

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

24 avril 2019

Marc Lagoin (discussion) & Ramborghi Thomas

## Niveau : CPGE

## Bibliographie

- ✦ *La chimie expérimentale tome 1*, **JFLM** Pour l'expérience et les discussion sur la pile Daniell.
- ✦ *L'épreuve oral du capes de chimie*, **Porteu-de Buchère** Pour l'expérience et les discussion sur l'électrolyse à anode soluble.

## Prérequis

- Oxydoréduction
- Potentiels de Nernst
- Thermodynamique : grandeurs de réaction  $\Delta_r G$  et  $\Delta_r H$ , 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> principe, cycle de Hess.

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : la pile</b>	<b>2</b>
1.1	Pile en circuit ouvert . . . . .	3
1.2	Pile en fonctionnement . . . . .	3
1.3	Rendement thermodynamique de la pile . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : l'électrolyseur</b>	<b>5</b>
2.1	Tension et courant d'électrolyse . . . . .	5
2.2	Rendement faradique d'électrolyse . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Conversion réversible : les accumulateurs</b>	<b>6</b>

## Introduction

L'homme a toujours eu besoin d'énergie pour l'aider au quotidien et ne pas trop dépenser la sienne. Ces demandes accrues en énergie, en quantité qui dépende fortement de l'heure et à portée de main (dans sa poche) nous oblige à la stocker et l'utiliser ainsi à souhait. Nous pouvons citer à titre d'exemple les batteries de portable, des appareils photos, des ordinateurs ou les piles permettant le fonctionnement de nos calculatrices. Comment nos connaissances en chimie peuvent nous expliquer comment réaliser cette tâche de stockage ?

Par ailleurs, l'industrie utilise des quantités très importantes d'énergie afin de produire de nombreux produits chimiques. Par exemple, elle produit chaque année environ 40 000 tonnes d'aluminium. Comment effectuer cette conversion 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.

## Quelques définitions pour commencer

- Nous appelons *pile* le système permettant la conversion d'énergie chimique en énergie électrique.
- Nous appelons électrolyseur le système permettant la conversion inverse.
- Nous appelons enfin accumulateur le système permettant la conversion réversible d'une énergie en une autre. Une batterie correspond à la mise en parallèle ou en série d'accumulateurs.

## 1 Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : la pile

Nous utiliserons dans cette partie l'exemple bien connu de la pile Daniell car bien qu'elle ne soit plus utilisée elle reste une pile d'un fort intérêt historique. 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 (merci wiki !). Elle se démarquait de la pile Volta (première pile) par sa plus haute tension à vide et surtout par son caractère non-polarisable ( dans la pile Volta, le dihydrogène produit venait s'intercaler entre les disques ; ce qui la rendait très vite non fonctionnelle).

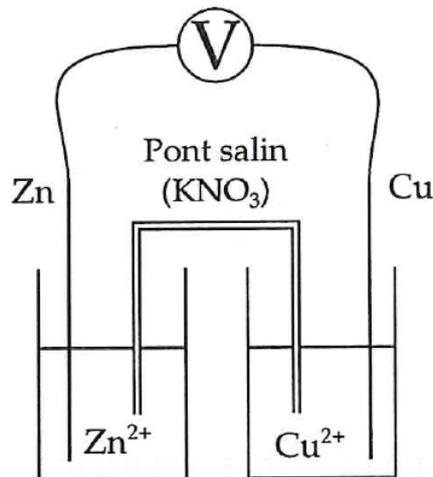
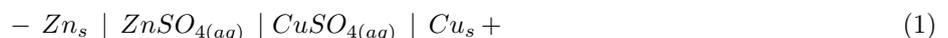


FIGURE 1 – Schéma général de la pile Daniell. Ce schéma est pris du poly de cours de Vincent Wieczny.

