

LC26 – Conversion réciproque d'énergie élec. en énergie chim..

28 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

Placement :

PSI ou MP, plutôt à la fin du programme de chimie. En Psi, rendement faradique, masse déposée pendant l'électrolyse.

Extraits du programme

3.1. Conversion d'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-potentiel 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 oeuvre une démarche expérimentale utilisant des piles.
3.2. Conversion d'énergie électrique en énergie chimique Caractère forcé de la transformation. Électrolyseur. Dépôt électrolytique. Recharge d'un accumulateur.	Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil. Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié. Évaluer l'épaisseur d'un dépôt électrolytique ou la masse de produit formé pour une durée donnée d'électrolyse. Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur. Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer la recharge d'un accumulateur et prévoir la valeur de la tension de seuil. 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

Bibliographie

- ♣ *Chimie Tout-en-un PSI*, Fosset, Baudoin, Lahitète → La base de la leçon
- ♣ *Chimie Tout-en-un MPSI-PTSI*, Fosset, Baudoin, Lahitète → La pile Daniell
- ♣ *Des expériences de la famille Réd-Ox*, Cachau-Hereillat → Courbes i-E de l'eau
- ♣ *L'oxydoréduction*, Sarrazin, Verdaguer → Courbes i-E de la pile Daniell et accumulateur au plomb
- ♣ *La chimie expérimentale. 1. Chimie générale*, JFLM et Nowak-Leclercq → Accumulateur au plomb
- ♣ *BUP 790 Une vie de Cuivre* → pour le cuivre, on peut aussi regarder *Chimie Industrielle* si on a du temps
- ♣ , Porteu-de Buchère → Extraction du cuivre

Prérequis

- Oxydoréduction (couples, potentiels standards, relation de Nernst, électrode)
- Thermochimie (Enthalpie libre, différentielle, premier et second principe)
-

Expériences

- ☞ Biréfringence du quartz

Table des matières

1 Les piles	5
1.1 La pile Daniell	5
1.2 Pile en circuit ouvert	6
1.3 Pile en fonctionnement	7
1.4 Capacité d'une pile	8
2 Electrolyse	8
2.1 Principe de l'électrolyse - électrolyse de l'eau	8
2.2 Electroraffinage du cuivre	10
3 Accumulateur au plomb	12
3.1 Comment recharger un générateur ?	12
3.2 Accumulateur au plomb	13
3.3 Bonus : exemples d'accumulateurs et batteries	14

Préparation

Préparation : culture sur les piles salines, alcaline, volta, accumulateur liion/Nicd/...

Plan :

Manip :

Passage : la surtension cathodique est une grandeur négative, insister sur l'aspect énergétique, pratique.

Questions : montage à trois électrodes, pile volta, accumulateur li-ion, NiMH (analyse doc fosset).

Introduction

Stockage de l'énergie La possibilité d'utiliser de l'électricité de façon nomade (téléphone, transport, éclairage, outillage etc.) est indispensable. Dans la vie quotidienne, la façon la plus simple d'avoir de l'électricité «nomade» est de la générer à partir de produits chimiques. En effet, des panneaux photovoltaïques de un mètre carré (20 kg) produisent au mieux 1/2kW, ce qui ne permet pas de faire fonctionner une voiture (50 kW), ni même une machine à laver (2 kW). Avec les considérations environnementales actuelles, l'énergie électrique produite à partir de sources renouvelables est de plus en plus présente. Cela pose néanmoins des problèmes de stockage et restitution de cette énergie. Par exemple, le maximum de production des panneaux solaires à midi, avec un maximum de consommation à 20h. Une des pistes pour stocker cette énergie est de la transformer sous forme d'énergie chimique pour ensuite la restituer.

Cellule électrochimique On va s'intéresser à une cellule électrochimique, c'est à dire deux demi-piles (électrodes + bain électrolytiques) reliés par un pont électrolytique. L'existence de 2 électrodes de natures différentes amènent a priori une différence de potentiel E entre ces deux électrodes. De plus, ces électrodes sont le siège de réactions d'oxydoréduction, qui mettent en jeu un échange d'électrons. Il y a alors un courant électrique i . Ainsi, on voit le lien entre la réaction chimique et l'énergie électrique.



On va étudier ça d'un point de vue théorique d'abord pour voir le lien énergie chimique-énergie électrique.

