

L 32 Titre : Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

Présentée par : Coline Gilbert

Correcteur : Jean-François Olivier

Date : 07/04/2021

Compte-rendu leçon correcteur

Le compte-rendu est construit comme tel :

1. Rappels : introduction du sujet, des principaux éléments et définitions qui doivent être incluses dans la leçon,
2. Notions : rappel de toutes les notions découlant des principaux éléments introduits dans la leçon. Les exemples phares et expériences à avoir en tête pour aborder sereinement la leçon et la séance de question. Ce n'est pas une correction de la leçon, mais plutôt un *glossaire de schéma* et de *mots-clefs*.
3. Avis sur le plan proposé : comporte la *correction de la leçon*, c'est-à-dire une modification des exemples, de la structure, etc si cela semble nécessaire/
4. Discussion sur des *points spécifiques* de la leçon : le contenu de cette section est lié aux discussions réalisées avec les étudiants.

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

Cette leçon, de part son intitulé, cherche à vous faire illustrer la conversion d'énergie électrique en énergie chimique par le biais de l'électrolyse. La première des choses est de mettre en avant l'intérêt et les enjeux de ce mode de stockage de l'énergie. Typiquement, l'**électrolyse de l'eau** est un parfait exemple contemporain, qui répond aux problématiques climatiques actuelles.

ex :

- enjeux **économiques** : <https://www.lemondedelenergie.com/allemande-numero-1-mondial-hydrogene/2020/06/10/>
- enjeux **technologiques** : <https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/une-nouvelle-electrode-pour-la-production-dhydrogene-par-electrolyse-haute-temperature-79197/>

Le traitement de cet exemple offre immédiatement nombre d'avantage dans l'exercice de la leçon

- données relativement présentes tant dans les sujets de concours, que dans les livres ;
- la simplicité du traitement puisque l'on peut s'appuyer sur les couples de l'eau pour introduire concepts et notions.

Dès le début, il est important de mettre en avant plusieurs aspects:

- thermodynamique : mettre en avant que l'électrolyse est un processus **non spontané** qui implique de fournir un **travail extérieur** ;
- cinétique électrochimique : l'**électrolyse préparative** nécessite d'avoir un courant qui soit non nul pour réaliser une **conversion d'énergie** électrique [puissance fournie par le générateur : $P = U \cdot I$] en énergie chimique. La thermodynamique est insuffisante pour décrire de tels systèmes, ;
- propriétés spécifiques impliqués dans la mise en place d'un **courant non nul** :
 - **surtensions** et (densité) **courant d'échange**,
 - **résistance** ohmique,
 - **potentiel de jonction**.

La présentation des notions ci-dessus au niveau L2, accompagnée d'une bonne contextualisation, suffit à boucler cette leçon efficacement.

Au niveau des questions, il faut s'attendre à avoir des questions sur les grandes électrolyses préparatives. En général, les **métaux** : Cu, Zn en milieu aqueux, les **métaux** : Al en sel fondu et les **oxydants forts** (Cl_2 , KMnO_4 , F_2) sont produits suite à une étape d'électrolyse. En mon sens, la connaissance des raffinages des métaux au-dessus ainsi que celle du dichlore est suffisante.

Il faut s'attendre à avoir quelques questions sur les électrolyses analytiques. En mon sens, une bonne connaissance des **méthodes stationnaires** et de la manière d'en obtenir les **courbes i-E** devrait suffire. Assez peu de connaissances seront attendus du point de vu théorique et conceptuel.

Parmi les notions présentées ci-dessus, certains effets cinétiques, d'un niveau plus élevés, ne sont pas présentés. En particulier, les effets non faradiques (comme le **courant capacitif**) doivent être connu lors de la séance de question.

