LC 26 – Conversion réciproque d’énergie électrique en énergie chimique

**Niveau :** CPGE (MP/PSI/PT)

**Pré requis :** Réactions d’oxydoréduction (vues en 1ère année), Potentiels de Nernst (vus en 1ère année), Courbes courant-potentiel (vues en 2ème année), Thermochimie (vue en 2ème année)

**[1]** Michel BROUSSELY. « Les accumulateurs lithium-ion ». In : *L’Actualité Chimique* 356-357

(2011), p. 135-136.

**[2]** Danielle CACHAU-HEREILLAT. *Des expériences de la famille Réd-Ox*. de boeck, 2007.

**[3]** Didier DEVILLIERS et Éric MAHÉ. « Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques. » In : *L’Actualité Chimique* 262 (2003), p. 31-40.

**[4]** Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un MP-PT*. Dunod,2014.

**[5]** Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PC-PC\**. Dunod,2014.

**[6]** Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PCSI*. Dunod,2016.

**[7]** Tristan RIBEYRE. *Chimie PC*. de boeck, 2014.

[8] Techniques expérimentales en chimie, Anne-Sophie Bernard et al.

Cette leçon se place au niveau CPGE 2èmeannée. Le programme de MP et PSI est proche, celui de PSI abordant en plus la notion de dépôt électrolytique et de rendement faradique.

Comme l’esprit de cette partie du programme est de comprendre le fonctionnement des piles et électrolyseurs à l’aide des outils de la thermodynamique et des courbes i-E, il me paraît plus cohérent de se limiter au programme de MP et de ne pas aborder l’électrolyse dans son aspect d’électrosynthèse, mais plutôt sous l’angle du convertisseur d’énergie électrique en énergie chimique.

L’utilisation des courbes i-E pour présenter le fonctionnement d’une pile ou d’un électrolyseur semble indispensable dans cette leçon : détermination de la force électromotrice, définition des surtensions et du courant de court-circuit (en l’absence de chute ohmique).

**Introduction :**

Le Stockage d’énergie peut se faire mécaniquement (avec des barrages), électriquement (avec des condensateurs). L’inconvénient du stockage mécanique est l’encombrement, et le stockage électrique n’est pas adapté pour des longues durées.

Donc il reste l’option du stockage chimique pour tous nos appareils autonomes. (ex : batteries de téléphones, voitures à essence ou électriques …)

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 ?

*# Lancer l’expérience 3 : synthèse de l’eau de javel sous hotte (~10 min de réaction, à chronométrer)* [2]p264, [8]p65

* *Mettre dans un bécher V0= 100mL de NaCl à [Cl-]= 5mol/L et une électrode de graphite(anode) et une de fer (cathode). Le tout placé sous agitation magnétique*
* *appliquer une tension de 5 à 6 V (0,5 A)*

1. **Conversion d’énergie chimique en énergie électrique : les piles**
2. **Principe d’une pile**

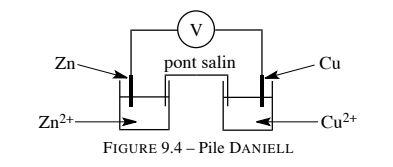
Diapo : pile Daniell

Présentation de la pile Daniell. **[6]p946**

*La pile Daniell est composée de deux demi-piles engageant les couples Zn2+/Zn et Cu2+/Cu.*

*On a dans un premier bécher, une lame de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre, et dans un deuxième bécher, on a une lame de zinc qui plongée dans une solution de sulfate de zinc.*

*Les deux béchers sont reliés par un pont salin contenant du nitrate de potassium. Pour qu’il y ait passage des électrons, on ferme le circuit avec un dipôle récepteur (ici voltmètre).*



Rq sur le pont salin :

* le pont salin est constitué de gel (agar-agar) saturé par une solution ionique type nitrate de potassium ou chlorure de potassium.
* Le pont salin permet de maintenir l’électro-neutralité des deux demi-piles.
* Dans le pont salin les ions sont en mouvement, les anions rejoignent la demi-pile contenant le couple Zn2+/Zn (l’anode) et les cations rejoignent la demi-pile contenant le couple Cu2+/Cu (la cathode).

