

Chapitre 4: Conversion électrochimique

IV.1 Introduction :

La conversion électrochimique de l'énergie joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de nombreux systèmes modernes, depuis les piles traditionnelles utilisées dans les appareils portables jusqu'aux piles à combustible destinées aux applications industrielles et au transport propre. Elle repose sur des réactions d'oxydoréduction capables de transformer directement l'énergie chimique en énergie électrique avec un rendement élevé. Parallèlement, les avancées dans le domaine des matériaux ont conduit au développement des **supraconducteurs**, des matériaux extraordinaires qui présentent une résistance électrique nulle à très basse température et ouvrent la voie à des dispositifs performants et économes en énergie.

Ce cours présente les principaux types de générateurs électrochimiques (piles sèches, humides, accumulateurs, piles à combustible), leur principe de fonctionnement, leurs avantages, leurs limites et leurs domaines d'utilisation, puis introduit les bases de la supraconductivité et ses applications technologiques.

IV.2 Les piles électrochimiques

IV.2.1 Description générale

Une pile électrochimique est un dispositif qui convertit **l'énergie chimique** en **énergie électrique** grâce à **une réaction d'oxydoréduction** spontanée. Elle est constituée de deux « **demi-piles** », chacune avec une **électrode** dans un **électrolyte**, et les deux demi-piles sont reliées par un **pont salin** pour fermer le circuit ionique et par un circuit extérieur pour les électrons.

La tension produite dépend de la différence de potentiel entre les couples redox.

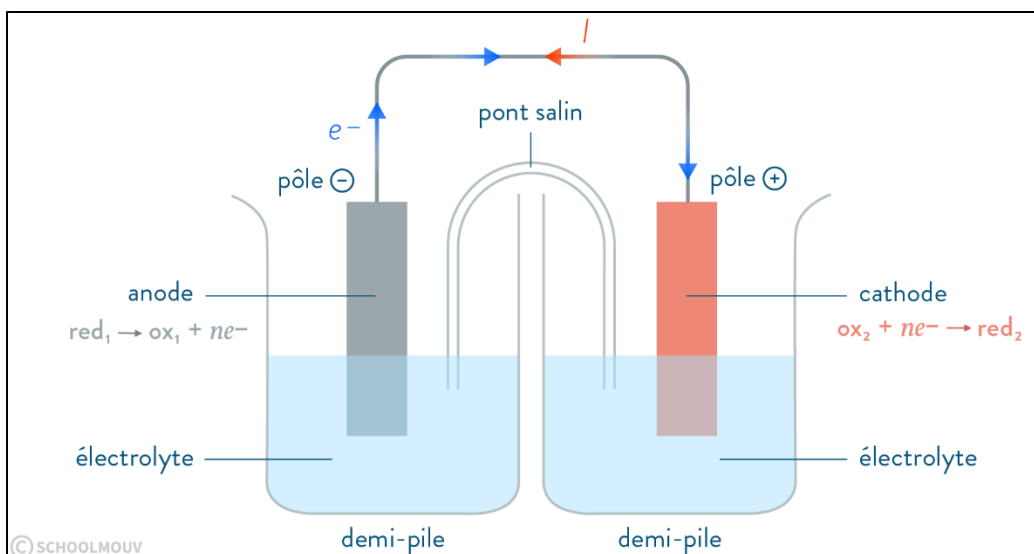


Figure 1 : Schéma d'une pile électrochimique.

III.2.2 Les piles sèches (ou piles Leclanché)

On parle de « pile sèche » car l'électrolyte est sous forme de **pâte humide**, non liquide, comme illustré sur la Figure2.

