

Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

18 juin 2021

Leçon de niveau prépa : on prendra la classe de PSI.

Prérequis. Réactions d'oxydoréduction, approche thermodynamique, cinétique électrochimique.

Notions à développer. Tiré du programme : établir l'équation reliant le travail électrique à la variation d'enthalpie libre. Relation entre tension à vide d'une pile et enthalpie libre de réaction. Capacité d'une pile en Ah. Courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide. Paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique.

Utiliser des courbes i-E pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur. Déterminer un rendement faradique. Evaluer l'épaisseur d'un dépôt électrolytique ou la masse de produit formé pour une certaine durée d'électrolyse. Avec les courbes i-E justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur. Prévoir la valeur de la tension seuil. Comparer constitution, fonctionnement, efficacité.

Manip-support. Electrolyse de l'eau. Pile Daniell.

Dans de précédents cours les étudiants ont pu étudier les bases de la thermodynamique et de la cinétique des réactions chimiques en général et de l'oxydo-réduction en particulier.

Dans cette leçon je fais le choix de me concentrer sur les piles et les électrolyseurs.

1 Conversion d'énergie chimique en énergie électrique.

Un générateur électrochimique (pile, accumulateur, pile à combustible...) est un dispositif qui utilise une réaction chimique pour débiter un courant électrique : c'est un dispositif de conversion de l'énergie chimique en énergie électrique.

1.1 Constitution d'un générateur électrochimique

Un générateur électrochimique se constitue schématiquement de trois parties : deux électrodes séparées par un électrolyte. Les électrodes sont reliées à un circuit électrique. Par exemple, pile Daniell : électrode de zinc, électrode de cuivre, séparées par l'électrolyte constitué des solutions de sulfate de zinc et sulfate de cuivre reliées par un pont salin.

Aux électrodes se produisent des réactions d'oxydo-réduction : l'électrode sur laquelle se produit une réduction est la cathode, celle sur laquelle se produit l'oxydation est l'anode. Pour une pile, la cathode est la borne + et l'anode la borne -. Le principe est de faire que le transfert d'électrons ne se fasse pas directement entre l'oxydant et le réducteur mais qu'on fasse transiter les électrons échangés dans un circuit électrique, où ils permettront de mettre des appareils en fonctionnement.

Présenter la pile Daniell, les couples en présence, les deux demi-piles, l'équation bilan $Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$

1.2 Thermo.

Appliquons premier et second principes de la thermodynamique à la pile. Voir toute la PSI en fiches chez Dunod.

$$dU = \delta Q + \delta W_p + \delta W_{elec}$$

avec $\delta Q = T(dS - \delta S_{cr})$

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = T(dS - \delta S_{cr}) - PdV + \delta W_{elec} + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = \delta W_{elec} + VdP - SdT - T\delta S_{cr}$$

à température et pression constantes :

$$dG = \delta W_{elec} - T\delta S_{cr}$$

Puisque l'entropie créée est toujours positive cela conduit à $dG \leq \delta W_{elec}$ (égalité dans le cas réversible).

De plus :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} \Leftrightarrow dG = \Delta_r G d\xi$$

On exprime le travail électrique via la tension à vide de la pile :

$$\delta W_{elec} = -U_{pile} dq$$

avec U_{pile} la tension à vide aux bornes de la pile. On peut exprimer $dq = nF d\xi$ avec n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction.

Cas réversible.

$$\Delta_r G = -nF e_{pile}$$

Et en conditions standard, $\Delta_r G^\circ = -nF e_{pile}^\circ$ ne dépendant que de la température.

e_{pile} est la tension à vide calculée via la loi de Nernst, c'est la différence des potentiels des électrodes à courant nul. C'est la *force électromotrice* de la pile.

Cas irréversible.

$$dG = -nFU_{pile} d\xi - T\delta S_{cr}$$

En conséquence on a nécessairement $U_{pile} < e_{pile}$ (l'enthalpie libre est une fonction d'état, elle ne dépend pas du chemin suivi). Ces pertes sont causées par des surtensions ou la résistance interne de la pile. Elles sont observables quand la pile débite un courant (on n'est plus en conditions réversibles).

Calculer la tension à vide théorique de la pile Daniell, et mesurer celle de la pile construite à la paillasse. La faible différence observée peut être due au potentiel de jonction.

Relation pour trouver $K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$; pour la pile Daniell on a une transformation qu'on peut considérer comme étant totale, et on peut alors trouver

la quantité totale d'électricité qui peut être débitée par la pile. On l'exprimera en Coulomb puis en Ampère-heure ($1\text{Ah} = 3600\text{C}$), avec la pile Daniell qu'on a construite (faire un tableau d'avancement).

Potentiel de la pile usagée : c'est celui pour lequel $\Delta_r G = 0$ ce qui correspond donc à une différence de potentiel nulle entre les électrodes. C'est le principe de la pile : le potentiel tend à s'équilibrer à l'intérieur de la pile, c'est pour cela qu'un courant est débité.

