










LC26 : Conversion réciproque d'énergie électrique et d'énergie chimique

Prérequis :

- généralités sur les réactions d'oxydoréduction
- loi de Nernst
- courbe courant-potentiel
- thermodynamique de l'oxydoréduction
- demi-piles
- Notion de corrosion

Niveau : CPGE

Bibliographie :

 <i>H-Prépa chimie PCSI</i>	[1]
 <i>Hachette PCSI</i>	[2]
 <i>Tout en un chimie PCSI - Breal</i>	[3]
 <i>H-prépa PC</i>	[4]
 <i>TecDoc, PSI</i>	[5]
 Electrochimie, E. Thibierge	[6]
 Agrégation chimie	[7]
 Electrolyse de l'eau	[8]
 Animation pile Daniell	[9]

Rapports de jury :

2017 : *Extrait rapports*

Table des matières

1	La pile	3
1.1	Principe général	3
1.2	Etude thermodynamique	4
1.3	étude cinétique	4
2	électrolyse : Conversion d'énergie électrique en énergie chimique	5
2.1	étude thermodynamique	5
2.2	Etude cinétique	6
2.3	Application à la protection par électrozingage	6
3	Accumulateur	7
3.1	Accumulateur au plomb	7
3.2	Rendement	7

4 Idées de manipulations :	8
4.1 Sens spontanée avec le zinc et le cuivre	8
4.2 Pile Daniell	8
4.3 Accumulateur au plomb	9
4.4 Electrozingage	9
4.5 Électrolyse d'une solution d'eau salée pour former de l'eau de Javel	10
5 Remarques et questions	10
6 Préparation des questions	11

Introduction

Il existe différentes manières de produire de l'énergie. On peut par exemple utiliser une réaction de combustion afin de chauffer de l'eau et produire de l'électricité via une turbine, mais on peut aussi utiliser de l'énergie d'une réaction chimique. Dans cette leçon on va essayer de comprendre comment cela fonctionne. On va notamment essayer de comprendre comment marche une batterie par exemple.

Autre idée d'introduction : Problèmes de stockage de l'énergie. On stocke l'énergie électrique en énergie chimique. Sous forme de batteries par exemple.

Comment créer de l'énergie électrique à partir d'énergie chimique, et inversement ?

✓ On met en route les manipulations suivantes pour la suite :

- **Manip** : On trempe une lame de Zinc dans une solution de sulfate de cuivre, et on trempe une lame de Cuivre dans une solution de sulfate de zinc. On reviendra sur cette manipulation un peu plus tard.
- **Electrozingage** : On applique un courant et on lance le chrono

Proposition de plan :

1 La pile

Une pile est un dispositif permettant de l'énergie chimique en énergie électrique.

1.1 Principe général

Une **pile** est l'association de **deux demi-piles** reliées par une **jonction électrolytique** (solution qui contient les ions, ici le pont salin : le pont salin est souvent KCl ou KNO_3 ou NH_4NO_3) [2]

Exemple : (historique, mais simple donc étudié même si n'est plus utilisée) pile Daniell

Animation : Pile Daniell [9]

☆ Se servir de l'animation pour montrer l'expérience que l'on va aussi faire en vrai (un bécher contenant Cu^{2+} et une lame de Cu qui trempe, ca forme la première demi-pile et la même chose avec le zinc pour la deuxième demi-pile et tout  a est relié par un pont salin)

✓ **Manip : 2 piles Daniell** Montrer que lorsqu'on met deux piles en série, on voit une petite LED qui s'allume

☆ On en déduit que la pile crée bien une tension et délivre un courant, qui permettent d'allumer la LED.

☆ Les couples qui interviennent sont donc ceux du zinc et celui du cuivre et donc on peut en déduire **les deux demi-équations et l'équation générale de la pile** (mais on ne sait encore si la réaction se fait dans le sens 1 ou 2)

Transition : Quelle sens (1 ou 2) se fait spontanément et permet donc d'allumer la LED ?

