en fonction de son utilisation *i.e.* I_{moy} . Dès lors, on peut corrélérer I_{moy} à la capacité C de la pile comme:

$$I_{\text{moy}} = \frac{C}{t_{\max}}$$

- ↳ En imposant I_{moy} à l'aide d'une résistance connectée aux bornes de la pile, on peut en suivant $\Delta E = f(t)$ obtenir t_{\max} et en déduire C .
- ↳ Si l'information donnée est $C_{10} = 20 \text{ A}\cdot\text{h}$ cela signifie que la pile peut débiter 2 A pendant 10 heures.

Energie et puissance

⇒ L'énergie totale E_{\max} que peut fournir la pile est une énergie massique:

$$E_m = \frac{U_{\text{moy}} I_{\text{moy}} t_{\text{moy}}}{m}$$

↳ Dans cette équation, m représente la masse de la pile. E_m est exprimée en $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (1 Wh = 3600 J).

↳ On peut aussi exprimer E_{\max} en $\text{Wh} \cdot \text{m}^{-3}$ en utilisant le volume de la pile:

$$E_V = \frac{U_{\text{moy}} I_{\text{moy}} t_{\text{moy}}}{V}$$

↳ La puissance disponible par unité de masse est:

$$P = \frac{UI}{m} = \frac{I}{m} \left(\frac{UC}{t} \right)$$

↳ La durée de vie d'une pile est temps au bout duquel elle a perdu 60% de son énergie stockée.

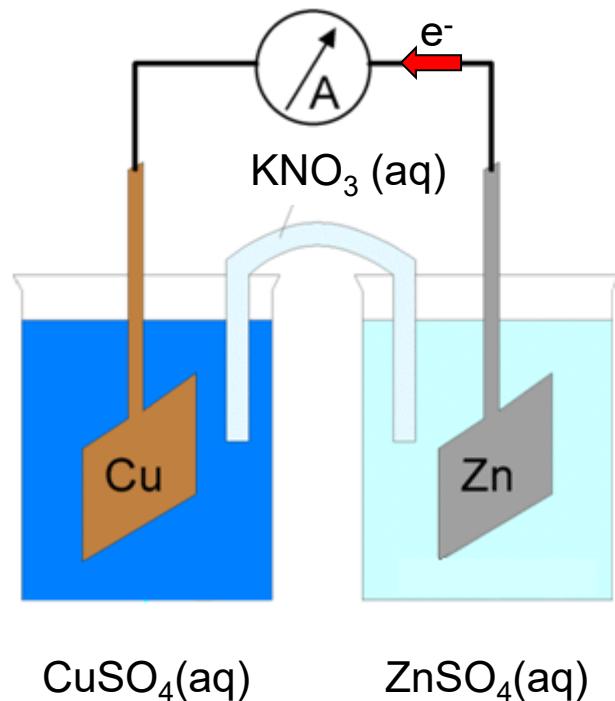
Les différents types de pile

Les piles classiques

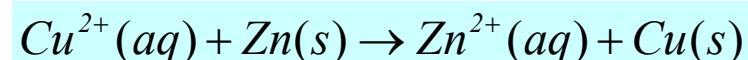
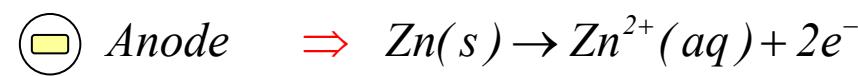
Pile Daniell

→ La pile Daniell est notée: $\text{Zn(s)}|\text{ZnSO}_4\text{ (aq)}||\text{CuSO}_4\text{ (aq)}|\text{Cu(s)}$

↘ Son principe est le suivant:

