

Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

Niveau : CPGE (MP)

Prérequis : réactions d'oxydoréduction, courbes i-E, thermochimie

Biblio : chimie tout-en-un MP et PCSI, Cachau, Le Maréchal

Expériences : pile Daniell, synthèse de l'eau de Javel

Intro : la volonté de limiter les émissions de CO₂ par production électrique à partir d'énergies renouvelables se confronte à leur intermittence (vent pour les éoliennes, soleil pour les panneaux photovoltaïques) donc le stockage de l'énergie est un défi majeur. Pour les barrages c'est l'énergie mécanique qui est stockée mais la meilleure solution semble être de stocker l'énergie sous forme **chimique** et on veut pouvoir passer réciproquement de la forme électrique à la forme chimique comme pour les batteries des téléphones, il nous faut d'abord étudier comment l'énergie chimique peut être transformée en énergie électrique.

I – Conversion d'énergie chimique en énergie électrique

1) Principe d'une pile

Une pile est un dispositif permettant de canaliser le flux d'électrons d'une réaction d'oxydoréduction à travers un circuit électrique **slide**. On a besoin de séparer les réactifs donc on utilise des demi-piles (compartiments contenant oxydant et réducteur d'un même couple, électrode et électrolyte). **Cathode** : demi-pile où a lieu la réduction Ox₁+e⁻ = Red₁. **Anode** : demi-pile où a lieu l'oxydation Red₂ = Ox₂+e⁻. Réaction globale (grâce au fil) : Red₂+Ox₁ = Red₁+Ox₂. Le pont salin permet de fermer le circuit et de conserver la neutralité des solutions. La pile est usée lorsqu'un réactif (Red₂ ou Ox₁) est consommé. Pile Daniell (animation) : couples Zn²⁺/Zn et Cu²⁺/Cu. Anode : zinc. Cathode : cuivre. Equation globale Zn(s)+Cu²⁺(aq)=Zn²⁺(aq)+Cu(s). Mesure fem avec et sans pont salin, on va essayer de comprendre et de comparer à la théorie.

2) Etude de la pile Daniell

On va commencer par les aspects **thermodynamiques**, pour le moment les deux formes d'énergie échangées qu'on a étudiées sont les transferts thermiques et le travail des forces de pression, or ici on a des échanges de charges donc il faut tenir compte de l'énergie électrique. Appliquons le premier principe au système électrochimique (solutions + électrodes), on a $dU=\delta W_p+\delta W_e+\delta Q$ d'où $dG=-pdV+\delta W_e+\delta Q-TdS+pdV$, d'après le deuxième principe $dS=\delta Q/T+\delta Sc$ soit $dG=\delta W_e-T\delta Sc=edq-T\delta Sc$ avec $e=e_+-e_-$ la fem. De plus pour des conditions isobares et isothermes $dG=\Delta rGd\xi$. Comme l'entropie créée est toujours positive $\Delta rGd\xi \leq edq$ et c'est égal si on n'a pas d'irréversibilité (dissipation par effet Joule). Or $dq=n.Na.(-e).d\xi=-nFd\xi$ avec n le nombre d'électrons échangés, ici $n=2$, et $F=96485C.mol^{-1}$ la constante de Faraday. A courant nul on a donc $\Delta rG=-2Fe$ donc la fem théorique est $-\Delta rG^\circ/(2F)$ (concentrations initiales nulles donc $Q_r=1$), mais en fait il y a transferts de charges (courant) donc une vitesse de réaction électrochimique d'où les aspects **cinétiques**. Pour la pile Daniell on a des couples rapides **slide**, l'oxydation et la réduction se font sur 2 électrodes différentes et les électrons ne peuvent pas s'accumuler donc $i_a=-i_c$. Tension aux bornes de la pile $U=e(i=0)+\eta_c(i)-\eta_a(i)-ri$ d'où une tension inférieure à la tension à vide (terme thermo : équilibre, Nernst) à cause du terme cinétique du aux surtensions car le courant circule et du terme ohmique (r résistance interne incluant solutions, pont, jonctions...), on sait donc comment convertir énergie avec piles.

II – Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

1) Principe de l'électrolyse

Avant on utilisait une réaction spontanée pour obtenir de l'électricité, maintenant on utilise de l'électricité (tension aux bornes de l'électrolyseur) pour forcer une réaction thermodynamiquement défavorable. L'anode est toujours siège de l'oxydation mais cette fois c'est la borne +.

2) Electrosynthèse de l'eau de Javel

Lancer électrolyse et expliquer **slide**. 2 électrodes donc oxydation et réduction, agitation Cl₂ et HO⁻: dismutation du dichlore Cl_{2(g)}+2HO-(aq) = Cl-(aq)+ClO-(aq)+H₂O(l). **Slide**, thermodynamiquement oxydation de l'eau à l'anode mais très lente (graphite), oxydation du dichlore car surtension, par contre réduction de l'eau à la cathode (fer) donc équation globale Cl-(aq)+H₂O(l) = H_{2(g)}+ClO-(aq). Identification Javel (ions hypochlorite), surtension et cinétique lente parfois utiles. Mais là on ne parle pas de stockage.

III – Conversion réversible

1) Principe d'un accumulateur

Un accumulateur est un dispositif électrochimique qui peut se comporter comme générateur et comme récepteur. Ils constituent les batteries des appareils pouvant fonctionner hors secteur. On veut donc un appareil qui fonctionne comme une pile mais qu'on puisse recharger en forçant la réaction inverse et pouvoir faire des cycles charge-décharge. Pour la réaction spontanée pas de problème car elle se déroule forcément mais pour la réaction forcée il faut faire attention à ne pas réduire/oxyder d'autres espèces (par exemple si on inverse pile Daniell on forme O₂ à la place de Zn(s)) donc utilisation de couples et solvants particuliers.

2) L'accumulateur au plomb

Utilisé dans les batteries de voitures, il permet de fournir un courant intense (450A pendant quelques secondes). **Slide** accumulateur chargé (cathode recouverte d'oxyde de plomb) en décharge avec fem de 2V, **slide** accumulateur déchargé, **slide** charge de l'accumulateur inversion anode et cathode, bulles car on force aussi l'oxydation de l'eau, **slide** retour accumulateur chargé et réversibilité, cycle. **Slide** aspects cinétiques et limitation par le mur de l'eau, plomb pas très réducteur donc fem faible et en plus c'est lourd.

Conclusion : **slide** on a vu comment avoir une fem à partir d'énergie chimique avec les piles et comment faire une synthèse chimique avec un électrolyseur. On peut combiner les 2 phénomènes dans les accumulateurs afin de répondre au défi du stockage de l'énergie avec les ions lithium bien mieux que l'accumulateur au plomb (Nobel 2019) ou les recherches actuelles sur les ions sodium.

Questions : séparation compartiments, dichlore, thermochimie, Nernst, invention pile Daniell, autres synthèses de l'eau de Javel, fem, capacité, électrodes, électrolyte support, entropie, électrolyse de l'eau, piscines, surtension, rendement faradique, accumulateurs, batteries.