

# LP26 – CONVERSION RÉCIPROQUE D'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE EN ÉNERGIE CHIMIQUE

12 juin 2021

Nicolas Barros & Abel Feuvrier

*Oui*  
MR C

Accu, accu, accu, aucune hésitation!

*Tout le monde, Que mettre en partie 3 ?*

## Niveau : PSI

## Commentaires du jury

Passage oral blanc Abel 25/05

Commentaire de moi : arrêter de dire "j'ai oublié de..." surtout si c'est pas grave.

## Bibliographie

↗ <i>LC26, Rémi &amp; Gidou</i>	→ Tartine
↗ <i>Expériences d'oxréd, Cachau</i>	→ Manips
↗ <i>Expériences d'oxréd, Sarazin</i>	→ Manips aussi
↗ <i>Chimie tout-en-un, Fosset</i>	→ Approche documentaire sur l'accumulateur au plomb p265
↗ <i>JFLM 1, JFLM</i>	→ pile Daniell

## Prérequis

- Réactions d'oxydoréduction
- Potentiels de couple, piles
- Courbes i-E
- Lien enthalpie libre/travail électrique

## Expériences

- ☛ Mesure de résistance interne d'une pile Daniell
- ☛ Anode soluble zinc/graphite : rendement faradique

## Table des matières

<b>1 Conversion chimique - électrique : la pile Daniell</b>	<b>2</b>
1.1 Aspect thermodynamique . . . . .	2
1.2 Aspect cinétique . . . . .	2
1.3 Caractérisation de la pile Daniell . . . . .	2
<b>2 Conversion électrique - chimique : électrolyse</b>	<b>3</b>
2.1 Principe . . . . .	3
2.2 Caractérisation d'un montage d'électrolyse . . . . .	3
<b>3 Système réversible : l'accumulateur au plomb</b>	<b>4</b>
3.1 Recharger la pile Daniell ? . . . . .	4
3.2 L'accumulateur au plomb . . . . .	4
3.2.1 Présentation et fonctionnement . . . . .	4
3.2.2 Mise en oeuvre expérimentale . . . . .	4
3.3 Limites . . . . .	5
<b>4 Questions</b>	<b>5</b>

## Introduction

On a établi dans une leçon précédente un lien fort entre le travail électrique et l'avancement d'une réaction d'oxydoréduction (isotherme isobare réversible) :

$$dG = \delta W = Edq = -nFE d\xi \quad (1)$$

On peut voir qu'il y a une équivalence entre énergie mécanique et énergie chimique. Autrement dit, du point de vue de la conservation de l'énergie, rien n'empêche la conversion d'énergie chimique en énergie électrique et vice versa. Comment ça se passe en vrai ?

## 1 Conversion chimique - électrique : la pile Daniell

### 1.1 Aspect thermodynamique

Le potentiel d'un couple est donné par la relation de Nernst. Ici y a différence de potentiel, donc si on ferme le circuit y a courant, donc y a puissance, on commence à connaître. On peut déjà sortir une première caractéristique de la pile : sa tension à vide.

Ca peut être bien de monter la pile en live. Attention à bien fixer les bécards.

⌋ Attention cependant, on a vu que raisonner seulement sur la thermodynamique peut mener à des mauvaises prédictions, à cause des blocages cinétiques. Pour être sûr, faut regarder les courbes  $i$ - $E$ .

### 1.2 Aspect cinétique

Courbes  $i$ - $E$  : y a moyen. La puissance instantanée =  $iE$ . On peut voir la tension et l'intensité.

⌋ Qu'est-ce qui fixe l'intensité de fonctionnement ?

### 1.3 Caractérisation de la pile Daniell

Valeurs numériques :  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0.34 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0.76 \text{ V}$ .

On a une différence de potentiel, on veut une intensité : on sent bien qu'il va y avoir une histoire de résistance. On va la mesurer tiens, et on va profiter pour discuter les paramètres dont elle dépend (mdr c'est salé + y en a d'autres faut que je retourne voir les vieux).

#### Mesure de la résistance interne de la pile Daniell

☞ Cachau ou Sarazin ?

☹ pas long

Matos : pile (plaques de cuivre et zinc, solutions associées, acide, ponts salins, fils), boîte à décade, milliampermètre, voltmètre, ohmmètre

On branche la pile sur une boîte à décades. Pour différentes résistances, on mesure l'intensité  $i$  et la tension  $U$  aux bornes de la pile. On trace  $U = f(i)$  : le coefficient directeur est la résistance interne de la pile.

Cette dernière est de l'ordre de  $10^5 \Omega$  : faire varier la résistance variable autour de ces valeurs si on veut voir quelque chose.

## Galère potentielle

Monter la pile en live c'est très élégant. Mais on risque de se retrouver avec des points qui collent pas avec ceux faits en préparation. Trouver un juste milieu ?

Quand on en est là, la détermination des conditions nominales coûte pas bien cher et est jolie. La faire ?

