

CHAPITRE 4

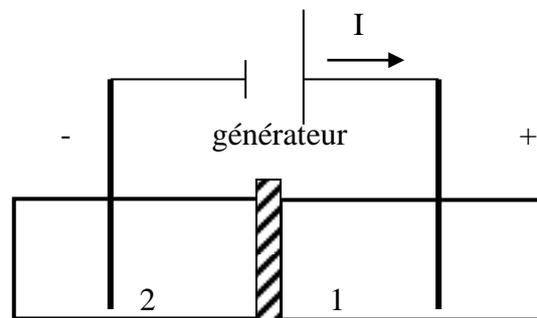
ELECTROLYSE ET PILES.



I – Electrolyse

I-1 Cellule d'électrolyse

Une cellule d'électrolyse est constituée de l'association de deux compartiments, c'est-à-dire de deux récipients, chacun rempli d'un électrolyte et dans lequel plonge une électrode. Ces deux demi cellules sont séparées par une paroi poreuse ou être totalement distinctes l'une de l'autre et reliées par un générateur de courant.



L'électrode où aura lieu une oxydation sera l'anode. C'est le pôle positif (+)

L'électrode où aura lieu une réduction sera la cathode. C'est le pôle négatif (-)

I-2 Principe

Soit un système Ox/Réd en solution, lorsque l'on plonge une électrode de platine, il s'établit l'équilibre suivant



Le potentiel pris par l'électrode est donné par la relation de Nernst :

$$E_{eq} = E^{\circ}_{(Ox/Red)} + (0,06/n) \log [Ox]/[Red].$$

Pour favoriser l'une ou l'autre des réactions électrochimiques (sens 1 ou 2), il faut imposer un potentiel $E \neq E_{eq}$.

Si $E > E_{eq}$ on favorise l'oxydation

Si $E < E_{eq}$ on favorise la réduction

Dans le cas de notre cellule, Si E_{eq1} est le potentiel pris par l'électrode dans le compartiment 1, pour avoir une oxydation, il faut que le potentiel V_a de la borne A du générateur soit supérieur à E_{eq1} ($V_a > E_{eq1}$). Par contre, Si E_{eq2} est le potentiel pris par l'électrode dans le compartiment 2, pour avoir une réduction, il faut que le potentiel V_b de la borne b du générateur soit inférieur à E_{eq2} . ($V_b < E_{eq2}$).

Ainsi $V_a > E_{eq1}$

$$V_b < E_{eq2} \Rightarrow -V_b > -E_{eq2}$$

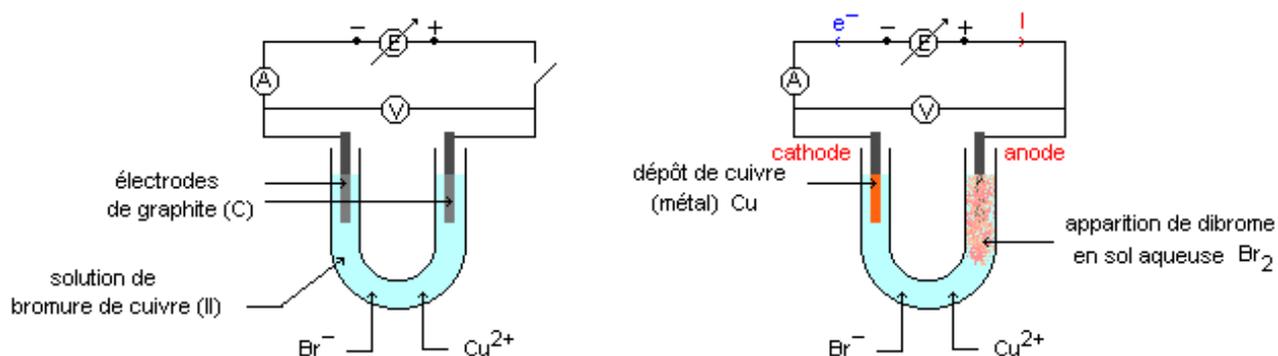
D'où la différence de potentiel appliquée aux bornes du générateur pour provoquer une oxydation dans le compartiment 1 et une réduction de le compartiment 2 est :

$$V_a - V_b > E_{eq1} - E_{eq2}$$

Avec $E_{eq1} > E_{eq2}$

Exemple

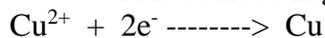
Cellule d'électrolyse



Le symbole du générateur barré d'une flèche représente un générateur de tension continue réglable.

