

LC 26 - Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

Niveau : CPGE

Prérequis :

- Thermodynamique
- Réactions d'oxydo-réduction
- Courbes intensité- potentiel

[1] M. Cousin J.M. Bauduin, T. Bars. *Physique Chimie MP*. Dunod.

[2] P. Audebert F. Miomandre, S. Sadki. *Éléctrochimie : Des concepts aux applications*. Dunod.

Intro :

I. Conversion d'énergie chimique en énergie électrique

A. Principe de la pile

Expérience de la pile Daniell → schéma

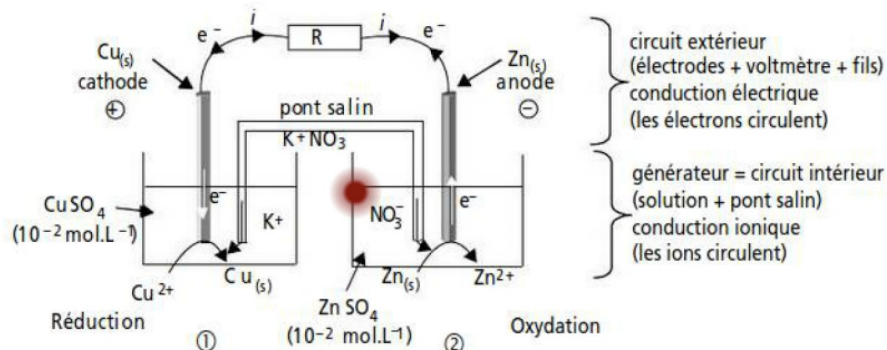


Figure 11.1 – Schéma de la pile Daniell.

Réactions électrochimique à chaque électrodes :

Réduction $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \rightarrow$ cathode +

Oxydation $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} \rightarrow$ anode -

→ Echelle des potentiels normaux

Equation globale

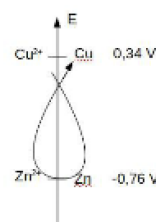
Réactions électrochimique à chaque électrodes :

Couple Cu^{2+}/Cu :

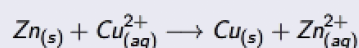
- $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$
- siège d'une réduction → cathode

Couple Zn^{2+}/Zn :

- $\text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^-$
- siège d'une oxydation → anode



Réaction globale



Les autres types de piles :

Nom	Couple 1	Couple 2
Pile Daniell	Zn^{2+} / Zn	Cu^{2+} / Cu
Pile alcaline	Zn^{2+} / Zn	$MnO_2 / MnO(OH)$
Accumulateur au plomb	$PbSO_4 / Pb$	$PbO_2 / PbSO_4$
Accumulateur Ni-OH	M / MH	$NiO(OH) / Ni(OH)_2$

Table 1 – Différents types de piles et leurs couples associés

Approches thermodynamique et cinétique

Le travail électrique : dW_e = travail élémentaire électrique

$$\delta W_e = \mathcal{P} dt \quad \text{or} \quad \mathcal{P} = UI$$

Donc :

$$\delta W_e = U I dt = U dq \quad \text{or} \quad dq = n \mathcal{F} d\xi$$

Donc :

$$\delta W_e = nU \mathcal{F} d\xi$$

Le 1er et 2nd principes :

Le 1^{er} principe :

$$dU = \delta W_p + \delta W_e + \delta Q$$

Le second principe :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$$

or :

$$dG = dU - TdS - \delta W_p \longrightarrow dG = -T\delta S_c - \delta W_e$$

Force électromotrice d'une pile, évolution réversible :

Fem d'une pile : La force électromotrice d'une pile est la tension notée e entre les bornes de la pile lorsque $I=0$.