Autre grandeur intéressante : la capacité de la pile, en  $A \cdot h$ . C'est un peu parachuté mais c'est explicitement au programme. On peut faire un calcul d'ordre de grandeur avec les mesures d'intensité et la masse des électrodes ? On a  $C = \frac{1}{M} 2Fm$  avec  $m$  la masse de l'électrode/soluté limitant et  $M$  sa masse molaire.

↓  
Donc on injecte de l'énergie chimique et on récupère de l'énergie électrique. Et y aurait moyen de faire l'inverse, injecter de l'énergie électrique et récupérer de l'énergie chimique ?

## 2 Conversion électrique - chimique : électrolyse

### 2.1 Principe

On voit sur les courbes  $i$ - $E$  (figure 1) que si on balance une bonne grosse fém, on peut forcer des réactions qui sont pas spontanées sans fém. Électrolyse de l'eau pas mal utilisée pour produire du  $H_2$  (et du  $O_2$  aussi du coup) dans l'industrie.

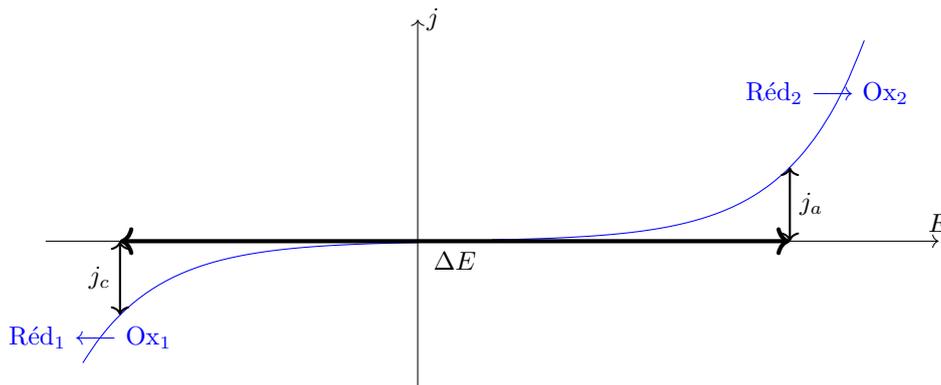


FIGURE 1 – Courbes  $i$ - $E$  en jeu dans le cas d'une électrolyse

### 2.2 Caractérisation d'un montage d'électrolyse

Lancer l'électrolyse au début de la partie, il nous faut une masse mesurable. Faire gaffe à l'aplomb de la balance.

Définir et montrer sur un exemple la tension de seuil, par exemple la flotte.

Définition et calcul (expérimental ?) du rendement faradique, en passant par le calcul de la masse attendue. Les processus non faradiques = les pertes ohmiques et les phénomènes de surface cf cours de Thibault.

#### Calcul de rendement faradique

↗ Cachau ou Sarazin

⊖ parler pendant que ça tourne

On fait tourner une électrolyse avec une plaque pesée précisément au préalable, avec une intensité constante connue, pendant une durée connue. À la fin on calcule la charge  $q_{\text{plaque}}$  libérée par la plaque en la pesant à nouveau, on calcule aussi la charge injectée  $q_{\text{in}} = i\Delta t$  et on en déduit le rendement faradique  $\eta = q_{\text{plaque}}/q_{\text{in}}$  (très proche de 1).

Si on a le temps, pour cocher tous les items du programme, on peut calculer l'épaisseur de la couche de cuivre déposée.

↓ Et c'est réversible tout ça ? On va avoir du mal à rattraper le gaz qu'on a formé, mais est-ce qu'on peut recharger la pile Daniell au moins ?

## 3 Système réversible : l'accumulateur au plomb

### 3.1 Recharger la pile Daniell ?

Balancer les courbes i-E, expliquer qu'on fait exploser la pile avant de la recharger <sup>1</sup>. On va donc utiliser un système pouvant servir à la fois de générateur et de récepteur. Leurs applications sont au nombre de beaucoup : rien que pour faire démarrer les moteurs de voitures on se sert d'accumulateurs, et souvent d'un des modèles les plus anciens mais toujours attractifs (faire un clin d'oeil au membre le plus âgé.e du jury).

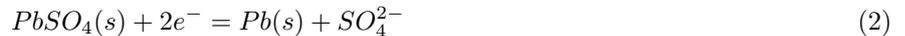
### 3.2 L'accumulateur au plomb

Les courbes i-E qui vont bien, fonctionnement en générateur, en recharge. La manip semble un peu ambitieuse peut-être (quoique, cette partie est full qualitative jusqu'ici, ça mérite un peu d'application numérique au moins, un petit calcul de rendement serait du plus bel effet).

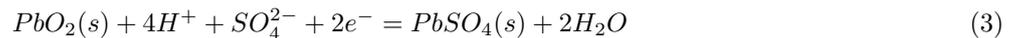
Ce genre de joujou est utilisé notamment en tant que batterie de voiture. Dans les téléphones par exemple c'est pas du plomb, plutôt du lithium etc, mais ça d'après le programme ça fait l'objet d'activités documentaires donc on va peut-être pas faire les fous.

