

LC 26 Titre : Conversion réciproque d'énergie chimique et électriques

Présentée par : Théo Le Bret

Correcteur : Aurélien Bailly

Date : 21/01/2021

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

En introduction, définir les termes du titre : énergie chimique et énergie électrique. Rappeler que l'énergie est une monnaie d'échange, et qu'elle est omniprésente. Donner des exemples : énergie cinétique, mécanique, réactions chimiques au sein du corps humain permettant de mettre en mouvement notre corps etc ... Puis donner des exemples industriels de la vie de tous les jours pour motiver la leçon :

Batterie au plomb (voitures), batteries lithium-ion (téléphone, ordinateur, de nombreux appareils électroniques) récompensé par le **prix Nobel de chimie en 2019**.

Procédés industriels : chlore-soude (fabrication du dichlore Cl_2), synthèse eau de Javel, dihydrogène etc...

Vous pouvez réaliser une petite expérience en intro, permettant d'illustrer votre propos. Un bon choix est l'électrolyse de l'eau : en appliquant un courant électrique on peut réaliser l'oxydation de l'eau en dioxygène à l'anode, et sa réduction en dihydrogène à la cathode, réactions non favorisées thermodynamiquement (qui ici sont forcées en imposant le sens de circulation des électrons). Cette réaction est facile et rapidement à mettre en œuvre (on dispose d'une cuve à électrolyse de l'eau) et visuelle : on observe bien un dégagement gazeux aux deux électrodes, et à la cathode le volume libéré est 2 fois plus important (2 fois plus de dihydrogène libéré). Cette expérience illustre la **conversion d'énergie électrique en chimique**.

Ref : voir **BUP 902 2008 Electrolyse de l'eau**

Il est possible d'isoler les deux gaz synthétisés (O_2 et H_2) si ceux-ci sont récupérés dans des éprouvettes retournées lors de la synthèse, puis de les mettre en contact avec une source de chaleur (flamme d'une bougie) : on a alors une réaction entre O_2 et H_2 qui forme H_2O (attention ça fait une jolie détonation, faire cette manip avec un encadrant la première fois).

En complément, vous pouvez illustrer la **conversion d'énergie chimique en électrique** : utilisez une pile pour allumer une ampoule ... (à étoffer avec quelques jolies phrases).

Une fois cela posé, on peut se lancer dans la leçon : comprendre les aspects thermodynamiques et cinétiques derrière ces réactions.

Cette leçon correspond à la partie 9.3 du bulletin officiel du programme MP (image ci-dessous).

9.3. Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage	
<p>Conversion énergie chimique en énergie électrique : Approche thermodynamique.</p> <p>Approche cinétique.</p>	<p>Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. Citer la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction. Déterminer la capacité d'une pile en Ah.</p> <p>Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide. Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique.</p> <p>Mettre en œuvre une démarche expérimentale utilisant des piles.</p>
<p>Conversion énergie électrique en énergie chimique : Caractère forcé de la transformation. Électrolyseur.</p> <p>Recharge d'un accumulateur.</p>	<p>Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil.</p> <p>Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents sur des accumulateurs (lithium ion, nickel-métal hydrure,...), comparer la constitution, le fonctionnement et l'efficacité de tels dispositifs.</p>

Dans un premier temps, il faut établir l'inégalité :

$$\Delta rG. d\xi \leq \delta W_{elec}$$

Puis on s'intéresse à l'étude thermodynamique d'une pile (la pile Daniell convient bien car facile à mettre en œuvre). On fait le lien entre la force électromotrice et l'enthalpie libre de réaction, puis on trace la courbe $e = f(T)$ (e étant la force électromotrice). Comme d'habitude, vous avez obtenus de nombreux points en préparation, et devant le jury vous faites l'acquisition d'un point supplémentaire et complétez vos données, tracez une droite + incertitude etc... De cette droite on détermine les paramètres clés : enthalpie de réaction et entropie de réaction.

Pour la suite, vous ne pouvez pas aborder tous les points du programme. Vous devez absolument présenter les courbes intensités-potentiels, et ensuite une expérience supplémentaire (mais bien menée) : accumulateur au plomb ou électrosynthèse. Le choix de Théo dans cette leçon me semble très bien : après la présentation de la pile Daniell, on s'intéresse à l'électrolyse de l'eau de Javel. Cette expérience est riche : il y a un montage électrochimique et on réalise un titrage (en direct) pour déterminer la quantité de Javel synthétisée. Puis à partir de cette valeur on détermine le rendement Faradique de l'électrosynthèse (attention à ne pas oublier les incertitudes).

