

PSI

LC 28 : Conversion d'énergie électrique en énergie chimique.

Prérequis :

- courbes intensité - potentiel
- piles : approches thermodynamique et cinétique.

Refs :

- Porteu - De - Buchère, 2<sup>e</sup> épreuve orale du APES de chimie  $\Rightarrow$  raffinage du cuivre.
- Fossat PSI / PSI\*
- Grécias, Chimie PC / PC\*
- Cours d'électrochimie de Chibault Rogeron.

Élémt imposé : Réaliser un dépôt électrolytique et estimer son rendement faradique.

Intro pda : \* Leçon sur l'oxydoréduction, concept manipulé en lycée puis inclam PCSI et MPSI.

\* aspects thermo de l'oxydoréduction : quand est-ce qu'une réaction se déroule de façon spontanée ?

\* aspects cinétiques : courant lié à la vitesse de la réaction  $\Rightarrow$  est-ce qu'une réaction spontanée est observable à notre échelle de temps ?

$\rightarrow$  permet de comprendre le fonctionnement de piles et leurs limitations courant / tension.

$\Rightarrow$  La cinétique des réactions d'oxydoréduction est un concept nouveau cette année mais sur lequel les études sont à l'aise à ce niveau de déroulement de la séquence « Electrochimie ».



\* Difficulté de la leçon: reconnaître quand une cellule peut être utilisée comme accumulateur, c'est-à-dire qu'elle peut servir à la fois de pile et d'électrolyseur.

\* Quand?  $\Rightarrow$  en fin de programme de chimie car réexplote la notion d'évolution spontanée d'une cellule électrochimique et les courbes  $i-E$ . Fait aussi écho au cours sur les piles.

Objectifs: prévoir l'utilisation d'un  $\&$  en tant que pile, électrolyseur ou accumulateur; caractériser un rendement faradique.

Intro:

Oxydoréduction couple la chimie à l'électricité.

$\Rightarrow$  moyen d'échange de l'énergie entre un réacteur et un circuit élec.

Applications communes: piles dans une télécommande.

Principe vu la dernière fois

Aujourd'hui, la pile tombe à plat: est-ce qu'on peut la recharger?

Conclu: Dans cette leçon, nous avons vu les conditions de fonctionnement d'une cellule électrochimique. L'électrolyse nécessite de se placer du l'autre côté du potentiel de l'électrode vu les courbes  $i-E$ , ce que l'on peut faire uniquement en forçant la réaction avec un générateur.

Egalement, certaines cellules peuvent être utilisées comme accumulateur. Ce sont elles dont les réactions sont réversibles.



# I. Description d'une réaction d'oxydoréduction.

## A. Spontanéité d'une réaction sans apport de travail.

Système étudié = cellule électrochimique à  $T = T_{ext}$  et  $P = P_{ext}$ .  
⇒ potentiel adapté: l'enthalpie libre.

$$dG = d(U + PV - TS) \underset{\substack{\uparrow \\ PPT + SPT}}{=} \delta Q + \delta W' - PdV + PdV + VdP - \underbrace{TdS}_{- SdT} = \delta Q + T\delta S_{ex}$$
$$= \delta W' - T \underbrace{\delta S_{ex}}_{> 0}$$

⇒  $\Delta G < W'$  le travail récupérable par le milieu extérieur est borné. (c'est  $-W'$ )

$\Delta G = \Delta_r G$  § : si le milieu reçoit du travail électrique, il y a réaction.

