

LC26 - CONVERSION RÉCIPROQUE D'ÉNERGIE CHIMIQUE EN ÉNERGIE ÉLECTRIQUE

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

0.1

*Niveau : MPSI

Bibliographie

- ♣ *Cours d'Electrochimie*, **T. Fogeron** → Base principale pour les deux dernières parties
- ♣ *L'épreuve orale du CAPES de chimie*, **PdB** → Accumulateur au plomb
- ♣ <https://oatao.univ-toulouse.fr/7347/1/saisset.pdf>, **Qqn qui a fait une thèse d'électrochimie** → Batteries Li-ions
- ♣ *J'intègre MP-PT Chimie*, **Fosset** →

Prérequis

- Cristallographie : composés d'insertion
- Thermodynamique et cinétique de l'électrochimie

Expériences

- ♣ Mesures de pH diverses
- ♣ Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

Table des matières

0.1	1
1 De l'énergie chimique à l'énergie électrique : les piles	2
1.1 Principe	2
1.2 Pile en circuit ouvert : thermodynamique	3
1.3 Pile en circuit fermé : cinétique	4
2 De l'énergie électrique à l'énergie chimique : les électrolyseurs	5
2.1 Principe	5
2.2 Applications	6
3 Conversion réciproque : les accumulateurs	7
3.1 Accumulateur au plomb	7
3.2 Batteries Li-ion	9

Remarques sur les leçons précédentes

Pas de retours. Le plan est toujours le même et bien. Il faut aller voir les Cléments ou Benjamin mais globalement tout le monde fait ça.

Introduction

Mise en perspective historique, de la pile Volta à nos batteries de téléphone (c'est le début et la fin de la leçon). Puis on fait rapidement comme Camille et Benjamin : suivant le signe de la fem (et donc de DG) on récupère ou on fournit du travail.

1 De l'énergie chimique à l'énergie électrique : les piles

On va utiliser la pile Daniell comme exemple pour cette partie.

1.1 Principe

Slide : Schéma du montage

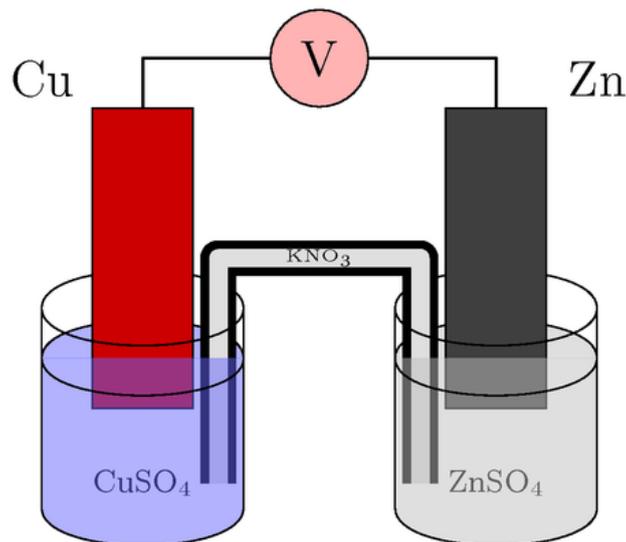


FIGURE 1 – À compléter avec les valeurs de concentration

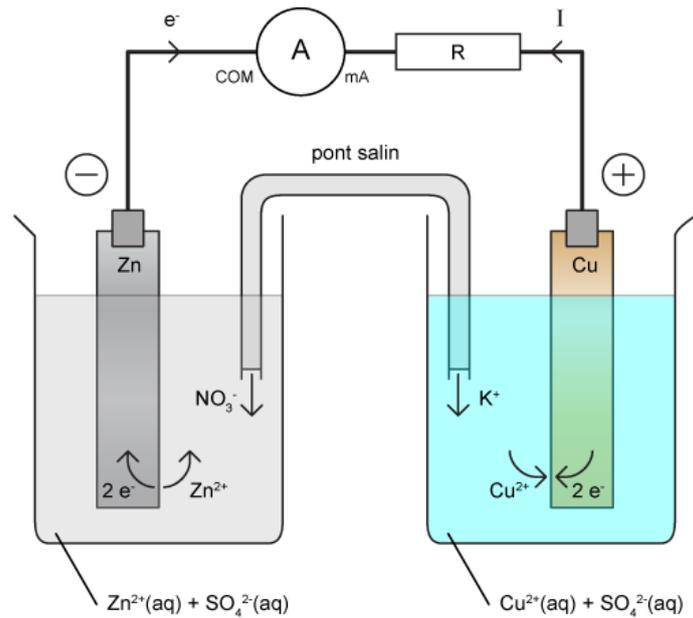
Pile Daniell



La monter en live. Mesurer la fem, en déduire la polarité et l'équation de fonctionnement.