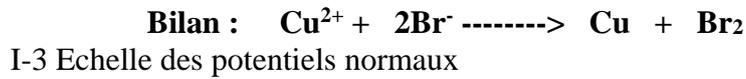
Lorsque la tension appliquée est trop faible ($< 1,2V$) il ne se passe rien. Pour une tension appliquée supérieure à $1,2V$, on observe un dépôt de cuivre sur l'électrode négative (cathode) et l'apparition de dibrome en solution au voisinage de l'électrode positive (anode).

*A la cathode négative



(gain d'électrons, c'est une réduction.)

*A l'anode positive :
 $2\text{Br}^- \text{-----} > \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$,
 (perte d'électrons c'est une oxydation.)



Ils sont mesurés par rapport à l'électrode normale à hydrogène : $\text{Pt}/\text{H}_2/\text{H}^+$

	<u>Oxydants</u>	↑	<u>Réducteurs</u>	E° (volt)	
	F_2	---	F^-	+ 2,87	
Force croissante	Ce^{4+}	---	C^{2+}	+ 1,70	Force croissante
des oxydants	MnO_4^-	---	Mn^{2+}	+ 1,50	des réducteurs
	O_2	---	H_2O	+ 1,23	
	I_2	---	I^-	+ 0,60	
	H_2O	---	H_2	0,00	
	Cr^{3+}	---	Cr^{2+}	- 0,41	
	Na^+	---	Na	- 2,72	

Remarques :

- a) Un oxydant est d'autant plus fort que la valeur du potentiel est élevée
- b) Un réducteur est d'autant plus fort que la valeur du potentiel est faible
- c) Un oxydant va réagir sur tous les réducteurs situés en dessous de lui sur l'échelle E°

I-4 Prévion des réactions

En général, plusieurs réactions d'oxydation et de réduction sont possibles néanmoins, elles ne peuvent se dérouler simultanément.

- a- Parmi les éléments oxydables, celui dont le potentiel est le moins élevé est d'abord oxydé.

- b- Parmi les éléments réductibles, celui dont le potentiel est le plus élevé est d'abord réduit..

II- Piles

II-1 Rappel

II-1-1 Définition.

Ce sont des dispositifs qui fournissent de l'énergie électrique à partir de l'énergie chimique. Les piles sont constituées d'au moins deux électrodes (conducteurs électroniques) qui plongent dans un conducteur ionique et qui sont reliées par un fil conducteur.

L'électrode où aura lieu une oxydation sera l'anode. C'est le pôle négatif (-). Elle est caractérisée par un potentiel E_a . L'électrode où aura lieu une réduction sera la cathode. C'est le pôle positif (+). Elle est caractérisée par un potentiel E_c .

E_c est toujours supérieur à E_a .

La différence de potentiel entre les deux électrodes, c'est à dire entre la cathode et l'anode est appelée force électromotrice (notée f.e.m) de la pile.

$$(\text{f.e.m.})_{\text{pile}} = E_{(\text{cathode})} - E_{(\text{anode})} > 0 \quad \text{ou} \quad \text{f.e.m.} = E_{(+)} - E_{(-)}$$

Il existe deux types de piles :

- a- Les piles électriques, que l'on appelle également « piles » ou générateurs primaires, déchargent leur énergie électrique sans pouvoir reconstituer le produit chimique sous sa forme originale. La réaction chimique qui se déroule au sein de telles piles est donc irréversible.
- b- Les accumulateurs ou générateurs secondaires, sont rechargeables. Ils peuvent reconstituer le composé chimique si on leur apporte de l'énergie électrique extérieure, avec un courant de sens opposé au courant de charge.