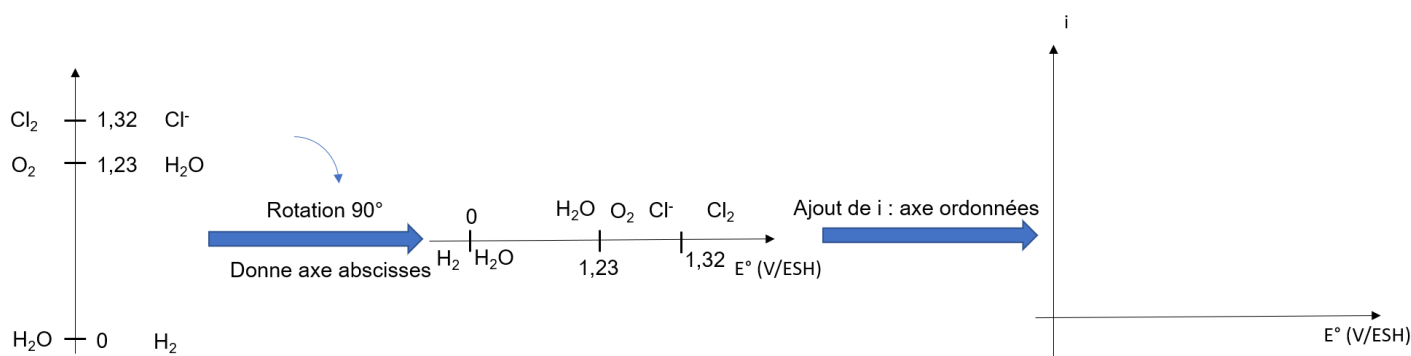
On ne trouve pas un rendement de 100% : cela peut s'expliquer par la présence d'une réaction parasite : l'oxydation de l'eau en O_2 (mettre les diagrammes de Pourbaix).

Comment minimiser cette réaction ? Et bien pour cela il faut s'intéresser aux aspects cinétiques de ces réactions.

Les courbes i-E doivent être introduites rapidement, mais de façon **pédagogique**, et cela n'est pas aisé. Voici une petite aide.

On démontre l'égalité $i = nFv_{\text{réaction}}$: pour avoir une information cinétique, il nous faut l'information courant ! On va donc tracer des courbes intensité-potentiel, pour lier cinétique et thermodynamique.

Ensuite, on peut introduire la construction de ces courbes de la façon suivante : on prend l'échelle des potentiels d'oxydoréduction, on la tourne de 90° (donne axe des abscisses), et on ajoute i en axe des ordonnées.



Puis on trace une courbe i-E : par convention on a $i > 0$ pour les oxydations, et $i < 0$ pour les réductions.

Présentez des courbes i-E en lien avec votre expérience. Par exemple ici les courbes i-E de l'oxydation de l'eau et l'oxydation de Cl^- (synthèse de l'eau de Javel). Vous trouverez des courbes dans le Grécias Chimie PC/PC* p.256 – 259 et p.308.

Il faut réussir à rapidement introduire les courbes i-E pour ensuite les exploiter. Dans le cas de l'électrolyse, l'élément clé est la **surtension** : facteur cinétique qui donne une information cinétique sur l'oxydation (ou la réduction) d'une espèce sur un matériau donné.

Dans le cas de l'électrosynthèse de l'eau de Javel, on recherche un matériau tel que l'oxydation de l'eau est lente (surtension importante), et l'oxydation de Cl^- rapide (surtension très faible). Avec un tel matériau il sera possible d'oxyder Cl^- sans avoir la réaction parasite d'oxydation de l'eau.

On discute alors du choix du matériau etc ... et de l'exploitation des courbes i-E

Pour la conclusion, il faut ouvrir sur les prochaines séances (TP, leçons) et sur d'autres applications de ces conversions.

On peut citer d'autres procédés d'électrosynthèse (electrosynthèse de H_2 permettant de produire de façon propre sans CO_2 du dihydrogène qui peut ensuite être utilisé dans des piles à combustibles), l'accumulateur au plomb, les applications autour de la corrosion etc ...

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Introduction

Définition des termes du titre.

Présentation d'applications : batteries au plomb, pile à combustible, procédé de fabrication de Cl_2 (procédé chlore-soude).

I. Aspect thermodynamique

- 1) Enthalpie de réaction électrochimique
- 2) Etude thermodynamique de la pile Daniell
- 3) Synthèse de l'eau de Javel

II. Aspect cinétique

- 1) Relation entre i et $v_{réaction}$
- 2) Système lent – système rapide

Les notions abordées ainsi que les expériences correspondent très bien. Cependant, quelques changements sont à apporter au plan. La partie I est trop longue (32 min) comparée à la II.

