

LC18 – CONVERSION RÉCIPROQUE D'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE EN ÉNERGIE CHIMIQUE (CPGE)

9 juin 2021

Corentin Naveau & Simon Jeanne

Niveau : CPGE

Prérequis

- Oxydoréduction
- Équation de Nernst
- Premier et second principe de la thermodynamique
- Potentiel chimique
- Courbe i-E

Expériences

- 🔥 Pile Daniell
- 🔥 Électrolyse de l'eau

Table des matières

1	Énergie chimique vers énergie électrique	3
1.1	Les piles	3
1.2	Lien avec la thermodynamique	3
1.3	Puissance et rendement d'une pile	4
2	Énergie électrique vers énergie chimique	4
2.1	Électrolyse	4
2.2	Autres utilisation de l'électrolyse	4

Programme

3. Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage	
3.1. Conversion d'énergie chimique en énergie électrique	

© Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, 2013

38

<http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr>

Approche thermodynamique.	Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.
	Citer la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction.
	Déterminer la capacité d'une pile en Ah.
Approche cinétique.	Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide.
	Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique.
	Mettre en œuvre une démarche expérimentale utilisant des piles.
3.2. Conversion d'énergie électrique en énergie chimique	
Caractère forcé de la transformation. Électrolyseur.	Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil.
	Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.
Dépôt électrolytique.	Évaluer l'épaisseur d'un dépôt électrolytique ou la masse de produit formé pour une durée donnée d'électrolyse.
Recharge d'un accumulateur.	Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur.
	Évaluer l'épaisseur d'un dépôt électrolytique ou la masse de produit formé pour une durée donnée d'électrolyse.
	Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer la recharge d'un accumulateur et prévoir la valeur de la tension de seuil.
	Approche documentaire : à partir de documents sur des accumulateurs (lithium ion, nickel-métal hydrure), comparer la constitution, le fonctionnement, et l'efficacité de tels dispositifs.

FIGURE 1 – Programme PSI

Introduction

Vous avez déjà vu les piles en long, en large et en travers : équation de Nernst, courbe intensité-potentiel d'une électrode... Les piles n'ont plus de secret pour vous.

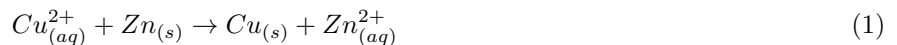
Vraiment ? Pourtant cette fameuse équation de Nernst, si centrale, elle sort d'où ? Du cerveau malade d'un laborantin fou ?

Aujourd'hui, nous allons voir comment la thermodynamique nous apporte un nouveau regard sur ce sujet.

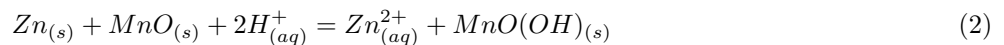
1 Énergie chimique vers énergie électrique

1.1 Les piles

Étudions comment récupérer de l'énergie électrique à l'aide d'une pile. Nous allons prendre pour exemple la plus célèbre des piles : la pile Daniell, que vous connaissez déjà. On montre un montage pile Daniell sur la paillasse. La réaction globale de la pile est :



Comme la réaction a lieu entre les ions cuivres en solution et l'anode de Zinc, on est obligé de séparer la pile en deux demi-pile reliée par un pont salin. Les piles de tout les jours sont des piles alcalines d'équation :



Comme la réaction a lieu entre les deux solides de l'anode (zinc) et de la cathode (oxyde de manganèse), on peut les mettre dans la même solution : tant que les solides ne se touchent pas, la pile fonctionne. Le défaut étant que la cathode se recouvre petit à petit d'une couche de manganite qui réduit la performance de la pile.

1.2 Lien avec la thermodynamique

Vous connaissez déjà l'équation de Nernst, qui dit qu'à chaque demi-pile on peut associer un potentiel :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (3)$$

Si bien que la tension à vide au borne d'une pile vaut :

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q_r) \quad (4)$$

Normalement, cette équation doit vous rappeler quelque chose que vous connaissez déjà, celle de l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q_r) \quad (5)$$

L'équation de Nernst aurait elle une origine thermodynamique ? Voyons cela de plus près.