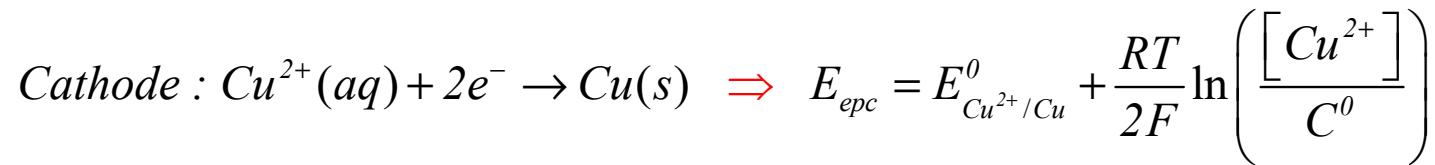
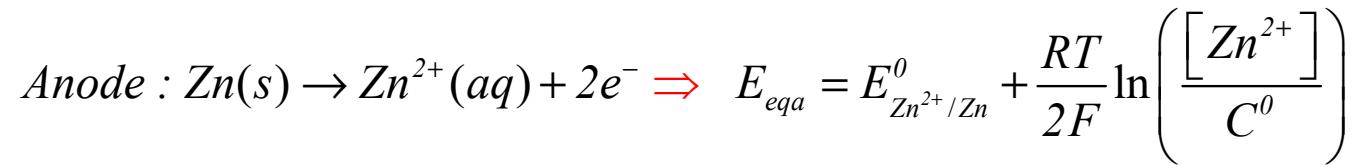


KNO_3 est immobilisé dans un gel d'agar-agar



☞ En considérant des solution diluée, les activités des solutés sont égales à leurs concentrations. Les activités des solides purs sont égales à 1.

☞ Les réactions aux électrodes sont:



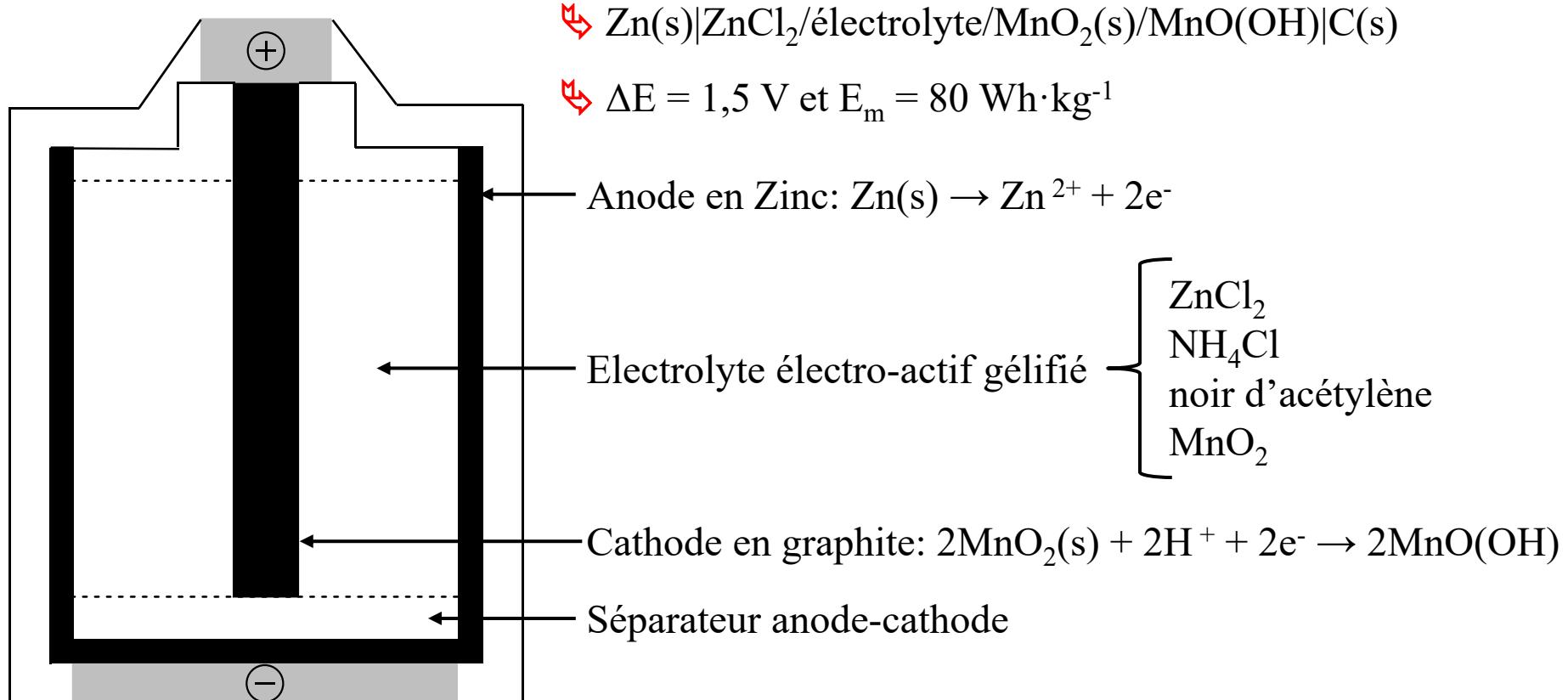
$$\Delta E = E_{epc} - E_{eqa} = \underbrace{E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0}_{f.e.m.} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} \right)$$

