**LC28 – Conversion réciproque d’énergie électrique en énergie chimique**

*« Allez je vais vous la faire à la loyale ! »*

Nicolas Chaix & Pierre Adroguer

*Bibliographie :*

* Fosset PC/PC\* : Ton 1er meilleur ami en chimie
* JFLF 1 : Ton 2nd meilleur ami en chimie
* Demolliens (Nathan) : la description thermo est plus propre/simple que dans le Fosset
* Tec & Doc PC/PC\*
* Bup 825 p 1172 ODG batterie voiture

*Prérequis :*

* Cinétique
* Thermodynamique
* Oxydoréduction

*Plan*

1 Etude thermodynamique des convertisseurs électrochimiques

1.1 Les piles : générateurs électriques

1.2 Les accumulateurs : convertisseurs réversibles d’énergie électrochimique

2 Facteurs cinétiques entrant en jeu lors d’une transformation électrochimique

2.1 Systèmes lents et rapides

2.2 Paliers de diffusion et mur du solvant

3 Applications

3.1 Synthèse de métaux par électrolyse : Le cas du cuivre

3.2 La pile au lithium : capacité massique et autonomie

**Introduction (3 min)**

Intro sur les différentes formes d’énergie avec tableau sur transparent. On va s’intéresser particulièrement à un type de conversion, les conversions électrochimiques. L’énergie électrique est une des plus utilisée car elle permet de faire fonctionner les appareils domestiques du quotidien. En effet, un grand nombre d’entre eux fonctionnent avec des circuits imprimés, ils sont donc alimentés par de l’énergie électrique. Mais le problème de l’énergie électrique est son stockage car celui-ci est complexe. Beaucoup de projets actuels visent à fournir de nouveaux moyens de stocker l’énergie électrique, mais c’est l’énergie chimique qui est la plus couramment utilisée. Son stockage est simple, mais ses conséquences pour l’environnement sont néfastes. Nous allons donc étudier les procédés mis en jeu lors des transferts d’énergie chimique électriques.

**1 Etude thermodynamique des convertisseurs électrochimiques**

**1.1 Les piles : générateurs électriques**

Pile Daniell : 1836

Observation : Les piles sont le moyen le plus courant pour stocker et fournir de l’énergie électrique.   
Question : Quels sont donc leurs avantages ?   
Hypothèse : La caractéristique d’une pile présente un intérêt particulier dans la restitution d’énergie.

Description de la pile Daniell au tableau, on commence à remplir un tableau à droite d’une première case : fonctionnement générateur. Quelle réaction va avoir lieu où ? Comparaison des potentiels standards.

*Expérience : caractéristique d’une pile Daniell : JFLM1 p 190*

Observation:  
Si la résistance du circuit associé à une pile n’est pas trop grande (içi la résistance provient majoritairement du pont salin, on peut en mettre plusieurs en parallèle pour la réduire). La tension varie peu en fonction de la charge qu’on lui applique et est peu dépendante de l’intensité qu’elle débite. La tension aux bornes de la charge est : avec

U = e – R\*I où e est la force électromotrice de la pile, autrement appelée tension à vide.

Problème : Que fait-on quand celle-ci est vide ? Les piles ont un fort pouvoir polluant, leur utilisation unique les rend peu écologiques. D’autre part il est indiqué sur les chargeurs d’accumulateurs qu’il ne faut surtout pas mettre de pile dedans. Recharger une pile consisterait donc à réaliser la réaction inverse. Or on remarque que lorsqu’on applique une tension à une pile déchargée, on mesure un courant.

La réaction inverse peut donc se produire. Peut-on dire que la transformation est réversible ?

E°(Cu2+/Cu)=0,340V  
E°(Zn2+/Zn)=-0,76V

**1.2 Les accumulateurs : convertisseurs réversibles d’énergie électrochimique**

JFLM + Nathan

On sait que notre système contient du plomb solide, de l’acide sulfurique et est en contact de l’air. On constate qu’initialement, la différence de potentiel est nulle. C’est normal, les deux électrodes sont en plomb, le système est symétrique.

*Expérience :* Lors de la première charge en imposant une tension suffisante pour avoir un courant, on observe un dégagement gazeux à une borne (met en évidence la formation de dihydrogène à partir d’ions H+) et une teinte brune apparaître sur l’électrode. C’est de l’oxyde de plomb. On peut donc écrire les deux réactions qui se passent aux deux électrodes, donc l’équation de réaction, en précisant anode, cathode, ox red…  
Remarque : Il faut l’avoir réalisé en préparation car l’oxyde de plomb met 5 min à venir, notre expérience montre donc uniquement le dégagement gazeux (qui apparaît rapidement), tandis que l’oxyde de plomb brun vient de la préparation. On connaît donc les couples mis en jeu pour les réactions et on peut donc les écrire ainsi que la réaction de recharge.