Soit $I=0 \rightarrow U=e$

$$I = 0 \longrightarrow U = e \quad \text{et} \quad \delta S_c = 0$$

Attention pas d'état
mais d'avancement

$$dG = -n e \mathcal{F} d\eta \longrightarrow \Delta_r G = -n e \mathcal{F} < 0$$

La réaction s'effectue dans le sens direct

■ A l'anode :

$$\Delta rG_a = n\mathcal{F}E_a$$

■ A la cathode :

$$\Delta rG_c = -n\mathcal{F}E_c$$

Pour la réaction globale :

$$\Delta rG = \Delta rG_a + \Delta rG_c = -n(E_c - E_a)\mathcal{F} = -ne\mathcal{F}$$

Donc

$$e = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

Cas de la pile Daniell

$$e = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

$$e = 0,34 - (-0,76) = 1,10\text{V}$$

Dernière équation METTRE LES HYPOTHÈSES sinon faux → Pile Daniell
Vrai que si Cu^{2+} et Zn^{2+} sont égales car les termes en logarithme s'annulent

Equation de Nernst :

$$e = e^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right) \quad \text{avec} \quad e^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

L'équation de Nernst

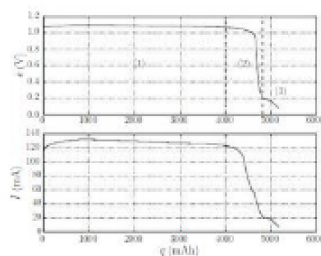


Figure 26.3. Décharge d'une pile Daniell.

Quantité de Cu^{2+} et Zn^{2+} sont égales donc on néglige le \ln .

Tension pile daniell : valeur affichée par la pile n'est pas égale à la fem.

Évolution irréversible : (Avant on considérait l'entropie comme nul = réversible)

$$\text{D'après } dG = -T\delta S_c - \delta W_e \text{ et } dG = -ne\mathcal{F}d\eta$$

On trouve :

$$ne\mathcal{F}d\xi = T\delta S_c + nU\mathcal{F}d\xi$$

Comme $\delta S_c > 0$ et $d\xi > 0$:

$$U < e$$

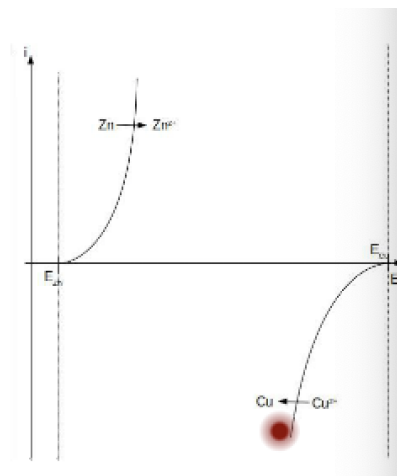
Entropie créée toujours positif (par définition)

Tension de la pile toujours < à la fem

Approche cinétique :

Courbe des branches anodiques et cathodiques du cuivre et du zinc

- $E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$
- $E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$



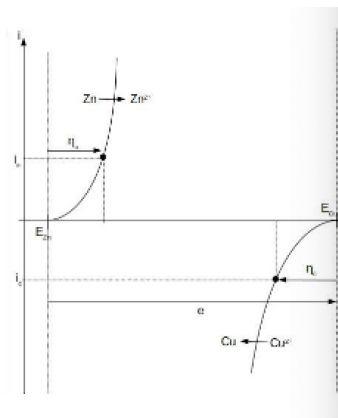
On va introduire les surtensions cathodiques et anodiques :

Il faut que $i_a = -i_c$

- $E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$
- $E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$
- $e = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn}$
- η_a surtension anodique
- η_c surtension cathodique

condition de fonctionnement

$$|i_a| = |i_c|$$



U = tension au borne de la pile sans résistance ohmique

(Valeur absolue courant anodique = valeur absolue valeur anodique)

Dépourvu de ce que l'on appelle résistance ohmique.

$$U = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} + \eta_a - \eta_c = e - (\eta_c - \eta_a)$$

