

LC 27(20) - Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

11 octobre 2016

Fuxa Étienne & Castanié Aurore

Niveau : CPGE

Commentaires du jury :

Inexistants. Rien non plus dans le book...

Bibliographie :

- JFLM 1

- Des expériences de la famille Réd-Ox, Cachau-Herreillat

- L'oxydoréduction, Sarrazin

Prérequis

Etat standard

Potentiels thermodynamiques

Potentiels de Nernst

Activité

Expériences

Pile Daniell

Electrolyse d'une solution de sulfate de sodium

Accumulateur au plomb

Table des matières

I. Bases théoriques de l'électrochimie

I.1. Rappels et définitions

I.2. Lien entre énergie chimique et électrique

I.3. Potentiel d'électrode

II. De l'énergie chimique à l'énergie électrique : la pile Daniell

II.1. Présentation de la pile

II.2. Expérience

III. De l'énergie électrique à l'énergie chimique : électrolyse d'une solution Na_2SO_4

III.1. Principe d'une électrolyse

III.2. Expérience avec une solution de Na_2SO_4

IV. Conversion "réversible" : l'accumulateur au plomb

IV.1. État initial et première charge

IV.2. Fonctionnement ultérieur

IV.3. Détermination du rendement en courant et en énergie

Intro

L'objectif de cette leçon est d'illustrer quelques options permettant la conversion d'énergie chimique en énergie électrique (évidemment pas de manière exhaustive) tout en gardant une approche "énergétique". Après un rappel des notions théoriques liées aux réactions d'oxydoréduction nous mettrons en évidence cette conversion énergétique par quelques expériences choisies car elles diffèrent de par la nature des possibilités qu'elles ouvrent : pile Daniell, électrolyse de l'eau et accumulateur au plomb.

I. Bases théoriques de l'électrochimie

I.1. Rappels et définitions

- réducteur : espèce susceptible de libérer un électron.
- oxydant : espèce susceptible de capter un électron.

Les formes réduites (oxydant) et oxydées (réducteur) d'une espèce chimique forment un couple Ox/Red, communément appelé "couple redox". Exemples : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $2\text{H}^+/\text{H}_2$, ...

- Réduction : diminution du nombre d'oxydation d'une espèce. Réaction qui a lieu à la cathode.
- Oxydation : augmentation du n.o. d'une espèce. Réaction qui a lieu à l'anode.

Demi-équation d'un couple redox : $\alpha \text{Ox} + n e^- = \beta \text{Red}$ (ici écrit dans le sens d'une réduction).
Exemple : $2 \text{H}^+_{(aq)} + 2 e^- = \text{H}_{2(g)}$

⚠ attention ⚠ : il faut parfois équilibrer en faisant intervenir des espèces en solutions. Exemple du couple PbO_2/Pb : $\text{Pb}_{(s)} + 4 \text{H}^+_{(aq)} + 4 e^- = \text{Pb}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Une réaction d'oxydoréduction est la réaction survenant, si la thermodynamique et la cinétique le permettent, lorsque l'oxydant d'un couple se trouve en présence du réducteur d'un autre couple. L'équation bilan est obtenue par la sommation des demi-équations en prenant soin d'équilibrer les quantités d'électrons échangés.

Exemple pour $2\text{H}^+/\text{H}_2$ et PbO_2/Pb : $\text{Pb}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_{2(g)} + \text{PbO}_{2(s)}$

I.2. Lien entre énergie chimique et électrique

Démonstration de la formule $\Delta_r G = -nFE$, qui fait le lien entre énergie chimique et travail électrique. Avec F la constante de Faraday ($F = e N_A = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), n le nombre d'électrons échangés dans la réaction et E la force électromotrice.

I.3. Potentiel d'électrode

On rappelle la formule de Nernst pour un couple redox :

$$E_i = E_i^0 + \frac{RT}{n_i F} \ln \frac{[a(\text{Ox}_i)]^{\alpha_i}}{[a(\text{Red}_i)]^{\beta_i}}$$

Avec R la constante des gaz parfaits et $a(X)$ l'activité de l'entité chimique X . On peut montrer que la f.e.m. E mise en jeu dans une réaction faisant intervenir les couples redox (1) et (2) s'écrit :

$$E = |E_{(2)} - E_{(1)}|$$

II. De l'énergie chimique à l'énergie électrique : la pile Daniell

II.1. Présentation de la pile

Les couples redox intervenants sont Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn , dont les demi-équations s'écrivent :

