

# LC 27 : CONVERSION RÉCIPROQUE D'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE EN ÉNERGIE CHIMIQUE

12 mai 2018

Tristan Guyomar & Ugo Petrone

*Beaucoup de tchatche. Pas beaucoup de science.*

MARTIN VÉROT.

## Niveau : CPGE

## Commentaires du jury

Rien d'indiqué dans le Book. Commentaire de JFLM sur la leçon 2016/2017 : Bien contextualiser la leçon et son intérêt pratique. Attention cependant à bien revenir à ce fil conducteur au cours de la leçon. Il faut bien insister sur l'aspect énergétique du titre de la leçon et y revenir le plus souvent possible avec les exemples traités.

## Programme MPSI-PTSI-TSI-MP-PT

MP-PT :

Conversion énergie chimique en énergie électrique : 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. 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.

Conversion énergie électrique en énergie chimique : Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil. Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur. Approche documentaire : à partir de documents sur des accumulateurs (lithium ion, nickelmétal hydrure, . . . ), comparer la constitution, le fonctionnement et l'efficacité de tels dispositifs.

## Bibliographie

- *Porteu-de-Buchère* → Référence pour les courbes i-E dans les annexes
- *JFLM 1* → Référence pour l'accumulateur au plomb
- *Chimie tout-en-un MP-PT, Dunod, B. Fosset and J. B. Baudin.* → Bouquin de prépa pour le contenu

## Prérequis

- 
- 

## Expériences

- ☞ Pile Daniell
- ☞ Accumulateur à plomb

## Table des matières

<b>1 Aspects thermodynamiques et cinétiques des réactions d'oxydoréduction</b>	<b>2</b>
1.1 Etude thermodynamique de fonctionnement d'une cellule électrochimique . . . . .	2
1.1.1 Variation élémentaire de l'enthalpie libre $dG$ . . . . .	2
1.1.2 Relation entre tension à vide et enthalpie libre de réaction . . . . .	3
1.1.3 Etude expérimentale de la pile Daniell . . . . .	3
<b>2 Etude cinétique de la cellule électrochimique</b>	<b>4</b>
2.1 L'électrolyse de l'eau : un cas pratique riche d'enseignement . . . . .	4
2.2 Retour sur la pile Daniell . . . . .	4
<b>3 Application : l'accumulateur à plomb</b>	<b>5</b>

## Introduction

Le stockage d'énergie électrique sous forme d'énergie chimique est largement utilisé par tout un chacun quotidiennement lors de l'utilisation d'appareil à piles, à batteries. A l'inverse, l'industrie chimique produit chaque années environ 40 000 tonnes d'aluminium grâce à l'électrolyse, *i.e* la transformation d'énergie électrique en énergie chimique. Le but de cette leçon est de se doter d'outils qui permettent de comprendre comment fonctionnent cette conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique. On pourra ainsi en découvrir de multiples applications.

## 1 Aspects thermodynamiques et cinétiques des réactions d'oxydoréduction

Dans cette partie on considère une cellule électrochimique, *i.e*, un ensemble de deux électrodes reliées par une jonction électrochimique. Cette cellule est le siège de réactions d'oxydoréduction. Il existe deux types de cellules électrochimiques :

- la **pile** qui convertit de l'énergie chimique en énergie électrique.
- l'**électrolyseur** qui convertit de l'énergie électrique en énergie chimique.

On peut alors fabriquer des **accumulateurs** qui sont des dispositifs électrochimiques pouvant fonctionner alternativement comme pile et comme électrolyseur.

### 1.1 Etude thermodynamique de fonctionnement d'une cellule électrochimique

#### 1.1.1 Variation élémentaire de l'enthalpie libre $dG$

[SCHEMA] Pour une cellule électrochimique siège de la réaction de fonctionnement :  $\text{Ox}_D + \text{Red}_G = \text{Ox}_G + \text{Red}_D$  avec  $z$  électrons échangés. Pour un avancement  $d\xi$  de la réaction on compte  $dN = zN_A d\xi$  électrons qui passent de gauche à droite par le circuit extérieur. On peut alors calculer facilement la charge associée :  $dq = zN_A e d\xi = z\mathcal{F}d\xi$  où  $\mathcal{F} = N_A e = 96485,33289 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ . On peut alors calculer le travail reçu par le circuit extérieur :  $\delta W_{\text{circuit}} = Edq = z\mathcal{F}Ed\xi$  ( $E = E_D - E_G$ ) et en déduire le travail élémentaire reçu par la cellule électrochimique :  $\delta W_{\text{cellule}} = -\delta W_{\text{circuit}} = -z\mathcal{F}Ed\xi$ .