En réalité

$$U = e - (\eta_c - \eta_a) - ri$$

Cas de la pile Daniell

$$(\eta_c - \eta_a) \ll ri \rightarrow U = e - ri$$

ri = chute ohmique $\rightarrow r$ est donc la résistance ohmique.

e = terme thermodynamique fem

surtension \Rightarrow terme cinétique

$ri \Rightarrow$ hors couple redox

Mesure de la caractéristique courant-tension de la pile :

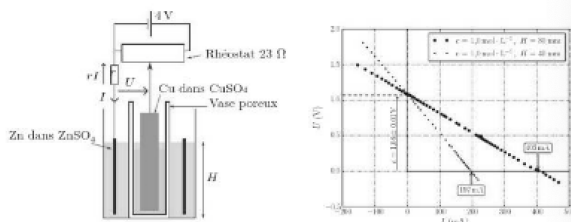


Figure 26.5. Détermination expérimentale de la caractéristique courant-tension.

- Traçage de plusieurs courbes pour des résistances ohmique différentes

Courbe qui représente caractéristique courant tension de la pile en fonction de la hauteur à laquelle les électrodes sont plongées (à une hauteur de 40 mm, on va avoir une surface immergée moindre que celle à 80 mm, inversement proportionnelle à la surface immergée, pente de la courbe plus importante)

C. Rendement énergétique

Transformation réversible (sans entropie créée) → travail électrique = W_e

Pour la transformation réversible :

$$W_e = -\Delta G - TS_c = -\Delta H + T\Delta S - TS_c$$

- Réaction exergonique
- Avec $-\Delta H$, l'énergie chimique fournie à la pile.

Rendement d'une transformation réversible

$$\epsilon_{rev} = -\frac{W_e}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

L'énergie chimique qui aurait pu être délivrée sous forme d'énergie thermique sans conversion électrique

Transformation irréversible :

Cas réel :

$$U = e - RI \rightarrow \mathcal{P} = UI = el - RI^2$$

Donc :

$$W_e = el\Delta t - RI^2\Delta t$$

Rendement réel

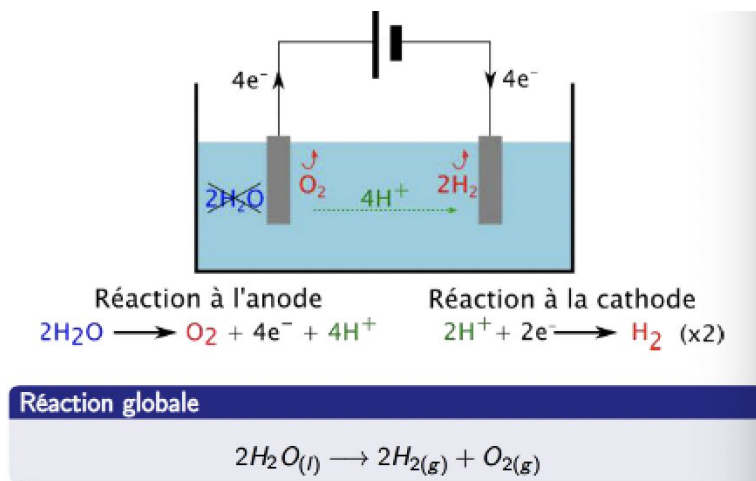
$$\epsilon_{irr} = \frac{-el\Delta t + RI^2\Delta t}{\Delta H} = \epsilon_{rev} + \frac{RI^2\Delta t}{\Delta H}$$

Dernier terme $RI^2\Delta t$: puissance perdue par effet joule dans le circuit

II. Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

A. Principe de l'électrolyse

Electrolyse de l'eau :



Inverse de la pile.