## B. Constante de réaction.

Liens tension à vide / enthalpie libre de réaction : <sup>en fonctionnement</sup> réversible

$\Delta_r G = -nF e$  car  $e$  est l'énergie que reçoit le système extérieur (effet Joule) donc -c'est celle reçue par le système.  
 $nF$  est la charge d'une mole d'échange lors de la réaction.  
 $e = E_+ - E_-$

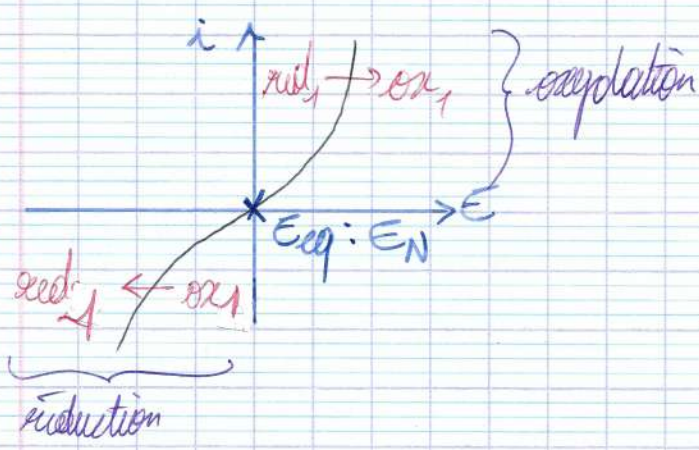
⇒ Quand on met 2 couples dans une cellule :

$K^0 = \exp\left(\frac{nF(E_+^0 - E_-^0)}{RT}\right)$



⇒ Oxydant fort si  $E^\circ$  élevée car il est réduit  
 donc capte les  $e^-$  : borne + d'une pile.  
 { Réducteur fort si  $E^\circ$  faible : borne - d'une pile.  
 Si  $K^\circ$  est faible, la réaction sera peu avancée à l'équilibre.

C. Équilibre  $i - E$ .

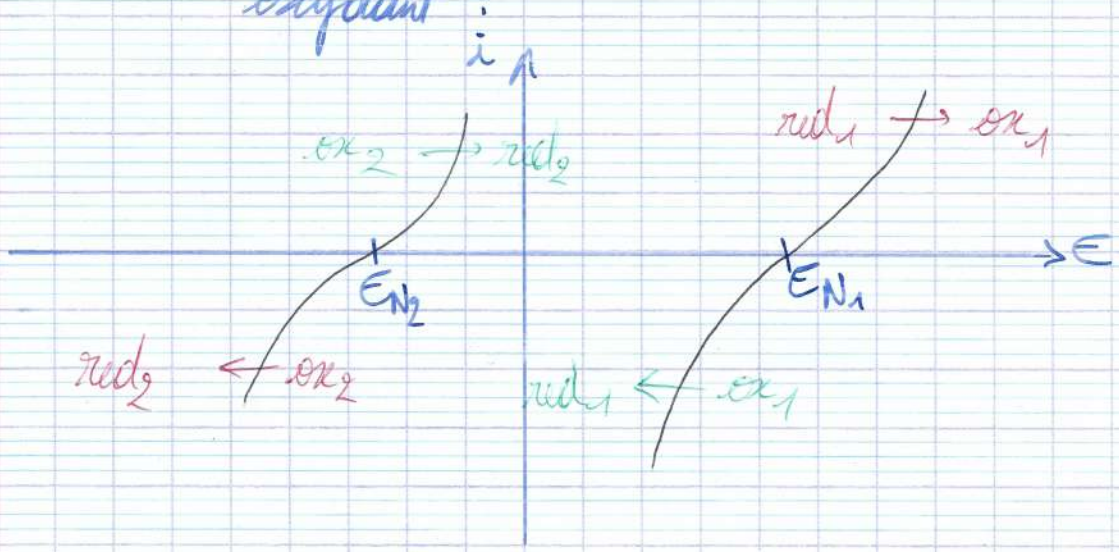


- limites :
- courant de diffusion
  - irréversibilité : systèmes lents, recharge (cf + tard)
  - murs du solvant.

II. Electrolyse.  
A. Storgage.

On met dans la cellule un oxydant :

réducteur et un





$E_{N_1} > E_{N_2}$  :  $ox_1 \oplus$  puisant que  $ox_2$  : la réaction se fait dans le sens spontané si on relie juste les électrodes pour fermer le circuit.