Une pile est caractérisée par la donnée de sa chaîne électrochimique. Il s'agit de l'association d'au moins 2 électrodes (pour rappel une électrode est l'association d'un conducteur électrique et d'une solution d'électrolyte (solution conductrice d'ion)). Dans le cas de notre pile, elle s'écrit :



Le circuit est fermé grâce à un pont salin composé d'ion pour assurer l'électroneutralité. Un schéma de la pile est donné en figure 1.

La pile servant d'alimentation nous devons connaître sa tension à ses bornes, le courant qu'elle débite ainsi que la relation entre ces 2 grandeurs.

## 1.1 Pile en circuit ouvert

Nous pouvons commencer par mesurer la tension à vide, noté  $e$  (pour force électromotrice), de la pile correspondant à la différence de potentiel à ses bornes lorsque la pile ne débite pas de courant. Dans ce cas-ci, la pile est à l'équilibre et les tensions sont données par les potentiels de Nernst. En effet chacune des 2 électrodes est constituée d'un couple redox :  $Zn^{2+}/Zn$  et  $Cu^{2+}/Cu$  dont les 2 membres sont présents. Nous avons la relation :

$$e = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} \quad (2)$$

## 1.2 Pile en fonctionnement

Nous pouvons maintenant étudié la caractéristique de la pile lorsque le circuit est fermé. Dans ce cas, une réaction d'oxydoréduction a lieux entre les 2 couples et nous nous retrouvons donc hors équilibre. La tension mesuré n'est donc plus directement lié aux potentiels de Nernst. Nous forçons, via la construction de la pile, à faire passer les électrons échangés par un chemin extérieur et ainsi tirer profil du courant crée. Ce dernier persistera jusqu'à qu'un nouvel état qu'équilibre soit atteint ; ce qui se traduit par un équilibrage des potentiels d'électrode. Les potentiels dépendent des concentrations des espères en solution qui évolue avec la réaction.

Ici, le potentiel le plus élevé est celui du couple  $Cu^{2+}/Cu$ . Il s'agit donc ici de la cathode, lieu la réduction (on capte un/des électron(s)) qui s'écrit :



Le potentiel de Nernst de cette demi-pile s'écrivant :

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + 0,03 \log[Cu^{2+}] \quad (4)$$

ce dernier va donc diminuer.

À l'anode se produit l'oxydation (on pers un/des électron(s)) du zinc selon la réaction :



Le potentiel de Nernst de cette demi-pile s'écrivant :

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + 0,03 \log[Zn^{2+}] \quad (6)$$

ce dernier va donc augmenter.

À l'équilibre les 2 potentiels sont égales et correspondent de nouveau aux potentiels des électrodes. La réaction totale s'écrit :



### Caractéristique de la pile Daniell

➤ JFLM 1 page 191

⊖ 3 min

Tout y est très expliqué! Plutôt que d'utiliser une résistance variable, nous pouvons directement utiliser une source de tension continu dont on peut choisir l'amplitude.

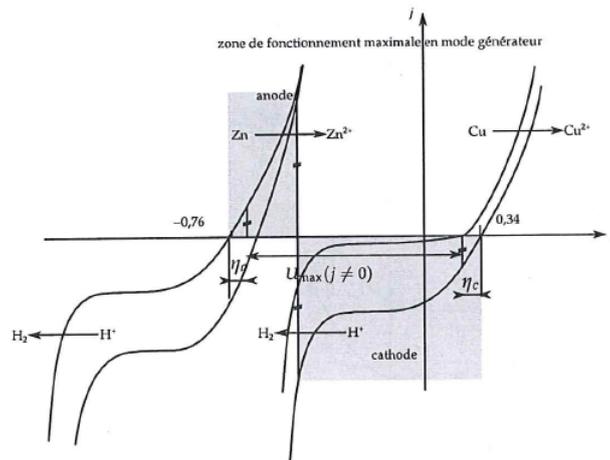


FIGURE 2 – Schéma général de la pile Daniell. Ce schéma est pris du poly de cours de Vincent Wieczny.

