

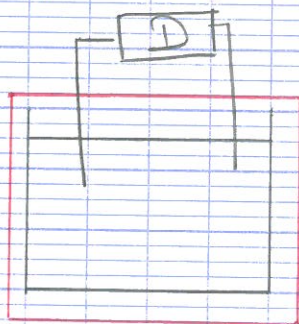
Energie électrique, Chimique: Conversion et stockage

II Aspects thermodynamiques

① Rappels

L'enthalpie libre est une mesure d'énergie utile

Systeme pile radiale



systeme 2 éturie

insured

$$P_{\text{akt}} = P_{\text{akt}} \rightarrow \text{Monotonie}$$

$T_{\text{c}} = T_{\text{d}} = T_{\text{atm}}$ ~~magnethine~~

Isotone

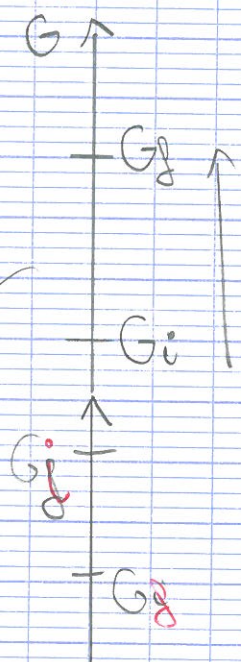
1^{er} principe $dU = \delta Q - P dV + \sum W_{ext}$

2^e principe $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{irr}}$

$$dU = T dS_m - P dV + \delta W_{el} - TS_{w_{el}}$$

$$d(U - TS + PV) = \delta W_{el} - TS_{w_{el}}$$

$$dG \ll SWel$$


$$W_{el} > \Delta G$$

Storage of large electrons

- Wel $\ll -\Delta G = G_i - G_g > 0$

Regenwaldbildung

Génération de l'énergie

stocke aus ferner Umgebung

dité
Réserve
stockage
généralisation
réfute
vibrat=1

2) Formules générales, fonctionnement d'une pile ou accumulateur

a) Notations

pôle "à vide" (pas de courant)

Convention, on fait un choix du sens conventionnel de I pour que $I > 0$

Pour le cas $D = \text{résistance}$ $U = V_+ - V_-$

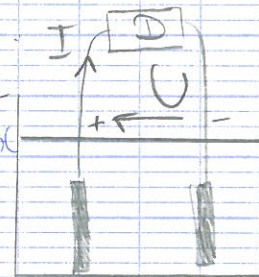
b) Lien entre I et orientation de réaction redox

c) Fonctionnement fait intervenir une seule réaction redox



N nombre
d'électrons échangés écrit dans le sens où elle se déroule vraiment pour $I > 0$

$$I = N F \frac{d\xi}{dt}$$



c) Lien entre enthalpie libre de réaction et différence de potentiel à vide

$$\Delta_r G = - N F U_{\text{à vide}}$$

↳ lorsque $I = 0$

3) Capacité d'une pile ou d'un accumulateur.

Définition: charge maximale que peut délivrer une pile

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad Q_{\text{tot}} = \int_{t=0}^{t_{\text{fin}}} I dt \rightarrow Q_{\text{tot}} = \int N F d\xi = N F \xi_f \quad (\xi_i = 0)$$

en pratique limité par le réactif limitant

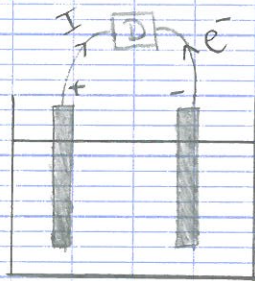
Dans le SI: Coulomb

$$1C = 1A \cdot s$$

$$1Ah = 3600C \rightarrow 1mAh = 3,6C$$

II Pile en décharge: aspects cinétiques:

