

LC26: Conversion réciproque d'énergie électrique et énergie chimique

(1)

Biblio:

- Chimie PCSE Ellipses
- Chimie PC/PC*, H. prépa
- Caden, Des expériences de la famille Redox: Synthèse de l'eau de Javel (électrolyse)

Niveau: CPGE

Prerequis:

- Réaction d'oxydoréduction
- Relation de Nernst
- Thermochimie (enthalpie libre, évolution spontanée)
- Courbe intensité-potentiel.

Intro: Dans la vie quotidienne, l'utilisation des smartphones, ordinateurs portables, ... est devenue très importante. Le fonctionnement de ces appareils est basé sur une source d'énergie \Rightarrow batterie qui est un système de conversion d'énergie chimique en énergie électrique et inversement lorsqu'on la recharge.

On va étudier au cours de cette leçon les réactions et les systèmes qui sont mises en jeu lors de ces conversions d'énergie.

I- Piles

1) Réalisation d'une pile

- Diapo: rappels sur demi pile, anode et cathode + exemples.
- pile: cellule électrolytique (anode + cathode + jonction électrolytique \equiv pont salin) où se déroule une réaction d'oxydoréduction spontanée.

Rq: Cette jonction sert à fermer le circuit pour qu'il y ait un courant et à conserver la neutralité des deux demi-piles

Diapo: exemple de la pile Daniell ; lies détailler les électrodes, réactions,
anode : pôle \ominus ; cathode : pôle \oplus , sens de déplacement des e^- , du courant.

Manip: on met en évidence la conversion d'énergie chimique en énergie électrique en mettant en série 2 piles Daniell et en allumant une LED.

2) Aspects thermodynamique

• On considère le système fermé de la cellule électrolytique, isolée et isotherme.

* 1^{er} principe: $dU = \delta W + \delta Q$
 $dU = -PdV + \delta W_{elec} + \delta Q$ où δW_{elec} : travail ^{électrique} échangé avec l'extérieur

* 2^{ème} principe: $dS = \delta S_{créé} + \delta S_{écl} = \delta S_{créé} + \frac{\delta Q}{T}$

* $dG = d(U + PV - TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$
 $= \delta W_{elec} - \cancel{PdV} + \delta Q + \cancel{PdV} - T(\delta S_{créé} + \frac{\delta Q}{T})$
isole isotherme

$$dG = \delta W_{elec} - T \delta S_{créé}$$

$dG \leq \delta W_{elec}$

Rq: résultat général pour toute cellule électrolytique en mode récepteur ou générateur

• Dans le cas de la pile, la source du fonctionnement est une réaction chimique et on peut considérer le système comme sensible: $\Delta G = \delta W_{elec}$.

Le $\delta W_{elec} < 0$ car on fournit du travail électrique à l'extérieur.

donc: $\Delta G \text{ d'él} = dG < 0 \Rightarrow$ réaction spontanée dans le sens direct.

• De plus: $\delta W_{elec} = u dt = u dq = -e n F d\xi$ où u : tension aux bornes de la cellule

donc $\Delta_r G = -e n F$ où $e = E_+ - E_-$: force électromotrice de la pile.

Rq: E_+ : potentiel des pôles \oplus de la pile: cathode
 E_- : \ominus : anode.

Exemple: pile Daniell avec $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 0,1 \text{ mol/L}$

$$e = E_+ - E_- = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn}$$

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

$$= 0,34 - (-0,76)$$

$$e = 1,1 \text{ V}$$

Manip: Mesurer e pour les 2 piles Daniell en série avec un Voltmètre.

$$e^{th} = 2,2 \text{ V} \text{ car les 2 piles sont en série}$$

$e^{exp} = 1,95 \text{ V}$ car il y a des pertes ohmiques dans le circuit avec des résistances de contact ou dans les ponts salins.

Transition: on voit de mieux en mieux que de l'énergie chimique peut être transformée en énergie électrique mais peut-on faire l'inverse?