1.2 Etude thermodynamique

J'avais fait pendant mon passage l'étude du sens de la réaction avec le critère d'évolution $\Delta_r G_d \xi < 0$ mais on m'a conseillé vis à vis du programme de PSI de faire une étude avec le travail électrique. Cela permettrait de faire une meilleure transition entre l'énergie électrique en termes physiques et l'énergie chimique.

AJOUTER LES CALCULS AVEC LE TRAVAIL ELECTRIQUE

La réaction se fait **spontanément dans le sens 1**.

On peut donc en conclure que :

- Au niveau de l'**anode** (si ge de l'oxydation par définition), il y a l'**oxydation du $Zn_{(s)}$**
- Au niveau de la **cathode** (si ge de la réduction par définition), il y a la **réduction du $Cu^{2+}_{(aq)}$**

Pour représenter toutes ces informations de manière plus concises, on utilise :

•représentation conventionnelle de la pile :



•force électromotrice à vide de la pile : $e = (E_D - E_G)_{i=0}$

☆ Il s'agit de la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite aucun courant.

Avec nos données expérimentales (concentrations en Cu^{2+} et Zn^{2+} égales) on s'attend à avoir une fem de **1,1V** (différence des potentiels standards).

✓ **Pile Daniell : Mesure de la fem de la pile Daniell**

☆ On peut ici revenir sur le fait que l'on a d  mettre 2 piles en série pour la manipulation parce que la LED avait un seuil de 2V.

Transition : Lorsqu'une pile fonctionne à courant non nul, la thermodynamique ne permet plus de prévoir correctement la tension délivrée.

1.3  tude cinétique

Diapo : courbes courant potentiel pour la pile Daniell

- Description des courbes i-E, avec un coté pour une demi-pile et un autre pour l'autre
- On identifie la fem à vide sur le schémas
- A courant non nul (courant anodique=oppos  du courant cathodique), il faut rajouter les surtensions. La fem résultante est plus faible.

La tension aux bornes d'une **pile en fonctionnement** est **inférieure**   la fem.

☆ Pour connaître la tension aux bornes de la pile, on vient donc de voir que le terme thermodynamique ne suffit pas, il faut prendre en compte les termes suivants :

$$U(i) = e - (\eta_a(i) - \eta_c(i)) - ri \quad (1)$$

Les termes correspondent alors à :

- e : terme thermodynamique
- $(\eta_a(i) - \eta_c(i))$: terme cinétique (avec $\eta_a(i) > 0$ et $\eta_c(i) < 0$)
- r_i ; terme de chute ohmique

Remarque : Quand on trace des courbes courant-potentiel, on le fait demi-pile par demi-pile avec un montage trois électrodes. Cela implique donc qu'elles ne puissent pas rendre compte de la chute ohmique.

La **chute ohmique** se quantifie grâce à la **résistance interne de la pile**, r . Cette dernière dépend de la nature du pont salin et de la concentration des électrolytes (plus la concentration est grande plus la résistance interne est faible).

AJOUTER LA DUREE DE VIE DE LA PILE

*Transition : On peut maintenant étudier la **transduction** inverse : Conversion de l'énergie électrique en énergie chimique. Ce processus est utile dans la purification des métaux par exemple (Alu ou cuivre).*

2   lectrolyse : Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

Une **  lectrolyse** est un processus permettant la conversion de l'**  nergie électrique en énergie chimique**.

Remarque : En pratique, ce n'est pas la conversion d'énergie qui est recherch  e lors d'une électrolyse mais plutôt l'obtention de certains produits de réaction, en particulier en métallurgie.

2.1   tude thermodynamique

  lectrolyse : Transformation forcée par un générateur dans le sens inverse de l'évolution spontanée.

Exemple :   lectrolyse de l'eau (exemple simple mais utile en pratique pour former du dihydrogène)

On écrit les **deux demi-équations pour les couples de l'eau, et on en déduit la réaction finale**.

   De la même manière que tout à l'heure, on ne sait pas dans quel sens se fait spontanément la réaction. On va cette fois utiliser une échelle en potentiel standard, et le fait que spontanément le plus fort oxydant réagit avec le plus fort réducteur.