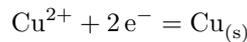
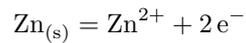
On constitue deux demi-piles contenant chacune un couple Red/Ox, ici celui du Zinc et celui du Cuivre. Les deux bornes sont réalisées par les deux lames métalliques, et un pont salin assure la conduction du courant entre chaque demi-pile et leur électroneutralité. L'idée est d'utiliser une réaction d'oxydoréduction spontanée pour générer un transfert d'électrons donc un courant. Pour pouvoir récupérer ce courant, il faut que le lieu de l'oxydation et le lieu de la réduction soient séparés, sinon l'échange d'électrons resterait à une échelle microscopique. On crée donc deux demi-piles, reliées d'une part par un circuit électrique qui reçoit le courant, et d'autre part par un pont salin rempli d'une solution ionique pour permettre la circulation d'un courant et fermer le circuit.

Slide : schéma complet de la pile Daniell.

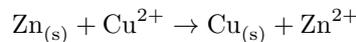


1.2 Pile en circuit ouvert : thermodynamique

$E^o(Cu) = 0.159 \text{ V}$ et $E^o(Zn) = -0.76 \text{ V}$: le zinc est a priori plus réducteur que le Zinc. Les réactions qui se déroulent à chaque électrode sont donc



Son équation de fonctionnement est donc



L'enthalpie de cette réaction d'oxydoréduction est donnée par

$$\Delta_r G = -2F\Delta E = -n\mathcal{F}(E_{Cu^{2+}/Cu}^o - E_{Zn^{2+}/Zn}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}) \quad (1)$$

$$= \Delta_r G^o + RT \ln Q_r \quad (2)$$

Donc $\Delta_r G = \Delta_r G^o = -2F(E^o(Cu) - E^o(Zn))$, avec $E^o(Cu) = 0.159 \text{ V}$ et $E^o(Zn) = -0.76 \text{ V}$. On trouve $\Delta_r G^o < 0$ donc la réaction est thermodynamiquement favorisée.

Pour un mélange équimolaire, $\Delta_r G = \Delta_r G^o$ donc la réaction a bien lieu dans le sens direct. La cathode est donc l'électrode du cuivre et l'anode celle du zinc. Dans le circuit extérieur qui reçoit l'énergie les électrons vont du zinc vers le cuivre. L'anode est donc le pôle négatif et la cathode le pôle positif dans une pile.

Dans l'écriture conventionnelle d'une pile, le pôle positif est traditionnellement placé à droite : la pile Daniell est schématisée



La double barre représente le pont salin. La tension aux bornes de la pile est alors donnée par $E_D - E_G$. Sa force électromotrice est la valeur limite de cette différence de potentiel électrique pour un courant nul à travers la cellule. On parle aussi de tension à vide. On va donc pouvoir utiliser le transfert d'électrons causé par cette réaction spontanée pour récupérer de l'énergie électrique.

$\Delta E = (E^o(Cu) - E^o(Zn))$ donc on s'attend à retrouver 0.92 V environ.



Manip quali : on ajoute de la soude pour faire précipiter Cu et donc diminuer la concentration de Cu²⁺ (la fem chute)

La capacité disponible Q (ou quantité d'électricité disponible) d'une pile est la charge de la quantité maximale d'électrons pouvant circuler.

$$Q = n_e \mathcal{F}$$

Dans le cas de la pile Daniell 2 électrons circulent à chaque atome de Zn (ou ion Cu) consommé. Q va donc dépendre de la quantité de matière du réactif limitant de la réaction de fonctionnement de la pile.

