

Niveau: CPGE-PSI

Prérequis:

• Cours d'oxydo-réduction, de solubilité de MPSI

• Cours de thermochimie et cours préalable sur l'étude thermodynamique et cinétique des réactions d'oxydo-réduction de PSI

Élément imposé: Montrer l'influence de différents facteurs sur la tension à vide d'une pile

Introduction:

Maintenant que nous avons vu la thermodynamique et la cinétique des réactions d'oxydo-réduction, nous allons l'appliquer à l'étude des générateurs électrochimiques.

Un générateur électrochimique est un système qui fournit de l'énergie électrique à l'extérieur grâce à une réaction chimique. On en distingue deux types:

- les piles qui sont difficilement ou non rechargeables (générateur électrochimique primaire)
- les batteries ou accumulateurs qui sont rechargeables (générateur électrochimique secondaire)

Il y a aujourd'hui un fort intérêt porté aux générateurs électrochimiques par souci d'absence d'émission de CO₂ et à ceux de la consommation électrique grand public (téléphone et ordinateur portable, voiture hybride et électrique...)

Dans ce cours, après avoir fait quelques rappels de première année, nous verrons les aspects thermodynamiques et cinétiques des générateurs électrochimiques. Nous étudierons nos propres piles à l'aide de la pile Daniell.

Stockage d'E et pas d'intervention

I. Rappels sur les piles

Def: Une pile est un dispositif chimique susceptible de fournir de l'énergie électrique (par circulation d'électrons) à un circuit extérieur. Elle est constituée de deux demi-piles contenant les deux membres d'un couple oxydant/réducteur.

1. Présentation de la pile Daniell

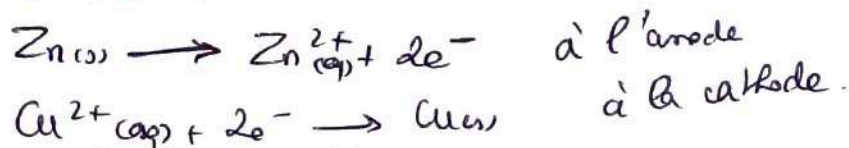
La pile Daniell est constituée d'une demi-pile avec une tige de zinc plongeant dans une solution d'ions Zn^{2+} , ce qui constitue l'électrode de zinc et demande d'être reliée par un pont salin, permettant de fermer le circuit électrique.

Le zinc et le cuivre métalliques jouent le rôle de barres de la pile et vont être connectés au circuit électrique. Elles permettent le déplacement des électrons.

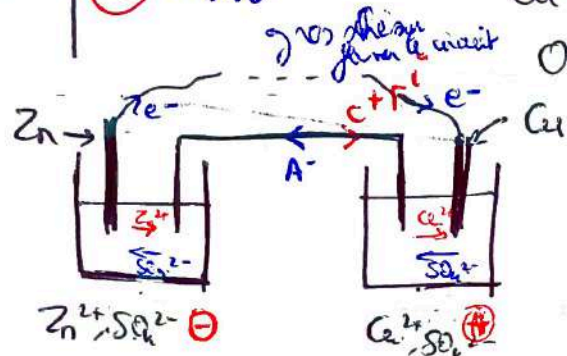
Dans ce mode de fonctionnement, l'électrode de zinc constitue l'anode de la pile et celle de cuivre la cathode. En effet, si on regarde les potentiels standards des couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu , échelle des E^0 .

Électrode = système avec 2 phases conductrices.

$E^{\circ}(V)$
 Cu^{2+} Cu 0,34
 Zn^{2+} Zn -0,76
 Le zinc est plus réducteur que le cuivre donc la réaction est thermodynamiquement favorisée : oxydation de Zn en Zn^{2+} et réduction de Cu^{2+} en Cu selon les demi-équations :



On retrouve la règle du gamma



- La cathode combine avec la bore \oplus de la pile et l'anode la bore \ominus puisque c'est de celle-ci que partent les e^{-} . Par convention, on note la pile Daniell : $Zn / Zn^{2+} || Cu^{2+} / Cu$
 \ominus pont \oplus
 réaction de pile

On peut mesurer sa tension à vide avec un voltmètre et voir que différents facteurs peuvent influencer la valeur de cette tension à vide.