#### 3.2.1 Présentation et fonctionnement

Inventé en 1859 par Gaston Planté. Il utilise deux couples du plomb : Le couple  $PbSO_4(s)/Pb(s)$  de potentiel standard -0.36V



Le couple  $PbO_2(s)/PbSO_4(s)$  de potentiel standard 1,69V



La réaction globale de la pile s'obtient par combinaison linéaire de ces deux équations :



La fem de la réaction : on fait la somme algébrique des deux on obtient 2,05 V . cela varie un peu avec la concentration en acide. En mettant 6 compartiments en série, on obtient le fameux 12V des batteries de voiture.

Le sens direct correspond au sens générateur : c'est une médiamutation. Le comportement récepteur (en charge) est globalement une dismutation.

Faire les très beaux schémas du Fosset p 267. Parmi les caractéristiques (voir Fosset), on peut retenir un ordre de 1000 cycles de vie avant que ça puisse commencer à défaillir.

Avantages en vrac : le plomb c'est pas cher. L'acide c'est pas cher. Il n'y a qu'un seul gros élément chimique, bonne durabilité, faible variation de fem, grosses intensités possibles

Désavantages en vrac : c'est lourd, c'est toxique, c'est méchamment corrosif

#### 3.2.2 Mise en oeuvre expérimentale

Sources : JFLM 1 p 201 , Sarrazin p 281 (aussi pour la théorie), Poly Corrosion et accumulateurs

Manip relativement casse gueule, à faire si la pile daniell ou autre déconne. Après selon Martin Vérot, même si ça marche pas en définitive, ça peut montrer qu'on sait faire la manip et utiliser la pizza Latis.

1. Bon en vrai c'est une question de surtension, on pourrait se débrouiller avec des électrodes du futur, mais l'idée là c'est juste "branchez pas vos piles sur le secteur", on aura tout le temps de se faire rouler dessus sur les subtilités pendant les questions. Ou alors ça peut servir de transition : le couple  $H^+/H_2$  est lent sur électrode de plomb !

### 3.3 Limites

Première charge, usure, etc. Bonne grosse sous-partie tampon à l'ancienne

### Conclusion

On sait faire des piles, on sait séparer en deux des pauvres molécules d'eau qui avaient rien demandé, on sait flinguer les petits poissons avec nos gros bouts de plomb, donc comme on est des chimistes on est contents<sup>2</sup>.

Plus sérieusement, conclure sur un aspect historique? Ils nous attendent pas mal là-dessus, donc soit on le distille tout au long de la leçon soit on finit dessus (soit les deux), mais il faut tirer les premiers. Rapidement : Volta invente sa pile (Zn/Cu dans eau salée) en 1799 mais elle forme du dihydrogène qui la rend vite HS (elle est dite polarisable). La pile Daniell améliore ça en 1836 en éliminant la production de dihydrogène ; elle est historiquement liée au développement du **télégraphe**. La suite c'est la pile Leclanché (pile saline/alcaline) et l'accumulateur au plomb, et là le cours de Thibault Fogeron, le cours de Martin Vérot, ou wikipédia font le taf.

On pourrait aussi faire un petit point chimie verte, parce que les accu c'est pas jojo quand même. Et le lithium c'est sympa sur le papier, mais ça manifeste ferme contre l'ouverture de mines de lithium en Espagne ou au Portugal en ce moment. Reject electrochimie, return to bougie

## 4 Questions

Rémi et Gidou ont tout recensé, aller voir leur rapport. Je ferai quand même un petit résumé des axes principaux je pense, parce que y a de la matière.

Truc rigolo sur l'accumulateur au plomb : pour arriver à sortir de la théorie la tension nominale qu'on observe (2.1 V), il faut prendre en compte les effets relativistes (source wikipédia sourcé qui a l'air sérieux).

Pourquoi on utilise encore les accumulateurs au plomb?

Oh Peu chère! Et puis grosse puissance par rapport aux autres.

Batterie équivalente à l'étain, on trouve 1,2V. Pourquoi? Relat restreinte

But de l'expérience sur la pile Daniell? Pourquoi un générateur?????

De quoi dépend la résistance interne?

La thermo de PSI dans tout ça?

Utiliser les ampere heure

Question sur la tronche de la branche de l'eau, point d'inflexion? bah non

Caractère lent ou rapide des réactions

Comment choisir l'intensité balancée dans le cuivron?

Qui est coupable sur le rendement >1?

epaisseur dépôt cuivre

Pas convaincu par l'explication de recharge de la Pile Daniell, refaire :

QVR : Pour un devoir maison, plusieurs élèves rendent la même copie. tfq.

Debrief : QVR pas trop parler non plus. Relativement balisé, programme suivi. Mettre les trucs classiques du programme -epaisseur-, Valider la compétence du programme monsieur l'inspecteur. Marre de Daniell mais bon. Le générateur sur la pile???? Assurer son montage. Faire la représentation -avec voltmètre, ecs, électrode, etc...). Faire voir les voltmètres au jury. Préciser la nature de l'électrode à chaque fois sur les courbes iE.

Branchement devant le Jury? Mettre la balance droite.

2. Ca commence à se voir que je sature de l'électrochimie non?