AN : en fonction de la concentration de la solution de Cu qu'on aura choisie pour l'expérience

$$Q = 2[\text{Cu}]_0 V_0 \mathcal{F}$$

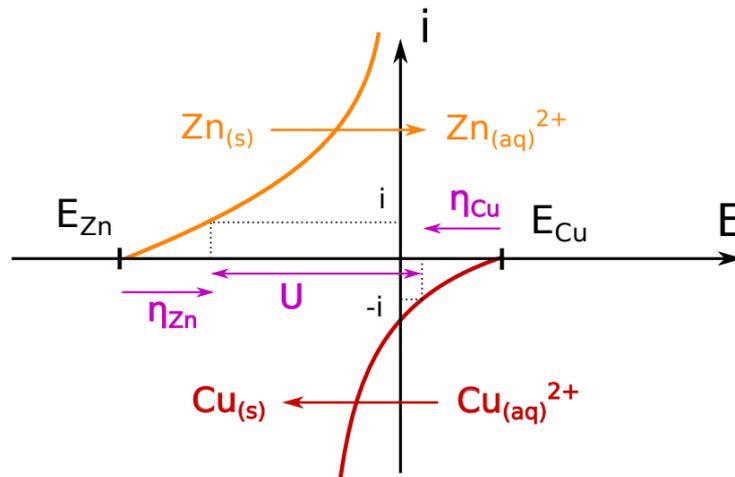
↓ Une tension sans courant ça sert à rien

1.3 Pile en circuit fermé : cinétique

↗ Fosset p 145

Lors de la connexion des électrodes à l'extérieur, le choix de la résistance interposée entre les deux électrodes fixe l'intensité i dans le circuit (choisie arbitrairement ici positive). Cette intensité est égale à l'intensité anodique $i_{a,d}$ et à l'opposé de l'intensité cathodique $i_{c,d}$. Ainsi, il est possible de faire apparaître sur les courbes intensité-potentiel la valeur des potentiels pris par chaque électrode et la force électromotrice ΔE_d obtenue lors de la décharge. Pour générer un courant i les potentiels s'écartent forcément des potentiels d'équilibre et il faut prendre en compte les surtensions au courant correspondant.

$$\Delta E = E_{Cu} - E_{Zn} = \underbrace{E_{Cu}(i=0) - E_{Zn}(i=0)}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{\eta_{Zn}(i) - \eta_{Cu}(i)}_{\text{Baisse de ddp cinétique}} - \underbrace{ri}_{\text{ohmique}}$$



Il apparaît clairement que si on souhaite une intensité plus élevée en diminuant la résistance extérieure, la force électromotrice diminuera. La force électromotrice obtenue est aussi plus faible la différence des potentiels d'équilibre prévue par la formule de NERNST. Pour l'expliquer il faut tenir compte des milieux électrolytiques qui séparent les électrodes.

Ces milieux jouent un rôle pour le transport du courant et contribuent à la différence de potentiel qui existe entre les électrodes par un terme qualifié de **chute ohmique**. Cette contribution est décrite par une résistance appelée résistance interne, notée R_{int} . Celle-ci dépend de la nature des ions et de leur concentration. Ce terme $R_{int}i$ de chute ohmique s'ajoute aux autres contributions décrites par les phénomènes aux électrodes et diminue les performances du dispositif. Pour un générateur, la force électromotrice délivrée est de la forme :

$$e = e_0 - R_{int}i$$

donc décroît avec l'intensité délivrée et la résistance interne du générateur. Pour minimiser la chute ohmique, il faut utiliser des électrolytes très concentrés et constitués d'ions mobiles. Cela explique le choix de solutions très concentrées en acide sulfurique dans les batteries au plomb. D'autre part, l'utilisation de verres frittés, ponts salins ou membranes qui séparent les compartiments cathodiques et anodiques fait croître de façon importante la résistance interne. Ils sont donc à éviter si l'on souhaite un dispositif délivrant une puissance (donc une intensité) élevée.

On vérifie expérimentalement avec une résistance variable que la tension chute avec le courant.

ODG : Dans une pile alcaline commerciale AA $r \approx 0,1\Omega$
 Petite remarque sur l'aspect environnemental : il faut recycler les piles car métaux lourds.

Peut-on faire la conversion inverse ?