Les courbes obtenues correspondent aux zones grisées sur la figure 2. Elles correspondent au fonctionnement en générateur du dispositif.

En réalité la tension mesurée  $U$  est diminuée par la chute ohmique dû à la résistivité  $R$  du circuit. À cela, s'ajoute une surtension  $\eta$  dû au caractère non-idéal de nos demi-pile. Par conséquent la tension mesurée s'écrit :

$$U(i) = E_C + \eta_C(i) - E_A - \eta_A(i) - Ri \quad (8)$$

Dans les cas où le système est dit rapide, nous pouvons supposer que la surtension varie linéairement avec le courant. Attention, aux courants élevés, la tension s'effondre car le phénomène de diffusion devient le phénomène dominant.

Comme nous l'avons dit, la pile Daniell est un exemple de pile académique. Nous observons en effet qu'elle débite très peu, alors qu'il s'agit de la fonction première d'une pile. Nous voyons alors clairement apparaître les paramètres à optimiser pour obtenir une bonne pile :

- Une f.e.m élevée : réaction avec un oxydant et un réducteur fort.
- Des surtensions cinétiques faibles.
- Une résistance interne faible.

C'est à partir de ces critères que les piles que nous retrouvons dans le commerce (piles alcalines) se sont développées.

### 1.3 Rendement thermodynamique de la pile

Comme tout système convertissant un type d'énergie en un autre, il faut s'intéresser au rendement ; c'est à dire aux pertes multiples. Nous pouvons interpréter le bilan d'énergie par l'équation :

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S \quad (9)$$

Où :  $\Delta_r H$  représente l'énergie libérée par la réaction,  $\Delta_r G$  représente l'énergie maximal récupérable sous forme électrique et  $T \Delta_r S$  correspond aux pertes aux à l'irréversibilité.

Le rendement est donc donnée par :

$$\eta_{thermo} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} \quad (10)$$

L'utilisation du premier et du second principe nous permet d'obtenir :

$$dG = -T \delta S_{crée} + \delta W \quad (11)$$

avec  $\delta W$  le travail reçu par le système. Le travail reçu par le milieu extérieur  $\delta W_{ext}$  ( $= -\delta W$ ) s'écrit :

$$\delta W_{ext} = e i dt = e dq = en \mathcal{F} d\xi \quad (12)$$

avec :  $n$  le nombre totale d'électron échangé,  $e$  la tension de cellule en circuit ouvert,  $\mathcal{F}$  la constante de Faraday égale à  $96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $d\xi$  l'avancement de la réaction.

Nous en déduisons l'inégalité :

$$\Delta_r G < -n\mathcal{F}e \quad (13)$$

Arrêtons sur ce résultat. Il nous indique que la transformation est irréversible dès lors qu'un courant non-nul est mesuré dans le circuit. La valeur maximal correspond au cas réversible. Nous avons donc un compromis à trouver entre une pile pas assez efficace pour de petits courants délivrés (cinétique) et des pertes donc un rendement plus faible (thermodynamique).

L'enthalpie de réaction peut être obtenu via un cycle de Hess (nous supposons que cette technique a déjà été vu). Pour rappel :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \pm_i \Delta_f H_i^\circ \quad (14)$$

avec  $\Delta_f H_i^\circ$  l'enthalpie standard de formation du composé  $i$  (les produits sont comptés négativement et les réactifs positivement). Si nous ne sommes pas à la température standard, il faut ajouter un terme en  $\nu_i C_p \Delta T$ .

Il nous est donc possible, dans une situation réversible ou s'en rapprochant, de calculer un rendement thermodynamique à l'aide d'une mesure de tension à vide et de grandeurs tabulées (voir d'une mesure de température).

