

CC28 - Conversion

réversible d'énergie
chimique et électrique.

* Niveau : DP/PSI.

* Programme :

9.3. Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage Conversion énergie chimique en énergie électrique : Approche thermodynamique. Approche cinétique.	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-potential 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 : Caractère forcé de la transformation. Électrolyseur. Recharge d'un accumulateur.	Utiliser les courbes courant-potential pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil. Utiliser les courbes courant-potential pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur. Approche documentaire : à partir de documents sur des accumulateurs (lithium ion, nickel-métal hydrure,...), comparer la constitution, le fonctionnement et l'efficacité de tels dispositifs.

* Sources : [1] FOSSET, "Chimie tout-en-un, PSI-PSI*"

• Plan :

I) Piles

- 1) Approche thermodynamique.
- 2) Approche cinétique.

II) Electrolyseurs

- 1) Définition.
- 2) Exemple : Electrolyse de l'eau.

III) Accumulateurs

- 1) Définition.
- 2) Exemple : accumulateur au plomb.

Introduction

Cette leçon arrive à la toute fin du programme. Nous avons vu jusqu'à présent de l'électrochimie d'un point de vue de réaction chimique. Nous allons aujourd'hui aborder plus en détail les applications technologiques de l'électrochimie.

En effet, l'électrochimie à révolutionner notre quotidien, nous permettant de disposer d'appareils électrique portatifs, *via* les batteries. Pour que l'on puisse disposer d'énergie électrique n'importe où, il faut pouvoir stocker cette énergie et être capable de la récupérer n'importe quand. Une manière de faire et de la stocker sous forme d'énergie chimique. Pour cela nous allons utiliser tout ce que nous avons vu en électrochimie. En effet, les réactions électrochimiques mettent en jeu un transfert d'électrons. Ce transfert d'électron, s'il est mis à profit peut engendrer un courant et donc être utilisé dans un circuit électrique. C'est la base des piles. De manière inverse, si on fait passer un courant on peut entraîner des réactions chimiques, c'est le principe des électrolyse. Enfin, un système capable de faire les deux est appelé accumulateur. Nous allons détailler ces trois systèmes dans cette leçon.

Les questions soulevées par cette leçon sont des questions de stockage et de conversion efficace d'énergie. En effet, les panneaux photo-voltaïques ont un maximum de production vers midi alors que la consommation maximale des foyers est vers 20h. Il faut donc pouvoir stocker efficacement cette énergie.

1 Pile

Commençons par s'intéresser à la pile. Une description générale d'une pile fait ressortir les aspects principaux :

- Asymétrique : Il y a un pôle "plus" et un pôle "moins".
- La pile a une certaine tension à vide. Et elle n'alimente que des petits appareils
- Il ne faut pas jeter les piles à la poubelle une fois déchargées.

On va essayer de comprendre tout cela. Pour cela on va utiliser un exemple de pile : la pile Daniell *Pourquoi la pile Daniell ? Car c'est un exemple historique (1836), et puis c'est pas trop compliqué pour commencer :*

1.1 Description du système

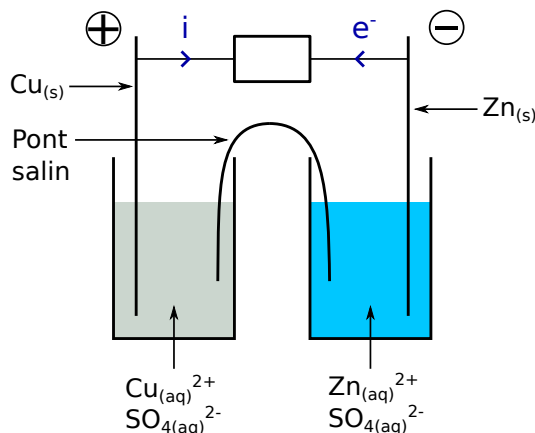
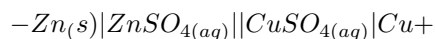


FIGURE 1 – Schéma de principe de la pile Daniel (source De la salle)

On représente schématiquement les piles de la manière suivante :



Commençons par du vocabulaire :

La pile dans son ensemble est appelée **Cellule électrolytique**. Elle est constituée de deux demi-piles ou **électrodes** (conducteur électrique + bain électrolytique(solution)) reliées par un pont salin.