Circuit électrique fermé : les courants d'oxydation et de réduction se compensent  
 $\Rightarrow$  pile, réaction spontanée :  $e < E_{N_1} - E_{N_2}$ .

Qb : Si on veut faire l'inverse ?

On a vu qu'il peut y avoir réaction si on fournit de l'énergie à la cellule :  $W' > 0$

avec  $\Delta_r G^\circ = -n F e^\circ$  et  $\Delta G = \Delta_r G \xi$  :

$W' > 0 \Rightarrow \Delta G > 0$  en évolution réversible

$\Rightarrow \xi > 0$  si  $e^\circ < 0$  soit  $E_{N_1} < E_{N_2}$

$\rightarrow$  on peut forcer une réaction

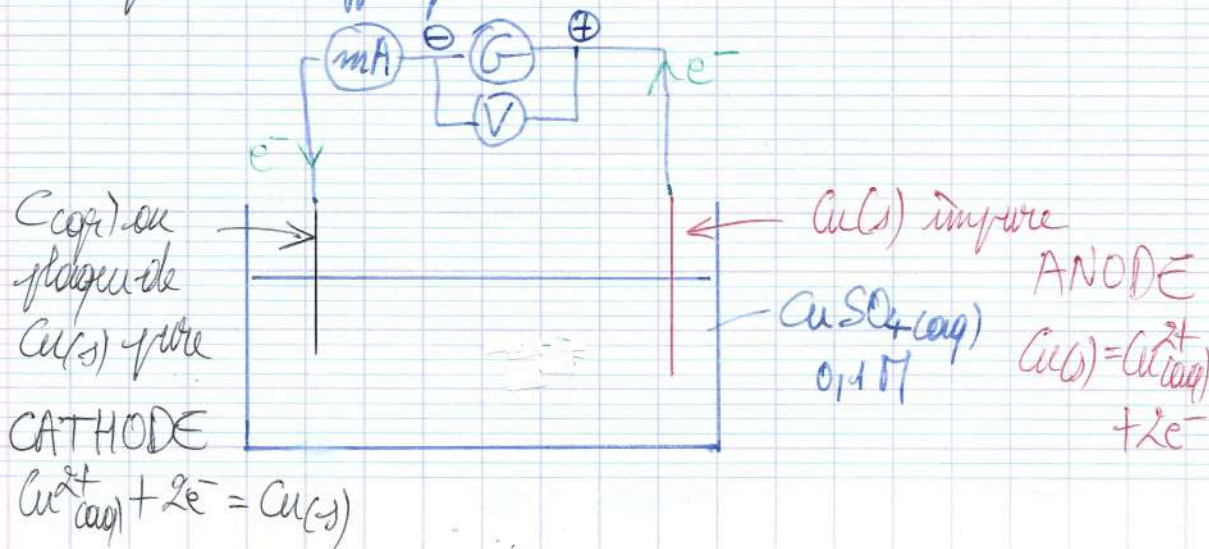
$\rightarrow$  ELECTROLYSE

Interprétation avec courbes  $i/E$  :

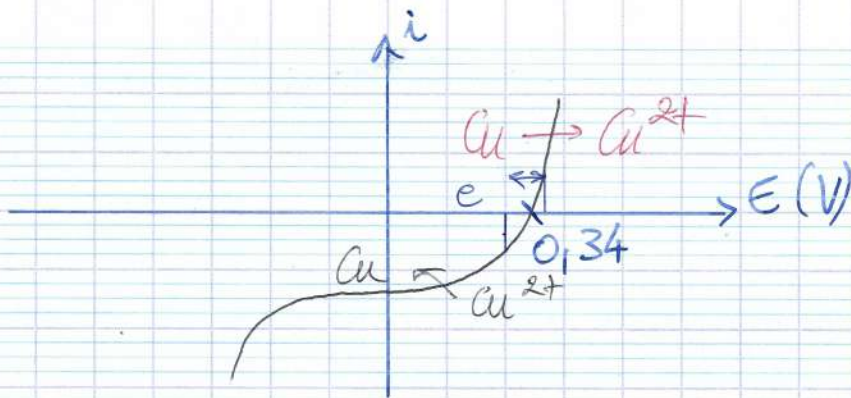
courants  $\neq 0$  à l'anode et la cathode

$\Rightarrow$  réaction cinétiquement possible.