La réaction se fait dans le sens inverse du sens spontané d'évolution.

On doit donc bien imposer un courant avec un générateur. Cela est donné par la tension seuil : tension minimum entre les deux électrodes permettant de démarrer l'électrolyse.

Ici

$$U_{seuil} = E(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) - E(H_{(aq)}^+/H_{2(g)}) \quad (2)$$

Remarque : Dans un électrolyseur, pas besoin de pont salin pour séparer les réactifs ... en revanche il faut séparer les produits car la réaction en sens inverse est thermodynamiquement favorisée. En pratique, cette contrainte en est rarement une : ou bien un produit est solide et il reste sur l'électrode où il a été produit, ou bien un produit est gazeux et il se dégage au niveau de l'électrode.

Transition : Pour forcer la réaction a se faire il faut donc appliquer une certaine tension avec le générateur. Comment prévoir sa valeur correctement (de la même manière que pour la pile les termes cinétiques vont intervenir quand il y aura un courant) ?

2.2 Etude cinétique

Diapo : courbes courant-potentiel pour l'électrolyse de l'eau

- On présente les courbes i - E
- On identifie la tension seuil
- Mais on constate tout de suite que même en l'absence de courant la nature de l'électrode peut imposer des surtensions à vide qui font augmenter la tension à imposer pour qu'il y ait électrolyse
- Ensuite, si il y a en plus un courant non nul qui circule, les surtensions (qui dépendent du courant) imposent que l'on applique une tension encore plus grande

On en déduit que dans un **  lectrolyseur en fonctionnement**, la tension d'électrolyse est toujours **supérieure**    la tension seuil.

On doit alors de la même manière que tout à l'heure faire intervenir trois termes :

$$U(i) = U_{seuil} + (\eta_a(i) - \eta_c(i)) + ri \quad (3)$$

Les termes correspondent alors à :

- e : terme thermodynamique
- $(\eta_a(i) - \eta_c(i))$: terme cinétique (avec $(\eta_a(i) > 0$ et $\eta_c(i) < 0$)
- ri : terme ohmique

Remarque : Outre les contributions thermodynamique et cinétique qui se lisent sur les courbes intensité-potentiel, la tension d'électrolyse réelle contient également une contribution ohmique. Cependant, comme il n'y a pas de pont salin dans un électrolyseur, elle peut généralement être négligée en première approche.

Transition : Comme je vous l'ai dit au départ l'intérêt de l'électrolyse est souvent de former un produit de métallurgie. Un des domaines où cela est très utile est celui de la protection contre la corrosion de certaines métaux. Ainsi, pour protéger des métaux tel que le Fer on peut effectuer un électrozingage, électrolyse qui va permettre de déposer une couche de zinc sur le Fer.

2.3 Application à la protection par électrozingage

- Comme vous le savez les métaux sont soumis à la corrosion
- Une application intéressante de ce que l'on vient de voir au delà du fait de former des composés est aussi de déposer un revêtement métallique sur des éléments pouvant se corroder

- Ainsi on peut, par électrolyse, déposer une couche de Zinc sur une lame en fer = j lectrozingage
- Diapo : Principe  lectrozingage
- Comment choisir la tension et le courant à imposer ?
- On trace la courbe i - E correspondante à l'électrozingage **A REVOIR, VALEURS...**
- Retour sur ce qu'on a mis en route au début de la leçon
- ✓ Manip : Pesée de la masse de zinc formée
- On regarde la couche formée, on voit qu'il y a eu des bulles donc on a un peu réduit l'eau.

On fait ensuite le traitement pour calculer le rendement faradique (cf notes de passage)

☆ Si on trouve un rendement supérieur à 1 cela peut être d  au fait que la lame n'est pas assez sèche.

☆ On interprète cela comme le fait qu'il était important de bien choisir la tension imposée pour avoir un rendement maximal et ne pas trop réduire l'eau.

Transition : On a étudié le fonctionnement de la pile et de l'électrolyseur, mais on ne sait toujours pas comment fonctionne une batterie, alors qu'elle semble posséder les deux propriétés (d chargeable et rechargeable).