Il faut séparer la partie I en 2 grandes parties, et renommer la partie III.2 :

I. Aspect thermodynamique

- 1) Enthalpie thermodynamique de la pile Daniell
- 2) Etude thermodynamique de la pile Daniell

II. Application industrielle : synthèse de l'eau de Javel

III. Aspect cinétique : courbes i - E

- 1) Relation entre i et $v_{réaction}$
- 2) Interprétation des courbes i - E

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Etude de la pile Daniell

On réalise une pile Daniell et on mesure la force électromotrice pour différentes températures. On trace alors $e = f(T)$ ce qui nous permet de remonter aux paramètres enthalpie de réaction et entropie de réaction.

Expérience 2 : Electrosynthèse de l'eau de Javel.

On réalise l'électrolyse d'une solution de NaCl aqueuse. A l'anode, on effectue l'oxydation de Cl⁻ en Cl₂(g) mais également l'oxydation de l'eau en O₂ (réaction parasite).

A la cathode on effectue la réduction de H₂O en H₂. Le cation Na⁺ se réduit très loin en potentiel donc aucun risque (le seul cas où l'on réduit Na⁺ avant H₂O c'est lorsque la cathode est en mercure). On réalise l'électrolyse pendant une durée connue (par exemple 20 min) avec un courant également connu.

A la fin de l'électrolyse, on réalise un titrage en retour iodométrique de la solution : I₂ est introduit en excès dans un volume précis (pipette jaugée) de la solution d'eau de Javel. Les ions hypochlorites ClO⁻ réagissent totalement avec I₂ pour former des ions I⁻. On titre alors les ions I⁻ formés par une solution de thiosulfate de sodium (avec de l'empois d'amidon comme indicateur coloré, ajouté peu de temps avant l'équivalence).

Penser à utiliser une feuille de papier blanche en dessous de l'erlenmeyer de titrage pour mieux observer le changement de couleur.

Une fois la quantité d'ions hypochlorites déterminée, on réalise un calcul du rendement Faradique :

$$\rho = \frac{\text{quantité matière produite}}{\text{quantité de matière théorique}} = \frac{n_{\text{exp}}(\text{ClO}^-)}{\frac{i\Delta t}{2F}}$$

Cela vient de la relation : $Q = i\Delta t = n_{\text{électrons échangés}} \cdot F \cdot n_{\text{quantité matière}}$

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

En quoi le cours de physique chimie que vous dispensez s'inscrit dans la formation des élèves en tant que citoyens de l'état ? Encore + dans ce contexte de crise sanitaire ?

Réponse : démarche scientifique : on émet des hypothèses, que l'on confirme ou invalide à travers des expériences. On raisonne sur des faits, on émet plusieurs hypothèses, on est critique vis-à-vis de résultats/données (même ses propres résultats).

Cela permet de mieux lutter face aux théories du complot, mais également de mieux cerner le vrai du faux dans l'immense masse d'informations à laquelle nous faisons face chaque jour (internet, réseau sociaux, télé ...).

Propositions de manipulations – Bibliographie :

BUP 902 2008 Electrolyse de l'eau

Grécias PC/PC* p.256-259 et p.308 pour des courbes i-E spécifiques

Miomandre p.330 : présentation d'un procédé d'électrolyse.

Livres de prépa MP et PSI.

LC 26 Titre : Conversion réciproque d'énergie électrique et chimique

Présentée par : Charlie Kersuzan

Correcteur : Olivier Abodja

Date : 07/05/2021

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Cette leçon aborde beaucoup de concepts en peu de temps.

Tout d'abord, il me paraît judicieux de mettre en prérequis le potentiel de Nernst et les courbes courant-potentiel. En effet, cette leçon se veut être **appliquée** : on applique les outils de la thermodynamique et de la cinétique électrochimiques, déjà étudiés au préalable, à la conversion d'énergie en abordant différents systèmes permettant d'effectuer cette conversion.

Il est nécessaire de définir en introduction l'énergie chimique et l'énergie électrique et donner **quelques chiffres et quelques technologies** actuelles (batteries, procédé chlore-soude,...). Il faut bien mettre en avant l'idée de conversion (une forme d'énergie se transforme en une autre) dont on va se servir tout au long de la leçon.

On définit ensuite un système permettant de transformer l'énergie chimique en énergie électrique : **la pile**. Il est intéressant de mentionner **l'aspect historique de la pile** (expérience de Galvani avec la grenouille dont la cuisse se contracte par contact avec deux fils de métaux différents puis expérience de Volta avec l'empilement de zinc et cuivre séparé par de l'eau saline).

On peut prendre pour exemple la pile Daniell, comme ceci a été fait, et établir **l'expression du travail électrique maximal** récupérable grâce à l'identité thermodynamique dG puis ensuite établir le **lien entre la force électromotrice de la pile et l'enthalpie libre de réaction**. Il faut bien insister sur le **caractère spontané** de la transformation chimique (enthalpie libre de réaction négative).