Une pile est notée conventionnellement de la manière suivante :

Anode / solution du comp anod // solution du comp cathod / Cathode

II-2 Piles électriques ou générateurs primaires

II-2-1 Pile Volta

Elle est constituée d'une lame de zinc et d'une lame de cuivre plongeant dans une solution d'acide sulfurique. $Zn/ H_2SO_4/ Cu$

Comp cathod. Réd. $H^+ + 1 e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ Si pH = 0 $E_r = 0.0V$

Comp. Anod. Oxy. $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$ $E_{ox}(Zn) = - 0.76V/ENH$

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 e^-$ $E_{ox}(Cu) = 0.33V/ENH$

$E_{ox}(Zn) = -0.75V < E_{ox}(Cu) = 0.35V$, donc c'est la dissolution du zinc qui aura lieu d'où

$E_{ox}(Zn) = E_a$

Bilan de la pile :

$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ Ainsi, f.e.m = $E_r - E_{ox} = E_c - E_a = 0 - (-0.76) = 0.75$

II-2-2 Pile Daniell

Elle est constituée par :

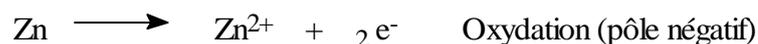
- Une lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc (SO_4^{2-} , Zn^{2+}). On a donc le couple Ox/Red (Zn^{2+}/Zn).
- Une tige de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre (SO_4^{2-} , Cu^{2+}) c'est à dire le couple Cu^{2+}/Cu .

Les deux solutions [$ZnSO_4$] = 1M et [$CuSO_4$] = 1M sont séparées par une paroi poreuse évitant le mélange des deux solutions mais permettant le passage du courant électrique dû à la migration des ions.

Réactions

$E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} > E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$

Dissolution de la lame de Zn. $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = - 0,75 V$



Dépôt de cuivre sur la lame de Cu. $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = + 0,33 V$



La force électromotrice (f.e.m.) : $\Delta E = E_c - E_a = 0,33 - (- 0,75) = 1,08 V$

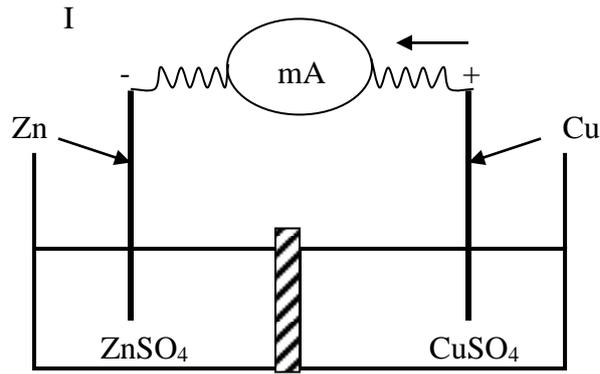
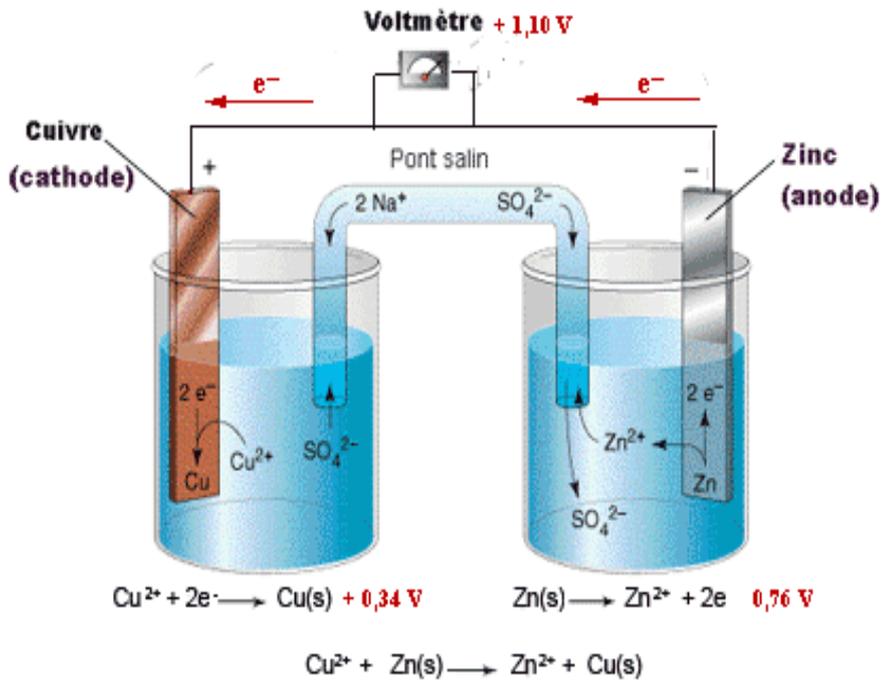
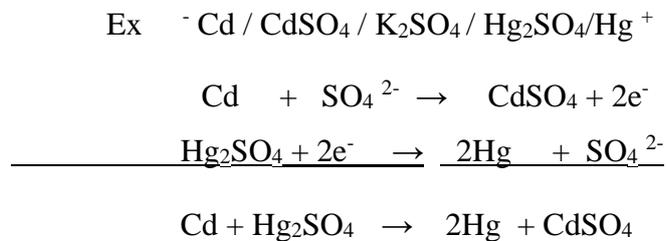