3 Accumulateur

Après avoir testé la manip de l'accumulateur au plomb qui a un peu foir , on a décidé de retirer cette partie, de parler de l'accumulateur en conclusion et de se concentrer sur l'électrozingage.

Une batterie est en fait composée de plusieurs accumulateurs en série ou en parallèle (d'où le nom *batterie*). Un accumulateur est un système qui permet de stocker de l'énergie électrique.

3.1 Accumulateur au plomb

Diapo : Animation Bosch

Présent dans les voitures ? Tel lithium ?

Faire de nouveau un schéma redox en fonction de E^0 . Montrer le gamma décharge (favorisé) et le gamma inversé, la charge (défavorisé).

3.2 Rendement

✓ Manip : Décharge de l'accumulateur au plomb.

Conclusion :

On conclut sur le fait qu'alors une batterie est constituée d'éléments qui permettent de faire les deux réactions dans les deux sens et donc fait pile et électrolyse.

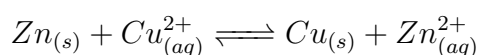
Animation : Accumulateur au plomb

L'énergie chimique est un moyen de stockage d'autres types d'énergies (thermique)

4 Idées de manipulations :

4.1 Sens spontanée avec le zinc et le cuivre

On a testé cette manip en préparation d'un oral blanc et cela n'a pas très bien marché avec les tests à la soude. On a donc décidé de retirer cette manip de la leçon. **Objectif** : Montrer que la réaction suivante se fait spontanément dans le sens direct :



produits	matériel
Solution de sulfate de cuivre à 0,5mol/L	lame de zinc
Solution de sulfate de zinc à 0,5mol/L	lame de cuivre
Soude à 0,1mol/L	

- ✓ On laisse tremper pendant quelques minutes du cuivre solide dans une solution avec des ions $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$ (bécher 1) et dans un autre bécher , on a trempé du zinc solide dans une solution avec des ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ (bécher 2).
- ✓ Dans le bécher 1, il ne s'est rien passé
- ✓ Dans le bécher 2, la solution s'est décolorée signe de la disparition des ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$.
- ✓ On constate que seule la réaction entre $\text{Zn}_{(s)}$ et $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ s'est faite. Il s'agit donc de la réaction qui se fait spontanément.

4.2 Pile Daniell

Objectif : Montrer le fonctionnement de la pile Daniell et mesure de sa fem.

produits	matériel
Solution de sulfate de cuivre à 0,1mol/L	2 lames de zinc
Solution de sulfate de zinc à 0,1mol/L	2 lames de cuivre
	2 ponts salins
	une LED
	2 multimètres

En préparation :

- ✓ Verser 50mL de sulfate de cuivre dans deux b chers.
- ✓ Verser 50mL de sulfate de zinc dans deux b chers.
- ✓ Plonger une lame de zinc dans chaque bécher contenant du sulfate de zinc et une lame de cuivre dans chaque bécher contenant du sulfate de cuivre
- ✓ Penser à tout fixer avec des potences, des petites pinces et des noix
- ✓ Brancher les piles en série + sur - de chaque pile et laisser deux fils libres aux extrémités pour brancher la LED
- ✓ Souvent la LED ne permet de laisser passer le courant que dans un sens donc si l'un ne marche pas essayer l'autre
- ✓ Mettre un fil aussi entre les deux piles pour faire la mesure de la fem, en y mettant un voltmètre.
- ✓ En préparation on a trouvé 1,07V ce qui n'est pas si loin de 1,1V attendu

En direct :

- ✓ Brancher la LED et montrer que ca fait de la lumière
- ✓ Débrancher la LED et mesurer avec un voltmètre la fem d'une pile

4.3 Accumulateur au plomb

Objectif : Montrer la charge et la décharge d'un accumulateur et calculer son rendement.

Remarque : Je ne vais pas développer cette manip ici, car elle n'a pas très bien marché quand nous l'avons faite en préparation. Nous avons donc décidé de ne pas la faire pour cette leçon mais je mettrais quand même les notes du TP sur le site.