On va en plus nommer différemment chaque électrode en fonction de son rôle :

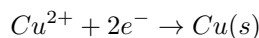
- L'anode : l'électrode où a lieu l'oxydation
- La cathode : l'électrode où a lieu la réduction.

Montage de la pile Daniel Cachau Expérience de la famille Red-Ox page 243 (540.76/CACH).

On met un ampère mètre et un voltmètre pour placer le sens du courant et de la tension.

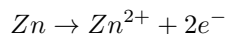
Exercice : Associons à chaque électrode son nom à partir de la connaissance des constituants de la pile et des observations expérimentales :

- On observe qu'au pôle + il y a : $Cu^{2+} SO_4^{2-}$, et Cu , du plus le courant sort de cette électrode, donc les électrons y arrivent : on a donc la réaction



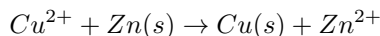
C'est donc une réduction. Cette électrode est la cathode.

- Avec le même raisonnement on trouve que



C'est donc l'anode. *Pour s'en rappeler : Anode et Oxydation commencent par des voyelles, Cathode et Réduction par des consonnes.*

On peut alors déduire l'équation bilan :



Le pont salin sert à fermer électriquement le circuit. Cependant il est à noter que ce sont des ions qui y circulent, pas des électrons. (Le plus souvent, on imbibe du papier d'une solution concentrée (1 mol/L) de KNO_3)

Maintenant que l'on a défini le système, on va essayer de le quantifier avec ce que l'on connaît en électrochimie :

1.2 Approche thermodynamique

La question que l'on se pose ici, c'est : sans compter la cinétique des réactions mis en jeu, quelle est le travail récupérable maximal ? Le potentiel thermodynamique d'intérêt est ici G car on va travailler à température et pression constante. En écrivant la différentielle de ce potentiel on obtient :

$$\begin{aligned} dG &= d(U + PV - TS) \\ &= \delta Q + \delta W' + VdP - TdS - SdT \\ &= -T\delta S_{crée} + \delta W' \text{ à } P \text{ et } T \text{ fixées} \end{aligned}$$

Le travail reçu par le milieu extérieur étant $-W'$ on a $-W' < -\Delta G$ car $\delta S_{crée} \geq 0$ pour un système fermé.

Ici on veut décrire une pile. Pour que l'on ait effectivement une pile, on doit avoir $W' < 0$ (la pile fournit du travail à l'extérieur). Mais à quoi correspond le ΔG ?

On peut déduire ΔG de l'équation bilan : $dG = \Delta_r G d\xi$ (à P , T fixées).

Or, $\Delta_r G = -nF\Delta E = 2F\Delta E$.

Application numérique $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0.34V$ et $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0.76V$. Donc $\Delta E^\circ = 1.1V$. Il faut ensuite prendre en compte les concentration des différents compartiments... Mais on comprend déjà pourquoi la réaction est favorisée dans ce sens (pour des concentrations pas trop "absurdes").

1.2.1 Capacité d'une pile

La capacité Q d'une pile correspond à la quantité d'électricité (charge en coulomb) qui a circulé dans le circuit extérieur entre le début de fonctionnement de la pile et son équilibre chimique ($\Delta E = 0$).

Ici on a $Q = 2F\xi_{max}$. On fait un tableau d'avancement, on observe que Cu^{2+} et le réactif limitant et que $K^\circ = \exp\left(\frac{2F}{RT}(\Delta E^\circ)\right) = 2 \times 10^{37}$ donc on considère la réaction totale.

$$K^\circ = \frac{x}{c-x} \text{ donc } x = \frac{K^\circ}{1+K^\circ}c \simeq c$$

Donc en prenant $c = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ et $V = 1L$ on obtient : $Q = 2FcV = 193C = 54mAh$. Capacité pile AAA : $Q = 1250mAh$ (source Wiki).

Une pile AAA est une pile alcaline : l'électrolyte est un élément alcalin. Les modèles les plus courants sont $Zn - MnO_2$ ou $Li - MnO_2$. La pile $Zn - MnO_2$ est appelée "pile alcaline" tout court. Ces 2 modèles ont remplacé la pile Leclanché dans l'usage domestique. Tout ça c'est juste pour répondre aux questions.

Transition : On a remarqué que la tension à vide de la pile ne correspondait pas aux potentiel de Nernst, comment l'expliquer ?