Valeurs : E°(Cu2+/Cu)=+0,34 V/ESH

E°(Zn2+/Zn)=-0,76 V/ESH

**Écrire l’échelle de potentielle pour montrer que la réaction est thermodynamiquement possible**.

*On a donc à l’interface Zn(s)/solution de Zn2+(aq) une* ***oxydation****:*

**Zn(s)=Zn2+(aq) + 2e-***, l’électrode engagée est donc* ***l’anode.***

*Les électrons sont libérés dans le circuit extérieur. Parvenant à l’électrode de cuivre,* ***la réduction*** *des ions cuivre(II) a lieu :*

**Cu2+(aq) +2e- = Cu(s).** *L’électrode est donc* ***la cathode****.*

*On a finalement un réaction spontanée engageant le zinc Zn(s) et les ions cuivre(II) Cu2+ :*

***Zn(s) + Cu2+(aq) = Zn2+(aq) + Cu(s)***

*Et les électrons circulent de l’anode vers la cathode. Donc l’anode va correspondre au* ***pole - ,*** *et la* ***cathode au pole +.***

On symbolise la pile conventionnement par **Zn(s)/Zn2+//Cu2+/Cu(s)**

Expérience 1 : Force électromotrice de la pile Daniell **[2] p217**

* En préparation : Mettre une ou deux gouttes d’acide sulfurique dans chaque compartiment pour éviter la formation d’hydroxydes.
* Devant le jury : monter la pile et mesurer la tension aux bornes de la pile e = (E+-E-), ne plus toucher à la pile ensuite

Dans la configuration de la cette pile, avant branchement du circuit extérieurs, les deux solutions ont la même concentration donc en début de fonctionnement c’est à peu près le cas et

* e = e° + (RT/nF)ln(Qr) et Qr = 1 donc e ~ e° = 1,1V = E°(Cu/Cu2+)-E°(Zn/Zn2+)

Donner juste eexp

Transition : *Développons une théorie qui va nous permettre de comparer cette valeur mesurée à une valeur obtenue par le calcul.*

1. **Aspects thermodynamiques**

voir **[5]p298**

*On rappelle l’équation de la réaction : Zn(s) + Cu2+(aq) = Zn2+(aq) + Cu(s)*

*D’une part on a pour une transformation isobare et isotherme :*

D’autre part,

*Et, on applique le premier principe pour un système électrochimique qui peut échanger à la fois du volume, du transfert thermique et des charges (en pratique des électrons) avec le milieu extérieur :*

*le travail des forces de pression*

*le travail des force électriques*

*D’où, on en déduit dG à partir de dU :*

Et  *est la* **fem de la pile***, la tension que nous avons mesurée juste avant.*

Rq : l’égalité n’est pas évidente. Pour la prouver, on doit considérer un système fermé constitué par les électrodes, les solutions, le pont salin et la charge dq qui est absorbée à la cathode entre ξ et ξ+dξ, et qui est émise à l’anode entre ξ et ξ+dξ.

Ainsi entre ξ et ξ+dξ, on fait passer dq de la cathode à l’anode et la variation d’énergie potentielle est dEp=dq(E- -E+)=-edq=-δWe.

*Le terme de création d’entropie est toujours positif d’après le second principe donc on a :*

*Pour une évolution réversible, c’est-à-dire à* ***courant nul ou quasi nul****, il n’y a pas de création d’entropie.*

Or une variation de charge est reliée à la variation de quantité de matière d’e- :

où F = NA |-e| = 96485 C/mol

*D’où,*

*Pour le cas de la pile Daniell : n=2.*

où **E°(Cu/Cu2+)-E°(Zn/Zn2+)=**

*On retrouve l’équation de Nernst.*

*Si on prend des solutions de concentrations égales (et = 1mol/L), alors on a Qr=1. On a initialement une fem qui vaut 1,10V (ce qui correspond bien à la différence des potentiels standards des deux couples).*

*Critiquer la valeur de la tension trouvée plus haut.*

*Autre notion importante est la* capacité d’une pile. **[6]p953**

La c**apacité d’une pile : correspond à la quantité d’électricité (charge en Coulomb) qui a circulé entre le début de fonctionnement de la pile et son équilibre chimique, quand sa fem devient nulle (ΔE=0).**