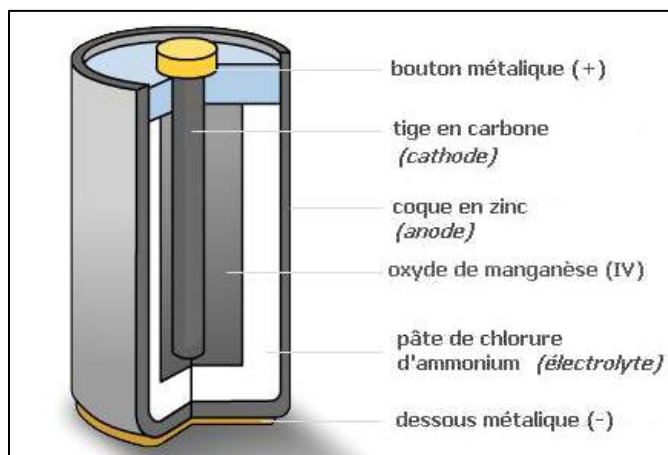


Figure 2 : Pile Leclanché.

Un exemple : pile saline **Zn-C**.

- **Anode** : $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- **Cathode** : $2\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- **Électrolyte** : chlorure d'ammonium NH_4Cl (pâte)

A. Avantages

- Peu coûteuse
- Simple
- Disponible partout
- Bonne pour petits appareils (télécommandes, lampes, radios)

B. Inconvénients

- Tension limitée (1,5 V)
- Mauvaise performance au froid
- Faible durée de vie
- Décharge possible même inutilisée (autodécharge)
- Risque de coulure (l'électrolyte contenu dans une pile peut **s'échapper** vers l'extérieur lorsque la pile vieillit ou est fortement déchargée.)

Applications

- Appareils portables à faible puissance

III.2.3 Les piles alcalines

Ce sont les piles les **moins chères**, elles sont **standards** et non rechargeables (Figure 2), elles s'adaptent parfaitement à une utilisation prolongée des appareils essentiels du quotidien tels que les télécommandes, jouets, consoles.

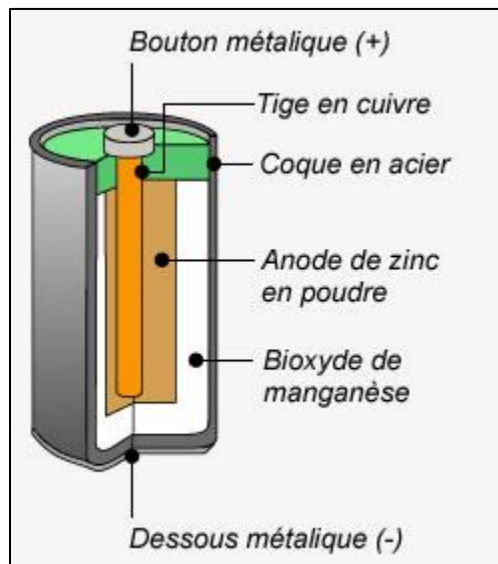


Figure 2 : Pile Alcalines.

Un exemple d'application:

- **Anode :** $\text{Zn(s)} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
- **Cathode :** $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{MnOOH} + \text{OH}^-$

A. Avantages

- Capacité plus élevée
- Meilleure stabilité au froid
- Tension stable
- Moins de coulure

B. Inconvénients

- Prix plus élevé
- Non rechargeable (version simple)

C. Applications

- Appareils à forte consommation : appareils photo, jouets, lampes puissantes

III.2.4. Les piles humides

Les piles humides (Figure 3) utilisent un **électrolyte liquide**, contrairement aux piles sèches ou alcalines où l'électrolyte est sous forme de pâte par exemple les piles Daniell (cuivre/zinc). Ce sont les premières piles utilisées dans l'histoire de l'électrochimie. Elles fonctionnent grâce à des **solutions ioniques** dans lesquelles baignent les électrodes.



Figure 3 : Pile humide.