1.3 Approche cinétique

Comment comprendre la pile d'un point de vue cinétique :

Montage de la pile Daniel Cachau Expérience de la famille Red-Ox page 243 (540.76/CACH).
Tracé de la caractéristique

Ici on observe que la force électromotrice diminue à mesure que le courant augmente car les surtensions augmentent. On a la relation :

$$U = (E_{Cu} - E_{Zn}) - (\eta_{Zn} - \eta_{Cu}) - ri$$

Les termes sont dans l'ordre :

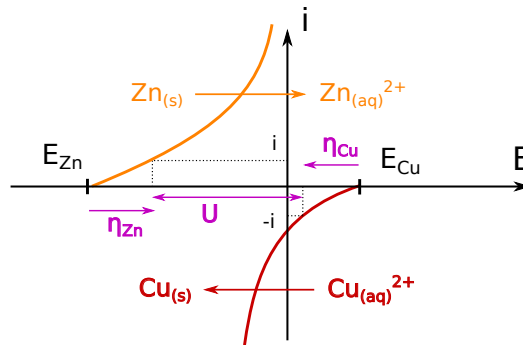


FIGURE 2 – Schema de principe des courbes IE (source De la salle)

- Les potentiel de Nernst (thermodynamique)
- Les surtension anodique et cathodique (attention cette dernière est négative) qui sont des termes d'ordre cinétique
- La chute ohmique, due à la résistance non nulle des électrolytes.

1.4 Conclusion sur les piles

On a compris comment marchait une pile, qu'elle s'épuisait à force d'utilisation et on a pu la caractériser. On remarque qu'à la fin, il y a encore dans les piles des métaux lourds... il ne faut donc pas les jeter à la poubelle. "De plus, ces métaux sont rares et leur quantité sur Terre est finie. D'où l'importance de les recycler. En amenant les piles usagées à leur point de vente, elle pourront être traitées, et les matériaux réutilisés." (De La Salle)

On parle parfois de piles rechargeables : il s'agit de petits accumulateurs délivrant une tension généralement inférieure à celle d'une pile de même taille

Il peut d'ailleurs être dangereux de tenter de recharger une pile non rechargeable.

Transition

Ici on a vu comment transformer de l'énergie chimique en électrique, il convient maintenant de savoir faire l'inverse pour stocker de l'énergie.

2 Électrolyseur

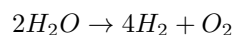
La réaction dans une pile est favorisée thermodynamiquement, ie elle se produit en libérant de l'énergie que l'on peut récupérer sous forme électrique. Mais peut on faire l'inverse ? Utiliser un courant électrique pour forcer une réaction dans l'autre sens ?

Oui c'est l'électrolyse.

Définition : L'électrolyse est une transformation chimique due à la circulation d'un courant entre deux électrodes imposé par un générateur et provoquant une évolution forcée d'une réaction d'oxydoréduction.

On va s'intéresser à l'électrolyse de l'eau.

2.1 Description du système



Cette réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée mais peut avoir lieu en fournissant de l'énergie électrique. Elle permet de produire du dihydrogène très utile dans l'industrie (Ammoniac 50 %, raffinage des hydrocarbure 37% source Wang). Mais c'est onéreux, on préfère le reformage du méthane. Cependant cela illustre bien le principe.

Faire le schéma détaillé. Parler de l'influence du métal.

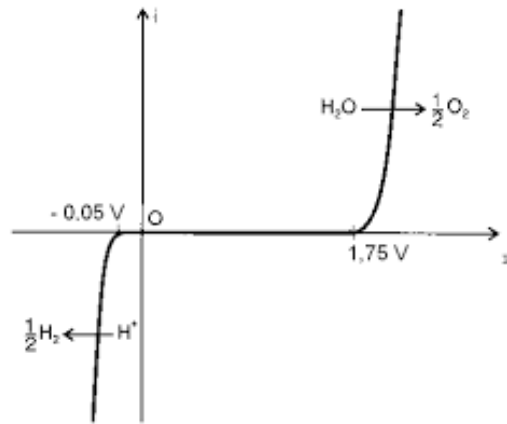


FIGURE 3 – Schema de principe des courbes IE (source Monnet)

On a la tension à appliquer :

$$U = \Delta E + (\eta_a(i) - \eta_c(i)) + ri$$

On utilise l'électrolyse seule pour purifier ou plaquer des métaux (sinon elle a aussi lieu dans des accumulateurs comme on le verra ensuite.)