On distingue la pile et l'électrolyseur par le signe de  $dW'$  :

- la pile fonctionne en générateur et  $dW' < 0$  donc  $E < 0$
- l'électrolyseur fonctionne comme un récepteur et  $\delta W' > 0$  donc  $E < 0$

On peut dès maintenant écrire les premier et second principes de la thermodynamique appliqués à la cellule électrochimique.

$$dU = \delta W_{\text{cellule}} + \delta Q + \delta W' \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{créée}} \quad \text{avec} \quad \delta W' = -P_{\text{ext}}dV \quad \text{et} \quad \delta S_{\text{créée}} \geq 0$$

Grâce à ces deux expressions on écrit la différentielle de l'enthalpie libre :  $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

$$dG = (P - P_{\text{ext}})dV + \left(1 - \frac{T}{T_{\text{ext}}}\right)\delta Q - T\delta S_{\text{créée}} - SdT + VdP + \delta W'$$

A l'équilibre thermomécanique :  $T = T_{\text{ext}}$  et  $P = P_{\text{ext}}$  d'où :  $dG = -SdT + VdP + \delta W' - T\delta S_{\text{créée}}$ .

On ne considère que des transformations isothermes et isobares donc à  $T$  et  $P$  fixées ( $dT = 0 = dP$ ) et :

$$dG = \delta W' - T\delta S_{\text{créée}}$$

. Le signe de  $\delta S_{\text{créée}}$  nous donne directement :  $\delta W' \geq dG$  et on a encore deux interprétations différentes pour une pile ou un électrolyseur :

- pour une pile :  $\delta W' < 0$  et  $-W' \geq -\Delta G$  que l'on peut lire comme : le travail fourni au circuit extérieur ( $-W'$ ) est inférieur ou égal à l'énergie maximale récupérable par le circuit extérieur ( $-\Delta G$ ).
- pour un électrolyseur  $\delta W' > 0$  :  $W' \geq \Delta G$  et  $\Delta G$  est alors l'énergie minimale à fournir à un électrolyseur pour forcer l'électrolyse.

### 1.1.2 Relation entre tension à vide et enthalpie libre de réaction

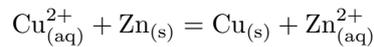
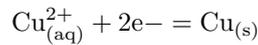
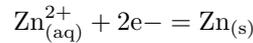
On reprend l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre établie précédemment qu'on applique à une transformation réversible ( $\delta S_{\text{créée}} = 0$ ) :  $dG = -SdT + VdP + \delta W'$ . Par ailleurs on peut écrire :  $dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$  et par identification on obtient :

$$\Delta_r G = -zFE \quad \text{qu'on a de la même façon pour les valeurs standards } \Delta_r G^\circ = -zFE^\circ$$

On retrouve un élément clé pour décrire l'évolution spontanée d'un système hors équilibre le signe de  $\Delta_r G$  qui est ici piloté par le signe de la différence de potentiel aux bornes de la cellule électrochimique !

### 1.1.3 Etude expérimentale de la pile Daniell

On va utiliser les notions décrites précédemment pour étudier la pile Daniell. Cette pile a été inventée par le chimiste britannique John Daniell en 1836 au moment où le développement du télégraphe faisait apparaître un besoin urgent de sources de courant sûres et constantes. La figure 1 représente la cellule électrochimique de la pile Daniell qui est constituée d'une demi-pile de zinc à gauche (électrode de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) reliée par un pont salin ( $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) à une demi pile de cuivre constituée d'une électrode de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). On écrit les demi-équations rédox des demi-piles pour déduire l'équation de fonctionnement de la pile :



De plus les valeurs tabulées des enthalpies libres standard de formation des espèces prenant part à la réaction permettent d'aboutir à  $\Delta_r G = 212 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  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 du cuivre solide. Le cuivre est donc réduit à la cathode et le zinc oxydé à l'anode. L'électrode de cuivre est alors le pôle positif et celle de zinc le pôle négatif.