- $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2 e^-$
- $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)}$

L'équation bilan s'écrit donc $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}_{(aq)}^{2+}$. Par ailleurs les valeurs tabulées des enthalpies libres standard de formation des espèces prenant part à la réaction permettent d'aboutir à $\Delta_r G^0 = -212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour cette réaction. Cela signifie qu'en partant d'un état initial correspondant à l'état standard, la réaction se fait dans le sens de la formation de cuivre solide : le cuivre est réduit à la cathode et le zinc oxydé à l'anode. On en déduit que l'électrode de cuivre sera le pôle positif de la pile et celle de zinc le pôle négatif. En assimilant activité à concentration pour les espèces en solution :

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

II.2. Expérience

Matériel

- 2 béchers de 150mL
- Une plaque de cuivre et une de zinc (découpées)
- Solution de CuSO_4 à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Solution de ZnSO_4 à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- un pont salin
- 2 millivoltmètres
- une boîte AOIP (x1000)
- 2 pinces "crocodile"

≈ 10 min

⚠ attention ⚠ : par soucis de simplicité, on choisit des concentrations en ions cuivre (II) et zinc (II) identiques de sorte à obtenir $E = |\Delta E_i^0|$. On partira du principe que les concentrations évoluent peu le temps de l'expérience.

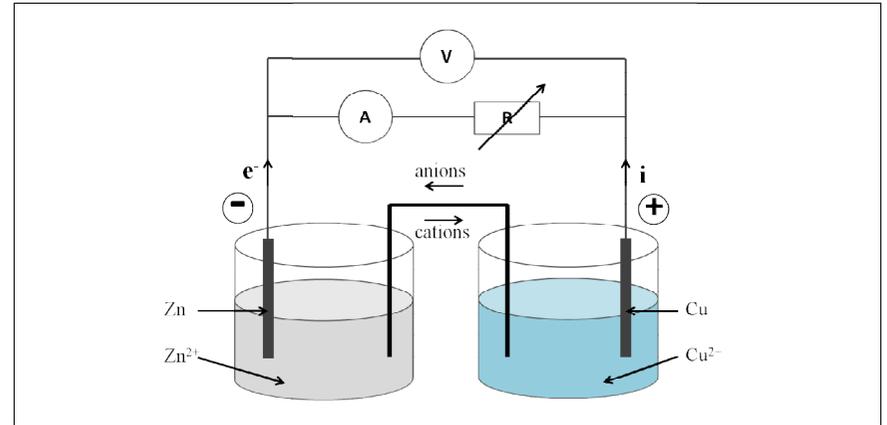


Figure 1 : schéma du montage de la pile Daniell

On mesure les valeurs de $\{U; i\}$ en faisant varier la résistance de charge dans laquelle on fait débiter la pile afin de tracer la caractéristique $U=f(i)$. On doit obtenir une relation de la forme $U = E - r_{int} i$ où E et r_{int} désignent la f.e.m. et la résistance interne, cette dernière étant principalement attribuable au pont salin. On doit également remonter via la formule démontrée précédemment à une valeur $\Delta_r G^0$ cohérente avec la f.e.m. mesurée.

Commentaire rapide sur la forme de la caractéristique obtenue : influence E et r_{int} sur $P_{\text{utilisable}}$ (aux bornes de la charge). Adaptation de la charge.

III. De l'énergie électrique à l'énergie chimique : électrolyse d'une solution Na_2SO_4

III.1. Principe

Une électrolyse consiste à tirer profit de l'énergie électrique fournie par une alimentation pour activer une réaction d'oxydoréduction autrement thermodynamiquement impossible. On plonge deux électrodes identiques dans une solution contenant les espèces à électrolyser (ici, H_2O).

On a présence d'ions H^+ et HO^- en solution (autoprotolyse de l'eau). On a alors oxydation de HO^- à l'anode et réduction de H^+ à la cathode :

- $2\text{H}_{(aq)}^+ + 2 e^- = \text{H}_{2(g)}$
- $4\text{HO}_{(aq)}^- = \text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O} + 4 e^-$ qui s'écrit également : $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4 e^-$

La réaction devient thermodynamiquement possible si on applique une f.e.m. telle que $\Delta_r G = 0$, c'est à dire une tension égale (en valeur absolue) à la différence de potentiel standard des deux demi-couples : $\Delta E^0 = 1,23 \text{ V}$.