Exemple : Raffinage du cuivre.







Dans forçage, il ne se passe rien...

B - Quantification d'une électrolyse:

Rendement faradique: est-ce que tous les  $e^-$  qui ont circulé ont participé à la réaction d'intérêt?

$$\eta_F = \frac{\text{charge réaction}}{\text{charge totale ayant circulé}}$$

Exemple: • #  $e^-$  échangés:  $n = 2$  par réaction.

• # de moles de Cu ayant été transformées:

$$\Delta n_{Cu} = \Delta m_{Cu} / M_{Cu}$$

• # de moles d' $e^-$  pour la réaction:

$$n_{e^-} = n \times \Delta n_{Cu} = \frac{n \Delta m_{Cu}}{M_{Cu}}$$

• charge:  $q = n_{e^-} F$

• charge totale ayant circulé:

$$q_{tot} = i \times \Delta t$$

$$\Rightarrow \eta_F = \frac{2F \Delta m_{Cu}}{i \Delta t M_{Cu}}$$

$$\begin{cases} M_{Cu} = 63,54 \text{ g/mol} \\ F = 96500 \text{ C/mol} \end{cases}$$



$$\Delta m_{Cu} =$$

$$\rightarrow \eta_F =$$

(peser l'électrode de graphite pour connaître la masse qui s'y est déposée!)

Est-ce que tout ce qui a été perdu à l'anode s'est formé à la cathode?

$$\Delta m_{Cu} \text{ (sur l'anode en Cu)} =$$

$$\rightarrow \eta_F' =$$

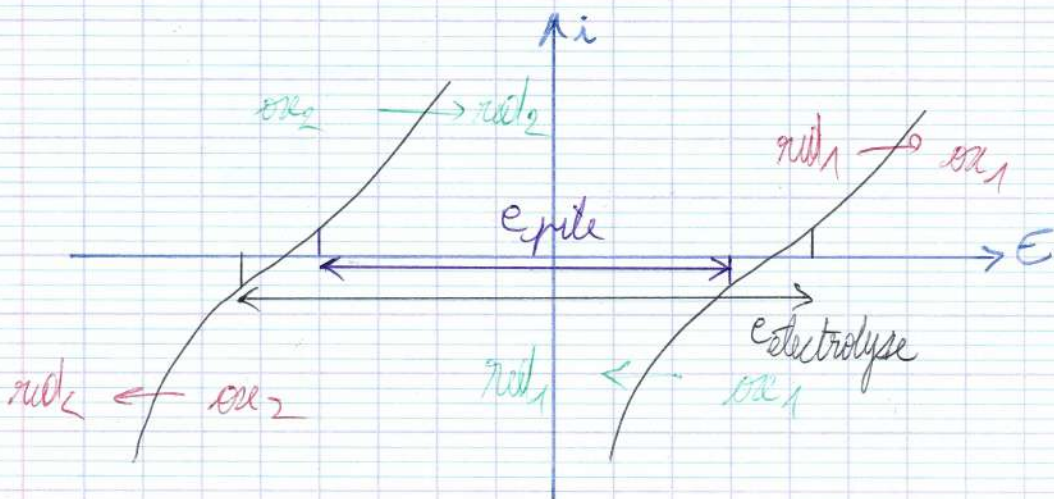
$\rightarrow$  { perte par matière (impureté) qui tombe au fond du bûcher  
 { perte par réactions parasites.