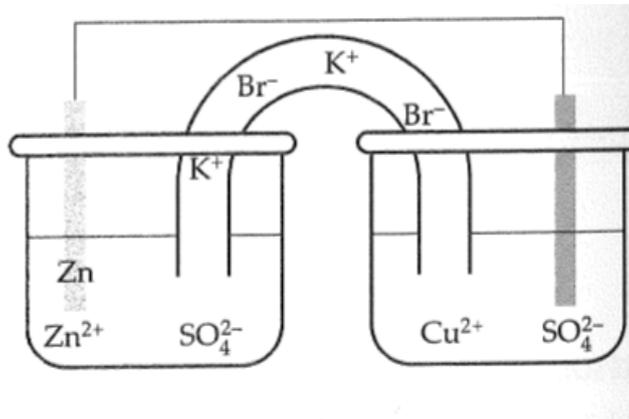


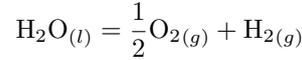
FIGURE 1 – Schéma de la pile Daniell

On a réussi à établir le lien entre  $\Delta_r G$  et  $E$  mais on n'a pas d'informations cinétiques permettant de déterminer la vitesse de réaction de l'électrolyse ou l'intensité débitée par la pile. C'est pourquoi on a besoin de faire appel aux courbes intensité-potentiel pour obtenir ces informations.

## 2 Etude cinétique de la cellule électrochimique

### 2.1 L'électrolyse de l'eau : un cas pratique riche d'enseignement

Comme dit précédemment, une électrolyse consiste à tirer profit de l'énergie électrique fournie par une alimentation électrique pour activer une réaction d'oxydoréduction autrement thermodynamiquement impossible. Etudions le cas de l'électrolyse de l'eau acidifiée, le montage expérimental est celui de la figure [?????]. L'équation de l'électrolyse est :



On a alors :  $\Delta_r G^\circ = 2\mathcal{F}(E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{H}_+/\text{H}_2))$  d'où  $E_{\min} = \frac{\Delta_r G^\circ}{2\mathcal{F}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$ . Or quand on réalise l'expérience, on constate que le dégagement gazeux apparaît à chaque électrode pour une tension de l'ordre de  $U = 1,8\text{V}$ . C'est donc qu'il y a blocage cinétique. Cela est dû au fait que la transformation ne peut plus être considérée comme réversible et que l'écriture de la différentielle de l'énergie libre fait apparaître un terme entropique dans l'expression de  $E$ .

$$dG = -T\delta S_{\text{créée}} + \delta W' = \Delta_r G d\xi \quad \text{d'où} \quad E = \frac{\Delta_r G}{z\mathcal{F}} + \frac{T\delta S_{\text{créée}}}{z\mathcal{F}d\xi}$$

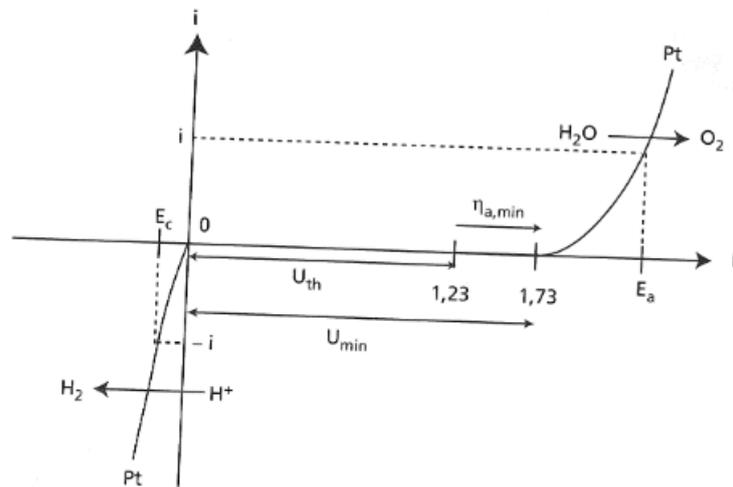


FIGURE 2 – Courbe i-E

On distingue alors qu'il existe des surtensions  $\eta_a$  anodique et  $\eta_c$  cathodique. Ces surtensions sont les tensions supplémentaires à imposer par rapport à  $E^\circ$  pour obtenir une oxydation ou une réduction à intensité  $i$  fixée  $\eta$  dépend de  $i$ .

Grâce à cette expérience on peut aussi facilement différencier l'anode et la cathode. On a oxydation de l'eau à l'anode donc formation d' $\text{H}^+$  alors qu'on a réduction de l'eau à la cathode donc consommation d' $\text{H}^+$ . On voit le changement de couleur du B.B.T (forme acide jaune, forme basique bleue, zone de virage  $\text{pH} = 7$ ) lors de l'électrolyse qui indique une variation de  $\text{pH}$  donc apparition/disparition d'ions  $\text{H}^+$ .