On mesure ensuite en expérience la **capacité** puis la force électromotrice de la pile Daniell et on compare théorie et expérience permettant d'aborder les aspects cinétiques. La force électromotrice est limitée par **les surtensions et la chute ohmique**. On peut ensuite tracer la caractéristique $U=f(I)$ de la pile et mesurer la résistance interne de la cellule électrochimique (en ajoutant quelques points devant l'évaluateur à la courbe déjà tracée durant la préparation comme cela a été réalisé par Charlie) et discuter des **facteurs permettant de limiter cette chute ohmique**. On peut également plus insister sur la **dépendance de la force électromotrice avec la température** et tracer la courbe $e=f(T)$ permettant de remonter à l'enthalpie et l'entropie de réaction.

Dans un second temps, on définit un second système permettant de stocker de l'énergie chimique par conversion de l'énergie électrique : **l'électrolyse**. Il faut bien insister sur le **caractère forcé** des transformations électrochimiques impliquées dans une électrolyse (enthalpie libre de réaction positive). L'électrolyse de l'eau me paraît un exemple simple et historiquement intéressant (on a pu déterminer exactement la composition atomique de la molécule d'eau grâce aux volumes de gaz libérés). On pourrait également aborder dans cette partie l'électrosynthèse de l'eau de Javel

(voir compte rendu correcteur du 21/01/2021). Les limitations cinétiques doivent, comme dans la première partie, être abordées (tension seuil, surtensions et chute ohmique).

Enfin, il me paraît incontournable de mentionner le **principe de fonctionnement de quelques systèmes technologiques** comme la **pile à combustible** (utilisant le dihydrogène formé lors de l'électrolyse de l'eau) ou encore l'**accumulateur** Li-ion ou au plomb (pile rechargeable fonctionnant en charge et décharge).

On peut ouvrir en conclusion sur l'application de l'électrolyse pour protéger le fer de la corrosion par exemple grâce à l'électrozingage (voir leçon corrosion).

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé par l'agrégatif était :

I) Conversion de l'énergie chimique en énergie électrique

1) Pile Daniell

2) Approche thermodynamique

Expérience : mesure de la fem pour deux concentrations différentes en ions cuivre.

3) Approche cinétique

Expérience : mesure de la résistance interne de la cellule électrochimique.

II) Conversion de l'énergie électrique en énergie chimique

1) Principe de l'électrolyseur

Expérience : électrolyse de l'eau

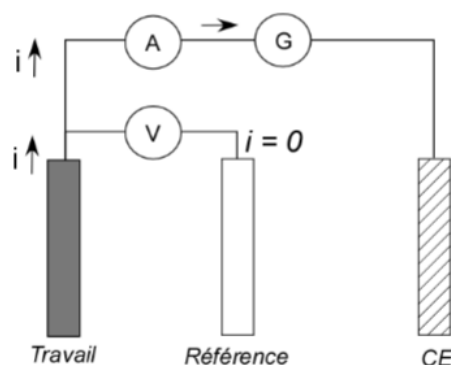
2) Application

Le plan est tout à fait adapté et les expériences proposées également. On peut ajouter en guise d'introduction quelques éléments historiques sur la pile (expérience de la grenouille de Galvani ou de la pile de Volta). Pour l'expérience de l'électrolyse, il faut ajouter un rendement faradique.

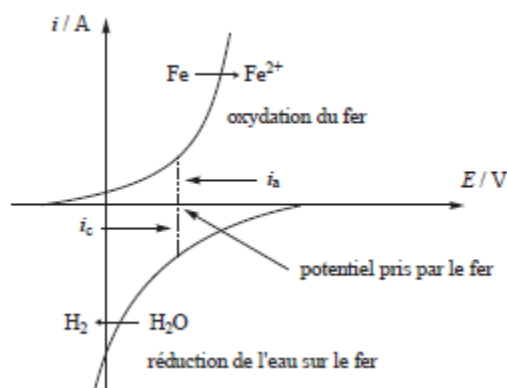
Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Il faut être au point sur un certain nombre de concepts en électrochimie dans cette leçon abordées pendant la séance de questions :

- Dans le montage à trois électrodes permettant de tracer les courbes courant-potentiel, la tension est appliquée entre l'électrode de travail et la contre-électrode. On mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. De cette façon, la contre électrode permet de déporter le courant de manière à ce que l'électrode de référence ne soit traversée par aucun courant (le courant polariserait l'électrode de référence et son potentiel ne sera donc plus constant).