Schéma de la pile de Daniell



II-2-2 Pile Weston

Elle est constituée de deux compartiments de même structure : un métal recouvert d'un sel de ce métal et plongeant dans une solution contenant l'anion de ce sel.

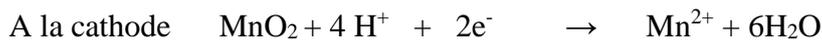


$$\text{f.e.m} = E^{\circ} (+) - E^{\circ} (-) = 1,01 \text{ v/ENH}$$

C'est une pile dont la f.e.m ne varie pas au cours de son fonctionnement.

II-2-3 Pile Leclanché

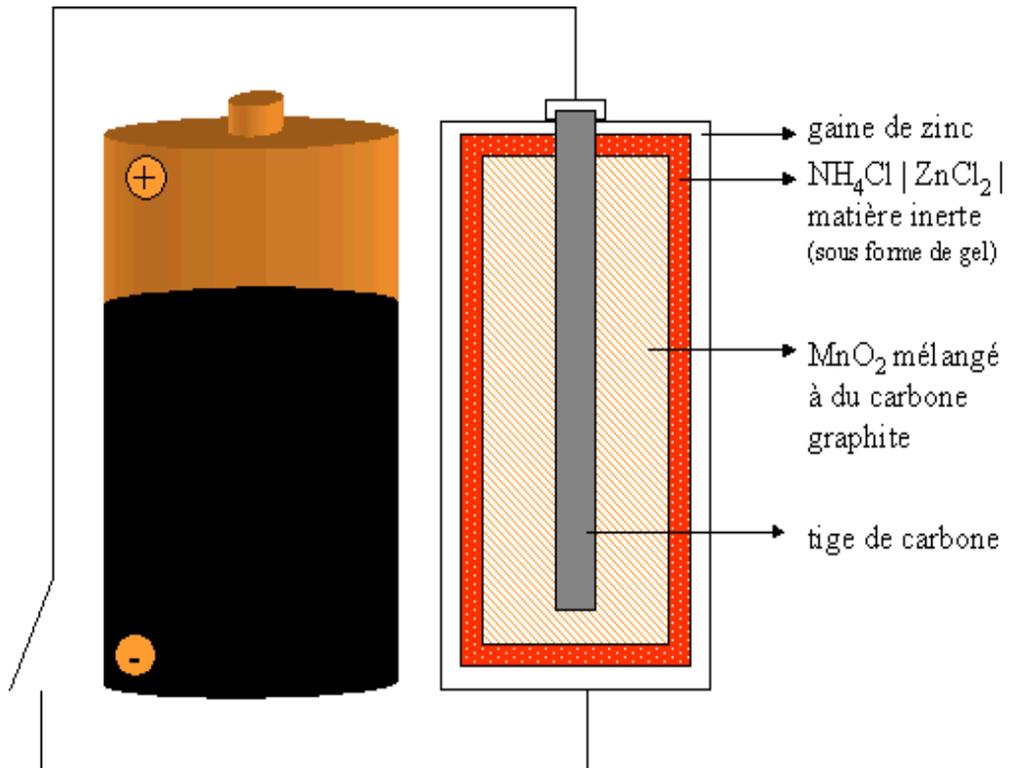
La forme la plus commune des générateurs primaires est la pile Leclanché ou pile au bioxyde de manganèse-zinc, inventée par le chimiste français Georges Leclanché dans les années 1870. L'électrolyte est un mélange à base de chlorure d'ammonium et de chlorure de zinc. L'électrode négative est constituée de zinc, l'électrode positive est une plaque de charbon de cornue entourée d'un mélange de bioxyde de manganèse. Cette pile a une force électromotrice de 1,5 V et débite des courants de faible intensité. Elle existe sous quatre formes commerciales : trois piles cylindriques de diamètre différent et une pile plate de 4,5 V. La pile Leclanché a été améliorée, en particulier par Féry. On a ensuite construit des piles à liquide immobilisé par une substance absorbante ou piles sèches, que l'on utilise beaucoup actuellement.