On peut aussi compléter le tableau que l’on avait commencé avec la pile (on ne l’efface pas).

|  |  |
| --- | --- |
| **Générateur**  Circulation des charges assurée par le système électrochimique  Anode / Oxydation / Pôle –  Cathode / Réduction / Pôle +  Energie chimique 🡪 Energie électrique | **Récepteur**  Une source extérieure impose la circulation des charges dans le sens inverse  Anode / Oxydation / Pôle +  Cathode / Réduction / Pôle –  Energie électrique 🡪 Energie chimique |

On va ensuite calculer le rendement électrochimique. Puis on réalise la description thermodynamique du système menant à l’obtention de la différence de potentiel à imposer pour observer la réaction (conséquence de l’étude thermodynamique de la partie 1).

Pour bien gérer le temps il faut :

* Lancer la charge en imposant entre 20 et 100 mA (résistance de 40 Ohm environ) et chronométrer 5 minutes. Noter la tension aux bornes (très important pour a suite). On montre le dégagement de H2
* Pendant ces 5 minutes on écrit les équations et on décrit le système (tableau générateur/récepteur).
* On lance ensuite la décharge en imposant si possible la même intensité. Le rendement électrochimique vaudra r=Qdécharge/Qcharge avec Q=I\*t
* Pendant la décharge on réalise l’étude thermodynamique qui relie e à l’enthalpie libre de réaction

E°(PbSO4/Pb)=-0,36V et E°(PbO2/PbSO4)=1.69V

Problème ! D’après les données thermodynamiques des couples mis en jeu dans un accumulateur au plomb, et l’étude précédemment réalisée, une tension de 2 V suffit à charger celui-ci. Or on observe qu’il faut appliquer un tension plus importante pour faire apparaître un courant.   
Hypothèse : Toute notre étude a été réalisé à l’équilibre thermodynamique (i=0), Or ici ce n’est plus le cas. Le blocage est dû à des raisons cinétiques.

**2 Facteurs cinétiques entrant en jeu lors d’une transformation électrochimique (Fosset p 316)**

**2.1 Systèmes lents et rapides**

Un étude cinétique est nécessaire pour caractériser un accumulateur et savoir comment l’utiliser.

*Expérience*: Courbe intensité potentiel de la seconde charge de l’accumulateur. Ce qui nous permet de répondre à une question posée précédemment : Pourquoi la pile n’est pas rechargeable ?

Etude d’une courbe i/E système lent (expérimental) VS système rapide (théorique, pile Daniell par exemple):

|  |  |
| --- | --- |
| Système lent  La transformation implique des mécanismes complexes tels que des ruptures et formations de liaisons  Ex : PbO2/PbSO4 | Système rapide  La transformation implique uniquement un transfert d’électrons : ex Cu2+ 🡪 Cu + 2 e-  Il suffit d’appliquer une faible différence de potentiel pour recharger l’accumulateur |

Question : Peut-on appliquer une très grande tension afin de recharger rapidement un appareil ?

**2.2 Paliers de diffusion et mur du solvant**

Observation : Il existe des paliers lorsqu’on applique des grandes tensions lors de l’électrolyse : les paliers de diffusion

Conclusion : Le choix de la tension à appliquer lors d’une recharge est important car il permet une optimisation du rendement. Lorsqu’on dépasse les paliers de diffusion en recharge, la puissance consommée est plus grande alors que la vitesse de charge est la même. Ce n’est donc pas nécessaire.

**Condition de renversabilité d’une transformation électrochimique**

La réaction inverse doit pouvoir ramener les réactifs présents aux conditions initiales. Il ne faut pas hydrolyser le solvant. Courbes iE de la pile Daniell et de l’accumulateur.

Nous avons donc mis en évidence les différences entre piles et accumulateurs. Nous allons voir d’autres application comme par exemple la synthèse de métaux.

**3 Applications : synthèse de métaux et paramètres caractéristiques**

**3.1 Synthèse de métaux par électrolyse : Le cas du cuivre (Electrochimie Dunod p 298 + Fosset p 333)**

Permet de souligner que la conversion chimique électrique ne sert pas uniquement aux accumulateurs mais aussi pour la synthèse de métaux. Puis on détermine un paramètre important le rendement. Courbe I,E au tableau + calcul de rendement faradique.

**3.2 La pile au lithium : capacité massique et autonomie Fosset p 348**

Si on a le temps car la pile au lithium est la plus courante (smartphones sauf celui de Pierre A sûrement). L’essentiel est dans les questions 3 et 4 : capacité massique et autonomie.

On conclut sur le magnifique tableau du JFLM p 205 qui donne les caractéristiques de quelques accumulateurs commerciaux (on peut le mettre sur transparent je pense). Et on prendra le soin d’enlever la dernière ligne qui contient des Francs ! (Sinon on peut convertir).

**Conclusion**

Ouverture sur la chimie verte et la pile à combustible

**Commentaires**