Un exemple d'application : **Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn en solution.**

- **Anode (oxydation)** : électrode en **zinc** plongée dans une solution de **ZnSO_4**
- **Cathode (réduction)** : électrode en **cuivre** plongée dans une solution de **CuSO_4**
- **Pont salin** : permet la circulation des ions sans mélanger les solutions

◆ À l'anode (Zinc) : $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

◆ À la cathode (Cuivre) : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$

A. Avantages

- Tension stable
- Expériences pédagogiques

B. Inconvénients

- Risque de fuites
- Fragilité → usage principalement pédagogique ou ancien

III.2.5. Les piles rechargeables (les accumulateurs)

On distingue :

1. Accumulateur plomb-acide (Figure 4)

- Utilisé dans les voitures
- Tension élémentaire : 2 V

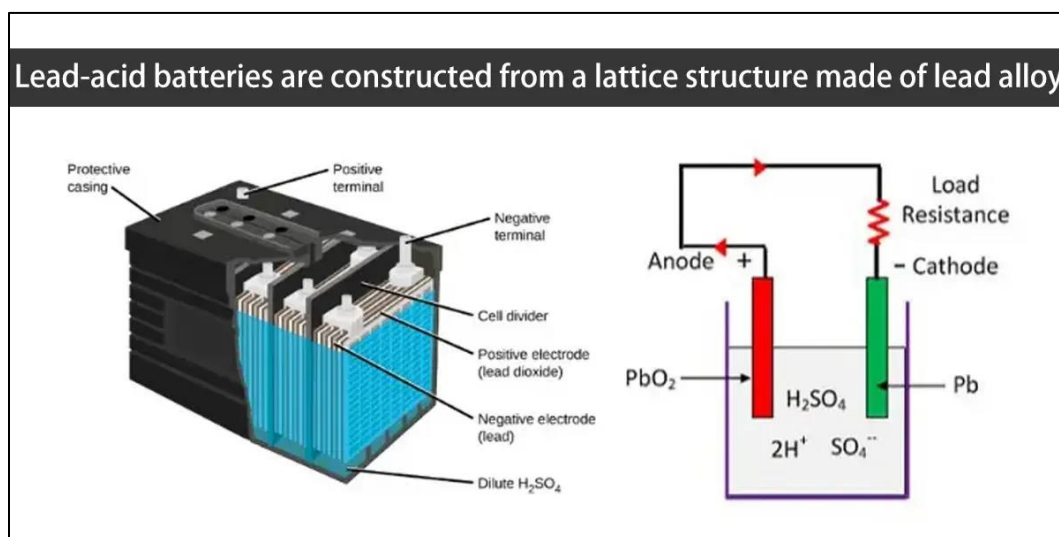


Figure 4 : Accumulateur plomb-acide .

2. Li-ion (Lithium-ion)

Une batterie est composée de plusieurs **piles** individuelles connectées les unes aux autres. À son tour, chaque pile (Figure 5) comprend trois éléments principaux : une **électrode** positive (une **cathode**), une électrode négative (une **anode**) et un **électrolyte** liquide.

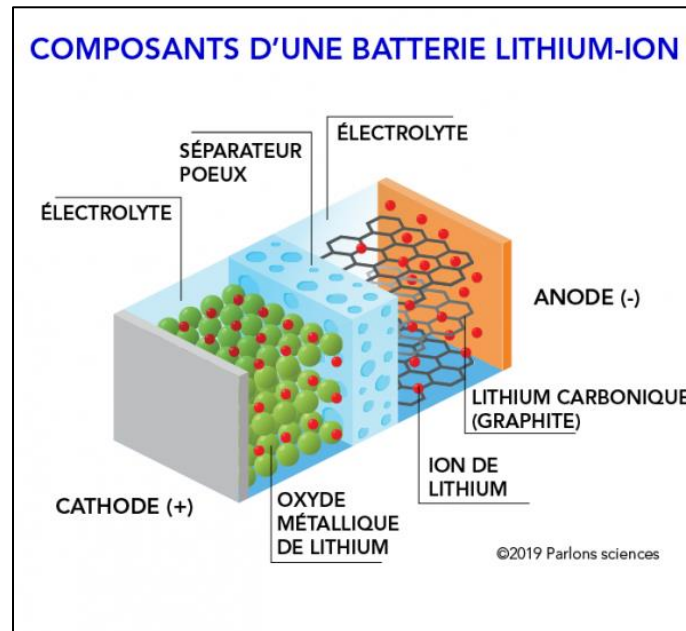


Figure 5 : Batterie Lithium-ion.