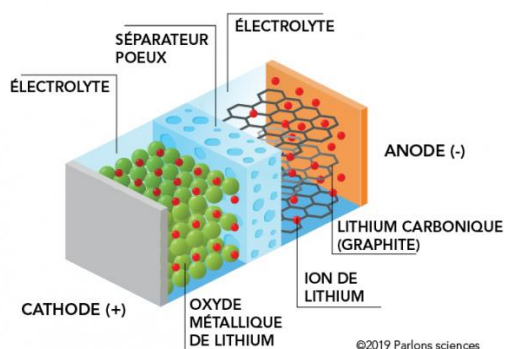


- Pour limiter la chute ohmique, on peut jouer sur plusieurs paramètres :
 - ✓ L'électrolyte support à haute concentration : on rend alors le milieu conducteur ce qui diminue la résistance de la solution
 - ✓ La distance entre les électrodes : $R = \rho * L/S$ donc en diminuant la distance entre les électrodes et en augmentant leur surface, on diminue la résistance
- L'enthalpie libre est un potentiel thermodynamique très utilisé en chimie car il est fonction de $G(T, P, \epsilon)$ et en chimie on se place le plus souvent à pression et température constantes.
- La spontanéité d'une réaction d'oxydoréduction peut se voir par l'existence d'un potentiel mixte sur les courbes courant-potentiel (mais attention il faut que les espèces soient dans le même compartiment/bécher pour parler de potentiel mixte ce qui n'est pas le cas de la pile Daniell mais bien souvent le cas en corrosion par exemple).



Extrait Chimie PC/PC* tout en un

- L'intensité du courant et la vitesse de transfert d'électrons sont liés : plus le courant sera grand, plus la vitesse sera grande : c'est pour cette raison que lors d'une électrolyse, on se place un peu plus loin que le potentiel de Nerst de manière à ce que le courant soit plutôt élevé.
- Il faut bien distinguer surtension (différence entre un potentiel quelconque et le potentiel d'équilibre) et surtension seuil (différence entre un potentiel permettant d'avoir un courant non nul et le potentiel d'équilibre).
- Accumulateur Li-ion :



Unité de base de la batterie lithium-ion

<https://parlonssciences.ca/ressources-pedagogiques/les-stim-en-contexte/comment-fonctionne-une-batterie-lithium-ion>

Décharge :

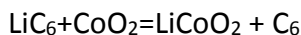
A l'anode, il y a le lithium métallique graphitique qui va s'oxyder et libérer des électrons qui vont aller dans le circuit extérieur :



Les ions lithium vont migrer vers l'oxyde de cobalt qui est la cathode et récupérer les électrons qu'ils ont libérés :



La réaction globale est :

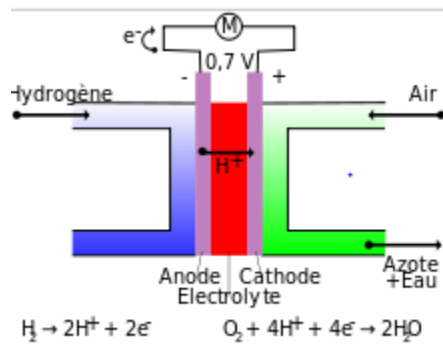


Charge :

Il se produit la réaction inverse et il faut inverser les pôles des électrodes. Les lithium de l'oxyde de cobalt s'oxydent et libèrent des électrons. Les ions lithium viennent s'insérer dans le graphite et captent les électrons qu'ils ont libérés ! A noter l'importance du graphite, dans ce type de cellule, qui permet d'intercaler les lithiums entre les plans.

→ Pile à combustible :

Réaction inverse de l'électrolyse de l'eau



https://fr.wikipedia.org/wiki/Pile_%C3%A0_combustible

(membrane échangeuse de protons)

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Pile Daniell

La pile Daniell a été montée en préparation et la fem a été mesurée pour deux concentrations différentes en ions cuivre permettant de corréler théorie et expérience.

Expérience 2 : Tracé de la caractéristique de la pile Daniell

Le tracé de la caractéristique de la pile Daniell a permis de calculer la résistance interne de la cellule et d'aborder le concept de chute ohmique.

Expérience 3 : Electrolyse de l'eau

La solution contenue dans le tube 1 passe du vert au jaune : ceci traduit une augmentation de la concentration en ions hydrogène H^+ et donc une formation d'ions hydrogène. La solution contenue dans le tube 2 passe du vert au bleu : ceci traduit une augmentation de la concentration en ions hydroxyde HO^- et donc une formation d'ions hydroxyde.

Manipulation qualitative. On aurait pu aller plus loin en calculant le rendement de cette électrolyse à partir de la quantité d'électricité Q . En effet, le rendement faradique est important pour quantifier la quantité de charge qui a réellement été utilisée pour effectuer la transformation chimique.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Un élève refuse d'assister à votre cours de chimie car il affirme que la chimie est dangereuse pour le monde, comment réagissez-vous ?