### ♪ Transition :

Nous avons montré ici comment fonctionnait la conversion d'énergie chimique en énergie électrique tel celle qui a lieu lors de l'utilisation de nos calculatrices. Cependant, nous avons besoin pour cela d'un morceau de cuivre solide. Par quel moyen pouvons-nous le synthétiser grâce à de l'électricité ?

## 2 Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : l'électrolyseur

### 2.1 Tension et courant d'électrolyse

Nous avons vu dans la première partie que la réaction oxydo-réducteur était thermodynamiquement favorable. Il était donc inutile (sauf si nous voulions modifier la cinétique) d'agir sur le système pour créer de l'électricité. La procédure inverse ne sera donc pas naturellement. Il faut forcer la réaction inverse par apport d'énergie électrique. Dans le cas de la pile Daniell, l'électrolyse correspond à la réaction :



Il y a 2 façons de contrôler cette réaction. Nous pouvons imposer une DDP entre nos 2 électrodes. Dans ce cas, si sa valeur est suffisante, la réaction va se poursuivre jusqu'à consommation du réactif limitant. L'autre façon est d'imposer un courant. Dans ce cas la tension va rester stable tant que les réactifs sont présent en quantité raisonnable puis elle va augmenter afin de permettre l'oxydation ou la réduction d'un autre composé électroactif présent en solution (le solvant par exemple).

La tension minimal à imposer au circuit est donnée par :

$$U(i) = E_A - \eta_A(i) + Ri - E_C - \eta_C(i) \quad (16)$$

Il faut donc fournir une tension au minimal égale à la tension apparaissant au borne de la pile pour renverser la réaction. Notons que dans la formule précédente, nous avons gardé les conventions de la première partie pour la définition de l'anode et de la cathode. Il ne faut cependant pas oublier qu'en réalité leur rôle respectif ont été inversés ici.

### 2.2 Rendement faradique d'électrolyse

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à l'aspect thermodynamique. Ici nous allons nous intéresser à l'aspect cinétique. Il est possible de relier la vitesse de réaction  $v$  donc la quantité de cuivre créé  $\Delta m_{\text{Cu}}$  pendant un temps  $t$  au courant mesuré  $i$ . Ces grandeurs sont reliées par la relation :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{d[Cu^{2+}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_e}{dt} = -\frac{1}{n\mathcal{F}} i \quad (17)$$

Le courant est donc proportionnelle à la vitesse du transfert d'électrons à travers l'interface métal-solution : il s'agit de la loi de Faraday. Nous parlons ici de processus faradique. Cependant il ne s'agit pas de la seule source de courant. En effet d'autres phénomènes peuvent avoir lieu tel que l'adsorption ou la désorption et interviennent dans la valeur de  $i$  mesurée. Nous parlons ici de processus non faradique. Par ailleurs d'autres réactions d'oxydo-réduction non souhaitées peuvent avoir lieu. Il est donc important dans la pratique de privilégier au maximum les processus faradiques.

Comme dans la première partie, il est intéressant de calculer le rendement du dispositif. Il est ici donné par :

$$\eta_{faradique} = \frac{Q_{reaction}}{Q_{tot}} \quad (18)$$

où :  $Q_{reaction}$  est la charge qui a participé à la réaction d'intérêt (ici la réduction du cuivre) et  $Q_{tot}$  la charge totale ayant circulé. Ces 2 grandeurs sont données par les relations :

$$Q_{tot} = \int i dt \quad \text{et :} \quad Q_{reaction} = \frac{2\mathcal{F} \Delta m_{Cu}}{M_{Cu}} \quad (19)$$

Nous allons calculer ce rendement pour la synthèse de cuivre solide sur une électrode de graphique. Cette expérience permet de montrer une expérience de purification qui est l'une des utilisations pratiques de l'électrolyse.

### Électrolyse à anode soluble

🔗 Porteur-de Buchère page 190

⌚ 3 min

Tout y est très expliqué ! Attention à bien lancer cette manipulation en amont car il faut que l'électrolyse s'effectue pendant plus de 15 minutes pour pouvoir mesurer une différence de masse notable !