L'enthalpie libre $G = U + PV - TS$. Ainsi pour une petite variation dG à pression et température constante (condition dans lesquels l'enthalpie libre est un potentiel thermodynamique) on a :

$$\begin{aligned} dG &= \delta Q + \delta W + PdV - TdS \\ dG &= TdS_{ech} - PdV + \delta W_{elec} + PdV - TdS_{ech} - TdS_{cree} \\ dG &= \delta W_{elec} - TdS_{cree} \end{aligned}$$

D'après le second principe, $dS_{cree} > 0$. On a donc $\delta W_{elec} > dG$.

Le travail électrique que la pile fournit à l'extérieur, $-\Delta W_{elec}$ est donc forcément inférieur à $-\Delta_r G$ l'enthalpie libre de réaction.

Voyons de plus près $-\Delta W_{elec}$ le travail fourni par la pile.

$$-\delta W_{elec} = U Idt = UnF d\xi \quad (6)$$

Ainsi, dans le cas d'une transformation réversible :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q_r) = -UnF \quad (7)$$

La tension U aux bornes de la pile est donc :

$$U = -\frac{\Delta_r G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln(Q_r) = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q_r) \quad (8)$$

On retrouve bel et bien Nernst.

Remarque : Cette tension est la tension au borne de la pile à vide. En effet, dès que le courant passe, il y a apparition de processus irréversible, et la tension baisse.

1.3 Puissance et rendement d'une pile

On refait la même manip que dans la partie 2.2 de la leçon LC1, mais cette fois on va plus loin dans les explications.

La tension au borne de la pile suit une loi en $U = U^0 - rI$, avec U^0 la tension à vide et r la résistance interne. On comprend désormais que cette résistance interne est le siège de processus irréversibles.

On retrouve les mêmes résultats que dans la LC1, à savoir que la puissance max est atteinte lorsque le rendement est à 50% du rendement maximale.

On peut désormais expliquer ce rendement maximale, en effet :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (9)$$

Dans le cas de la pile Daniell dans des conditions standards et à 25°C, on a :

$$\eta_{max} = \frac{-\Delta_r G^0}{-\Delta_r H^0} = \frac{-216800 - (T \times -14.0)}{-216800} = 98\% \quad (10)$$

2 Énergie électrique vers énergie chimique

Nous venons de voir comment transformer de l'énergie chimique en énergie électrique. Mais peut-on faire l'inverse ?

2.1 Électrolyse

Le principe d'une électrolyse est de forcer une réaction d'oxydoréduction alors que $\Delta_r G > 0$. On doit pour cela fournir un travail électrique $\delta W_{elec} > dG > 0$.

On réalise l'électrolyse de l'eau (protocole du TP électrolyse et courbe i-E).

- Courant continu pendant x minutes -> Le ratio $\xi \Delta_r G$ (l'énergie chimique emmagasinée) et l'énergie électrique fournie nous donne un rendement de transformation de l'énergie électrique en énergie chimique. A cause des processus irréversible, ce rendement ne peut pas être de 1.

- Rampe lente (avec un gbf ou latis pro mais latis pro n'est pas intuitif pour ça) pour tracer les courbes i-E (acquisition du courant, du potentiel entre chaque électrodes et une électrode de référence). Sur les courbe i-E, on voit que accélérer l'hydrolyse (augmenter le courant) demande d'augmenter la tension, et donc d'augmenter l'énergie perdue par dissipation. Il faut donc choisir entre une électrolyse lente à bon rendement et une électrolyse rapide à faible rendement.

2.2 Autres utilisation de l'électrolyse

Si l'électrolyse consomme de l'énergie électrique, ce n'est pas toujours pour la stocker.

On peut penser au traitement des minerais (mise sous forme d'ions de métaux, synthèse du Zn), ou encore la création d'un dépôt électrolytique sur une surface afin de la protéger de la corrosion.

Conclusion

Dans cette leçon, nous avons pu (grâce à la thermodynamique) donner une justification de l'équation de Nernst que vous connaissez depuis longtemps. Cela nous à également permis de jeter un nouveau regard sur les piles et sur l'électrolyse.