Incertitudes: le courant varie de 100 mA à 200 mA en 20 minutes; chrono;  $\Delta m$   
 $\hookrightarrow$  incertitude dominante.

### III. Accumulateur.

Rétroconversion énergie élec  $\leftrightarrow$  chimique.

#### A. Tensions d'utilisation.



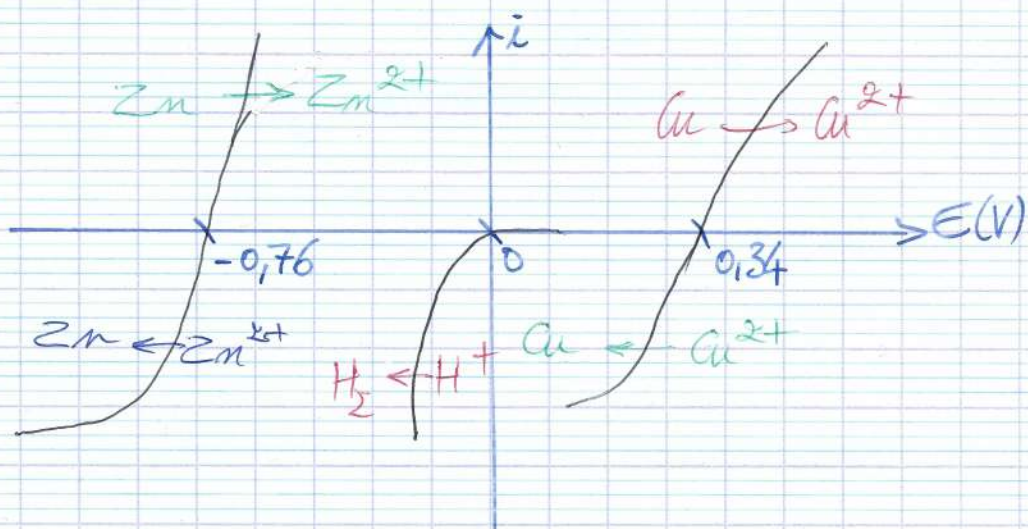


e pile < e électrolyseur à i donnée

→ il faut fournir une puissance  $\oplus$  grande pour recharger qu'en pile

$\Delta$  Toutes les cellules électrochimiques ne sont pas des accumulateurs!

Exemple: Pile Daniell sur électrode en platine:  
 $H^+(aq) / H_2(aq)$  rapide.



La limitation par la réduction du solvant interdit le fonctionnement en mode électrolyseur.

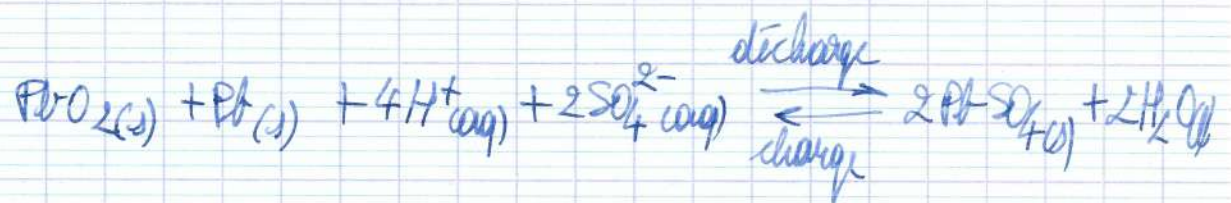
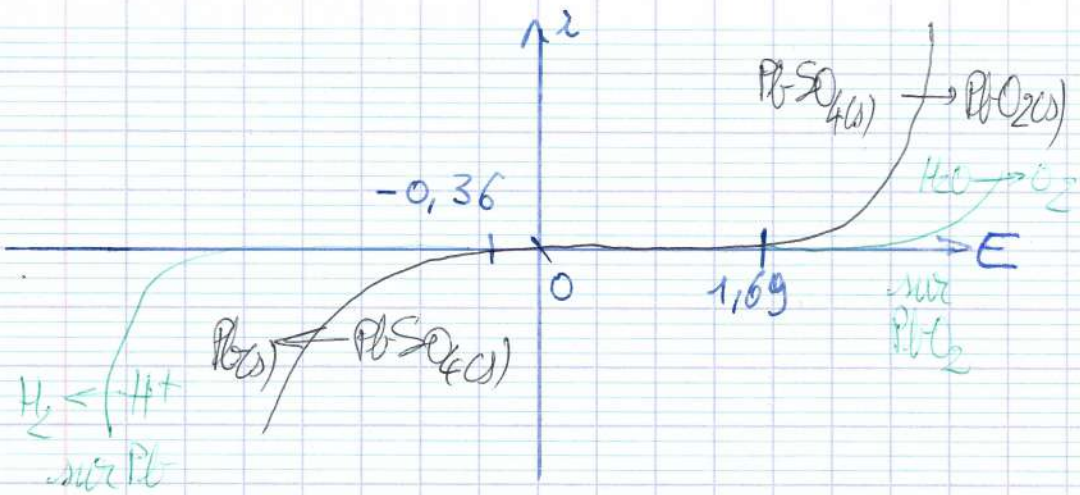
→ la pile avec électrodes de platine n'est pas rechargeable.

