

Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

Niveau : CPGE (MP/PSI/PT)

Prérequis : Réactions d'oxydoréduction, Potentiels de Nernst, Courbes intensité-potentiel, thermochimie

Introduction

- Le Stockage d'énergie peut se faire mécaniquement (barrages), électriquement (condensateur) ou chimiquement. L'inconvénient du stockage mécanique l'encombrement, le stockage électrique n'est pas adapté pour des longues durées. Donc il ne reste que l'option de stockage chimique pour tous nos appareils autonomes. (ex : téléphones, voitures à essence ou électrique 021s ...)
- L'épuisement prochain des énergies fossiles nous amène donc à nous demander : comment peut-on convertir de l'énergie électrique (+ou- verte) en énergie chimique et réciproquement ?

1 Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : les piles

A) Principe d'une pile

Présentation de la pile Daniell : demi-équations redox, échelle de potentiel qui garantit que la réaction est thermodynamiquement favorisée, écriture symbolique, Anode (oxydation, $\text{Zn} \rightarrow 2\text{e}^- + \text{Zn}^{2+}$) et cathode (réduction, $2\text{e}^- + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$)
fém., sens spontané du courant

Expérience : mesure de la force électromotrice de la pile Daniell en circuit ouvert avec un voltmètre.

B) Aspects thermodynamiques

On part du lien entre $\Delta_r G$ et $W_{\text{élec}}$ (premier principe), on en déduit la fém. de la pile à courant nul (réversibilité):

$$e = E_+ - E_- = \frac{1}{nF} (\Delta_r G^o + RT \ln Q_r)$$

Capacité de la pile : correspond à la quantité d'électricité (charge en Coulomb) qui a circulé dans le circuit extérieur entre le début de fonctionnement de la pile et son équilibre chimique $\Delta E = 0$:

$$C = nF \xi_{\text{max}}$$

Odg : pile alcaline $C=0.8\text{Ah}$, batterie de téléphone portable $C = 3\text{Ah}$, accumulateur de voiture au plomb $C = 100\text{Ah}$

C) Aspects cinétiques

Allure des courbes courant-potentiel pour la pile Daniell (couples Cu^{2+}/Cu , Zn^{2+}/Zn), on en déduit la fém. pour un courant demandé : elle est plus petite que la fém à vide. Il y a une chute ohmique. Pour la limiter, on peut augmenter la concentration des solutions. Il peut y avoir en plus des surtensions anodiques et cathodiques.

Expérience : Détermination de la résistance interne de la pile Daniell par régression linéaire

On a vu les contraintes sur les réactions spontanées ayant lieu dans des piles. Si on impose maintenant une tension au système, on va pouvoir forcer des réactions non spontanées...

2] Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : les électrolyseurs

A) Principe de l'électrolyseur

Approche avec une courbe courant-potentiel, application à l'électrolyse de l'eau

Schéma électrique du montage, avec une résistance interne en série

Tension à appliquer : on suit le même raisonnement que précédemment. On part de la tension seuil thermodynamique E_+-E_- , on ajoute les surtensions et la contribution de la résistance interne.

Expérience : Electrolyse de l'eau, deux fois plus de gaz se forme sur l'anode (H_2) que sur la cathode (O_2), on pourrait vérifier la nature de ces deux gaz avec une allumette pour H_2 et un morceau de fusain pour incandescent pour O_2 .

Intérêt : La production de dihydrogène est nécessaire pour les moteurs de fusée et les piles à combustible.

B) Une autre application industrielle : synthèse chlore-soude

Synthèse du dichlore (ou de l'eau de Javel) : on s'attend à réaliser l'électrolyse de l'eau, mais les surtensions sont telles qu'on réalise plutôt l'oxydation des ions Cl^- . À l'anode (en graphite ou platine ou titane plaqué), on a production de dichlore et d'un peu de dioxygène ; à la cathode (nickel, acier...) on a production de dihydrogène (qui constitue un mélange explosif avec le dichlore). On récupère aussi de la soude. (Cf slide)

Il existe aussi le procédé Castner-Kellner à cathode de mercure mais abandonné car toxique.

Transition : Problème de la pile Daniell : on ne peut pas vraiment la recharger car on ferait l'électrolyse de l'eau. Pour avoir des systèmes qui permettent de convertir alternativement en énergie électrique et chimique, il faut choisir des couples et solvants particuliers.

3] Conversion réciproque : les accumulateurs (en approche documentaire au programme)

A) Cahier des charges

Grande puissance (et grande capacité). On recherche donc une grande fém. : on veut des matériaux très réducteurs. Or l'eau a un domaine d'inertie électrochimique assez réduit (1,23 V environ), ce qui amène à considérer des solvants non aqueux

Bonne densité d'énergie massique (ou volumique) : on veut des matériaux légers. Ce n'est pas la force de l'accumulateur au plomb, qui est particulièrement lourd.

On regarde dans la classification périodique : le lithium est un bon candidat car il est très réducteur et léger ($E^0 = -3V$). Cependant, il faut pouvoir faire fonctionner la réaction en pile et en électrolyse : ici l'électrolyse pose un problème car le lithium forme des dendrites qui déclenchent des courts-circuits.

B) une solution possible : accumulateurs lithium-ion

Accumulateurs lithium-ion présents dans toutes les batteries de téléphone.

Sur slide : Fonctionnement de l'accumulateur lithium-ion.

Conclusion

Enjeu industriel et commercial énorme : nombreuses recherches sur les accumulateurs, notamment Na-ion.