Parmi les générateurs primaires les plus employés, on peut également citer la pile alcaline à l'oxyde de mercure-zinc, introduite pendant la Seconde Guerre mondiale. Elle peut être fabriquée sous la forme d'un petit disque, et est utilisée sous cette forme dans les prothèses auditives et en **photographie**. L'électrode négative est constituée de zinc, l'électrode positive, d'oxyde de mercure, et l'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium.

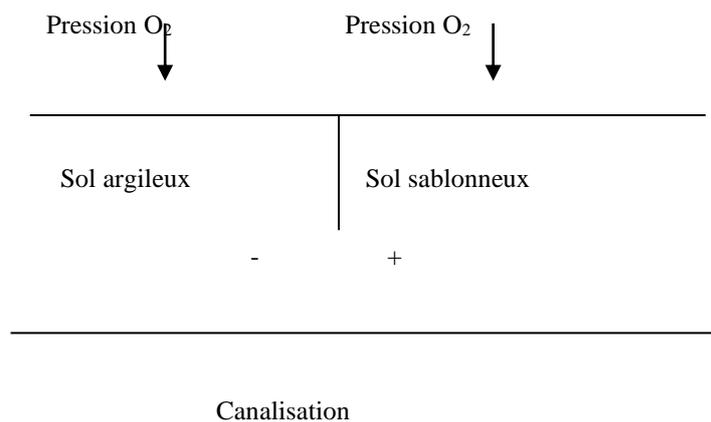


De nombreuses recherches sont menées pour améliorer la fiabilité, la durée de vie et l'énergie massique de ces piles. On étudie en particulier les piles au **lithium**, les piles zinc-air et les piles à électrolyte organique ou solide.



II-2-4 Pile à aération différentielle (naturelle)

Le principe est basé sur une différence de pression d'oxygène entre deux sites différents. Par exemple, la géométrie ou la structure d'une pièce immergée (canalisations souterraines) peut rendre le transport de l'oxygène rapide vers une partie et lent vers l'autre. La partie la mieux aérée constituera la cathode.

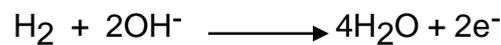


II-2- 5 Pile à combustible

Contrairement aux piles électriques ou aux batteries, une pile à combustible ne se décharge pas ou n'a pas besoin d'être rechargée. Elle fonctionne tant qu'elle est alimentée en continu par un combustible et un oxydant.

Une pile à combustible est constituée d'une anode, alimentée par un combustible, en général l'hydrogène, l'ammoniac ou l'hydrazine, et d'une cathode alimentée par un oxydant, en général, l'air ou l'oxygène. Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte conducteur ionique.