Signe des électrodes inversées par rapport à la pile

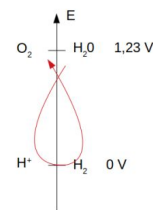
Cathode \rightarrow réduction : -

Anode \rightarrow oxydation : +

pôle + pour le plus haut potentiel et pôle - pour le plus bas potentiels

Particularités d'une électrolyse :

- Phénomène inverse de la pile
- Réaction thermodynamique défavorisée
- Déplacement des électrons imposé par le générateur



Conditions thermodynamiques :

$$dG = \delta W_e - T\delta S_c$$

- avec δW_e , le travail électrique fourni à l'électrolyseur

Pour une transformation réversible ($\delta S_c = 0$) :

$$dG = \delta W_e > 0$$

- Réaction défavorable thermodynamiquement

B. Conditions de fonctionnement

Tension de fonctionnement :

f.e.m d'un électrolyseur

La f.e.m d'un électrolyseur est la tension, notée e , entre ses bornes pour le circuit ouvert ($I=0$).

Avec un raisonnement analogue à la pile (transformation irréversible) :

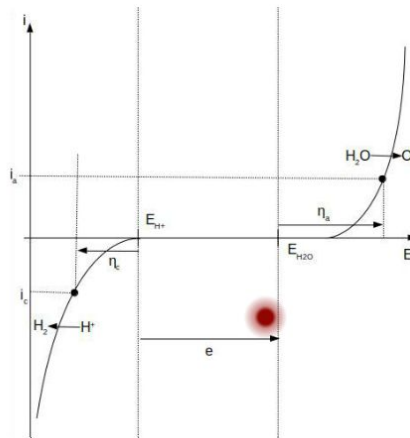
$$ne\mathcal{F}d\xi = -T\delta S_c + nU\mathcal{F}d\xi$$

Comme $\delta S_c > 0$ et $d\xi > 0$:

$$U > e$$

Conditions cinétique :

- $E_{H^+/H_2} = 0V$
- $E_{O_2/H_2O} = 1,23V$
- $e = E_{O_2/H_2O} - E_{H^+/H_2} = 1,23V$
- η_a surtension anodique ($\eta_a = 0,6V$)
- η_c surtension cathodique



$$U = E_{O_2/H_2O} - E_{H^+/H_2} + \eta_a - \eta_c = e - (\eta_c - \eta_a)$$

En réalité

$$U = e - (\eta_c - \eta_a) + ri$$

Cas de l'électrolyse

$$\eta_c \ll \eta_a$$

$$U > 1,23 + 0,6 = 1,83V$$

→ tension à appliquer au borne du générateur afin d'avoir une électrolyse

C. Rendement de la conversion

Rendement :

Travail électrique fourni :

$$W_e = nU\mathcal{F}\xi = ne\mathcal{F}\xi + n\eta\mathcal{F}\xi \quad \text{avec} \quad \eta = \eta_a - \eta_c + ri$$

On pose :

$$\epsilon^{rev} = \frac{\Delta H}{W_e^{rev}} \quad \text{avec} \quad W_e = ne\mathcal{F}\xi$$

Rendement

$$\epsilon = \frac{\Delta H}{W_e} = \frac{\epsilon^{rev}}{1 + \frac{\eta}{e}}$$

Résistance ohmique faible => les industrielles prennent des trucs concentrés

III. Les accumulateurs

- Recharges des piles impossibles : changements physiques / chimiques irréversibles
- Batteries : accumulateurs branchés en série

Exemples d'accumulateurs :

- Accumulateur au plomb (batterie de voiture)
- Accumulateur lithium ion (ordinateurs)

accumulateur = conversion directe d'énergie chimique en énergie électrique

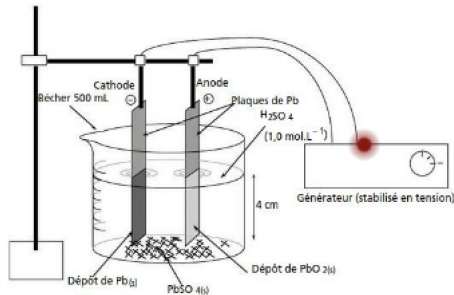


Figure 11.9 – Montage expérimental de la charge d'un accumulateur au plomb.