#### Remarques :

- L'électrolyse est un procédé très utilisé industriellement. Dans le cas de la production de dihydrogène et de dioxygène, ce n'est pas la méthode la moins onéreuse. Pour le  $\text{O}_2$ , on préfère l'extraire de l'air ambiant et pour obtenir  $\text{H}_2$  on utilise le reformage du méthane  $\text{CH}_4$ . Il faut tout de même signaler que l'électrolyse ne produit que des produits d'intérêts alors que le reformage du méthane produit aussi du  $\text{CO}_2$ .
- On utilise l'électrolyse pour plaquer des métaux. On peut citer l'argenture, le chromage etc...
- On peut aussi purifier des métaux. Par exemple si on part d'une solution de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  et qu'on analyse les courbes intensité-potentiel, on peut montrer qu'on peut déposer du zinc solide.

### 2.2 Retour sur la pile Daniell

On peut interpréter le comportement de générateur de la pile Daniell grâce aux courbes i-E.

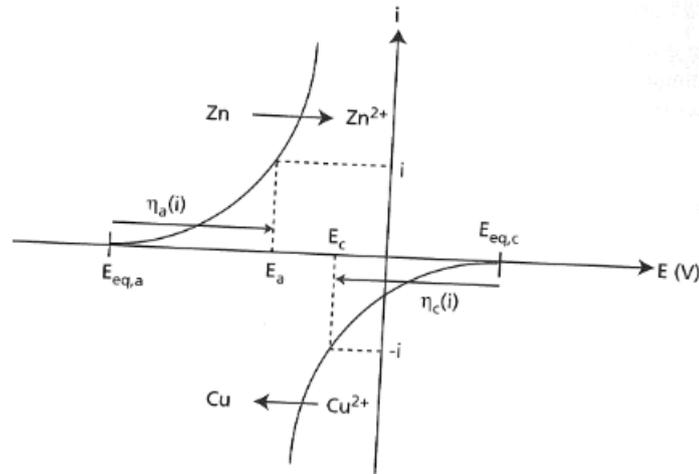


FIGURE 3 – Courbe i-E expliquant le fonctionnement de la pile Daniell

On voit qu'on a l'oxydation de Zn à l'anode et la réduction de Cu<sup>2+</sup> à la cathode. Le cuivre est l'oxydant le plus fort et c'est bien lui qui est réduit dans ce système. La valeur de l'intensité *i* mesurée est directement liée à la force électromotrice  $\Delta E_d = E_c - E_a$ . Attention, la résistance interne de la pile peut avoir une forte influence sur la force électromotrice délivrée :  $e = e_0 - R_{int}i$ . Pour remédier à cela, il faut multiplier le nombre de ponts salins et utiliser des électrolytes concentrés.

### 3 Application : l'accumulateur à plomb

Gaston Planté en 1859 inventa la première batterie rechargeable en mettant au point l'accumulateur au plomb. Ce dispositif électrochimique peut fonctionner alternativement comme électrolyseur (phase de charge) ou comme générateur (phase de décharge).

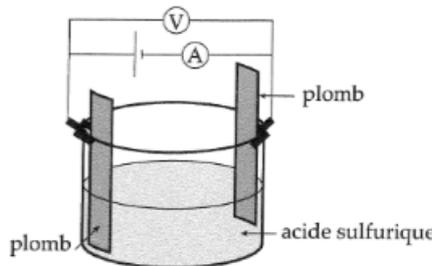


FIGURE 4 – Schéma de l'accumulateur au plomb

On trace les courbes i-E complètes des deux couples présents ainsi que les courbes i-E correspondant à l'électrolyse de l'eau, sachant que  $E^0(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0.36 \text{ V}$  et  $E^0(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) = 1.69 \text{ V}$ .

**Phase de première charge**

A la cathode :  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$  et à l'anode :  $\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

**Phase de charge**

A la cathode :  $\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$  et à l'anode :  $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^-$

**Phase de décharge**

A la cathode :  $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  et à l'anode :  $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$

On peut expliquer complètement le fonctionnement de l'accumulateur au plomb avec les courbes i-E tracées au tableau. On précise également sur le schéma où sont la cathode et l'anode pendant la charge et la décharge. En manip, on présente l'accumulateur au plomb déjà chargé et on calcule un rendement électrochimique (rapport des charges  $Q_{charge}/Q_{décharge}$ ). (manip faite dans le JFLM)

## Questions, commentaires : (laissez place à votre imagination)

On pense qu'il faudrait rajouter une expérience de dépôt électrolytique et calculer là aussi un rendement de la réaction. A vous de jouer.