Pour une pile à hydrogène et à oxygène avec un hydroxyde d'un métal alcalin comme électrolyte, la réaction à l'anode est



la réaction à la cathode,



La tension de la pile, dans ce cas, est d'environ 1,2 V mais elle diminue lorsque la charge est augmentée. L'eau produite à l'anode doit être constamment soutirée pour que la pile ne soit pas submergée. Les piles à combustible hydrogène-oxygène utilisant des électrolytes à membranes échangeuses d'ions ou à acide phosphorique immobilisé ont trouvé leurs premières applications dans les programmes spatiaux, respectivement, de Gemini et Apollo.

D'autre part, les piles à combustible avec électrolyte à carbonate fondu sont également en développement. L'électrolyte est solide à température ambiante mais liquide, avec l'ion carbonate conducteur, à la température de fonctionnement (de 650° à 800°C). Ce système présente l'avantage d'utiliser du monoxyde de carbone comme combustible et, par conséquent, les mélanges monoxyde de carbone et hydrogène, tels que ceux produits par la gazéification du charbon, pourraient être utilisés comme combustibles. Les températures relativement élevées de fonctionnement des piles à carbonate fondu facilitent l'évacuation de l'eau formée sous forme de vapeur.

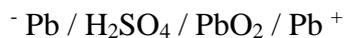
II-3 Accumulateurs ou générateurs secondaires

II-3-1 Accumulateurs au plomb

Inventé en 1859 par le physicien français Gaston Planté, Il est constitué d'un empilage d'électrodes positives, de séparateurs et d'électrodes négatives placées dans un bac couvert. Il peut délivrer un courant électrique intense (de 100 à 500 A), mais se décharge rapidement.

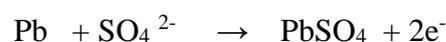
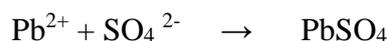
L'électrolyte est une solution diluée d'acide sulfurique, l'électrode négative est une plaque remplie de plomb «spongieux»; l'électrode positive est une plaque contenant une pâte d'oxyde de plomb. Les séparateurs sont des feuilles rectangulaires, placées entre les plaques positives et les plaques négatives. Elles doivent, entre autres :

- être constituées d'un isolant parfait
- avoir une grande perméabilité aux ions porteurs du courant et une porosité élevée.
- présenter une bonne tenue à l'acide sulfurique.

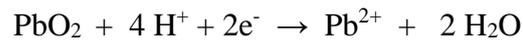


En fonctionnement, l'électrode négative au plomb produit des électrons libres et des cations (ions positifs) de plomb. Les électrons parcourent le circuit électrique extérieur et les cations de plomb se combinent avec les anions (ions négatifs) sulfates dans l'électrolyte, pour former le sulfate de plomb. Lorsque les électrons retournent dans la cellule par l'électrode positive, une nouvelle réaction a lieu. L'oxyde de plomb se combine avec les ions hydrogène dans l'électrolyte et avec les électrons pénétrant dans la cellule pour former de l'eau et libère des cations de plomb dans l'électrolyte pour former du sulfate de plomb.

