

LC27 Titre : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

Présentée par : Théo Cartier dit Moulin

Correcteur : Baptiste Haddou

Date : 10/05/2019

## Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

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

Cette leçon se place au niveau CPGE 2<sup>ème</sup> année. 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).

On peut également définir la tension délivrée par la pile comme  $U = \Delta E_{Nernst} + \Delta E_{cin} - rI$

Dans cette formule, on distingue :

- $\Delta E_{Nernst}$  qui 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.
- $\Delta E_{cin}$  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.
- $rI$  qui est la chute ohmique due à toutes les parties résistives de la cellule (solution, pont salin, jonctions, ...)

NB : en physique, on représente souvent une pile par un générateur de Thévenin, dont la caractéristique est modélisée par  $U = fem - r_{int}I$ . En identifiant ce générateur de Thévenin à la formule précédente, on remarque que la  $fem$  est égale à  $\Delta E_{Nernst}$ . La résistance interne  $r_{int}$  est due à la fois à la résistance  $r$  de la cellule électrochimique et à la partie  $\Delta E_{cin}$  qui est approximativement linéaire en l'intensité du courant  $i$  tant que le courant n'est pas trop élevé :  $r_{int}I = rI - \Delta E_{cin}$ .

On peut faire un raisonnement similaire pour l'électrolyseur. Même si ces développements ne sont pas forcément nécessaires durant la leçon, il est bon de les avoir en tête pour pouvoir en discuter éventuellement lors de la séance de questions.

J'attire votre attention sur le fait que ce chapitre est loin d'être évident, même pour certains membres du jury. Il faut donc être particulièrement rigoureux lors des explications et ne pas supposer que les notations ou formulations que vous utilisez sont universelles.

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

Le plan proposé était :

I) Production d'énergie : les piles

1) Pile Daniell

2) Aspect thermodynamique

3) Aspect dynamique

a) Capacité

b) Facteurs d'influence

II) Stockage d'énergie : l'électrolyse

III) Accumulateur

Les notions abordées sont pertinentes. La formulation du titre des parties et sous-parties devrait en revanche être reprise. Comme le titre de la leçon le souligne, la pile ne produit pas d'énergie : elle **convertit** de l'énergie chimique en énergie électrique.

Les exemples choisis (pile Daniell et accumulateur au plomb) sont adaptés à la leçon. Il est également possible de choisir l'électrolyse de l'eau comme fil conducteur, étant donné que de nombreuses technologies en développement envisagent d'utiliser le dihydrogène comme stockage d'énergie chimique pour des piles à combustibles.

## Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Les calculs de thermodynamique doivent être réalisés avec la rigueur demandée en CPGE : définition du système, des conditions de l'étude ( $p$ ,  $T$  constant), choix du potentiel thermodynamique.

Les potentiels standard sont quasi-exclusivement tabulés par rapport à l'électrode standard à hydrogène.

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

### Expérience 1 : Mesure de la résistance interne d'une pile Daniell

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 compartiment (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  $\text{Cu}^{2+}$  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.

Afin de bien placer le cadre de cette expérience, il pourrait être parlant de réaliser un petit schéma du circuit électrique pour préciser la convention générateur au bornes de la pile et l'équivalence avec le générateur de Thévenin (sans toutefois passer trop de temps sur ces aspects qui ne sont pas spécifiques à la chimie).

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'enchaîner sur les facteurs influençant cette résistance interne.

### Expérience 2 : Charge et décharge d'un accumulateur au plomb

Cette expérience a comme objectif la réalisation d'un accumulateur dit « au plomb », qui est un modèle des batteries de voiture.

Les deux électrodes sont :

- pôle négatif  $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$
- pôle positif  $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$

Comme toutes les espèces chimiques sont solides, il n'est pas nécessaire d'avoir deux compartiments dans ce dispositif électrochimique. En revanche, il faut s'assurer que le sulfate de plomb(II)  $\text{PbSO}_4$  précipite bien, c'est pourquoi on utilise de l'acide sulfurique assez concentré comme électrolyte.

Un deuxième avantage dû au fait que toutes les espèces sont solides est que la force électromotrice de cet accumulateur est très stable (pas de dépendance en concentration dans la loi de Nernst).

D'un point de vue pratique, la première charge de l'accumulateur est particulière : il faut former la couche d'oxyde de plomb(IV)  $\text{PbO}_2$  à la surface du pôle positif. Les cycles décharge/charge qui suivent sont en revanche reproductibles.

Afin de vous gagner du temps, il est possible de réaliser un suivi des charges et décharges grâce à une acquisition en direct via une galette SYSAMP (Synchronie ou LatisPro) de la tension et de l'intensité du courant (tension aux bornes d'une résistance). Il suffit ensuite d'intégrer la courbe de l'intensité en fonction du temps pour connaître la charge reçue ou délivrée par l'accumulateur. Cela vous permet de plus d'éviter à devoir maintenir un courant constant.

Les calculs de rendement charge/décharge réalisés sont pertinents, étant donné qu'ils permettent ensuite de comparer cet accumulateur à d'autres systèmes présents sur le marché ou en développement (batteries au lithium, pile à combustible, ...)

D'un point de vue technologique, cet accumulateur possède une très longue durée de vie et un rendement de conversion énergétique très satisfaisant. Il présente en revanche deux inconvénients : la toxicité du plomb (même si les filières de recyclage sont assez sûres) et la faible capacité massique de l'accumulateur (le plomb est un élément très lourd).

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

La réflexion proposée portait sur l'utilisation des smartphones dans le cadre de l'enseignement de physique-chimie (niveau lycée ou CPGE).

Plusieurs points intéressants ont été soulevés et développés :

- la possibilité de discrimination entre des élèves possédant ou ne possédant pas de smartphone
- le risque de casse potentiel de ces objets coûteux
- la difficulté de pouvoir s'assurer que le smartphone est utilisé uniquement pour l'activité proposée
- la grande technologie contenue dans le smartphone permettant de réaliser des expériences par les élèves (capteur photo/vidéo, accéléromètre, navigation internet pour des recherches, partage de connaissances)
- l'intérêt de faire utiliser des objets des élèves dans un usage différent de celui habituel, afin de les impliquer davantage dans leur apprentissage

L'objectif d'une telle réflexion est à mon sens de montrer que vous avez connaissance du public que vous aurez dans la classe, et que vous les impliquez dans leur apprentissage.

### **Propositions de manipulations – Bibliographie :**

- Electrolyse de l'eau
- Electroraffinage du cuivre
- Electrodeposition d'un métal (cuivre, zinc, ...)