→ pile Daniell  $\neq$  accumulateur.  
sur platine

Batterie sur plomb.

B. accumulateur au plomb.





⚠ Il ne faut pas appliquer une sdp trop grande sous risque de réduire  $H^+$  et oxyder  $H_2O$ .

⇒ } du rendement  
 création de gaz = } du volume  
 ⇒ explosion si cellule formée.



## Questions

- Pourquoi l'expérience n'a pas fonctionné? → En fait, l'électrode n'a pas été pesée de la même manière en préparation que pendant la leçon : il faut faire très attention à la façon dont on pose la lame sur la balance ! En particulier, elle peut reposer sur la fiche qui permet sa connexion à un circuit électrique, ce qui diminue la masse pesée.
- En quoi sont faites les piles de la télécommande de la télé? À partir de quoi pourrait-on répondre à la question? → En connaissant la tension à vide. Pour la composition de piles et d'accumulateurs : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Pile\\_alcaline](https://fr.wikipedia.org/wiki/Pile_alcaline), <https://www.ecocentresrdn.org/IMG/pdf/Fiche-pilesdomestiques.pdf>, [https://fr.wikipedia.org/wiki/Accumulateur\\_lithium-ion](https://fr.wikipedia.org/wiki/Accumulateur_lithium-ion), **JFLM Chimie générale** pp198-200.
- C'est quoi comme type de batteries dans l'ordinateur? Quels sont les couples mis en jeu? → Voir plus haut.
- Pourquoi travailler avec le potentiel enthalpie libre? → Parce que l'atmosphère impose sa pression et sa température au système. Mais en fait il faudrait travailler avec un potentiel enthalpie libre généralisé qui tient compte de  $W'$  et  $S_{cr}$  parce que  $dG + \delta(-W' + TS_{cr}) = 0$ .
- Quels sont les éléments pour construire un électrolyseur? → Deux électrodes, un électrolyte, un générateur, des fils pour relier les éléments du circuit.
- Quelles sont les étapes d'une réaction électrochimique? → Migration vers la plaque, réaction (oxydation ou réduction) puis dispersion dans la solution.
- Quels sont les mécanismes à l'origine des mouvements de masse dans l'électrolyseur? → Diffusion (loi de Fick) et convection.
- C'est quoi un couple lent? Représenter la courbes i-E d'un couple lent.
- Est-ce que les courbes i-E ont toujours la forme exponentielle? → Il peut y avoir des surtensions et des paliers de diffusion. Quand est-ce que les paliers de diffusion apparaissent? → Il est possible d'observer un palier de diffusion lorsque l'espèce qui est réduite ou oxydée n'est pas le solvant ou bien une électrode. L'espèce a besoin de migrer vers les électrodes pour réagir.
- Décrire la vitesse d'une réaction en fonction du courant. →  $v = \pm \frac{1}{nF} \frac{di}{dt}$
- Comment est fait le raffinage du cuivre en industrie? Quel est l'inconvénient de ton système? → Le raffinage se fait sur un plaque de cuivre pure ou sur un germe de cuivre pur à la cathode, ou encore sur une plaque d'acier inoxydable (voir CCP PC 2007, repris par Fosset dans son livre PSI/PSI\*, exercice 9.1).
- Tu as dit que pour faire une électrolyse, il faut appliquer une différence de potentiel supérieure à la différence des potentiels de Nernst. Est-ce que c'est toujours le cas, de quoi tu n'as pas tenu compte dans la leçon? → Cette remarque vient d'une simple analyse des courbes i-E dans le cas de systèmes rapides. En pratique il peut y avoir des surtensions et des pertes ohmiques qu'il faut compenser en appliquant une tension d'autant plus forte à l'électrolyseur.
- De quoi dépend la surtension? → De l'électrode de travail.
- Quels sont les intérêts et les conséquences de forcer une pile? → On contrôle l'intensité dans le circuit, mais la pile se vide plus vite et on risque de provoquer des réactions indésirables qui forment du gaz selon la nature de l'électrolyte et peuvent changer la composition des électrodes.