2 De l'énergie électrique à l'énergie chimique : les électrolyseurs

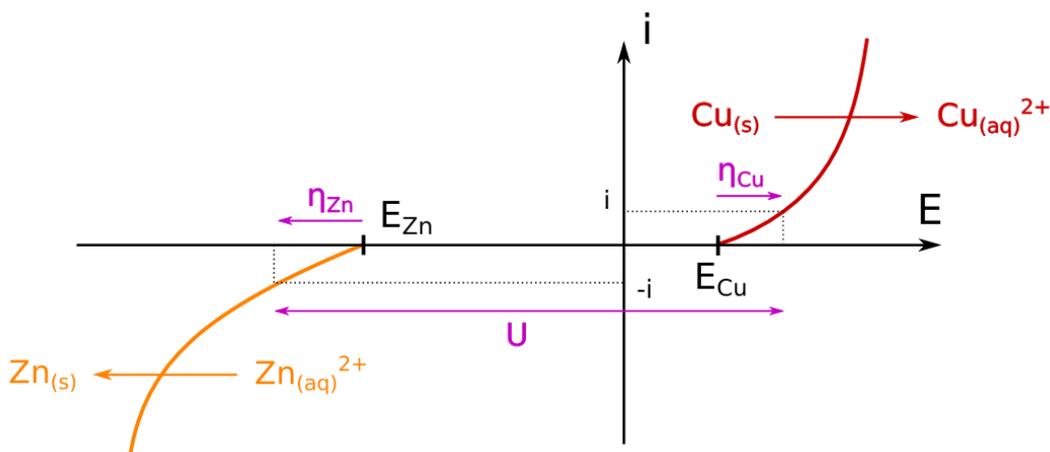
2.1 Principe

Pour les piles, le sens de la réaction est celui favorisé thermodynamiquement. Si l'on veut convertir l'énergie électrique en énergie chimique il faut réaliser la réaction dans le sens inverse. Pour ce faire on doit donc apporter du travail électrique, on parle alors d'**électrolyse**. On incorpore alors au montage précédent un générateur de courant qui permet d'imposer le sens de circulation des électrons. La cathode devient alors l'anode et l'anode devient la cathode.

Pour déterminer la tension à appliquer pour réaliser une électrolyse on peut se servir à nouveau des courbes i-E. Les surtensions et la chute ohmique augmente la tension à imposer pour réaliser l'électrolyse par rapport à la fem d'équilibre cette fois.

$$U = E_{Cu} - E_{Zn} + \eta_{Cu} - \eta_{Zn} + ri \tag{3}$$

On peut retenir que dans les deux cas, ces effets jouent en défaveur du procédé (en électrolyse on aimerait bien avoir à appliquer la plus faible tension possible¹ alors que l'on veut l'inverse pour la pile).



L'électrolyse est un procédé de formation d'espèces chimiques, on peut donc vraisemblablement lui associer un rendement que l'on appelle dans ce cas **rendement faradique**. Il correspond au rapport de la charge transportée ayant participé à la réaction d'intérêt et de la charge totale fournie par le générateur :

$$\eta_f = \frac{Q_{réac}}{Q_{tot}} \tag{4}$$

1. à nuancer avec le fait que les surtensions peuvent permettre d'élargir le domaine d'électroactivité du solvant

2.2 Applications

Une première application des électrolyse peut être l'électroraffinage. Le principe est le suivant on dispose d'une électrode de métal à purifier et une électrode de ce métal pure. On applique alors un certain courant afin d'oxyder le métal en ion métallique sur l'électrode impure qui est alors réduit à nouveau en métal au niveau de l'électrode pure. L'électrode impure est donc l'anode et l'électrode pure est la cathode.