Accumulateur au plomb en charge.

Lors de la charge → cathode et anode inversé

Batterie Lithium-ion

Conclusion :

→ enjeux important car :

Si on ne se fixe que sur le thermique beaucoup de perte alors que avec nrj chimique et électrique pas de perte, la transformation est immédiate.

Remarques :

Questions :

- Principe de fonctionnement d'un accumulateur ? Pourquoi a-t-on un dépôt de plomb ?

Cf annexes.

voir scanne de Jojo

- Quant est il de l'accumulateur lithium ion?
- Réactions de la pile daniell ? explication du circuit de électrons et ions.

cf Manipulation d'oxydoréduction

- Qu'est ce qui fait le lien pour le couple 1 (Zn^{2+}/Zn)

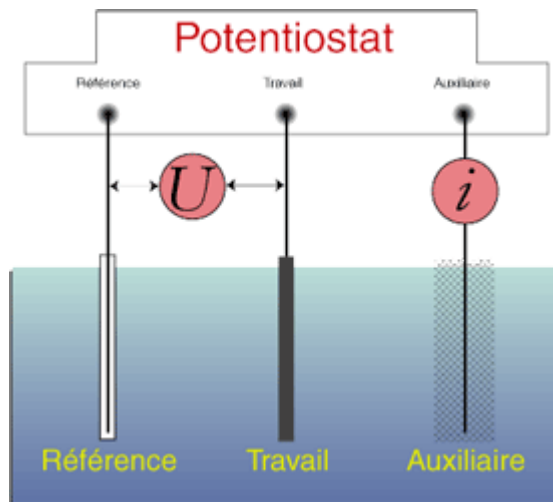
On rajoute un conducteur (souvent du carbone)

- Diapo 14, quel montage on pourrait mettre en oeuvre pour mesurer les courbes intensité potentiel du couple Zn^{2+}/Zn ?

courbe intensité potentiel cuivre zinc → comment faire la manipe ?

Montage à trois électrodes → principe :

electrode au calomel saturé → référence



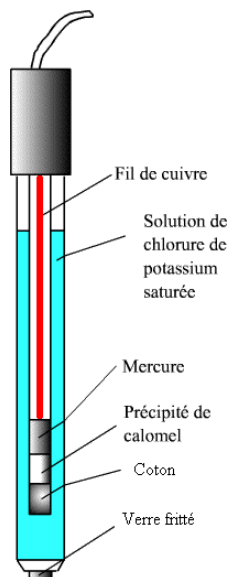
- Aujourd'hui pour des raisons environnementales on ne l'utilise plus, pourquoi? Alors que expérimentalement ça marche bien