III.2. Réalisation et interprétation

Préparer une solution de Na_2SO_4 à pH=7 en introduisant du Bleu de Bromothymol (I.C., virage vers pH=7, forme acide jaune, forme basique bleue). Tapisser une boîte de Pétri puis faire plonger deux électrodes de platine.

Matériel :

- Une boîte de Pétri
- Solution de Na₂SO₄ à 0,2 mol.L-1
- Solution de H₂SO₄ et NaOH (pour ajuster le pH à 7)
- BBT
- 2 électrodes de platine
- 1 support
- Une alimentation continue
- 2 millivoltmètres

≈ 5 min

⚠ attention ⚠ : diluer suffisamment H₂SO₄ et NaOH pour qu'une goutte ne fasse pas basculer le pH de 10 à 3 (par exemple) ... Par ailleurs, utiliser une "grande" quantité de BBT de sorte à obtenir un vert profond (et non translucide) qui permette de bien observer le phénomène !

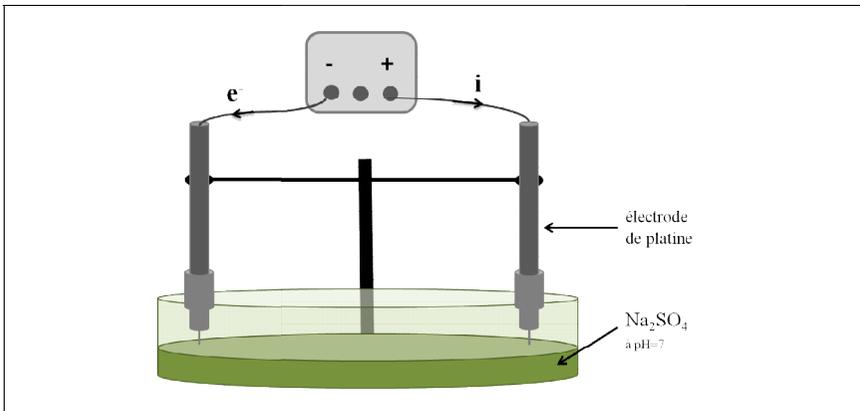


Figure 2 : schéma du montage de l'électrolyse d'une solution de Na₂SO₄

On constate que le potentiel à appliquer pour faire apparaître un courant est supérieur à la valeur attendue (notion de surtension).

Lors de l'électrolyse, on a production d'ions H⁺ à l'anode (oxydation) et consommation de H⁺ à la cathode (réduction). On a donc localement une baisse (resp. élévation) du pH à l'anode (resp. cathode), d'où les couleurs observées.

Mise en évidence de la différence de mobilité de H⁺ et HO⁻ via la forme des couleurs.

IV. Conversion "réversible" : l'accumulateur au plomb

IV.1. État initial et première charge

Système initialement parfaitement symétrique. Au cours de la première charge on force un courant avec l'alimentation continue pour observer une oxydation du plomb à l'anode et une réduction de H⁺ à la cathode :

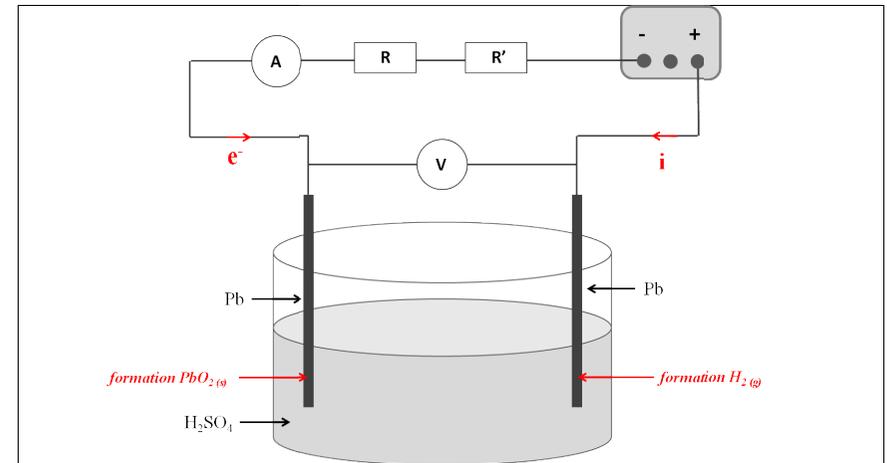
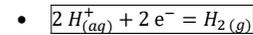
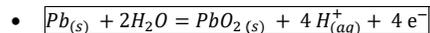


Figure 3 : Schéma de la première charge de l'accumulateur au plomb

IV.2. Fonctionnement ultérieur

Lorsque l'on coupe l'alimentation, le système formé se décharge : la cathode devient l'anode et vice-versa. L'oxyde de plomb est alors réduit en PbSO₄ à une électrode et le Pb est oxydé en PbSO₄ à la seconde. La décharge s'achève lorsque les deux électrodes sont recouvertes de sulfate de plomb (retour à un système symétrique, *différent du système initial*).