2.2 Electroraffinage du cuivre

C'est une manipulation que tout le monde fait mais je vois pas bien le lien avec le sujet... On transforme de l'énergie électrique en énergie chimique : on ne compte juste pas réutiliser l'énergie chimique produite, mais c'est bien ce qu'on fait... Elle permet de calculer un rendement faradique.

On peut aussi effectuer la conversion électrochimique pour purifier des matériaux : par exemple, le cuivre. C'est bien une conversion d'énergie électrique en énergie chimique : l'énergie chimique réside dans la transformation de Cu^{2+} (en l'occurrence) en $\text{Cu}_{(s)}$.

On part d'un échantillon de cuivre pur, et d'un matériau contenant du cuivre et des impuretés. Ce matériau peut être issu d'un procédé d'hydrométallurgie. Le but est d'oxyder le cuivre solide sur l'électrode impure, le faire passer en solution et le réduire vers l'électrode de cuivre pur, en appliquant une différence de potentiel entre les deux électrodes. Les impuretés plus réductrices que le cuivre restent en solution, et en principe on s'est arrangé pour éliminer les impuretés moins réductrices dans un procédé antérieur.

Électrolyse à anode soluble : raffinage du cuivre (Porteur de Buchère, "l'épreuve orale du CAPES de chimie" Page 190)

Manip de 15min de mesure environ...

On pèse la plaque de cuivre avant de lancer l'oxydoréduction. Utiliser une électrode de graphite pour récupérer le cuivre, c'est plus visuel. On sèche la plaque de cuivre, et on la pèse à nouveau. Vérifier que le courant reste à peu près constant pendant l'expérience. PARLER DES INCERTITUDES.

On ne le fait que qualitativement pour montrer la formation de cuivre sur le graphite

On mesure une différence de masse Δm , obtenue après un temps Δt d'oxydoréduction avec un courant imposé I . On définit alors le rendement faradique comme :

$$\eta = \frac{\text{Nombre d'électrons qui ont servi à la réduction du cuivre}}{\text{Nombre d'électrons envoyés par le générateur}} = \frac{n_{e^-,red}}{n_{e^-,tot}}$$

avec les nombres en moles.

On a : $\Delta m = n_{\text{Cu}} \times M_{\text{Cu}} = n_{e^-,red} / 2M_{\text{Cu}}$ (car pour un cuivre transformé, on a utilisé deux électrons).

Par ailleurs, on a envoyé un courant I pendant Δt , ce qui correspond à une charge totale de : $Q = I\Delta t$. En terme de nombre d'électrons, cela donne $n_{e^-,tot} = \frac{I\Delta t}{F}$, d'où :

$$\eta = \frac{2F\Delta m}{I\Delta tM_{\text{Cu}}}$$

Cause des pertes : réduction de quelques impuretés et de H_2O , O_2 vers la cathode. Puis on ne sait pas dans quelles solutions ont été trempées les plaques, mais pas sûr qu'on n'ait que du cuivre...

Hydrométallurgie : 1°) lixiviation de malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) : mise en solution du cuivre dans un milieu acide. 2°) Purification par retrait des ions fer II par oxydation puis précipitation. 3°) Electrolyse : on réduit les ions Cu^{2+} en $\text{Cu}_{(s)}$). Aujourd'hui, on privilégie l'extraction pyrométallurgique.

On a vu d'une part les piles, qui délivrent une tension à partir d'énergie chimique. On a aussi vu le fonctionnement inverse dans d'autres systèmes avec les électrolyses. Et *a priori* ça a l'air différent. Mais alors comment ça marche toutes nos batteries, nos trottinettes électriques,...

3 Accumulateur

C'est une système qui marche tanto comme pile et tanto comme électrolyseur. On parle de batterie car il s'agit le plus souvent d'une batterie d'accumulateur, *ie* des accumulateurs placés en série.

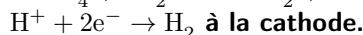
Remarque : la pile Daniell ne peut pas être rechargée car l'on va d'abord réduire l'eau pour former du dihydrogène et une fois que tout le cuivre se sera redéposé, on va aussi former du dioxygène. L'échauffement par effet Joule peut causer une explosion ! ceci est du au domaine fini d'électroactivité de l'eau.

On va donc regarder un autre dispositif : l'accumulateur au plomb

3.1 Description

(On ne présente pas la première charge... on l'aura certainement en question).