Influence de la concentration en électrolyte :

Voici cinq piles Daniell dont les concentrations en ions Zn^{2+} et Cu^{2+} sont différents suivant les piles. Les valeurs des concentrations sont indiquées dans ce tableau (cf ci-dessous). On observe, quand on mesure la force de chacune des piles, des valeurs différentes. Nous avons fait des mesures en préparation et je vais en faire une en direct. On trouve et on peut tracer une courbe de la force en fonction du rapport de concentration $\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$ (ou plutôt de son log) et on observe une droite de pente $\sim 0,03$. On retrouve la formule de Nernst

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}\right)$$

On trouve $\Delta E^{\circ}_{exp} = \dots$ et la valeur attendue est $\Delta E^{\circ}_{att} = 1,1V$.

| Pile | A | B | C | D | E |
|--|-------|------|-----|------|-------|
| $[Cu^{2+}]$ mol L^{-1} | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,01 | 0,001 |
| $[Zn^{2+}]$ mol L^{-1} | 0,001 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| $\log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}\right)$ | 2 | 1 | 0 | -1 | -2 |

Volume: 50 mL dans
dans le bequon

Température en direct/
échantillon

$[Cu^{2+}] \uparrow$ ou $[Zn^{2+}] \downarrow$

$\Rightarrow \Delta E \uparrow$

$\Delta E(V)$

3. Influence du pH:

résumé

ΔE_{redox}

On considère une pile identique à la pile C dont on a relevé la f.e.m. On ajoute dans la demi-pile de cuivre de la soude jusqu'à observer la formation d'un précipité. Il est bien caractéristique de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

On relève de nouveau la f.e.m. de la pile: ΔE_{redox} . On observe que la f.e.m. a diminué. En effectuant une mesure de pH, on peut, à partir de la mesure de f.e.m. remonter à $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2)$. Conclusion sur $[\text{Cu}^{2+}] \downarrow$ donc $\Delta E \downarrow$

Remarque finale de I: Beaucoup de piles peuvent être étudiées à l'aide de la formule de Nernst, comme cela a dû être fait en exercice l'an passé.

Je signale qu'il n'y a pas besoin d'avoir deux couples redox différents pour former une pile. On peut utiliser deux demi-piles avec les mêmes couples redox pour former une pile mais il faut que les rapports ox/red soient différents pour les deux couples. On parle alors de pile de concentration. Par ex, on peut passer deux demi-piles de Cu^{2+}/Cu avec différentes concentrations en Cu^{2+} .

II. Aspects thermodynamiques d'une pile

1. Travail électrique fourni Pas de démonstration, juste la formule et l'explication

Lors de l'étude thermodynamique des réactions d'oxydoréduction, nous avons montré que la variation de travail électrique infinitésimal du système électrochimique est

$\delta W_{\text{élec}} = \Delta E \cdot dq$ où ΔE est la différence de potentiel entre les deux couples redox mis en jeu

dq est la variation de charge infinitésimale du système.

On peut donc utiliser cette expression pour les piles avec ΔE la f.e.m. de la pile. Donc la variation infinitésimale d'énergie interne est

$dU = -P_{\text{ext}} dV + \delta Q + \delta W_{\text{élec}}$ par le premier principe

Or par le second principe, $dS = \delta S_{\text{ext}} + \delta S_{\text{Système}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{Système}}$

D'où $dU = -P_{\text{ext}} dV + T_{\text{ext}} (dS - \delta S_{\text{Système}}) + \delta W_{\text{élec}}$

Par la définition de G , on a alors

$dG = (P - P_{\text{ext}}) dV - (T - T_{\text{ext}}) dS - T_{\text{ext}} \delta S_{\text{Système}} + \delta W_{\text{élec}} + V dP - S dT$

En conditions isolées et isothermes, $dG = -T_{\text{ext}} \delta S_{\text{Système}} + \delta W_{\text{élec}}$.

Or $\delta S_{\text{univ}} \geq 0$ donc $dG \leq \delta W_{\text{élec}}$ et $\Delta G \leq W_{\text{élec}}$ sous forme intégrale. (4)

De plus, $W_{\text{élec} \rightarrow \text{ext}} = -W_{\text{élec}}$ donc $W_{\text{élec} \rightarrow \text{ext}} \leq -\Delta G$.

Rq: Il s'agit d'une mesure du travail électrique fourni, qui est maximale en conditions réversibles.

- La pile est un système hors équilibre qui cherche à arriver à l'équilibre. Ceci se fait par sa décharge dans le circuit. Lorsqu'elle est à l'équilibre, $\Delta G = 0$ et $W_{\text{élec} \rightarrow \text{ext}} = 0$ la pile ne délivre plus.