On va réaliser expérimentalement l'électroraffinage d'une plaque de cuivre en déposant le cuivre reformé sur une plaque de graphite pour mieux observer le phénomène. Le rendement faradique associé est alors :

$$\eta_{far} = \frac{2F\Delta m}{M_{Cu}i\Delta t} \tag{5}$$

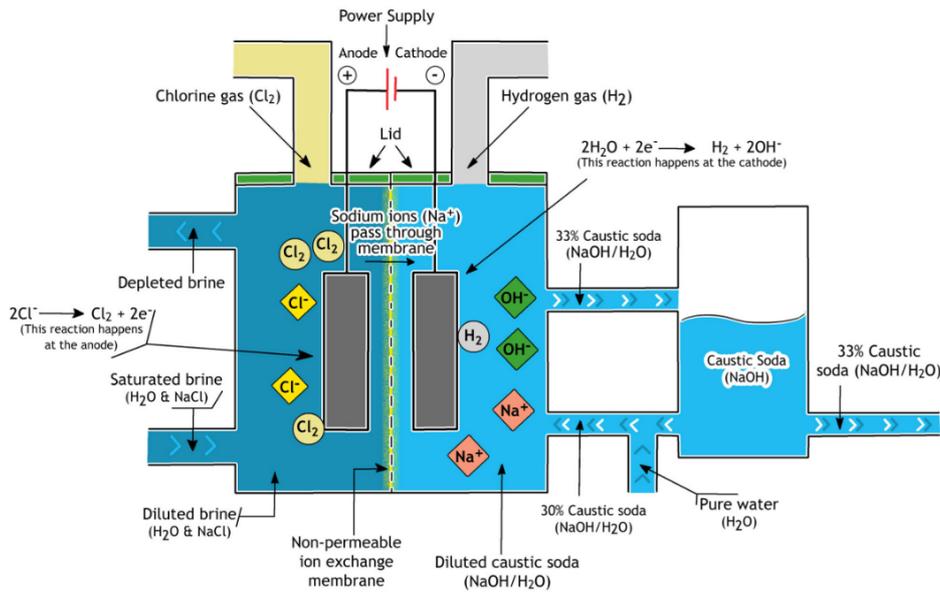
puisque chaque mole de cuivre formée correspond au déplacement de deux moles d'électrons.

Electroraffinage du cuivre

↗ PdB p190

On dépose le cuivre d'une plaque impure sur une plaque pure. On calcule un rendement faradique. Rien de très spécial.

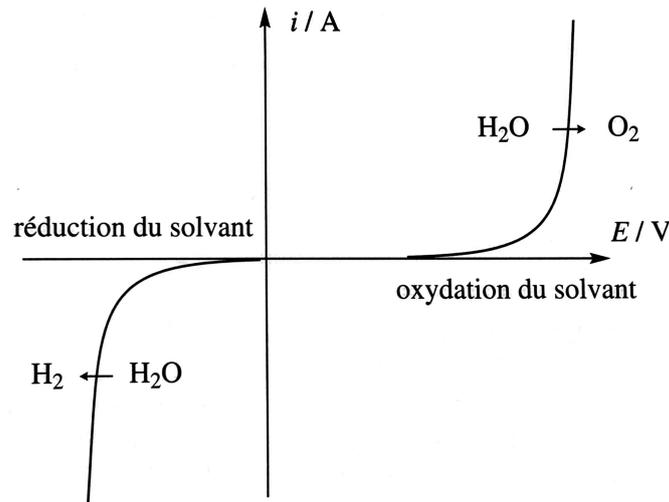
Dans l'industrie, l'électrolyse peut aussi être utilisée comme procédé de synthèse à part entière. C'est notamment le cas du procédé chlore-soude en synthèse inorganique. **Expliquer le procédé à membrane à partir du schéma**²



Ce procédé produit donc également du dihydrogène. Cela peut s'avérer pratique puisque c'est une source d'énergie en voie de développement.

Un autre moyen théorique pour produire du dihydrogène est par l'électrolyse de l'eau.

2. Il faut faire attention, si la concentration en ions chlorure est trop faible ou si on applique une tension d'électrolyse trop grande on peut produire du dioxygène



On réalise alors la réaction :



Néanmoins si ce processus semble prometteur du fait du réactif eau très accessible et peu coûteux, il est en réalité très peu utilisé du fait des fortes tensions à appliquer pour former le dihydrogène souhaité.