Première charge : on oxyde le plomb en $\text{PbSO}_{4(s)}$, puis en $\text{PbO}_{2(s)}$. On réduit H^+ en H_2 car il n'y a pas d'autre espèce à réduire. A la fin de la première charge, on a formé du PbO_2 . Equations lors de la première charge :



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). Le plomb est présent sous trois nombres d'oxydation : le plomb métal au degré 0, le sulfate de plomb PbSO_4 (degré +II) et l'oxyde de plomb(+IV) PbO_2 (s). Pb , PbO_2 et PbSO_4 sont tous des solides. PbSO_4 est en effet très peu soluble dans les conditions de l'accumulateur au plomb.

L'accumulateur au plomb est constitué d'une électrode E1 en plomb solide, et d'une électrode E2 en plomb solide recouvert d'oxyde de plomb PbO_2 , le tout baignant dans une solution d'acide sulfurique à 1 mol/L (?). Les réactions en jeu font intervenir, entre autres, l'espèce PbSO_4 . Faire un dessin.

Fonctionnement en décharge : Le démarrage du véhicule, l'utilisation des équipements électriques de la voiture, nécessitent une source d'énergie. C'est la batterie qui fournit cette énergie.

E1 joue le rôle de l'anode ; la réaction qui s'y produit est : $\text{Pb} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$.

E2 joue le rôle de cathode ; la réaction qui s'y produit est : $\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Fonctionnement en charge :

Pendant qu'on roule, une partie de l'énergie liée à la rotation des roues lorsque la voiture avance sert à recharger la batterie.

E1 joue alors le rôle de cathode : $\text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{HSO}_4^-$

E2 joue le rôle d'anode : $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

	Avantages	Inconvénients
Accumulateur au plomb	Fort pic d'intensité (++) démarrage) rechargeable à volonté	lourd composants rares et toxiques pertes ohmiques et surtensions
Batterie lithium-ion	Grande énergie massique s'use peu	se détériore si trop déchargée peut exploser au contact d'eau

FIGURE 4 – Comparaison accu au plomb et batterie lithium-ion.

3.2 Caractérisation expérimentale

Accumulateur (Sarrazin, oxydoreduction, concept et application p281) :

Le but est de calculer le rendement énergétique d'un cycle. On relève la tension et le courant pendant la charge (jusqu'à apparition de bulles!) ainsi que le temps de charge. L'apparition de bulles marque la réduction de $\text{H}_2\text{O}(\text{H}^+)$ en H_2 : PbSO_4 est épuisé, la batterie ne peut être plus chargée. Le produit de ces trois valeurs nous donne l'énergie de charge E_{charge} . Pour la décharge, on branche l'accumulateur sur une résistance R (de l'ordre de quelques Ohms) et on acquiert sur LatisPro la tension U aux bornes de R . On trace alors U^2/R en fonction du temps (jusqu'à ce que la tension chute) et on intègre. La valeur finale nous donne l'énergie de décharge $E_{\text{décharge}}$. On accède alors simplement au rendement :

$$\eta = \frac{E_{\text{décharge}}}{E_{\text{charge}}}$$

On a fait fonctionner l'accumulateur sur une courte durée. En particulier, c'est la première charge qui fixe la quantité de PbSO_4 disponible. On ne cherche pas à faire fonctionner la pile très longtemps, mais seulement à évaluer les pertes énergétiques.

Conclusion

En conclusion, on a détaillé le fonctionnement des piles, qui fournissent une tension continue, des électrolyseurs, qui transforment de l'énergie électrique en énergie chimique, et enfin des accumulateurs qui peuvent faire les 2 avec un fonctionnement réversible (avec toutefois un phénomène d'usure...). Aujourd'hui, les batteries sont omniprésentes. Leur production, leur utilisation, leur retraitement représentent donc des enjeux économiques et environnementaux majeurs. On l'a dit, la pile usagée contient des métaux lourds, mais la production des batteries nécessite des terres rares dont l'extraction représente une pollution démentielle (surtout dans les pays en voie de développement ! Nous autres occidentaux pensons que l'énergie électrique est propre, mais la pollution est ailleurs, sans parler du nucléaire...); des enjeux économiques sont également en cause : notamment via les terres rares, permettant la fabrication d'accumulateurs au lanthane présents dans les moteurs de certains véhicules électriques. Il faut garder en tête que ce n'est pas une solution magique.