Propositions de manipulations – Bibliographie :

→ Quelques actualités chimiques intéressants sur l'électrochimie

[https://www.lactualitechimique.org/L-evolution-de-l-electrochimie-De-la-pile-de-Volta-aux :](https://www.lactualitechimique.org/L-evolution-de-l-electrochimie-De-la-pile-de-Volta-aux-évolution%20électrochimie)
évolution électrochimie

<https://www.lactualitechimique.org/Cellules-electrochimiques-aspects-thermodynamiques-et-cinetiques-Applications-aux-generateurs-et> : petit point sur les aspects thermo et cinétique des cellules électrochimiques

→ Chimie PC/PC* tout en un : très complet pour les notions à aborder

→ Electrochimie : des concepts aux applications, Miomandre : intéressant pour des détails

→ Autre expérience possible : synthèse de l'eau de Javel par électrolyse (Cachau redox p.337)

LC 26 Titre : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

Présentée par : Charlie Kersuzan

Correcteur : Olivier Abodja

date : 07/05/2021

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
[1]Chimie tout-en-un, MP/PT			
[2]Chimie tout-en-un, PCSI			
[3]Chimie tout-en-un, PC/PC*			

Plan détaillé
<p>Classes concernées : MP</p> <p>Prérequis : Réactions d'oxydoréduction, potentiels de Nernst, courbes courant-potentiel, thermodynamique chimique</p> <p>Introduction (2'00")</p> <p>On a étudié en détail les réactions d'oxydo-réduction, chimie des réactions par échange d'électrons, et notamment leur capacité à générer un courant. On va ici chercher à quantifier précisément la capacité à générer un courant d'un système comme la pile Daniell. En plus de cela, un enjeu majeur de notre société est celui du stockage de l'énergie : comment stocker l'énergie de système de production limités par leur intermittence comme l'éolien ou bien les panneaux solaires ? Il faut pouvoir les stocker. On peut convertir l'énergie électrique en énergie chimique : c'est le principe des électrolyseurs.</p> <p>I - Conversion d'énergie chimique en énergie électrique (29'30")</p> <p>1. Principe de fonctionnement de la pile Daniell (11'20")</p> <p>Voir [2] p.942</p>

Le principe d'une pile est supposé connu, on rappelle ici juste la pile Daniell :

- échelle des potentiels de Nernst des deux couples mis en jeu
- rappeler la réaction à l'anode, à la cathode, le pont salin
- rappeler l'écriture symbolique de la pile
- rappeler l'écriture du potentiel de Nernst et l'écrire pour les deux couples mis en jeu dans la réaction de la pile : montrer l'influence de la concentration de la pile sur le potentiel : [2] p.950.

Expérience 1 : Mesure de la fem à vide de la pile Daniell pour plusieurs concentrations différentes

préparer plusieurs solutions de concentrations indiquées [2] p. 950 et comparer aux valeurs théoriques et expérimentales données dans le tableau.

On a appris l'équation du potentiel de Nernst sans le justifier, aujourd'hui on va démontrer cette équation en utilisant la thermodynamique.

2.Approche thermodynamique (8'10")

Voir [1] p. 199, et cours de Claire Colonna électrochimie pour démo équation de Nernst.

$$dU = \delta Q + \delta W$$

le W contient tous les travaux possibles, le terme d'échange correspond à $\delta Q = T\delta S_e$

$$dG = \delta Q + \delta W_{elec} - PdV + VdP + PdV - SdT - T\delta S_{cre} - \delta Q$$

$$dG = \delta W_{elec} - T\delta S_{cre} \text{ à T et P constantes}$$

Et pour un système réversible : $dG = \Delta_r G d\xi = \delta W_{elec}$

Ca correspond au travail max qu'on peut recueillir dans des conditions quasi statiques réversibles. Dans l'expérience on aura toujours un peu moins.

Comme $\Delta_r G d\xi = \delta W_{elec} = edq = -nF e_{pile} d\xi$

- à l'équilibre : $\Delta_r G = 0$ donc $e=0$ et la pile ne débite plus
- de même : $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F} e^\circ = -RT \ln K^\circ$: on retrouve le potentiel standard qu'on a défini dans le cours d'oxydo-réduction et on l'a justifié !

Introduire la capacité d'une pile :

Capacité d'une pile : quantité d'électricité qui a circulé dans le circuit extérieur entre le début de fonctionnement de la pile et son équilibre chimique.

quantité d'électricité transférée : $Q = n * N_a * e = n * F = I * dt$

n : nb d'électrons échangés (mol)

F : constante de Faraday (C.mol⁻¹)

N_a : nombre d'Avogadro

En supposant la réaction totale, le nombre de mol d'électrons échangés vaut deux fois le nombre de moles du réactif limitant. On fait le calcul facilement. Malheureusement, la réaction est cinétiquement trop longue pour qu'on puisse observer ça au cours d'une séance de TP.

Il faut donc aussi prendre en compte la cinétique des réactions.