☞ Si on se place dans des conditions où les concentrations en Cu^{2+} et Zn^{2+} sont équivalentes, alors la tension maximale U_{max} que peut délivrer la pile sera:

$$U_{max} = \Delta E^0 = 1,10 \text{ V}$$

Pile Leclanché ou pile saline

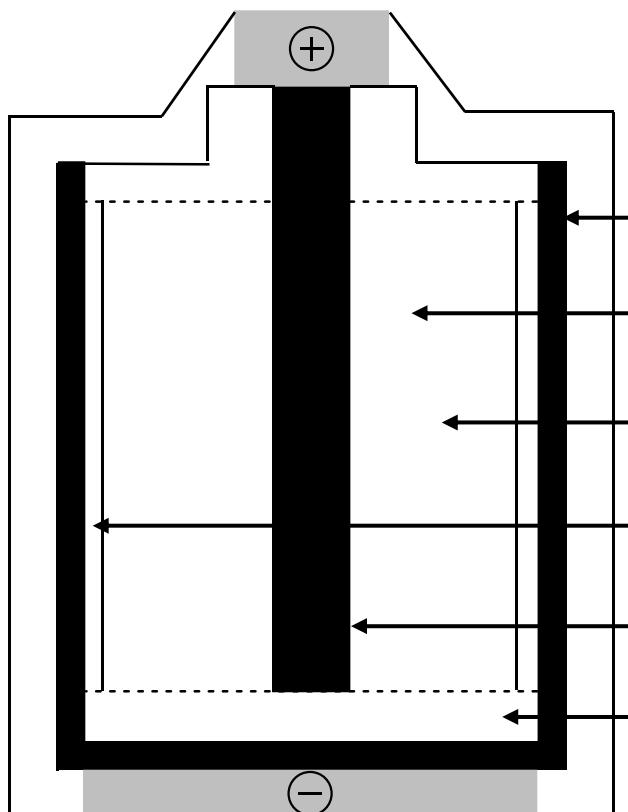
→ La pile Leclanché est constituée comme suit:



↳ Les réactions parasites qui gênent le bon fonctionnement de la pile sont: génération de H₂, réaction de H₂ avec MnO₂ ($2\text{MnO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{MnO(OH)}$), élimination de Zn²⁺ par cristallisation sous forme de Zn(NH₃)₂Cl₂.

Pile alcaline

→ La pile alcaline est constituée comme suit:



↳ Acier|Zn(s)/KOH (aq)/MnO₂(s)/MnO(OH)|Acier/C(s)

↳ ΔE = 1,4 à 1,5 V et E_m = 120 Wh·kg⁻¹

Anode en acier: Zn(s) + 4OH⁻ → Zn(OH)₄²⁻ + 2e⁻

Zn(s) en poudre amalgamé

Electrolyte: KOH(aq)