Liste des notions :

- Electrolyse – caractéristiques

- Thermodynamique électrochimique
 - Polarisation de la cellule électrochimique
 - Thermodynamique du transfert d'électron : potentiel standard, loi de Nerst,
- Cinétique chimique : i -E
 - Vitesse de réaction surfacique
 - Surtensions
 - Chute ohmique : résistance de la solution, résistance de jonction, résistance aux électrodes, ...
- Electrolyse en industrie
 - Quelques grands procédés :
 - Raffinage des métaux : Cu, Zn
 - Elaboration des oxydants forts : Cl_2
 - Quantification de l'efficacité d'une électrolyse
 - Rendement faradique
 - Rendement énergétique
- Electrolyse analytique versus préparative
 - Méthodes analytiques : montage à 3 électrodes
 - Transfert d'électron : caractériser un système électrochimique passe par une estimation du courant de transfert de charge et des surtensions.
 - Approches empiriques : droites de Tafel (~ 1890)
 - Modèles :
 - Modèle de Butler-Volmer (1930)
 - Modèle de Marcus (1956, Prix Nobel 1992)
 - Types de méthodologie
 - Stationnaires : mesures avec électrode à disque tournant ou ultramicroélectrodes.
 - Transitoires :
 - Voltamétrie cyclique
 - Chronoampérométrie

Tous ces aspects sont illustrés dans le cours de FLM, mais les mots-clefs ont été remis.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples :

Niveau : L2

Pré-requis:

- Equation-rédox ;
- Electrocinétique : potentiel, courant, résistance ;
- Electrochimie : Nerst ;
- Enthalpie libre de réaction.

I/ Principe de l'électrolyse

1. Définition
2. Mise en œuvre expérimentale

II/ Cinétique des réactions Ox/Red

1. Expression de la vitesse de réaction
2. [intitulé manquant]

III / Optimisation de l'électrolyse

1. Diminuer la chute ohmique
2. Choix du matériau des électrodes
3. Le rendement faradique

La leçon en l'état est impeccable sur les grandes lignes avec une introduction pédagogique digne de ce nom et un bon fil conducteur. Les enjeux de la leçon ont été extrêmement bien mis en valeur avec la présentation de nombreuses technologies (piles à combustible, ...)

Il va falloir compléter la leçon afin qu'elle tienne dans les temps :

- une étude des surtensions a été faite en fonction de la nature des électrodes. Cependant, la qualité d'une électrode n'est pas décrite uniquement par la valeur de **surtension** mais aussi par la **valeur de courant d'échange**.
Pour avoir quelques données sur le **couple H^+/H_2** , consulter Chp. 4 : Réaction électrochimique et électrolyse, Tableau 4.1 du Sarrazin.
- Une évaluation du rendement faradique, voire énergétique, doit être présenté. Pour cela, vous pouvez vous appuyer sur les données d'un TP [Cachau Rédox, Sarrazin] ou les données industrielles [AC], voire les deux si vous voulez montrer plusieurs échelles.

L'important est de toujours présenter des formules pour en tirer une application numérique et leur donner un sens physique.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Les commentaires ci-dessous sont en lien avec la leçon ou liés aux questions/discussions réalisées avec les étudiants pendant la séance de question. Hors contexte, ils n'ont aucun sens :) !

• Écriture des vitesses faradiques

Une bonne façon d'introduire le courant faradique comme dérivant de la vitesse de réaction surfacique est de présenter la cinétique électrochimique de manière analogue à la cinétique homogène de première année.

$$v = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}$$

où on remplace le volume V par la surface S .

L'établissement d'un tableau d'avancement permet de facilement faire le lien entre l'avancement et le nombre d'électron échangé :

$$Q = nF\xi$$

où n est le nombre d'électron échangé durant le processus rédox.

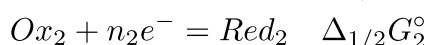
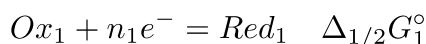
Le lien avec le courant est alors simple à établir :

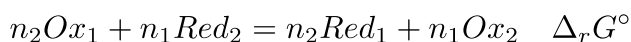
$$\begin{aligned} i &= \frac{dQ}{dt} \\ &= nFSv \end{aligned}$$

Tout raisonnement de ce type ou autre, du moment qu'il est proprement réalisé, me va.