*On peut la calculer grâce à l’avancement maximal de la réaction (donc faire un tableau d’avancement). Dans le cas général, la capacité s’exprime de la manière suivante :*

***OdG :***

* ***pile alkaline C=0,8A.h***
* ***batterie de téléphone portable C=3A.h***
* ***accumulateur de voiture au plomb C=100A.h***

Transition : A par la notion de capacité d’une pile, tout ce que nous avons abordé sur la pile Daniell sont des aspects thermodynamiques. La capacité fait le lien entre la thermo et la cinétique. Nous allons donc nous intéresser maintenant à la vitesse de la réaction électrochimique.

1. **Aspects cinétiques**

**On trace l’allure des courbes courant-potentiel pour la pile Daniell au tableau. [5]p323** Ce sont des couples rapides.

Lorsque la pile débite du courant, la force électromotrice est plus faible que la tension à vide de celle-ci On donne le fém pour un courant demandé

On peut définir le fem comme :

**= ΔENernst – ΔEcin  - ri**

*Où :*

* *est la différence des potentiels de Nernst des deux électrodes : on peut calculer ces potentiels de Nernst à l’aide de la formule de Nernst appliquée à chaque électrode : on a donc ici l’influence des couples choisis, ainsi que de la concentration des espèces solubles si elles sont impliquées dans les couples.*
* *qui est la somme des surtensions anodique et cathodique (écart en potentiel dû au fait qu’un courant circule). On peut lire ces surtensions sur les courbes i-E correspondant à chaque couple. Noter les surtensions sur la courbe.*
* *qui est la chute ohmique due à toutes les parties résistives de la cellule (solution, pont salin, jonctions,...). Donc on appelle* ***r la résistance interne***. **[3] p33**

Rq : En physique, on représente souvent une pile par un générateur de Thévenin, dont la caractéristique est modélisée par . En identifiant ce générateur de Thévenin à la formule précédente, on remarque que la fem est égale à ΔENernst. La résistance interne rint est due à la fois à la résistance r de la cellule électrochimique et à la partie ΔEcin qui est approximativement linéaire en l’intensité i du courant tant que le courant n’est pas trop élevé : .

Expérience 2 : détermination de résistance interne de la pile Daniell **[2]p217**

On mesure alors la tension en sortie de la pile, pour différentes charges dans le circuit électrique (en pratique on fait varier une résistance). L’intensité du courant est mesurée pour chacune de ces tensions et on peut ainsi tracer la caractéristique u=f(i), la pente de la courbe correspond à la résistance interne

* Devant le jury : prendre 3-4 points, tracer U=f(i) et déterminer r.

Pour limiter la chute ohmique, on peut augmenter la concentration des solutions.

Rq : L’objectif de cette expérience est de déterminer les caractéristiques (force électromotrice et résistance interne) d’un générateur réel : une pile Daniell. Pour ce faire, on construit la pile avec ses deux compartiments (zinc dans une solution de sulfate de zinc et cuivre dans une solution de sulfate de cuivre). Les deux compartiments sont reliés par un pont salin qui permet le passage du courant en solution, tout en évitant que les ions Cu2+se retrouvent en contact avec le zinc, ce qui mettrait la pile en court-circuit. On mesure alors la tension en sortie de la pile, pour différentes charges dans le circuit électrique (en pratique on fait varier une résistance). L’intensité du courant est mesurée pour chacune de ces tensions et on peut ainsi tracer la caractéristique.

On trouve une résistance interne de l’ordre de plusieurs centaines d’ohms, qui s’explique notamment par la « faible » conductance de la solution et la présence d’un pont salin. Cette expérience vous permet naturellement d’enchainer sur les facteurs influençant cette résistance interne.

Transition : *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, c’est ce qu’on appelle l’électrolyse.*

1. **Conversion d’énergie électrique en énergie chimique : les électrolyseurs**

Rq : On doit aller vite sur cette partie pour avoir le temps de traiter la partie accumulateurs. En effet, convertir l’énergie électrique en énergie chimique n’a aucun intérêt si on ne peut pas réobtenir de l’énergie électrique plus tard.