Tout comme les piles sèches alcalines utilisées dans les horloges et les télécommandes, les batteries lithium-ion fournissent de l'énergie par le mouvement des ions. Sous sa forme élémentaire, le lithium est extrêmement réactif. Le lithium élémentaire n'est donc pas utilisé dans les batteries lithium-ion. La cathode contient plutôt du lithium métallique, comme le dioxyde de cobalt et de lithium (LiCoO_2). C'est ce qui fournit les ions de lithium. Quant à l'anode, elle contient du lithium carbonique. L'emploi de ces matériaux permet l'**intercalation**. Il s'agit de l'insertion d'une molécule entre deux autres molécules. Dans ce cas, les ions de lithium peuvent facilement s'insérer dans les électrodes, ou s'en retirer.

A. Avantages des accumulateurs

- Rechargeables
- Durée de vie longue
- Puissances importantes

B. Inconvénients

- Coût

- Dégradation au fil des cycles
- Risques de surchauffe (Li-ion)

III.2.6. Les piles à combustible (Fuel Cells)

Les piles à combustible (Figure 6) présentent une transformation continue de l'énergie chimique d'un combustible (souvent H_2) et d'un oxydant (O_2) en électricité. Contrairement à une pile, elle ne s'épuise pas tant que les réactifs sont fournis. Un exemple de pile à combustible PEM (membrane polymère).

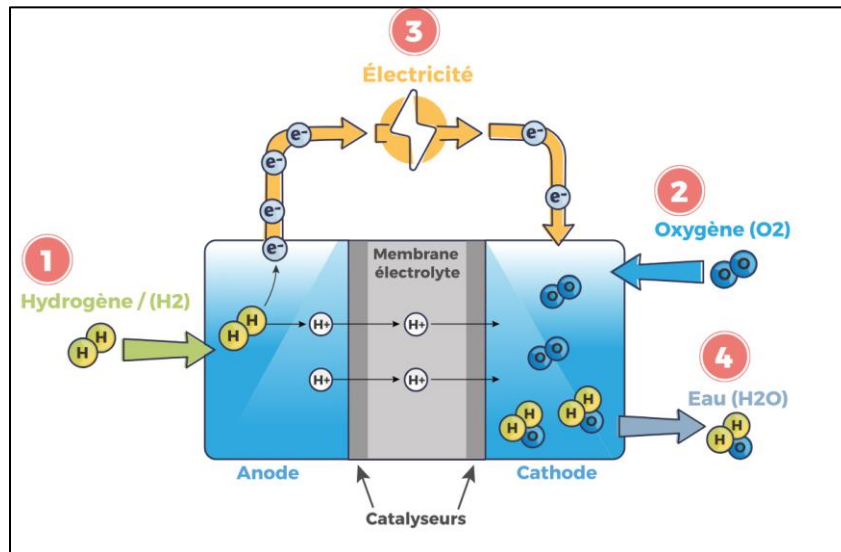


Figure 6 : Les piles à combustible.

1. L'hydrogène est injecté à l'anode. $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
2. L'oxygène est injecté à la cathode. $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
3. Un catalyseur provoque une réaction chimique qui sépare les molécules d'hydrogène en noyaux d'hydrogène et en électrons.
La membrane ne laisse passer que les noyaux d'hydrogène. En plaçant un conducteur entre l'anode et la cathode, les électrons vont pouvoir circuler vers la cathode, créant un courant électrique et produisant ainsi de l'électricité.
4. L'hydrogène et l'oxygène se recombinent pour former de l'eau en tant que co-produit.