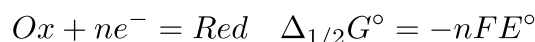
• Calcul des enthalpies libres de réaction

Lorsque l'on calcule les équations rédox comme :





Il est bienvenu d'utiliser les techniques largement employées en thermodynamique pour combiner les potentiels thermodynamiques. C'est-à-dire, on fixe l'enthalpie libre dans une convention (en pré-requis dans cette leçon) :



et on combine les enthalpies comme les équations :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= n_2 \Delta_{1/2} G_1^\circ - n_1 \Delta_{1/2} G_2^\circ \quad (*) \\ &= -n_1 n_2 F (E_1^\circ - E_2^\circ) \end{aligned}$$

Même si l'on ne consacre pas énormément de temps à ça dans la leçon, il sera attendu que vous le fassiez rapidement, proprement et pédagogiquement. La première étape (*), bien que sans grande difficulté, doit transparaître à un moment.

• Courant capacitif

Le courant capacitif est le courant associé à l'**établissement de la double couche aux électrodes**. En général, passé le temps caractéristique d'établissement de la double couche, son effet devient négligeable.

Dans le cas des méthodes stationnaires, la question ne se pose pas. Dans le cas des méthodes transitoires, deux cas se présentent :

- le **courant capacitif est désiré**, notamment dans les **méthodes d'impédance** (application d'un potentiel/courant faible et sinusoïdal) permettant de caractériser l'état de surface des interfaces solution-électrolyte par le biais d'une mesure de **résistance** et de **capacité**,
- le courant capacitif n'est pas désiré, notamment dans les méthodes **transitoires** comme la **voltamétrie cyclique** (utilisé comme une signature de votre système rédox) ou la **chronoampérométrie** (permettant de calculer le **coefficient de diffusion** des espèces rédox).

Bibliographie :

Les documents clefs sont indiqués en rouge.

- **Données**

Mise au point sur l'activité et les réalisations électrochimiques en France et au plan international, Actualité Chimiques, Devilliers, Janvier-Février 1992

Etude d'une installation nucléaire, Sujet Physique-chimie 2 de 2015, Concours Centrale-Supélec : permet de discuter l'optimisation de la membrane entre les deux compartiments

- **Ressources pour la leçon**

- **Contextualisation**

<https://www.plateformesolutionsclimat.org/solution/transformer-le-electricite-en-hydrogene/> : Permet de contextualiser sur l'importance du stockage de l'énergie électrique en énergie chimique ;

Hydrogène par électrolyse de l'eau, Doc. Pédagogique n°7, Janvier-Février, 1995 : Contient quelques procédés de production du dihydrogène.

Mémento de l'hydrogène, Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible : présente l'évaluation du rendement faradique, production annuelle et le coût de l'électricité stockée pour 6 scénarios industriels.

Électrolyse de l'eau, J. Riva-Enterrios, BUP n°20061 : Introduction historique et TP proposé sur l'électrolyse de l'eau.

- **Ressources**

Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques, Actualité chimique, Didier Devilliers et Eric Mahé, janvier 2003 : résume les principaux concepts à maîtriser et s'appuie sur des exemples industriels concrets pour les illustrer.

Tout-en-un, PC/PC* → comporte tous un chapitre d'électrolyse

Électrochimie : Des concepts aux applications, Miomandre

Quantité d'électricité et coulométrie, J.F. Le Maréchal & al. : Contient plusieurs électrolyses (cuivre, vitamine C, nitrate d'argent).

- **Ressources pour la séance de question**

Oxydoréduction : Concept et expériences, Chp.3, Sarrazin : Excellent chapitre synthétique pour se rappeler les grandes idées en cinétique chimique.

Oxydoréduction : Concept et expériences, Chp.5, Accumulateur au plomb, Sarrazin : Une application dans laquelle est définie le rendement faradique / rendement énergétique.