1) Période des caractéristiques d'une pile en négligeant la résistance de la pile



$$I > 0$$

Ox_1 consommé

$$Ox_1 + m_1 e = Red_1$$

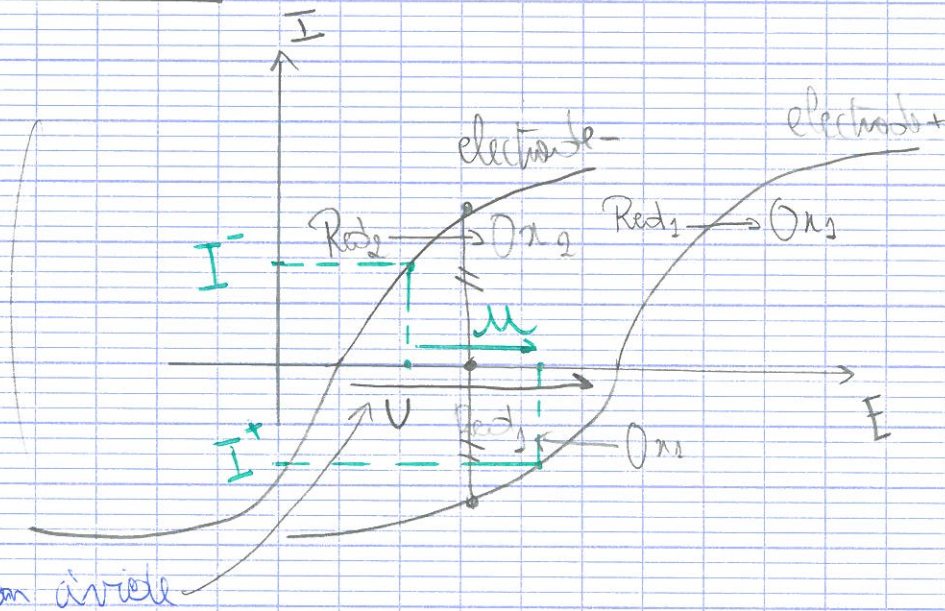
électrode +

Red_2 consommé

$$Red_2 = Ox_2 + m_2 e$$

électrode -

Données

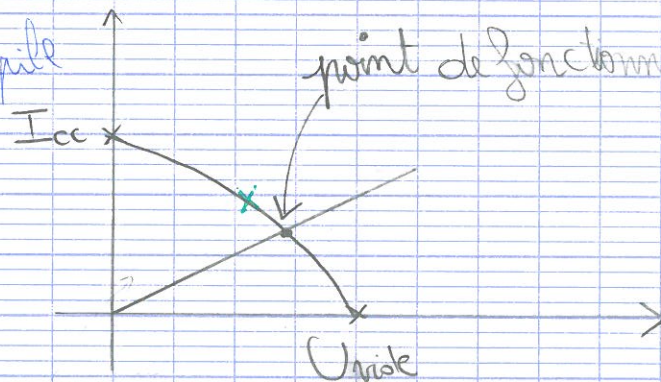


A compte
fixe
de la
réaction

* Tension d'équilibre

* Courant de court-circuit de la pile $E^+ = E^-$, $I = I^- > 0$
 $I = -I^+$

* Caractéristique de la pile



et une
équation
d'équilibre
système
à l'équilibre
du
système

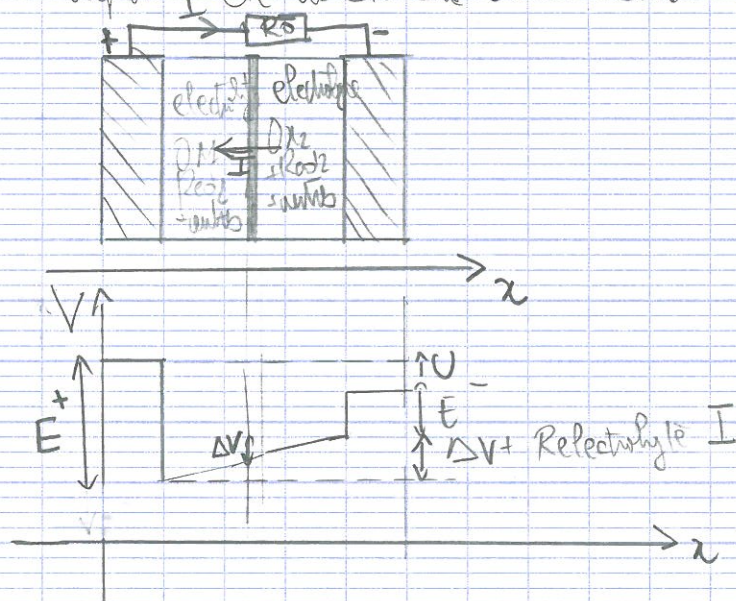
$$I^+ + I^- = 0$$

$$E^+ - E^- = 0$$

* Point de fonctionnement de la pile branchée sur une résistance connue
 $U = R_o I$

2) Prise en compte de l'intérieur de la pile:

a) Description de la chaîne électrochimique.