## Valeurs de la République

L'existence des zones d'éducation prioritaires (ZEP) nuit-elle au principe d'égalité?

Les zones d'éducation prioritaires désignent un dispositif basé sur la politique de l'éducation prioritaire (fondée en 1981). Aujourd'hui, le terme employé est le réseau d'éducation prioritaire (REP et REP+). Le REP vise à fournir davantage de moyens aux établissements de la maternelle au collège situés dans des zones où une majorité d'élèves souffrent de difficultés d'ordre scolaire, disciplinaire ou social afin de lutter contre l'échec scolaire dans les milieux défavorisés. Le travail en groupe est encouragé, les élèves sont davantage suivis, les établissements ont des partenariats avec des associations péri-éducatives, le nombre d'élèves par classe est plafonné à 25; les enseignants reçoivent une formation pour mieux savoir encadrer ces élèves. Donc d'un côté, les REP répondent à des critères dont le but est de diminuer l'inégalité des chances, mais de l'autre, tous les établissements ne profitent pas de ce système, ce qui introduit une inégalité entre les élèves d'une REP et ceux issus de milieux défavorisés étudiant dans des établissements "normaux".



## Remarques

- Trop de contenu. Il ne faut pas parler de piles car il n'y a pas le temps, ça risque de rendre les élèves confus et c'est le contenu de la leçon précédente. Il ne faut parler que d'électrolyseurs et d'accumulateurs. Le I. est trop long et déjà traité dans la leçon antérieure, donc hors sujet. On peut simplement reprendre l'expression de l'enthalpie libre échangée pour dire qu'on fournissant un travail électrique, on va pouvoir forcer une réaction.
- Ajouter électrochimie : oxydoréduction, Nernst (PCSI/MPSI), thermochimie (PSI) en prérequis.
- Dans cette leçon, il faut présenter les impacts des surtensions et de la chute ohmique sur la tension d'électrolyse.
- Discuter de l'écart du rendement à 1 : impuretés, réactions parasites, chute de portions d'électrodes lorsque les impuretés ne sont pas dissoutes...
- On peut présenter un accumulateur au plomb et montrer la charge et la décharge par une acquisition automatique sur Latis Pro de la tension aux bornes d'une résistance (le charger dès le début parce que ça prend du temps!). Voir **JFLM**, *Chimie générale* p200 par exemple.
- Convention :  $n$  pour un nombre de moles et  $N$  pour un nombre d'atomes ou de particules.