Avantages

- Très haut rendement (jusqu'à 60 %)
- Non polluante (eau comme seul produit)
- Silencieuse
- Applications variées : voitures à hydrogène, drones, bâtiments

Inconvénients

- Coût élevé (catalyseurs platine)
- Stockage du H₂ difficile
- Sensibilité aux impuretés

IV.2 Les supraconducteurs

IV.2.1. Définition

Un matériau supraconducteur est un matériau qui, en dessous d'une température critique **T_c**, présente :

- ✓ Résistance électrique nulle
- ✓ Effet Meissner : expulsion totale du champ magnétique

IV.2.2. Types de supraconducteurs

Les supraconducteurs peuvent être classés en deux catégories en fonction de leur température critique et de leurs propriétés magnétiques : Les supraconducteurs de type I et de type II. En outre, ils peuvent être classés en fonction de leur composition et de leur chronologie de découverte : supraconducteurs conventionnels, supraconducteurs à haute température et supraconducteurs non conventionnels.

Type I

Les supraconducteurs de type I sont principalement des métaux purs et des métalloïdes qui présentent une supraconductivité à très basse température (généralement inférieure à 30 K). Ils se caractérisent par une transition brutale vers l'état supraconducteur et l'expulsion complète des champs magnétiques (effet Meissner) en dessous de leur champ magnétique critique (H_c). En voici quelques exemples :

- Mercure (Hg) : Le premier supraconducteur découvert avec un T_c de 4,2 K.
- Plomb (Pb) : T_c de 7,2 K.
- Aluminium (Al) : T_c de 1,2 K.

Les supraconducteurs de type I sont limités dans leurs applications pratiques en raison de leurs faibles températures critiques et champs magnétiques.

Type II

Les supraconducteurs de type II sont des matériaux plus complexes, y compris des alliages et des composés, qui peuvent résister à des champs magnétiques plus importants et ont des températures critiques plus élevées. Ils laissent pénétrer les champs magnétiques sous forme de tourbillons quantifiés, ce qui leur permet de rester supraconducteurs à des champs plus élevés. En voici quelques exemples :

- Niobium-Titanium (NbTi) : Largement utilisé dans les aimants supraconducteurs des appareils d'IRM et des accélérateurs de particules.

- Niobium-étain (Nb₃Sn) : Utilisé dans les aimants à haut champ en raison de son champ critique plus élevé.

IV.2.3. Avantages des supraconducteurs

- Résistance nulle → **aucune perte Joule**
- Champs magnétiques très intenses possibles
- Rendements élevés

IV.2.4. Inconvénients des supraconducteurs

- Nécessité de **refroidissement cryogénique** : azote liquide (−196 °C) ou hélium (−269 °C)
- Coût élevé
- Fragilité des matériaux céramiques
- Mise en œuvre complexe

IV.2.6 Applications des supraconducteurs

1. Transport et conversion d'énergie

- Câbles électriques supraconducteurs
- Bobines pour stockage magnétique (SMES)

2. Médical

- IRM (Imagerie par Résonance Magnétique)

3. Transport

- Trains **Maglev** (lévitation magnétique)

4. Recherche scientifique

- Accélérateurs de particules (LHC)

- Aimants supraconducteurs
- Circuits rapides et sensibles
- SQUID (interféromètres quantiques)

Les matériaux supraconducteurs ont transformé la technologie moderne. Des supraconducteurs de type I aux variantes à haute température et non conventionnelles, chaque classe de matériaux offre des propriétés et des applications uniques. Alors que la recherche continue de progresser, les supraconducteurs promettent de révolutionner encore plus d'industries.

Une comparaison entre les piles et les supraconducteurs est illustré sur le tableau suivant :

Technologie	Principe	Avantages	Inconvénients	Applications
Piles sèches / alcalines	Oxydoréduction Zn-MnO_2	Simples, bon marché	Capacité limitée	Appareils portables
Accumulateurs	Réactions réversibles	Rechargeables	Usure	Véhicules, téléphones
Piles à combustible	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$ électricité	Écologiques, haut rendement	Coût, stockage H_2	Voitures, bâtiments
Supraconducteurs	Résistance nulle sous T_c	Pas de pertes, champs intenses	Refroidissement coûteux	IRM, maglev, énergie