$R_{\text{electrolyte}} = \frac{1}{\sigma} \times \text{facteur géométrique}$
 par exemple $R = \frac{1}{\sigma} \times \frac{l}{S}$

b) Rappel : conductivité dans un électrolyte

$$\sigma = \sum \lambda_i c_i / z_i \quad \lambda_i = \frac{c_i u_i}{c}$$

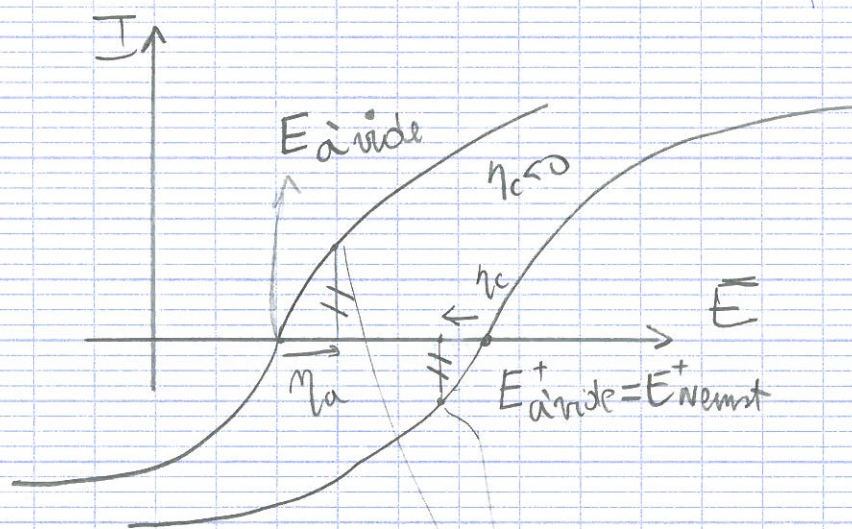
λ_i : conductivité molaire équivalente de l'ion i

c_i : concentration caractéristique de l'ion i (conductivité molaire équivalente)

c) Lien entre tension et intensité

$$E^+ = U + E^- + \Delta V + R_{\text{electrolyte}} I$$

$$U = E^+ - E^- - \Delta V - R_{\text{electrolyte}} I = E^+_{\text{vide}} + \eta_c - E^-_{\text{vide}} - \eta_a - \Delta V - R_{\text{electrolyte}} I$$



$$U = U^+_{\text{vide}} - \eta_c - \eta_a - \Delta V - R_{\text{electrolyte}} I$$

nt de fonctionner

① Cas particulier simple

Pour une pile très fine, bien conçue ou absente

→ chute de potentiel dans la pile peut être négligée on se contente

$$\Delta V = 0$$

Système branché sur une simple résistance extérieure R_0 .

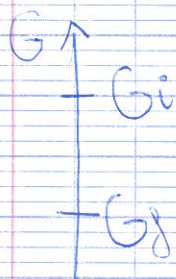
$$U = R_0 I$$

$$\text{On obtient } (R_0 + R_0) I = U_{\text{vide}} - |\eta_c| - \eta_a$$

+ on se pose comme on avait branché la pile sur la résistance $R_0 + R_{\text{electrolyte}}$ et on tient compte de la structure interne de la pile

② Rendement énergétique de la conversion énergie chimique → énergie électrique

fonction G



$$\text{rendement } \eta = \frac{\Delta W_{\text{elec récupérée}}}{-dG}$$

$$\Delta W_{\text{elec}} = U I dt$$

$$dG = \Delta_a G d\xi \quad (T_{\text{fixée}}, P_{\text{fixée}})$$

$$= -N F U_{\text{vide}} d\xi$$

$$\Delta W_{\text{elec}} = U N F \frac{d\xi}{dt} dt$$

$$\eta = \frac{U N F d\xi}{N F U_{\text{vide}} d\xi} = \frac{U}{U_{\text{vide}}} = 1 - \frac{|\eta_c| + \eta_a + \Delta V + R_{\text{el}} I}{U_{\text{vide}}}$$