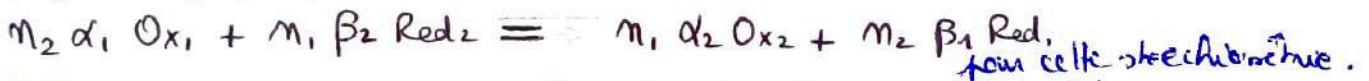
2. Détermination de grandeurs standards de réactions

Plus rapide : juste $\Delta_n G^\circ = -n_1 n_2 F (E_1^\circ - E_2^\circ)$

Lors du cours de thermodynamique de l'oxydoréduction, nous avons aussi vu le lien entre l'enthalpie libre d'une réaction d'oxydoréduction et les potentiels des couples mis en jeu. On peut directement appliquer ces résultats aux piles. Par deux couples $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$ et $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$ dont les demi-équations redox sont



l'équation bilan de la réaction entre Ox_1 et Red_2 est (pour équilibrer le nombre d'électrons)



et (n_1, n_2) électrons sont échangés lors de cette réaction. Nous avons vu

$$\Delta_n G_1^\circ = -n_1 F E_1^\circ \quad \text{et par la loi de Hess, } \Delta_n G^\circ = n_2(1) - n_1(2) -$$

$$\Delta_n G_2^\circ = -n_2 F E_2^\circ \quad = -n_1 n_2 F (E_1^\circ - E_2^\circ) = -n_1 n_2 F \Delta E^\circ$$

à retenir avec ΔE°

Cette relation permet de déterminer la formule de Nernst.

Nous pouvons aussi l'utiliser pour déterminer des grandeurs standards associées à la réaction. En effet, par définition de G ,

$$\Delta_n G^\circ = \Delta_n H^\circ - T \Delta_n S^\circ$$

et dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_n H^\circ$ et $\Delta_n S^\circ$ sont constantes sur une certaine plage de température. Donc

$$\Delta_n S^\circ = -\frac{\partial \Delta_n G^\circ}{\partial T} = n_1 n_2 F \left(\frac{\partial \Delta E^\circ}{\partial T} \right)$$

coefficient de température de la pile

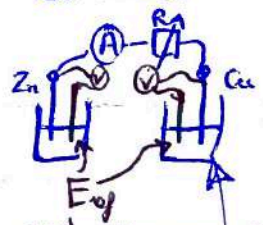
$$\Delta_n H^\circ = \Delta_n G^\circ + T \Delta_n S^\circ = n_1 n_2 F \left(-\Delta E^\circ + T \frac{\partial \Delta E^\circ}{\partial T} \right)$$

On peut voir expérimentalement la dépendance en température de la f.e.m. de la pile Daniell, trouver le coefficient de température de la pile et en déduire ΔS° et ΔH° de la pile Daniell autour de la température ambiante.

On a mis une pile Daniell identique à la pile C dans un bain-marie contenu dans un cristalliseur, initialement rempli d'eau chaude que l'on a ensuite laissé refroidir. ^{Attention au volume d'eau du cristalliseur pour ne pas que l'on ait de débordement ou de renversement des demi-piles. Et on connecte la pile soigneusement au moment de la mesure.} On a fait attention à ce que les électrolytes soient à la même température les deux masses de fer. On relève alors $\Delta E^\circ = f(T)$ et on trace la courbe par Régression. Par ex, à la T° --, on a $\Delta E^\circ = \dots$. On déduit alors $\Delta E^\circ = aT + b$, $\Delta S^\circ = 2F \times a$, et $\Delta H^\circ = -2Fb$.

$$\begin{cases} a = 0,5 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (négligeable)} \\ b = \dots \text{ V} \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta S^\circ = \dots \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta H^\circ = \dots \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

Conclure sur les valeurs obtenues.



III. Aspects cinétiques des générateurs électrochimiques

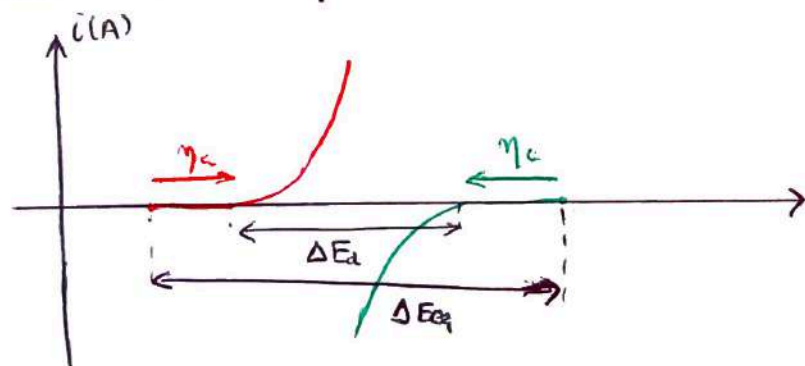
1. Explication du fonctionnement d'une pile