1.3 Cinétique.

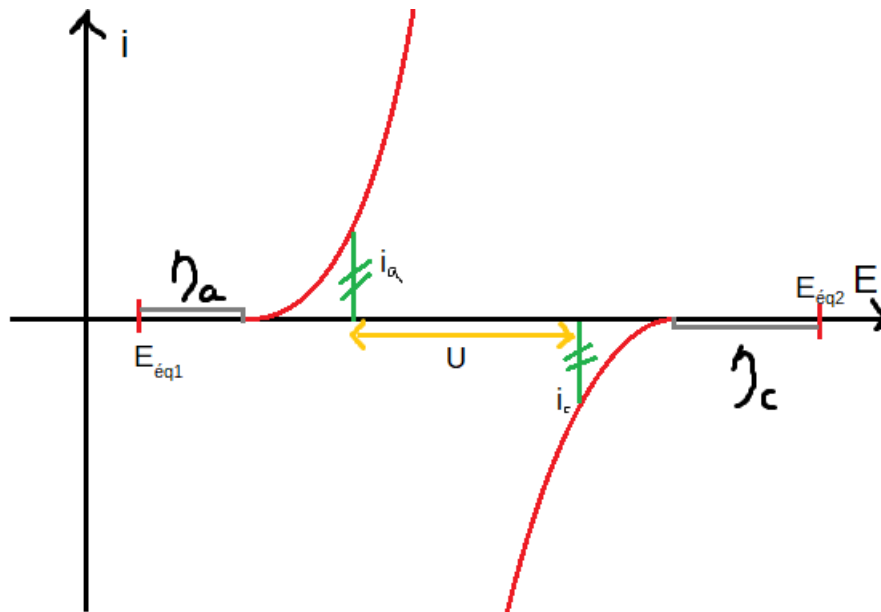
Le courant débité par la pile est directement lié à la cinétique de la réaction d'oxydo-réduction.

Courbes i - E : nécessité d'avoir les mêmes courants en valeur absolue à l'anode et à la cathode ($i_a = -i_c$) (conservation de la charge).

Détermine la force électromotrice lorsque la pile est en fonctionnement, en raison des surtensions et chutes ohmiques. La véritable tension aux bornes de la pile alors qu'elle débite doit être corrigée au regard de cette étude cinétique qui complète l'étude thermodynamique :

$$U = E_c - \eta_c - E_a + \eta_a - R \times I$$

Attention aux signes lorsqu'on définit les surtensions. Petite résistance interne (chute ohmique) : grande surface des électrodes, électrolytes très conducteurs, et petite distance entre électrodes (pont salin plus petit entre autres).



On calculera l'énergie électrique fournie par la pile. Notion d'énergie électrique massique.

On peut chercher à tracer la courbe $U = f(I)$ pour la pile Daniell employée. Cela permet de mesurer la résistance interne de la pile. Il n'y a pas de surtension car les deux couples sont rapides (si je ne dis pas de bêtises).

2 Conversion d'énergie électrique en énergie chimique.

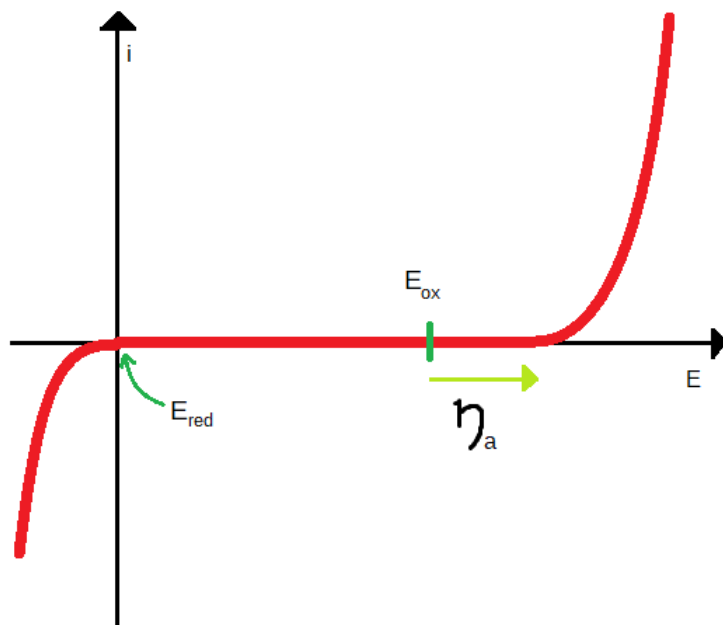
Les électrolyseurs. On a vu qu'on pouvait employer une réaction d'oxydoréduction spontanée entre des espèces chimiques pour récupérer un travail électrique. Les électrolyseurs réalisent l'opération inverse : en forçant le passage d'un courant dans le sens inverse de celui de la réaction spontanée, on force une transformation qui ne se fait pas spontanément : on convertit de l'énergie électrique en énergie chimique.

2.1 Electrolyse de l'eau

On s'intéresse à l'électrolyse de l'eau, qui est un procédé utilisé pour la fabrication de dihydrogène. On utilisera une cuve à électrolyse avec électrodes de platine.