Les charges et décharges ultérieures feront intervenir le couple PbO₂/PbSO₄ à la première électrode et le couple PbSO₄/Pb à la seconde :

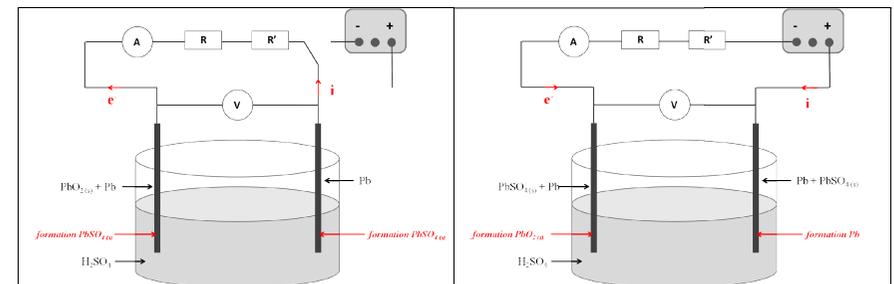
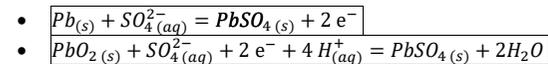


Figure 4 : schéma des charges et décharges successives

IV.3. Détermination du rendement en courant et en énergie

Matériel :

- Un bécher
- Une solution de H_2SO_4 à 1 ou 2 mol.L⁻¹
- 2 plaques de plomb décapées
- 1 support
- 1 alimentation continue
- 1 millivoltmètre (*utilisé en ampèremètre*)
- 1 ordinateur avec carte d'acquisition
- 2 boîtes AOIP pour former R (*pour ajuster le courant de décharge*)
- 1 boîte AOIP pour R' (*pour la mesure du courant via la carte d'acquisition*)

≈ 10 min

⚠ attention ⚠ : penser à faire fonctionner l'alimentation en mode "current control" pendant la charge afin de s'assurer d'un courant de charge constant (le mesurer à l'ampèremètre), et trouver en préparation une valeur de R permettant d'obtenir un courant proche lors de la décharge. Cela permet d'avoir un temps de décharge du même ordre de grandeur que le temps de charge.

En partant d'un accumulateur déchargé, lancer l'acquisition sous LatisPro et charger l'accumulateur pendant au maximum la moitié du temps prévu pour l'acquisition (1 à 2 minutes). Décharger ensuite l'accumulateur. Utiliser le tableur pour intégrer le courant ayant circulé à travers l'accumulateur pendant la charge et la décharge afin de calculer le rendement coulombique. Faire de même avec la puissance pour obtenir le rendement énergétique (qui doit être plus faible).

$$\bullet \eta_C = \frac{\int_{\text{décharge}} |I| dt}{\int_{\text{charge}} |I| dt}$$

$$\bullet \eta_W = \frac{\int_{\text{décharge}} |E \cdot I| dt}{\int_{\text{charge}} |E \cdot I| dt}$$

⚠ attention ⚠ : A partir du moment où le pas temporel de l'acquisition est constant, sa valeur importe en théorie peu sur le calcul du rendement. On conseil tout de même d'utiliser 1s pour simplifier le calcul et obtenir des valeurs ayant un sens. De même, penser à mesurer à l'ohmmètre la valeur de R' pour l'injecter dans le tableur.

Conclusion

Nous avons en premier lieu rappelé les définitions inhérentes aux réactions d'oxydoréduction (oxydant, réducteur, anode, cathode, ...) puis montré par une approche thermodynamique le lien entre la variation d'énergie d'un système chimique et le travail électrique (fourni ou reçu). Nous avons ensuite illustré que l'exploitation de ces réactions permet une conversion de l'énergie chimique en énergie électrique soit à sens unique (production d'électricité par la pile ou forçage d'une réaction par électrolyse), soit de façon "réversible" avec un accumulateur.