3.Approche cinétique (10'00")

Voir [3] page 323

On utilise les courbes intensité-potentiel (déjà vues) pour expliquer le fonctionnement cinétique de la pile. Ici on étudie des courbes i - E où l'oxydation et la réduction se font sur deux électrodes différentes. Les électrons ne pouvant s'accumuler dans le circuit, le courant d'oxydation sur l'anode doit être égal au courant de réduction sur la cathode : $i_a = -i_c$.

On écrit $\Delta E = E_{2eq} - E_{1eq} = f_{em} = e$ aux bornes de la pile lorsqu'aucun courant ne débite = tension à vide de la pile. On écrit les nouveaux potentiels à l'anode et à la cathode lors du fonctionnement de la pile, on en déduit la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle débite un courant i : $U = E_{2eq} - E_{1eq} + \eta_2 - \eta_1 - r i = e_{pile} - r i$.

$r i$ est la chute ohmique, r est la résistance interne de la pile, qui dépend de la nature des électrodes, de la composition de l'électrolyte, de la température et de la distance entre les deux électrodes. Le courant débité par la pile dépend des réactions électrochimiques

Expérience 2 : Résistance interne d'une pile

Références : Cachau-Redox, p. 243 et JFLM, CHimie générale, p. 190 : tracé de U en fonction de i , en déduire r . En effet, $U = e - r i$. e est la valeur de U à courant nul.

II - Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : les électrolyseurs (6'00")

1. Principe des électrolyseurs (6'00")

oxydation et réduction de l'eau : voir [3] page 328

L'idée de l'électrolyse est donc de forcer une réaction thermodynamique défavorable pour qu'elle ait effectivement lieu. Prendre pour exemple l'oxydation et la réduction de l'eau, établir une échelle de potentiels à $pH = 7$

$[E \circ H_2O/O_2 = 1,23 - 0,06pH \text{ V et } E \circ H^+/H_2 = 0 - 0,06pH \text{ V}]$

Montrer que la réaction est thermodynamiquement impossible. Dessiner la forme des courbes i - E de l'eau et montrer que si l'on impose une différence de potentiel suffisante, les réactions peuvent avoir lieu. Écrire les demi-équations, et faire l'expérience.

Expérience 3 : Electrolyse de l'eau, papillon bleu.

Référence : Voir Cachau-Redox, p. 202.

Observer la production de dihydrogène et dioxygène, comparer les quantités de gaz produites. Interpréter en termes d'anode et de cathode. Interpréter la couleur de la solution aux électrodes

en termes de pH.

On ne peut pas recharger la pile Daniell par électrolyse : on électrolyserait l'eau plutôt que le cuivre.. (à vérifier)

On va donc bien choisir ses matériaux pour créer des accumulateurs

Conclusion (3'30")

Recharge d'un accumulateur

Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur.

- Chercher des matériaux très oxydants et réducteurs afin de créer entre eux une fem élevée
- Utiliser des électrodes adéquates pour éviter l'électrolyse du solvant quel qu'il soit
- Nombre d'e- échangés proportionnel à la quantité des matériaux actifs Taille des matériaux importante. (Plus c'est petit plus on peut en mettre plus on a de l'électricité)
- La réversibilité des réactions électrochimiques

Le lithium est l'élément le plus réducteur et il est petit et léger, il a donc suscité un vif intérêt. Cependant le lithium réagit violemment avec l'eau, il a fallu trouver des milieux électrolytiques non aqueux adaptés. Sels de Lithium dans des solvants organiques, principalement des carbonates d'alkyles.

Ainsi les avantages par rapport aux piles classiques : une fem plus importante (jusqu'à 3,6 V), 2 à 3 fois plus de la densité d'énergie et aussi une longue conservation.

Pour réaliser la réversibilité des réactions il faut remplacer le Li métal par du « Lithium ion », un composé d'insertion du lithium dans le Carbone LiC_6 . En plus de cela, le lithium métal est dangereux à utiliser car au fur et à mesure de l'utilisation, il devient une poudre très réactive.

On sait maintenant comment convertir l'énergie d'une forme à une autre. L'électrolyse ne sert pas qu'à stocker de l'énergie sous forme chimique : elle sert aussi en synthèse. L'exemple de la synthèse du dichlore pour l'eau de Javel (où l'on oxyde les ions Cl^- en Cl_2 plutôt que H_2O en O_2), ou bien parler de dépôt électrolytique.