MnO₂

Cathode*: 2MnO₂(s) + 2H₂O + 2e⁻ → 2MnO(OH) + 2OH⁻

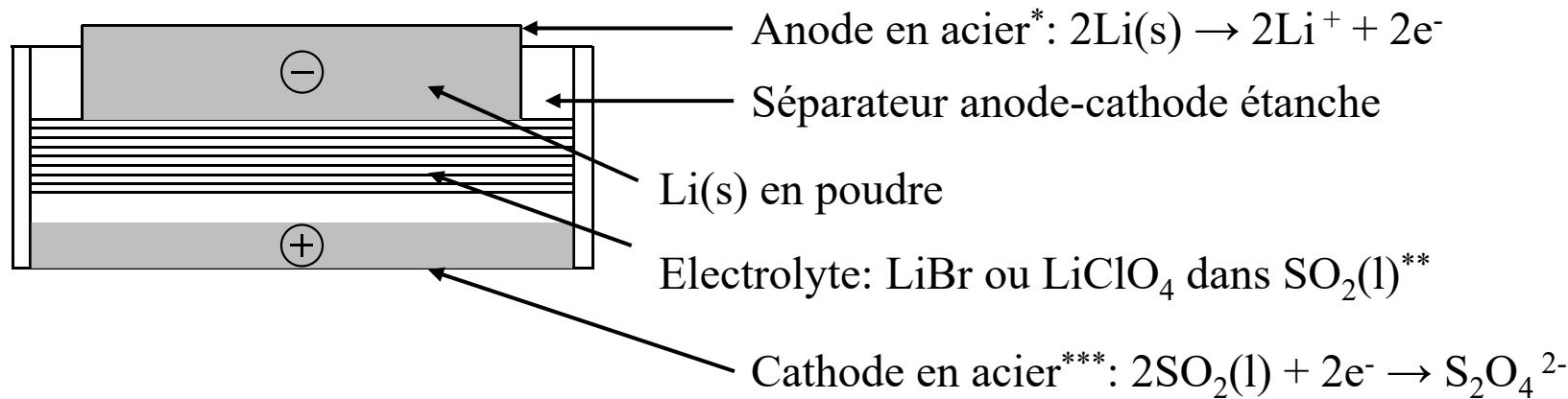
Séparateur anode-cathode

↳ *La cathode est en acier recouvert de poudre de graphite.

Pile bouton

→ La pile bouton est constituée comme suit:

- ↳ Acier*|Li(s)/LiClO₄ (solv)**/SO₂(l)/Li₂S₂O₄|Acier***
- ↳ ΔE = 3,0 V et E_m = 330 Wh·kg⁻¹



↳ *: acier nickelé ou cuivré

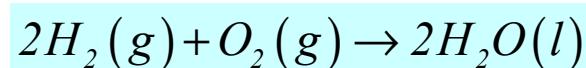
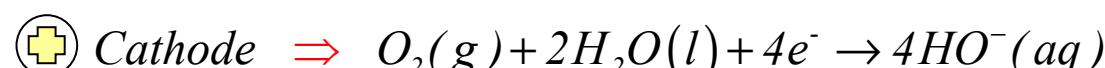
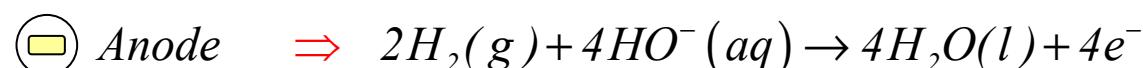
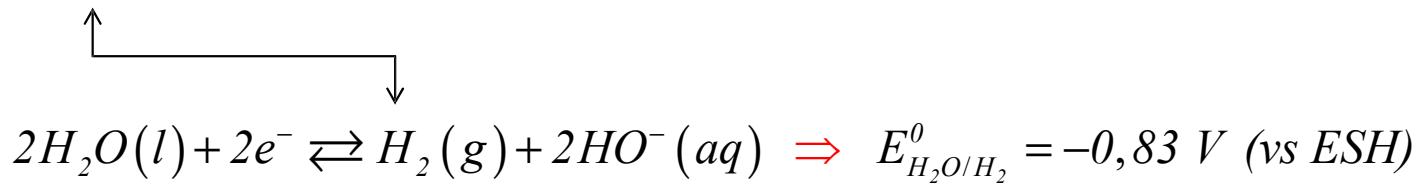
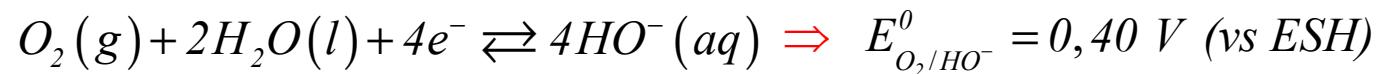
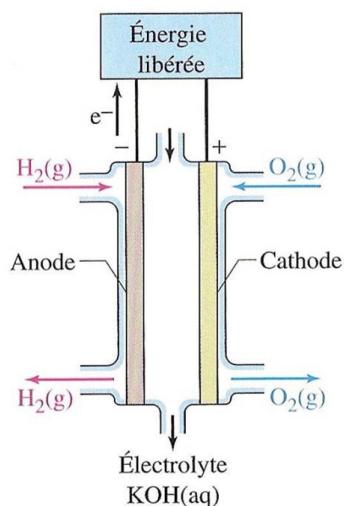
↳ **: solvant anhydre SO₂(l) qui peut être remplacé par SOCl₂ ou SO₂Cl₂ ou THF. La réaction de réduction est à adapter à la nature du solvant électrolytique.