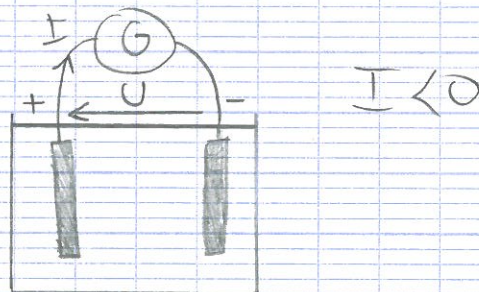
III Conversion énergie électrique $\rightarrow$ énergie chimique

accumulateur | en recharge ou électrolyse
pile rechargeable

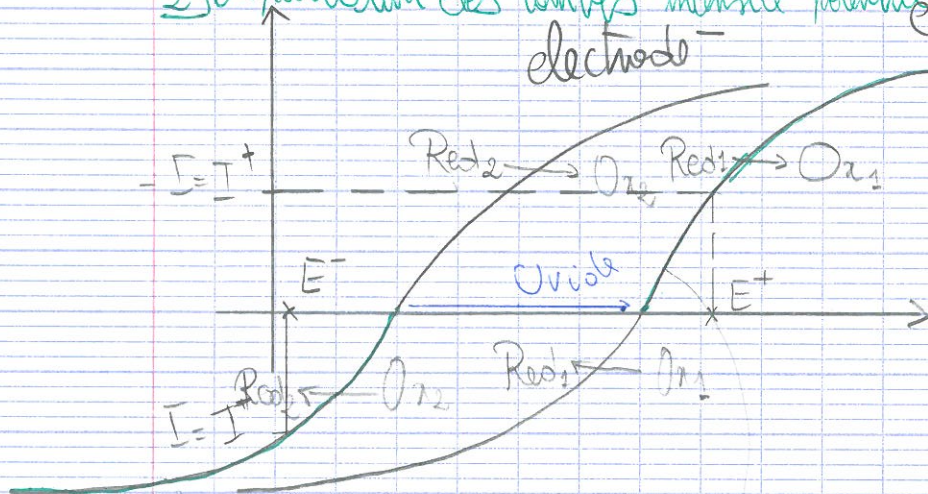
① Nécessité de faire une réaction chimique dans le sens non favorable par la thermodynamique on doit imposer une réaction dans le sens $\Delta_r G > 0$

$\rightarrow$ On doit faire passer une intensité $I < 0$

$\rightarrow$ Usage d'un générateur externe de force électromotrice assez grande



② Exploitation des couples intensité-potentiel



③ Conditions pour avoir une pile qui marche en recharge

- * La branche anodique existe sur l'électrode +
- * la branche cathodique existe sur l'électrode -

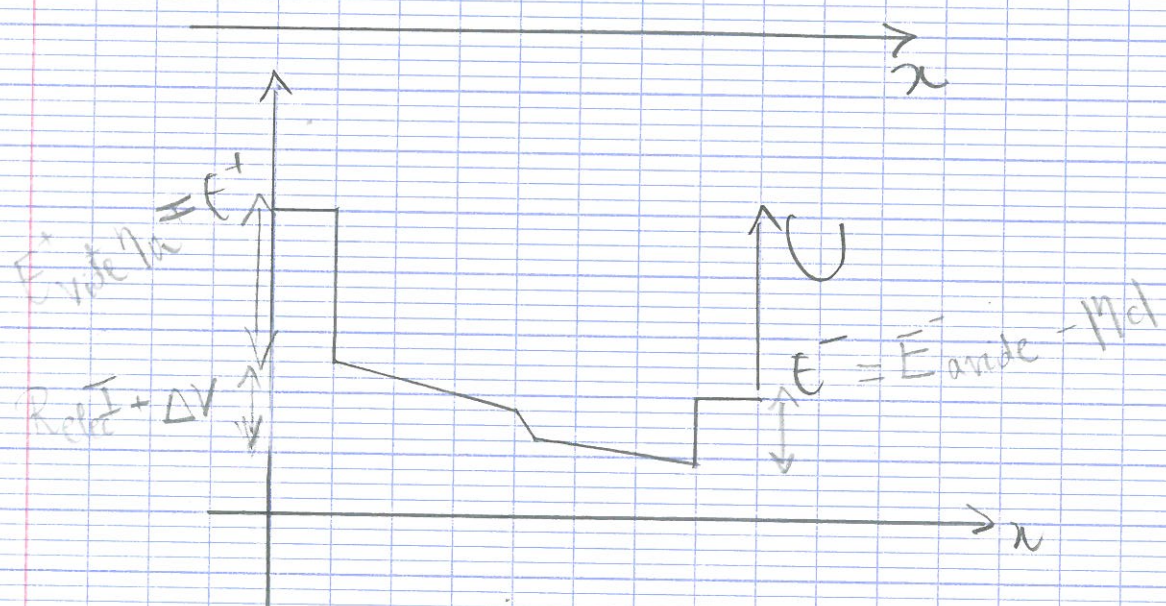
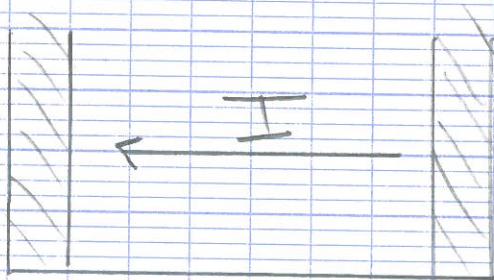
* $U > U_{vide}$