Présenter les couples de l'eau et la réaction effectuée. Existence de surtensions : on doit se mettre à une tension supérieure à celle donnée par Nernst.

On tracera la courbe intensité-potentiel de l'eau sur des électrodes de platine, mise en évidence de surtensions, dépendant de la nature des électrodes. Prévion des pH de réduction et d'oxydation des couples en présence par la loi de Nernst : couples H^+/H_2 on s'attend à 0V ; pour O_2/H_2O on s'attend à 1,23V (on est à pH très bas grâce à l'acide sulfurique 1M). Dans les faits on a une surtension sur l'oxydation.



Electrolyse : rendement faradique (rapport entre masse effectivement formée et masse qu'on devrait former avec un rendement de 100%). On utilisera le volume des éprouvettes et l'équation d'état des gaz parfaits en considérant que le gaz est pur et à la pression atmosphérique (équilibre). On fera le test caractéristique après coup.

Quantité de dihydrogène attendue à la cathode : $2H^+ + 2e^- = H_2$ et $n(H_2)_{attendue} = \frac{i\Delta t}{2N_A} = \frac{PV}{RT}$ en prenant $P = 1atm$

Autres applications : purification des métaux (anode en cuivre impur, cathode en cuivre pur : le cuivre de l'anode est oxydé pour se réduire sur la cathode, sans les impuretés associées.

3 Accumulateurs

la "pile rechargeable", à voir si on met ça en ouverture ou pas. Voici des éléments de réflexion pour se préparer.

Un accumulateur au plomb est un type particulier de dispositif électrochimique qui peut fonctionner dans les deux sens : comme une pile (générateur) ou comme un électrolyseur (récepteur). Il lui est ainsi possible de délivrer un courant spontanément puis de le recharger en énergie chimique en branchant à ses bornes un générateur qui force la réaction en sens inverse. Il est constitué de deux électrodes de plomb plongées dans l'acide sulfurique. L'une des deux électrodes est recouverte d'oxyde de plomb PbO_2 . Les couples mis en jeu aux électrodes sont : PbO_2/Pb^{2+} ($E^\circ \approx 1,46V$) et Pb^{2+}/Pb ($E^\circ \approx -0,13V$). Lors de la décharge, l'électrode de plomb (sans oxyde) est l'anode et fournit les électrons (Pb devient Pb^{2+}) ; l'électrode d'oxyde de plomb est la cathode (PbO_2 devient Pb^{2+}) ; les deux électrodes se désagrègent.

Lors de la recharge, l'oxyde de plomb est restauré et le plomb est lui aussi restauré.

Contrainte lors de la recharge d'un accumulateur : il faut que les deux couples mis en jeu soient renversables. Dans la théorie toutes les piles peuvent être rechargées, en pratique des phénomènes empêchent pour la plupart des dispositifs la recharge de se faire correctement. Par exemple l'électrolyse du solvant : cela peut créer un dégagement gazeux qui peut faire exploser la pile.

3.1 Décharge

Les analyses thermodynamique et cinétique sont les mêmes que pour la pile (tension à vide prévue par $\Delta_r G = -nFe$; existence de surtensions...).

3.2 Recharge

La recharge est possible si les couples sont *renversables*. Une analyse thermodynamique donne que la tension à appliquer aux bornes de la pile est égale à sa force électromotrice si on veut recharger la pile. Cependant la cinétique ajoute l'existence de surtensions.

Conclusion

L'étude des conversions entre énergie chimique et énergie électrique est un exemple frappant de la nécessité de combiner l'analyse thermodynamique à l'analyse cinétique de ces réactions.

Beaucoup d'applications : protection de métaux par dépôt, génération d'électricité, production de dihydrogène ou d'autres espèces (dichlore et sodium).

Ouverture : autres générateurs électrochimiques (piles à combustible, accumulateurs).

Prévoir d'autres types de piles que la pile Daniell (pile Leclanché par exemple (pile saline), anode en zinc et cathode en dioxyde de manganèse ; pile au lithium (avantage d'être très réducteur et très léger, mais problèmes d'électrolytes en raison des réactions violentes avec l'eau possibles). Notion d'énergie massique, à prendre en compte pour l'optimisation des systèmes portables, embarqués.

Bibliographie

<http://agreg-remigereau.e-monsite.com/medias/files/lc26-conversion-reciproque.pdf>
http://alexandrefafin.free.fr/Agregation/Chimie/LC20_2017-2018_ConversionEnergieElectriqueEnergieChimique.pdf
http://alexandrefafin.free.fr/Agregation/Chimie/LC20_conversion_reciproque_d_energie_electrique_en_energie_chimique.pdf
Miomandre, F. , Sadki, S. et Audebert, P. (2019). *Electrochimie : des concepts aux applications*. Dunod.
<https://www.f-legrand.fr/scidoc/docmml/sciphys/electrochim/conversion/conversion.html>
https://www.lycee-champollion.fr/IMG/pdf/accumulateur_au_plomb_-_elements_de_correction.pdf