Questions posées

- Exemple historique de piles ? (*pile Volta, et excitation électrique de cuisses de grenouille*)
- Définir énergie chimique (*énergie de liaison*)
- Par-rapport à quoi sont pris les potentiels ? (*ESH*)
- Écrire la relation de Nernst en exprimant Q_r avec les activités.
- Comment minimiser la chute ohmique (*électrolyte, réduire surface des électrodes et distance entre elles*)
- Pourquoi le sulfate de cuivre est bleu ? (*transitions électroniques dans le bloc d du complexe*)
- Remarques sur le fait que $\Delta_r G$ s'écrit pour une réaction et pas une demie-réaction.
Donc $\Delta_r G = -nF(E_+ - E_-)$
- Comment on appelle une différence de potentiel ? (*tension, force électromotrice*)
- Comment on mesure une courbe i - E ? (*présentation du montage à 3 électrodes*)
- Comment avec des courbes i - E dire qu'une réaction est spontanée ? (*si tout est dans la même solution, on regarde si le potentiel mixte correspond à un courant macroscopiquement non-nul*)
- Quelles électrodes pour l'électrolyse de l'eau, et pourquoi ? (*de platine, pour avoir de faibles surtensions*)
- Différence entre batterie et accumulateur ? (*non*)
- Quelle électrode pour la batterie lithium-ion ? (*de graphite : Li^+ s'intercale entre deux plans*)
- Intérêt de l'électrolyse ? (*électrozingage pour la protection contre la corrosion, synthèse de H_2 ..*)
- Difficultés pédagogiques associées à la leçon ? (*calculs thermodynamiques, courbes i - E*)
- Quelles évaluations pour les élèves en fin de cours ? (*lecture de graphe et prédictions*)
- Rappeler le lien entre courant à une électrode et vitesse de réaction.
- Autres exemples de piles ? (*fer-cuivre, piles de concentration*)
- Qu'est-ce qu'une pile de concentration ? (*une pile dont chaque demie-pile correspond au même couple redox mais avec des concentrations différentes*)
- Comment quantifier la réussite d'une électrolyse ? (*rendement faradique*)
- Comment la fem au cours de la vie d'une pile ? (*elle tend vers 0 pour l'équilibre chimique*)
- Est-ce que le pont salin change la tension mesurée ? (*à courant nul non, mais sinon oui avec la chute ohmique*)
- À quoi sert le pont salin ? (*il ferme le circuit*)

Commentaires

- Bien sur la forme (tableau, expression)
- Il y avait des imprécisions sur le vocabulaire (on dit "courbe courant-potentiel" et pas "intensité-potentiel", bien faire la distinction dans le discours entre "potentiel" et "différence de potentiel", parler de "force électromotrice")
- Les expériences de la pile Danielle et de l'électrolyse de l'eau sont bien adaptées à cette leçon
- On pourrait parler de potentiels de phase et de jonction.
- Ça aurait pu être bien de rajouter des éléments d'histoire des sciences.
- Il est important dans cette leçon d'arriver à l'inégalité : $\Delta_r G \leq \delta W_{\text{élec}}$

Expérience 1 - Titre : Mesure de la fem à vide de la pile Daniell pour plusieurs concentrations différentes

Référence complète : Chimie tout-en-un PCSI p950 & JFLM Chimie générale p190

Équation chimique et but de la manip : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

Modification par rapport

au mode opératoire décrit : Ajout de 3-4 gouttes de H_2SO_4 à 1M pour éviter la formation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Commentaire éventuel : Bien gratter les plaques pour éliminer les éventuels dépôts métalliques parasites avant de les plonger dans les solutions.

Phase présentée au jury : Mesure de la fem pour (CuSO_4 0,1M ; ZnSO_4 0,1M) et pour (CuSO_4 1M ; ZnSO_4 0,1M) . La deuxième pile est préparée devant le jury.

Durée de la manip : 3-4 min

Expérience 2 - Titre : Résistance interne de la pile Daniell

Référence complète : Cachau Redox p243 & JFLM Chimie générale p190

Équation chimique et but de la manip : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

Mesure de $U=f(I)$ pour plusieurs résistance de charge de la pile. On obtient une droite qu'on ajuste dont la pente est la résistance interne de la pile.

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel : L'ordonnée à l'origine de la droite $U=f(I)$ n'était plus la même lors de la leçon par-rapport à celle de la préparation.

Phase présentée au jury : Prise de 3 points, ajustement et interprétation.

Durée de la manip : 5'30"

Expérience 3 - Titre : Électrolyse de l'eau, papillon bleu

Référence complète : Cachau Redox p202

Équation chimique et but de la manip : $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

Mise en évidence qualitative de l'électrolyse de l'eau.

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : Remplissage des burettes, ajout de quelques gouttes de BBT, lancement de l'électrolyse et interprétation des observations qualitatives.

Durée de la manip : 3 min

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée :

Un élève refuse d'assister aux cours de chimie car il juge la chimie trop dangereuse. Comment réagissez-vous ?

Réponse proposée :

Je lui dis qu'il ne risque rien en cours, qu'au contraire la théorie qu'on étudie en cours permet de mieux connaître et maîtriser les risques associés la chimie. J'insiste également sur le fait que les élèves sont surprotégés au lycée.

Commentaires du correcteur :