↳ ***: acier nickelé + CuS (β)

Les piles à combustible

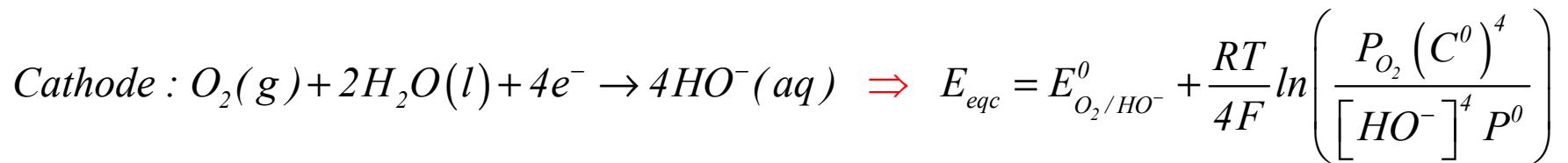
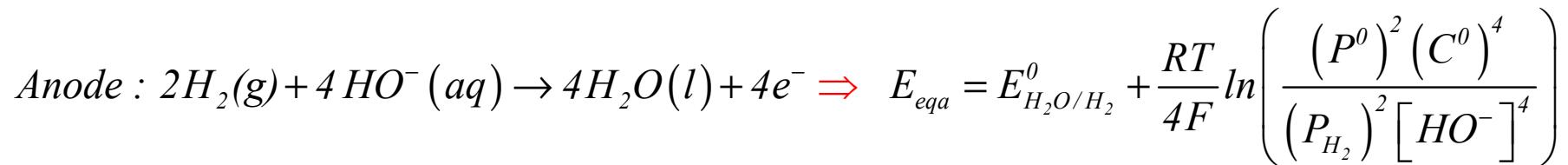
Pile oxygène-hydrogène

→ Le principe de cette pile est: Pt|H₂|KOH (aq)|O₂|Pt



👉 On considère les gaz comme parfaits et la solution aqueuse de KOH comme très diluée.

👉 Les réactions aux électrodes sont:



$$\Delta E = \underbrace{E_{O_2/HO^-}^0 - E_{H_2O/H_2}^0}_{f.e.m.} + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2} (P_{H_2})^2}{(P^0)^3} \right)$$

👉 La f.e.m. standard ΔE^0 vaut 1,23 V. La tension maximale U_{max} que peut délivrer la pile dépendra de la pression des gaz combustibles. Le rendement d'une telle pile est voisin de 100%:

$$U_{max} = 1,23 + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2} (P_{H_2})^2}{(P^0)^3} \right)$$

Autres piles à combustible

➡ Le tableau suivant retrace les différentes piles à combustible ainsi que leurs caractéristiques. Le tableau de la page suivante présente le mode de fonctionnement des principales piles.

Pile	SOFC	MCFC	PAFC	PEMFC	AFC	DMFC
Electrolyte	$\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$	Li_2CO_3 ou K_2CO_3	H_3PO_4	Membrane échangeuse de H^+	KOH	H_2SO_4
Température à appliquer (°C)	700 à 1000	650	160 à 210	60 à 120	70 à 100	70
Combustibles	CH_4, H_2	CH_4, H_2	H_2	H_2	H_2	CH_3OH
Puissance	1 kW à 1 MW	200 kW à 10 MW	200 kW à 10 MW	10 mW à 250 kW	1 kW à 100 kW	5 kW

SOFC: Solide Oxyde Fuel Cell, MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell, PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell, Proton Exchange Membrane Fuel Cell, AFC: Alkaline Fuel Cell, DMFC: Direct Methanol Fuel Cell.

Pile	Anode	Cathode	Réaction globale
SOFC*	Nickel/Céramique $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Céramique conductrice $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
PAFC	Platine sur papier carbone $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Platine sur papier carbone $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
PEMFC	Platine $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Platine $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
DMFC	Platine/Ruthénium $2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{H}^+ + 2\text{CO}_2 + 12\text{e}^-$	Platine $12\text{H}^+ + 3\text{O}_2 + 12\text{e}^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

☞ * CH_4 utilisé comme carburant est transformé à l'anode en H_2 par réformage catalytique et produit du CO_2 .

Références bibliographiques

- ↳ 1. F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, *Electrochimie: des concepts aux applications*, Editions DUNOD

- ↳ 2. H. H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*, Editions PPUR.