Dans ce qui précède, nous avons étudié les piles quand aucun courant ne circulait à l'intérieur. Cependant, dans la vraie vie, on met la pile dans un circuit électrique pour qu'elle délivre du courant dans ce but-ci. ^{C'est ce que l'on va étudier.} Lorsque on connecte la pile à un circuit électrique, ce dernier va imposer l'intensité i dans le circuit. Cette intensité est égale à l'intensité anodique (i_a car $i > 0$) et à l'opposé de l'intensité cathodique (i_c car $i < 0$). Ainsi, il est possible de faire apparaître sur les courbes intensité-potentiel la valeur des potentiels puis par charge électrode et la f.e.m. ΔE lors de la décharge. ^{faire un schéma.}

Nous pouvons tracer la courbe intensité-potentiel de la pile Daniell pendant sa décharge. Pour cela, on reprend la pile C (avec la orientation en électrolyte identique) et on effectue un montage à 3 électrodes dans chacune des demi-piles. On place une électrode de référence dans chaque demi-pile pour connaître le potentiel des électrodes, ^(voir schéma) on relie les deux électrodes via une résistance variable et un ampèremètre pour connaître le courant qui traverse le circuit électrique. ~~On peut d'ailleurs faire un schéma (i, E) pour une résistance R.~~ En traçant les courbes ou Régression, on obtient les courbes intensité-potentiel de chaque électrode et ~~on peut faire quelques schémas.~~

On peut faire quelques remarques sur cette courbe. ~~Les électrodes~~ ~~sont des systèmes rapides~~ puisque la tension de la pile à courant nul est ~~très~~ proche de la tension de la fem attendue. ~~De plus,~~ nous ne voyons pas de courant limite de diffusion pour les valeurs d'intensité explorées. Nous voyons aussi que plus l'intensité est forte, plus la tension de la pile est faible. D'ailleurs, celle-ci est plus faible que la différence de potentiel d'équilibre prévue par la formule de Nernst (à $i=0$). On reviendra sur cela en fin de cours. Enfin, les électrodes de la pile Daniell sont des systèmes rapides puisque la tension de la pile à courant nul est très proche de la valeur de la fem attendue.

Cette dernière remarque nous amène à expliquer un autre facteur influençant la fem d'une pile. Si une des deux électrodes (ou les deux) est un système lent c'est-à-dire qu'il existe une surtension au niveau de l'électrode pour qu'il y ait un courant qui traverse le circuit, la fem de la pile sera plus faible que celle donnée par la formule de Nernst. Surtout de même avec les surtensions.



$$\Delta E_d = \Delta E_{eq} - \eta_a + \eta_c$$

Ce facteur d'influence est purement cinétique et dépend de la nature des électrodes. Ainsi, pour faire une bonne pile, on va chercher à minimiser les surtensions.

2. Différence entre les piles et les accumulateurs / Fonctionnement d'un accumulateur

Def: Un accumulateur (ou une batterie) est un générateur électrochimique rechargeable c'est-à-dire les réactions d'oxydoréduction qui ont lieu au niveau des électrodes peuvent s'effectuer dans les deux sens. Il peut donc fonctionner en générateur ou pile (temps de décharge) et en récepteur ou électrolyseur (temps de charge).

Req: le temps de charge permet de reformer les réactifs dont on a besoin pour produire de l'électricité.

La différence entre une pile et un accumulateur est la rechargeabilité ou non, une pile est non rechargeable!

Par exemple, la pile Daniell est une pile et non un accumulateur.
 Si on électrolyse la pile Daniell, on va observer l'oxydation de la borne de cuivre mais sur la borne de zinc, les ions Zn^{2+} et l'eau vont se réduire simultanément ce qui va gêner la reformation de la borne de Zn.

Regardons maintenant les courbes intensité-potential d'un accumulateur. *cf schéma cours p 337*. On note Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 les couples oxydo-réducteurs mis en jeu dans l'accumulateur et on suppose que $E_1^{eq} > E_2^{eq}$, E^{eq} étant le potentiel d'équilibre donné par la formule de Nernst. *Le système est étudié en régime permanent : il n'y a pas d'accumulation de charge dans une région du circuit et le courant est le même partout.* Lors de la décharge de l'accumulateur *Donc Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 sont oxydés en Ox_2 et Red_1 se réduit en Red_1 et Red_2 s'oxyde en Ox_2* dans un circuit électrique, le circuit électrique impose le courant i (on le prend > 0).