II - Electrolyse

1) Présentation de l'électrolyse

• Electrolyse: cellule électrolytique (anode + cathode + pont salin) où se déroule une réaction d'oxydoréduction forcée à l'aide d'un générateur

• Exemple: synthèse de l'eau de Javel par une électrolyse (Cachan)

Manip: présenter l'électrolyse avec les diapos.

* Insister sur le fait que cette fois on a un générateur qu'il faut brancher correctement.

À l'inverse d'une pile: l'anode est le pôle \oplus de la cellule électrolytique
la cathode est le pôle \ominus

* Description des demi-réactions et de la formation de l'eau de Javel.

* En ligne, on peut lancer l'électrolyse et réaliser les branchements entre le générateur et les électrodes.

2) Aspects thermodynamiques

• On auit: $\Delta_r G \leq S_{W_{elec}}$.

À cette fois $S_{W_{elec}} > 0$ car c'est le générateur qui apporte de l'énergie au système.

$$S_{W_{elec}} = \int I dt = \int I dq = nF \int d\xi \Rightarrow \Delta_r G \leq nF \int d\xi \quad \text{ou } U \cdot \text{tension imposée par le générateur.}$$

• Dans notre exemple de la synthèse de l'eau de Javel, on a:

$$\Delta_r G = 2Fe = 2F(E_+ - E_-)$$

$$\text{On suppose que } \Delta_r G \approx \Delta_r G^\circ \Rightarrow \Delta_r G = 2F(E_{\text{ce}_2\text{ce}^-}^\circ - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ)$$

$$\text{d'où: } \underline{U \geq E_{\text{ce}_2\text{ce}^-}^\circ - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 1,36 \text{ V} = \text{tension de seuil}}$$

Rq: il faut donc que la tension soit supérieure à une tension de seuil.

3) Aspects cinétiques

• En réalité, il faut aussi prendre en compte les éventuelles surtensions anodique ou cathodique - dans le choix de U pour que la réaction ait lieu.

• Diapo: courbe i - E de la réaction.

On a une surtension cathodique: $\eta_{p,h}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,4 \text{ V}$

On peut lire graphiquement avec le diagramme i - E la valeur de la tension de seuil entre E_{ox} et E_{red} .

4) Rendement faradique

(3)

• rendement faradique:

$$\eta = \frac{m_{exp}}{m_{th}}$$

Manip:

- Vérification de la production d'eau de Javel (on éteint l'électrolyse)
 - * On met un petit peu d'indigo dans un verre de soude (bleu)
 - * On ajoute qqes gouttes de la solution obtenue après électrolyse dans le verre de soude.
 - * On observe la décoloration de l'indigo par l'eau de Javel.
- Titrage du dioxyde avec le thionfate.
 - * On explique comment on a préparé le titrage indirect de l'eau de Javel en préparation (avec les diapos).
 - * explication du titrage avec la diapo.
 - * Réalisation du titrage colorimétrique. \Rightarrow obtention de V_{eq}
 - * Calcul du rendement faradique grâce au V_{eq} obtenu précédemment (cf diapo).

On a donc réussi à transformer de l'énergie électrique en énergie chimique.

Concl: Il existe des systèmes qui permettent de stocker de l'énergie chimique et de la réutiliser ensuite sous forme d'énergie électrique \Rightarrow accumulateur (ou batterie)

Le système est réversible: peut fonctionner en mode récepteur (électrolyse) et en mode générateur (pile)

Exemple: accumulateur au plomb (batterie de voiture) \Rightarrow cf vidéo Bosch si on a le temps.

Conclusion: de nombreuses recherches sont en cours sur les batteries car la demande est de plus en plus grande notamment avec les voitures électriques. Le but est surtout d'améliorer leur autonomie, leur durée de vie, mais aussi leur recyclage.

Remarques (Al He)

- Attention aux signes
- Attention aux potentiels sur les courbes $i-E$, prendre en compte le pH.
- Modifier la partie I-2) car ce n'était pas très clair
Is j'ai modifié cette partie avec les remarques du correcteur
- Pas nécessaire de faire ce partie sur l'accumulateur mais en parler en ccl.
- Les manips sont bien et elles sont assez rapides à faire en préparation.