Hg_2Cl_2 = calomel, solide peu soluble

Donc mercure pas ouf

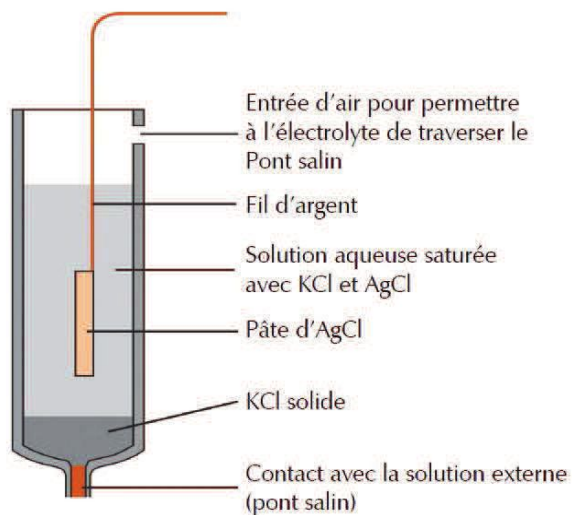
Métal conducteur = mercure

Saturé = concentration en chlorure constante assurée par un excès de KCl

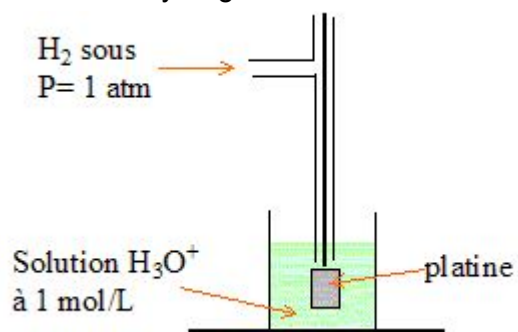


Avoir une idée des électrodes de références (électrode de chlorure d'argent saturé et calomel)

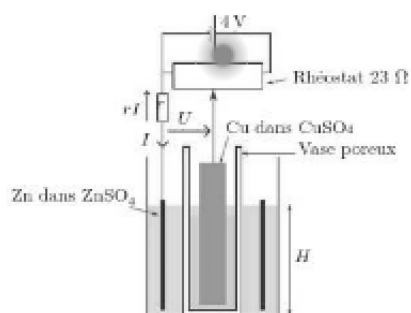
Electrode d'argent



Electrode à hydrogène :



- La troisième électrode dans un montage à trois électrodes sert à quoi?
A faire débiter le circuit et fermer le circuit.
Car l'électrode de référence ne peut pas le faire.



- Le schéma comme il est branché mesure quelle partie de la caractéristique sur la courbe ? L'intensité négative ou l'intensité positive ?
Sur quelle partie de la caractéristique on a besoin du générateur tension ?

Sur la partie NÉGATIVE → obligé de mettre un générateur en plus

Partie positive → Pas besoin de générateur, juste pile, rhéostat, voltmètre, ampèremètre et on mesure la caractéristique direct

- Diapo 20, Si on mesure l'intensité du courant qui circule dans le circuit, avec le temps au bout duquel s'est formé un volume V du dihydrogène. Comment on fait un bilan d'énergie chimique en énergie chimique?

Perte : rendement Faradique, c'est comme ça que Faraday

Si on envoie 96500 C on récupère une demi mole de dihydrogène.

Tous les électrons servent à faire de dihydrogène → 100 % de rendement.

Attention aux calculs !

Expérience d'accroche → truc qui change de couleur avec du zinc :)

qui permet ensuite de parler de la pile daniell

→ loi de nernst trouve une tension que l'on retrouve au borne de la pile en manipulation

Ajouter un schéma du système pour le travail électrique. Pour la thermo il aurait fallu un schéma pour savoir à quoi correspondait le travail électrique.

Expériences :

Partie 1 :

Pile Daniell ; Réaction chimique spontanée

Caractéristique de la pile

Partie 2 :

Electrolyse de l'eau, relever la tension, l'intensité du courant, le volume, pour faire un rendement faradique

Accumulateur au plomb → on tomberait dans une leçon de physique donc bof, mais savoir répondre aux questions.

- Photo de manip à trouver ou vidéo

Exemple → 1,83 V pour l'électrolyse à montrer expérimentalement bulle se forme.

Conclusion → conversion réciproque → ouverture vers la combustion

On aura aussi pu faire une conclu synthétique.

Expérience introductive : Solution de sulfate de cuivre 10^{-2} mol/L (Attention pas trop concentré).

prendre de la poudre Zinc , agiter, observer la décoloration de la solution et formation poudre rouge → Sarrazin

Ajouter les pages des images dans les bouquins.

Décharge de la pile daniell → 40h pas en présentation mais possible en classe.

Débite une pile daniell dans une résistance de 5,3 Ohm, on programme l'Arduino (micro contrôleur) et on mesure le courant puis intégration en fonction du temps pour avoir la charge