↓ Dans nos téléphones on fait les deux

3 Conversion réciproque : les accumulateurs

Il existe en effet des systèmes permettant une conversion d'énergie réciproque entre l'énergie chimique et l'énergie électrique, pouvant donc jouer tour à tour le rôle de pile puis d'électrolyseur. On appelle ces dispositifs des accumulateurs et on les retrouve dans de nombreux dispositifs du quotidien comme les voitures ou les smartphones. Formellement, le dispositif de la pile Daniell peut être utilisé en accumulateur puisque l'on a vu que l'on pouvait réaliser la réaction dans les deux sens. Toutefois, industriellement ce procédé est trop peu efficace et je vous propose donc d'étudier des dispositifs utilisés encore aujourd'hui.

3.1 Accumulateur au plomb

↗ PdB et cours de Thibault

Un accumulateur bien connu est l'accumulateur au plomb. C'est celui qu'on retrouve notamment dans les voitures. Il est décrit par le formalisme suivant :

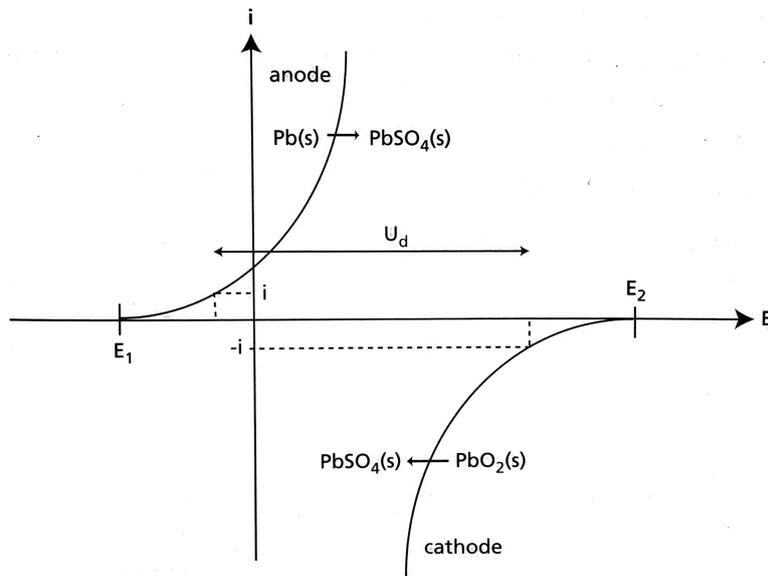


Initialement on a deux électrodes de plomb dans un électrolyte composé d'acide sulfurique. Lors de la première charge on a réduction de l'eau à la cathode et oxydation en dioxyde de plomb à l'anode.

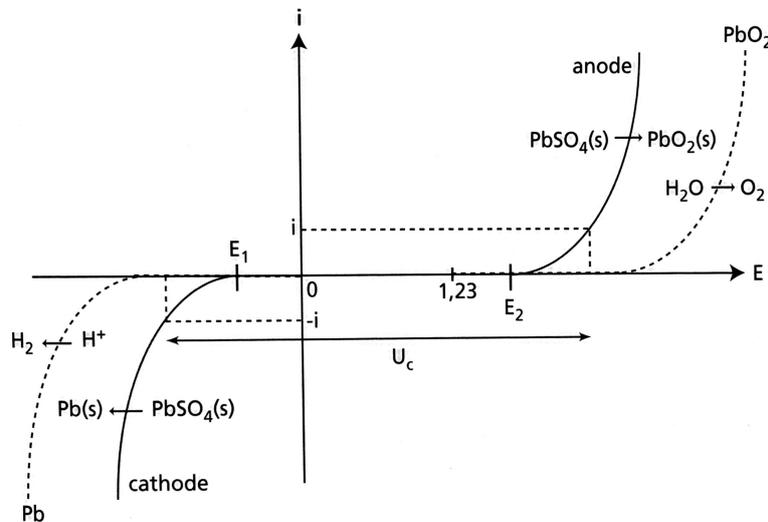


L'anode se recouvre alors de dioxyde de plomb. Après ça on peut passer au cycle permanent.

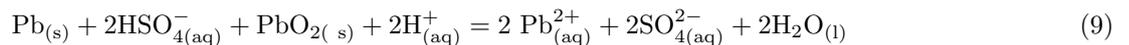
Décharge Lors de la décharge on a oxydation du plomb en sulfate de plomb à l'anode et réduction du dioxyde de plomb en sulfate de plomb à la cathode. Les ions sulfate de l'électrolyte sont alors consommés.