### 🎵 Transition :

Nous avons donc maintenant compris comment convertir de l'énergie chimique en énergie électrique et inversement. Mais alors que tout semble se résumer à favoriser un sens de la réaction pour choisir le type de conversion, pourquoi ne pouvons nous pas recharger les piles alcalines (certaines) afin de leur permettre une seconde vie ? Pourquoi certains systèmes comme la batterie d'une voiture le peuvent ? La réponse à ces questions fera l'objet de notre dernière partie.

## 3 Conversion réversible : les accumulateurs

Comment nous l'avons mentionnée en introduction, un accumulateur est un système électrochimique qui peut fonctionner comme générateur ET comme récepteur. Il peut être vu comme une pile qui peut être rechargée par électrolyse. Pour comprendre quel est le principe de fonctionnement des accumulateurs, nous allons nous intéresser à l'accumulateur au Plomb qui est présent notamment dans les batteries de voitures.

Intéressons-nous à l'étude d'une première charge. Les réactions en jeu sont les suivantes :

- Au pôle (-), nous retrouvons l'oxydation du Plomb :  $Pb_{(s)} + 2H_2O_{(l)} \longrightarrow PbO_{2(g)} + 4H_{(aq)}^+ + 4e^-$
- Au pôle (+) nous retrouvons la réduction des  $H^+$  :  $2H_{(aq)}^+ + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)}$

Nous notons la coloration à l'anode et le dégagement gazeux à la cathode. La deuxième phase est la décharge. On débranche le générateur. On voit une ddp aux bornes de l'accumulateur. Les réactions en jeu sont, cette fois-ci, les suivantes :

- A l'électrode qui était reliée au pôle (-) il y a réduction (cathode) :  $PbO_{2(g)} + SO_4^{2-} + 4H_{(aq)}^+ + 2e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O_{(l)}$
- A l'électrode qui était reliée au pôle (+) il y a oxydation (anode) :  $Pb_{(s)} + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2e^-$

Une fois la décharge terminée, nous voyons que le système est dans un état qui diffère de son état initial. Si nous souhaitons charger à nouveau l'accumulateur, les réactions inverses à celle de la décharge vont se produire. On voit alors clairement apparaître la condition nécessaire pour la recharge d'un accumulateur, qui n'est pas réalisable avec les piles alcalines du commerce.



### Étude qualitative de l'accumulateur au Plomb

✍ Porteu-de Buchère page 195

⌚ 3 min

Tout y est très expliqué! Nous devons également commencer la manipulation en amont car il faut laisser 5 minutes de charge avant de passer à la décharge. Nous pouvons commencer au moment où nous commençons la troisième partie.

## Conclusion

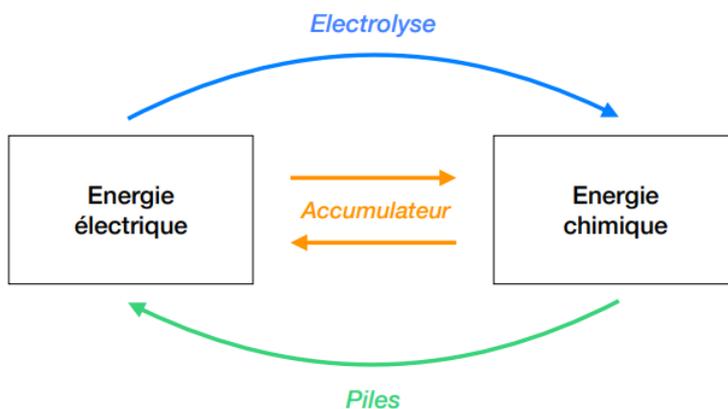


FIGURE 3 – Schéma général rappelant le rôle d'un pile, d'un électrolyseur et d'un accumulateur. Ce schéma est pris du poly d'Astrid Vauthier.