La conversion d’énergie électrique en énergie chimique se fait par la formation d’espèce chimique.

Le dichlore et l’hydroxyde de sodium sont, à l’heure actuelle, essentiellement produits par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium. Lorsqu’on garde dans le même milieu, on peut alors synthétiser de l’eau de Javel.

1. **Synthèse de l’eau de javel en laboratoire**

Expérience 3 : Synthèse de l’eau de Javel

* Éteindre le courant et noter le temps de réaction Δt

Au début de cette leçon, nous avons démarré la réaction d’électrolyse de l’eau salée imposant une différence de potentiel au borne des électrodes de sorte que 0,5 A circule dans le circuit.

Diapo : électrosynthèse de l’eau de javel

A l’anode, du dichlore est produit selon la demi-réaction d’oxydation suivante :

**2 Cl–(aq)→ Cl2(g)+ 2 e -**

A la cathode, on assiste à la réduction de l’eau avec production d’ions hydroxydes :

**2 H2O(l)+ 2 e –→2OH –(aq)+ H2 (g)**

Les ions hydroxydes et le dichlore étant dans le même milieu, ce dernier va se dismuter :

**(3)**

**Cl2(g)+ 2 OH–(aq) → ClO –(aq) + Cl–(aq) + H2O(l)**

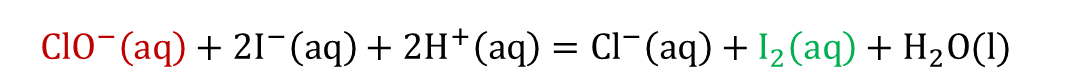
Formant ainsi de **l’eau de Javel : ClO-(aq)** (ions hypochlorites)

Les électrons que nous avons fait circuler ont donc servi a synthétiser le l’eau de Javel, mais pas tous !

Pour connaitre le taux d’e- ayant effectivement servie à la synthèse, il faut déterminer la quantité de ClO-(aq) produit et calculer le rendement Faradique.

Expérience 4 : dosage indirect de l’eau de javel[2]p292

* Devant le jury : Mettre V1 = 5 mL de la javel synthétisée, 10 mL de KI à 15% (ou 5%) et en dernier 5mL d’acide éthanoïque à 3mol/L



n(I2) = n(ClO-)

* Devant le jury : Titrer avec une solution de thiosulfate de sodium à 0,05 mol/L (Faire en préparation et ajuster la concentration pour avoir une équivalence vers 10mL) puis faire devant le jury
* Devant le jury : **Veq = ?**

Diapo : dosage

**Donc [ClO-] = = et** au finale la quantité de matière de Javel formée est :

**nexp(ClO-) = [ClO-]\* V0= [ClO-]\* 100.10-3**

Détermination du **rendement faradique** (rapport du nombre d’électron ayant effectivement servie à la synthèse avec le nombre d’électrons ayant circulés) :

**Où et**

Donc

L’eau de Javel n’est que rarement produite directement par électrolyse. Industriellement on sépare le dichlore et la soude d’autant que le mélange gazeux dihydrogène/dichlore est explosif.

1. **Electrolyse en industrie**

Industriellement, l’eau de Javel est essentiellement obtenue en dissolvant, selon la réaction **(3),** du dichlore gazeux provenant de l’électrolyse précédente, dans une solution aqueuse d’hydroxyde de sodium résultant de cette même électrolyse.

Il existe plusieurs procédés pour cette synthèse, dont le processus « cellule à membrane » et le processus « cellule à mercure ». [[lien]](https://www.eurochlor.org/about-chlor-alkali/how-are-chlorine-and-caustic-soda-made/) (Dire quelques mots )

Diapo : cellule à membrane et cellule à mercure

Diapo : Comparatif des procédés

La production mondiale annuelle de solutions d’hypochlorites est évaluée à plus de 600 000 tonnes et en France, il est commercialisé environ 245 millions de litres/an au grand public.

Transition : Nous avons vu comment générer de l’énergie chimique via de l’énergie électrique mais comment ensuite, à partir de l’énergie chimique, pouvons nous récupérer de l’énergie électriques ? C’est le rôle des accumulateurs.