4.4 Electrozingage

Objectif : Montrer que l'apport d'énergie électrique (grâce à l'alimentation) permet de former une couche de zinc sur une lame d'acier.

produits	matériel
solution d'acide chlorhydrique à 2 mol/L	lame de zinc
solution de sulfate de zinc à 1 mol/L	2 lames d'acier (1 pour direct, 1 pour préparation ?)
solution de chlorure d'ammonium à 1 mol/L	alimentation avec des câbles (montage électrolyse)
	papier abrasif
	sèche cheveux ou décapeur thermique
	chronomètre

En préparation :

- ✓ On frotte la lame d'acier avec le papier abrasif et on la rince abondamment à l'eau. On la sèche.
- ✓ On trempe la lame d'acier dans un bécher de 50mL contenant de l'acide chlorhydrique pendant environ une minute. On doit voir des bulles.
- ✓ On récupère la lame (sans toucher la zone où elle a trempé) on la rince à l'eau puis on la sèche avec du papier absorbant.
- ✓ On pèse la lame d'acier.
- ✓ Dans un bécher de 100mL, on introduit 100mL de sulfate de zinc et 120mL de chlorure d'ammonium avec une éprouvette, les quantités exactes ne sont pas importantes ?)
- ✓ On place la lame de zinc et d'acier sur une potence et on les fait tremper dans le bécher contenant les solutions précédentes.
- ✓ On branche le pôle - de l'alimentation sur la lame d'acier (là on veut faire une réduction) et le pôle + sur la lame de zinc (là où on veut faire une oxydation)
- ✓ On impose un courant d'environ 0,40A et on note la valeur exacte du courant qui sera imposé.
- ✓ Une fois le courant imposé on lance un chronomètre.
- ✓ Au bout du temps Δt , que l'on note, on arrête l'alimentation.
- ✓ Sortir la lame d'acier et la sécher au sèche cheveux ou au décapeur thermique.
- ✓ Peser la lame délicatement.
- ✓ On prépare le prochain électrozingage pour le direct :

- ✓ On frotte la lame d'acier avec le papier abrasif et on la rince abondamment à l'eau. On la sèche.
- ✓ On trempe la lame d'acier dans un bécher de 50mL contenant de l'acide chlorhydrique pendant environ une minute. On doit voir des bulles.
- ✓ On récupère la lame (sans toucher la zone où elle a trempé) on la rince à l'eau puis on la sèche avec du papier absorbant.
- ✓ On prépare des béchers des solutions à introduire dans le bécher de l'électrolyse.
- ✓ **On prépare l'alim pour débiter à 0,40A (parce que souvent c'est galère !)**

En direct :

- ✓ **On pèse la lame d'acier.**
- ✓ Dans un bécher de 100mL, on introduit 100mL de sulfate de zinc et 120mL de chlorure d'ammonium avec une éprouvette, les quantités exactes ne sont pas importantes ?)
- ✓ On place la lame de zinc et d'acier sur une potence et on les fait tremper dans le bécher contenant les solutions précédentes.
- ✓ On branche le pôle - de l'alimentation sur la lame d'acier (là on veut faire une réduction) et le pôle + sur la lame de zinc (là où on veut faire une oxydation)
- ✓ On impose un courant d'environ 0,40A et on note la valeur exacte du courant qui sera imposé.
- ✓ Une fois le courant imposé **on lance un chronomètre.**
- ✓ Au bout du temps Δt , que l'on note, on arrête l'alimentation.
- ✓ Sortir la lame d'acier et la sécher au sèche cheveux ou au décapeur thermique.
- ✓ Peser la lame délicatement.

Remarque : Des explications seront aussi disponibles sur la feuille du protocole de TP associé.

Compléments : Il serait plus judicieux de faire la manip entièrement en préparation, pour avoir des valeurs pour une lame bien sèche (mise à l'étuve) et pour le direct lancer une électrolyse uniquement pour constater les effets (formation de Zn mais aussi surface irrégulière due aux bulles de H₂). On peut aussi faire le test avec une allumette pour montrer que l'on a bien former des bulles de H₂.