Charge Lors de la charge on utilise un générateur de courant pour forcer ces deux réactions dans le sens opposé. On a alors régénération de l'électrolyte.



Finalement l'équation globale de fonctionnement de l'accumulateur est la suivante :



Je vous propose d'évaluer expérimentalement le rendement d'un tel dispositif.

Rendement d'un accumulateur au plomb

☞ PdB p195



On utilise le protocole du poly de TP, on fait une acquisition sur Latis Pro pour la charge et la décharge et on en déduit un rapport énergétique.

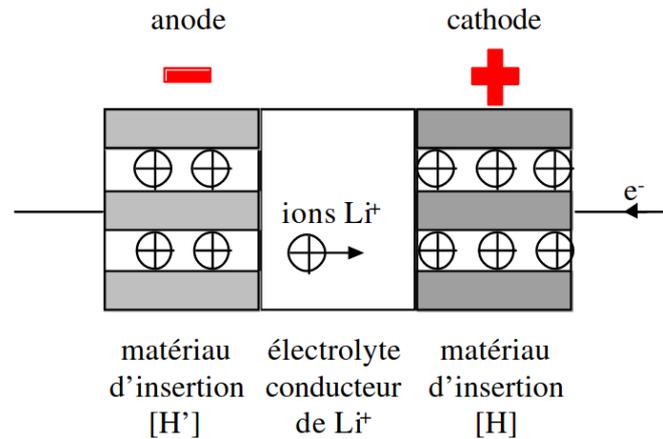
L'accumulateur au plomb permet de délivrer très rapidement une intensité élevée, c'est-à-dire une puissance instantanée marquée compte tenu des tensions délivrées de l'ordre d'une dizaine de volts. C'est donc un candidat parfait pour les engins comme les voitures. Les inconvénients majeurs des batteries au plomb restent néanmoins leur masse relativement élevée, la toxicité du plomb et le potentiel corrosif des solutions d'acide sulfurique qu'elles contiennent. En pratique, les batteries de démarrage de 12 V dans les voitures correspondent à la mise en série de six éléments de tension à vide $e \approx 2V$ pour atteindre la tension de 12 V requise. On appelle alors cette association d'accumulateur une **batterie**.

↓ C'est pas ça dans nos téléphones

3.2 Batteries Li-ion

↗ <https://oatao.univ-toulouse.fr/7347/1/saisset.pdf> et cours de Thibault

Dans les appareils portables comme les smartphones les batteries les plus utilisées aujourd'hui sont les batteries Li-ion pour Lithium-ions. Sa structure est la suivante³ :



Les deux électrodes sont formées de composés d'insertion pouvant accueillir des ions lithium : l'une en graphite et l'autre en oxyde métallique (potentiellement du cobalt). Lors de la décharge, les ions lithium passe de l'anode de graphite (ou de graphène) à la cathode d'oxyde métallique ce qui permet par compensation une circulation d'électrons dans le circuit externe. Lors de la charge, le processus inverse est forcé par un générateur de courant qui refait passer les ions lithium de l'électrode d'oxyde métallique à l'électrode de graphite. Pour une électrode de nickel on a donc l'équation globale suivante :



Leur intérêt principal réside dans leur tension à vide élevée liée au potentiel d'oxydation du lithium très bas $E^\circ (\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.04 \text{ V}$ et à sa faible masse molaire. Cependant, du fait de la réactivité du lithium vis-à-vis de l'eau, la sécurité des accumulateurs Li-ion est un facteur à l'origine pour l'heure des certaines difficultés, à l'image des problèmes d'explosions de batterie de téléphones portables.

3. Il existe aussi des accumulateurs Lithium-métal ou l'électrode de graphite d'insertion est remplacée par du lithium métallique

Il existe encore d'autres types de batteries dont les caractéristiques s'adaptent à leur usage.

Accu	Energie massique (Wh/kg)	fem (V)
Pb	30 – 40	2.0
Ni – Cd	40 – 60	1.3
Ni – MH	40 – 60	1.3
Li – ion	150 – 250	3.6

(11)

Conclusion

Peu d'idée. Enjeu de la transition écologique peut-être : les énergies renouvelables actuelles sont intermittentes, on a besoin de stocker souvent.