On a $i = i_a$, d'intensité anodique
 $= -i_c$, d'intensité cathodique

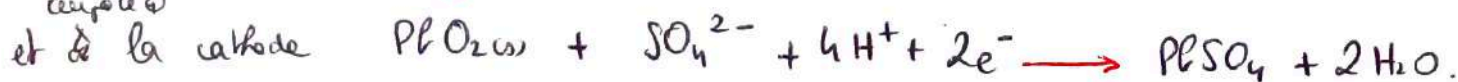
parler en parallèle du mode pile ou électrolyseur et des courants $i = E$
 ΔE_d

et on peut représenter sur les courbes intensité-potential la $d\eta$ aux bornes de l'accumulateur. Lors de la charge, on fournit de l'énergie électrique à l'accumulateur pour renverser le sens des réactions redox (~~Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2~~) et aller à l'opposé du sens thermodynamiquement favorisé. On effectue alors une électrolyse et les électrodes échangent leur rôle: Red_1 s'oxyde et Ox_2 se réduit. Si on souhaite avoir le courant anodique i_a (et le courant cathodique $i_c = -i_a$), on doit fournir une différence de potentiel ΔE_c . Pour avoir $i_a = i$, il faut $\Delta E_c > \Delta E_d$. Cet écart est attribué aux phénomènes irréversibles (diffusion de la matière et processus cinétique de transfert d' e^- aux électrodes). Cet écart est d'autant plus grand que les réactions électrochimiques sont lentes.

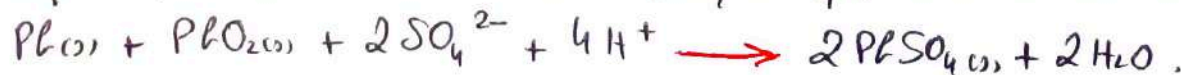
Exemple de l'accumulateur au plomb: Pas développé (à voir le jeu 7).

Cet accumulateur est utilisé dans les batteries de démarrage automobile. Les électrodes sont en plomb et l'électrolyte utilisé est une solution d'acide sulfurique concentré. On le schématise par $\ominus Pb(s) / PbSO_4(s) / H_2SO_4 / PbSO_4(s) / PbO_2(s) / Pb(s) \oplus$ et les couples redox mis en jeu sont $PbSO_4(s) / Pb(s)$ et $PbO_2(s) / PbSO_4(s)$.
 $E^\circ = -0,3588 V$ $E^\circ = 1,6913 V$

Lors de la décharge, on a au pôle \ominus qui constitue l'anode



L'équation bilan de la réaction chimique qui a lieu au cours de la décharge s'écrit



Lors de la charge, les réactions s'inversent: le pôle \ominus devient cathode ⑧ et on a la réaction \leftarrow , le pôle \oplus devient anode et on a la réaction \leftarrow . Le bilan global est donc \leftarrow .

3. Résistance interne d'un générateur électrochimique

Pour commencer l'étude des générateurs électrochimiques, nous allons parler d'une dernière propriété qui est en lien avec les électrodes et les milieux électrolytiques qui les séparent. Ces milieux jouent un rôle pour le transport du courant et contribuent au fait que la tension aux bornes du générateur est inférieure à sa f.e.m. lorsqu'il délivre. Cette chute de tension est appelée chute ohmique et se caractérise par une résistance interne R_{int} .

Nous pouvons déterminer R_{int} par la pile Daniell. Il suffit de tracer $E_{cu} - E_{zn} = f(i)$ et on a $E_{cu} - E_{zn} = U_0 - R_{int} \cdot i$ avec $R_{int} = \dots$. R_{int} dépend de la nature des ions et de leur concentration. Pour minimiser la chute ohmique, il faut utiliser des électrolytes très concentrés et constitués d'ions mobiles. Cela explique le choix de solutions très concentrées en acide sulfurique dans les batteries au plomb. De plus, le pont salin, une membrane ou du verre fritté qui séparent les demi-piles augmentent R_{int} . Bien sûr les facteurs d'influence.

Conclusion:

Grâce aux cours de thermodynamique et cinétique de l'oxydoréduction, nous avons pu étudier les piles, voir certains facteurs d'influences sur leur f.e.m. et la différence avec les accumulateurs. Dire ce qui augmente ΔE . (pour la pile Daniell)

Dans le prochain cours, nous verrons le phénomène de corrosion qui s'inscrit dans la suite de ce que nous avons développé ici.