A l'anode

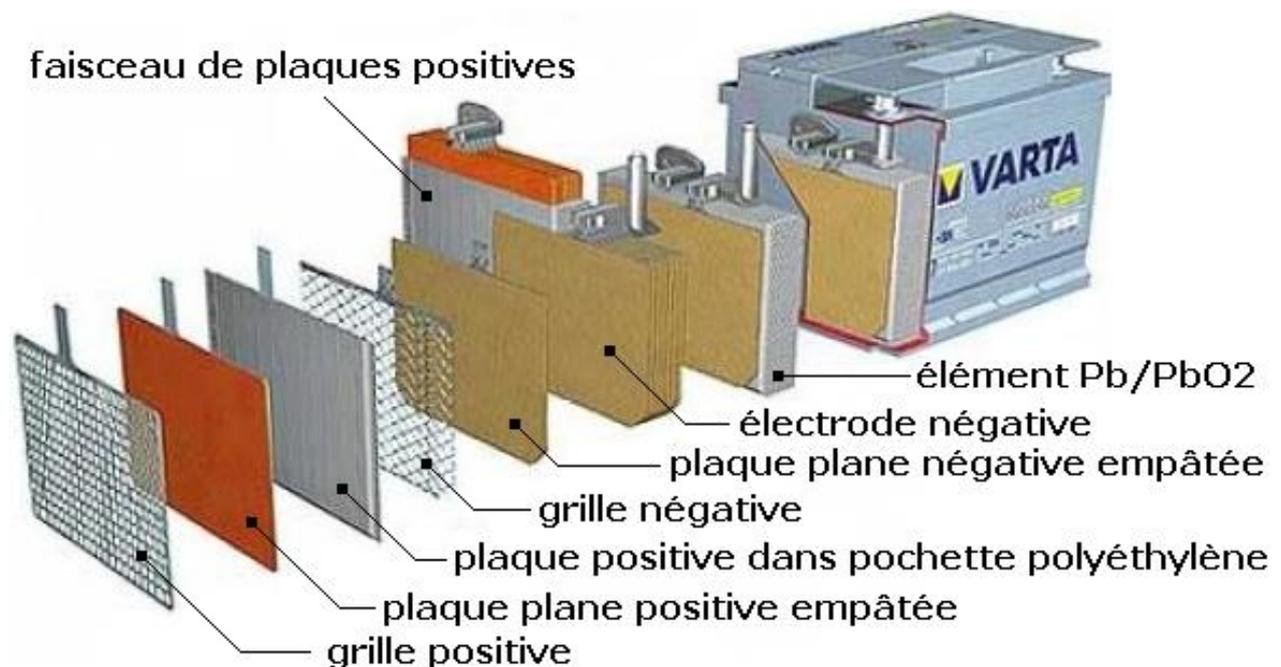


A la cathode



Une batterie au plomb se décharge lorsque l'acide sulfurique se transforme progressivement dans l'eau et que les électrodes se transforment en sulfate de plomb. Lorsque la cellule est rechargée, les réactions chimiques décrites précédemment s'inversent jusqu'à ce que les produits chimiques aient retrouvé leur état originel. Une batterie au plomb a une durée de vie utile d'environ quatre ans. La capacité de l'accumulateur est le produit de l'intensité de décharge par la durée de fonctionnement, elle s'exprime en Ah et correspond à la quantité d'électricité que le dispositif peut restituer.

On définit également la *capacité massique* de l'accumulateur : c'est la capacité de l'accumulateur par kilogramme de réactif chimique utilisé). Les batteries au plomb les plus performantes fournissent environ 30 Ah/kg, et de 40 à 45 Wh/kg (*énergie massique*), lors d'une décharge totale durant cinq heures. Aux basses températures (inférieures à -18°C), la capacité d'un accumulateur diminue.



II-3-2 Accumulateurs alcalins

Ils existent sous deux formes : les accumulateurs au nickel-cadmium et les accumulateurs à l'argent-zinc.

Accumulateurs au nickel-cadmium et au nickel-fer

Ils résultent des travaux de l'Américain Thomas Edison et de différents scientifiques français dans les années 1900. Le principe de fonctionnement de ces accumulateurs est analogue à celui de la batterie au plomb. Les seules différences : les électrodes sont des plaques d'hydrate de nickel et de cadmium, ou d'hydrate de nickel et de fer; l'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium (potasse). La tension aux bornes de ces accumulateurs est de 1,25 V. Ils débitent des courants de grande intensité, mais ont une durée de vie assez courte.

Accumulateurs à l'argent-zinc

Ils ont été mis au point en 1941, par H. André. L'électrolyte est une solution de potasse dans laquelle plongent l'électrode positive, essentiellement en oxyde d'argent, et une électrode négative à base de zinc. Aux bornes de ces accumulateurs, on mesure une tension de 1,5 V. Ils ont une énergie massique de 120 Wh/kg, soit 3 fois celle des accumulateurs précédents. Cependant, en raison de leur coût élevé, on les utilise pour des applications spécifiques.