du côté de l'électrolyte + il ne faut pas qu'il y ait une autre réaction susceptible d'être oxydée

Coules qui s'ajoutent à la pile pour électrolyse

* Pour que ce soit efficace la géométrie doit être conçue lors d'un cycle de charge et décharge

④ Caractéristique de l'accumulateur en charge

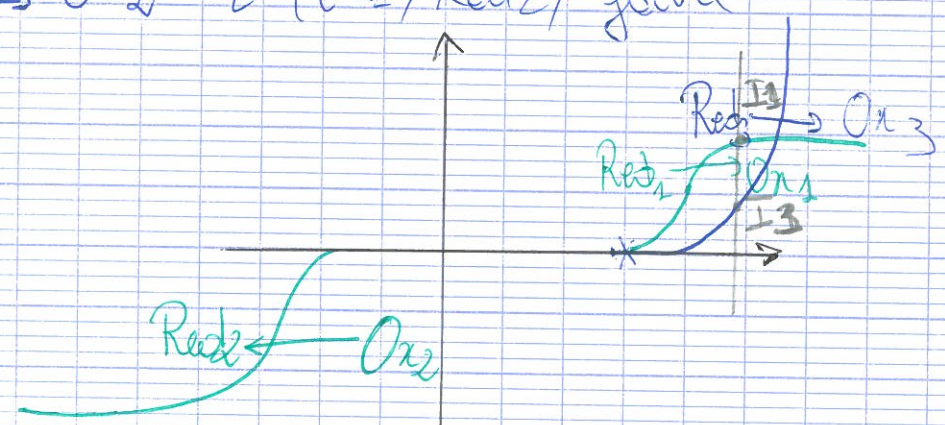


$$U = V_{vide} + \eta_a + |\eta_c| + \Delta V + R_{electrolyte} |I|$$

⑤ Electrolyse

On suppose qu'il y a au moins un réducteur difficile à oxyder et un oxydant difficile à réduire

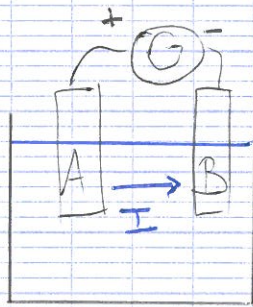
- Red 1 $E^\circ(Ox_1/Red_1)$ élevé
- Ox 2 $E^\circ(Ox_2/Red_2)$ faible



$$\int_0^{+\infty} f(x) dx$$

spontanément $\rightarrow$ aucune réaction

$$I_1 + I_2 + I_3 = 0$$



applications: électrolyse de l'eau $\rightarrow$ O_2 gaz, H_2 gaz: stockage d'énergie

électrolyse $Na^+ Cl^- \rightarrow Cl_2$ cf chlorure

Fabrication Al (haute température solution non aqueuse)

dépot métallique (électrolyse à anode soluble)
 $\rightarrow$ Ag Au Ni Cr Zn