4.5 Électrolyse d'une solution d'eau salée pour former de l'eau de Javel

Objectif : Montrer que l'on peut utiliser l'énergie électrique provenant d'une alimentation pour former de l'eau de Javel.

Remarques : Cette manipulation demande un peu de temps car si on veut remonter au rendement faradique, il faut doser l'eau de Javel. De plus, cette électrolyse est peu être un peu délicate car on met tout dans les produits dans le même bécher pour se servir de la dismutation et former ClO^- .

5 Remarques et questions

Remarques :

- Chapitre terminal de psi, fait le lien avec la physique et la chimie, il faut montrer l'intérêt de la redox et de la conversion de l'nrj chimique en électrique. Le début est là pour établir

le lien entre travail électrique physique et la variation d'enthalpie libre chimique pour bien montrer la conversion en montrant que les lois de la thermo sont respectée.

- faire un début avec les DrG et le travail ?
- La leçon est très claire
- belles courbes IE
- expliquer quand la pile s'arrête quand il n'y a plus assez de réactifs (c'est-à-dire quand on arrive au niveau du palier de diffusion)
- Capacité des piles dans le programme, bonne conclusion sur les accumulateurs. Faire une diapo sur l'accumulateur.
- Chute ohmique top
- Manip La faire en préparation, montrer les phénomènes. Pour pouvoir l'exploiter. Avoir deux lames et une qui sèche à l'étuve.
- Plan super rien à dire Manon trop forte !

Questions :

- contexte quelle cpge ? 2eme psi pc
- accumulateurs ? type accumulateur ? pb ? mais toxique saturnisme.
- lithium ion, pourquoi ion ? oxydation
- caractéristiques accumulateurs ? bon accumulateur si plusieurs cycles de charges et décharge. Pourquoi cycle pas perpétuel ?
- Accumulateur au plomb composé de PbO₂ etc
- courbes
- facteurs qui peuvent diminuer la surtension ? Nature des électrodes. Il existe des électrodes au Pt, Pb ?, graphite.
- Lien entre travail électrique et variation d'enthalpie libre ?
- Rendement Faradique ? Rendement calculable pour une électrolyse, correspond au rendement qu'on aurait calculé pour notre masse de zinc. Chute ohmique prise en compte ? Oui,   a va certainement rentrer en compte dans le cal (mais elle est très faible).
- Expliquer l'allure d'une courbe. Parler de Cu, on oxyde le cuivre passivation sur le cuivre, on crée l'oxyde. Mais pourquoi intensité nulle ensuite ? L'oxyde a une propriété d'isolant, il ne laisse plus passer le courant.
- Pourquoi un accumulateur gonfle ? Formation de l'oxyde sur les lames de plomb mais aussi du   a la présence de H₂. On peut le mettre en évidence avec une allumette.

6 Préparation des questions

On regroupe dans cette section toutes les notions ainsi que des ressources pour anticiper les questions qui peuvent être posées pendant la phase de questions.

- **PILES** : Autres types de piles, composition des piles actuelles, pourquoi on utilise pas une pile Daniell
- **PREREQUIS** : Définition demi-pile
- **MANIPS** : Pourquoi faire la mesure au voltmètre donne bien la fem à vide de la pile

- **COURBES I-E** : Comment on trace en pratique des courbes i-E, électrodes et leurs utilités
- **CORROSION** : Questions diverses sur la corrosion
- **ACIER** : composition de l'acier, son comportement vis à vis de la corrosion
- **ACCUMULATEUR** : Questions diverses sur l'accumulateur : type étudié, autres types qui existent, dangers du plomb, batteries aujourd'hui, en lithium-ion, signification, caractéristiques pour avoir un bon accumulateur, pourquoi ne fait pas de cycles éternellement (passivation), composition pour un accumulateur au plomb, pourquoi un accumulateur peut gonfler
- **ELECTRODES** : autres types d'électrodes qui existent (Pt, graphite)