1. **Conversion réciproque : les accumulateurs**

**[1]**

*On ne peut pas réaliser d’accumulateur avec la pile Daniell, car si on la fait fonctionner en sens inverse, on va surement former du dioxygène à la place du zinc solide.*

*Donc la réalisation d’accumulateur est seulement possible pour certains couples d’oxydo-réducteur et dans des solvants particuliers.*

*Objectifs d’un bon accumulateur :*

* ***il peut délivrer une puissance importante, donc une fem importante****. On a vu que c’est un critère thermodynamique (lié aux valeurs des potentiels standards). C’est pourquoi on cherche à utiliser des* ***métaux très réducteurs****.*

*Il ne faut pas que le solvant ne réagisse avec le réducteur. 🡪 pb avec l’eau car L’eau domaine d’inertie électrochimique assez réduit (1,23V) 🡪 ce qui amène à considérer des solvants non aqueux. (En d’autres termes, on ne pourra pas avoir une fem plus grande que 1,23V car l’eau va réagir avec le réducteur).*

* *De plus, On veut* ***une grande densité d’énergie massique (ou volumique)****🡪on veut des matériaux légers.*

*Accumulateur au plomb pas ouf car bon réducteur mais grande masse molaire 🡪 les batteries deviennent très lourdes.*

*On regarde la classification périodique : un candidat idéal est le* ***lithium :***

* *Léger*
* *bon réducteur (E° = -3V, très faible )*

*Mais pour avoir un bon accumulateur il faut aussi ajouter la possibilité de renverser la réaction chimique (fonctionnement en pile et en électrolyseur). Le lithium ne peut donc pas être utilisé sous sa forme solide car lors de l’électrolyse, celui-ci forme des dendrites (= long cristaux) qui occasionnent des courts-circuits.*

*On ne peut donc que faire une pile bouton simple avec ce système.*

***Une solution : c’est l’accumulateur lithium-ion., utilisation dans les batteries de téléphone***

Diapo : Accumulateur lithium-ion

Présentation du principe de fonctionnement :

*On a une anode en graphite dans laquelle des atomes de lithium vont pouvoir s’y insérer : au maximum un atome de Li pour six atomes de C. La cathode est composée d’un oxyde métallique.*

*Les ions lithium migrent de l’anode vers la cathode à travers une membrane perméable à ces ions, et en même temps on aura mouvement des électrons dans le circuit extérieur.*

*Donc avec ce type de système on n’a plus le problème de dendrites.*

**Conclusion**

*Actuellement, Les accumulateurs représentent un vrai un enjeu industriel : de nombreuses recherches sont menés sur eux. Notamment avec d’autres métaux que le lithium, par exemple l’accumulateur sodium-ion (rayon atomique de Na plus grand que celui de Li).*

Rq : l’accumulateur au plomb est composé d’un seul métal, le plomb, et de l’acide sulfurique.

Ses performances :

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Energie massique | force électromotrice | Puissance massique |
| Li-ion | 120 Wh.kg- | 4,30 V | 250 W. kg-1 |
| Plomb | 27 Wh.kg-1 | 2,0V | 250 W.kg-1 |

*On peut comparer l’énergie massique et la puissance massique à celles de l’accumulateur au plomb. Les valeurs sont plus élevées dans le cas de l’accumulateur lithium-ion, car le plomb est plus lourd et est moins réducteur.*

Rappels :

* L’anode est l’électrode à laquelle a lieu une réaction d’oxydation (ou éventuellement plusieurs). C’est le pôle (+) dans un électrolyseur et le pôle (-) dans un générateur.

La cathode est l’électrode à laquelle se déroule une réaction de réduction (ou éventuellement plusieurs).

* Lorsqu’une électrode est le siège d’une réaction, son potentiel E(I) dépend du courant qui s’écoule. La surtension de l’électrode, η, est une fonction de I qui est définie comme la différence entre le potentiel E(I) et le potentiel d’équilibre donné par la relation de Nernst : η(I) = E(I) - Eeq.
* Les surtensions sont des termes liés à la cinétique des réactions aux électrodes qui fait intervenir le transfert de charge et le transport de matière.
* Quel que soit le type de cellule électrochimique (générateur ou électrolyseur), la surtension anodique est positive et la surtension cathodique est négative.