Travail maximal et enthalpie libre On peut mettre en prérequis, la leçon est longue. ⚡ Fosset p.263 On se place en ARQS : il n'y a pas d'accumulation de charge : le nombre de charges entrantes et sortantes sont égales à dq . On connaît une mesure de l'énergie électrique : travail $\delta W' = e.dq$, avec la convention thermodynamique $\delta W' > 0$ si du travail est reçu par le système et la convention électrique récepteur : $dq, i > 0$ en fonctionnement récepteur. On fait un schéma. L'énergie chimique est mesurée par l'enthalpie libre G . Le premier principe donne :

$$dU = -p_{ext}dV + \delta Q + e.dq$$

, En écrivant le second principe sous la forme :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S = \frac{\delta Q}{T_{ex}} + \delta_i S$$

nous obtenons :

$$dU = -p_{ex}dV + T_{ex}(dS - \delta_i S) + edq$$

La différentielle de la fonction enthalpie libre s'écrit :

$$dG = -p_{ex}dV + T_{ex}(dS - \delta_i S) + edq - d(TS) + d(pV)$$

soit :

$$dG = (p - p_{ex})dV - (T - T_{ex})dS - T_{ex}\delta_i S + edq - SdT + Vdp$$

Ainsi, pour un système évoluant de façon réversible dans des conditions isobares et isothermes, nous avons :

$$T = T_{ex} \quad \text{et} \quad dT = 0 \quad p = p_{ex} \quad \text{et} \quad dp = 0$$

et donc :

$$dG = -T_{ex}\delta_i S + edq = -T_{ex}\delta_i S + \delta W'$$

$dG = -T_{ext}\delta_c S + e.dq$	Relation entre le travail électrique et la variation d'enthalpie libre
----------------------------------	--

Dans le cas où l'évolution est réversible, on a conversion totale d'énergie électrique en énergie chimique et réciproquement. S'il y a création d'entropie, $dG - \delta W' < 0$ soit sous forme intégrale : $\Delta G < W'$

Définition thermodynamique des piles et électrolyseurs, accumulateurs/batterie On distingue alors plusieurs types de cellules électrochimiques On pourrait ne pas donner toutes les définitions d'un coup mais au fur et à mesure.

- Un pile fournit de l'énergie électrique à l'extérieur : $\delta W' < 0$. Dans ce cas, on a $\Delta_r G = -nF\Delta E < 0$ donc $\Delta E > 0$ donc la réaction va dans le sens thermodynamiquement favorable. De plus, $-W' < -\Delta G$ donc le travail fourni à l'extérieur ($-W'$) est inférieur à l'énergie chimique dépensée, l'égalité étant atteinte dans les conditions de réversibilité. La pile convertit l'énergie chimique en énergie électrique. On fait un schéma du système qui débite dans une résistance.

Une pile électrochimique est un générateur qui transforme de l'énergie chimique issue d'une réaction d'oxydoréduction thermodynamiquement favorisée en énergie électrique

Les piles à combustible sont des piles que l'on recharge en remettant des réactifs après leur consommation, par ex O_2/H_2 .

- Pour un électrolyseur : $\delta W' > 0$: $\Delta G < W'$, on peut voir ΔG comme l'énergie minimale à fournir pour provoquer la réaction. On fait un schéma électrique avec un générateur, qui impose une différence de potentiel. Le générateur extérieur fournit de l'énergie au système, afin de forcer la réaction chimique dans le sens thermodynamiquement défavorable. L'électrolyseur convertit l'énergie électrique en énergie chimique.

L'électrolyse est une transformation chimique due à la circulation d'un courant entre deux électrodes plongeant dans une solution ionique, imposé par un générateur et provoquant une évolution forcée d'une réaction d'oxydoréduction : c'est le processus de conversion de l'énergie électrique en énergie chimique.

Exemple : production de métal par électrolyse (40 000t par an d'Al)

- Une cellule capable de réaliser les deux sera qualifiée d'accumulateur. Une batterie correspond à la mise en parallèle ou en série d'accumulateur.

Lien force électromotrice/enthalpie libre On reprend la différentielle précédente dans le cas d'une transformation isotherme, isobare : $dG = e.dq$ et par définition $dG = \Delta_r G d\xi$. Il reste alors à considérer la réaction mise en jeu pour obtenir une relation entre dq et $d\xi$. On prend une réaction générale :

on peut alors écrire $dq = q_e \mathcal{N}_A n_+ n_- d\xi$ on obtient alors par identification : $\Delta_r G = -n_+ n_- \mathcal{F} e$

Bonus : rappel Une demi-pile est un système physico-chimique siège d'une demi-réaction d'oxydoréduction.

Objectif 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 ? Le but de cette leçon est de donner les outils pour comprendre ces réactions et leurs applications.

1 Les piles

1.1 La pile Daniell

🔗 Fosset MPSI-PTSI p.531

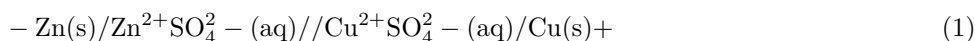
Pile Daniell Cette pile a été inventée par le chimiste britannique John Daniell en 1836 au moment où le développement du télégraphe faisait apparaître un besoin urgent de sources de courant sûres et constantes. Elle se démarquait de la pile Volta (première pile) par sa plus haute tension à vide et surtout 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.

Montage de la pile Daniell

Montage Vidéo <https://youtu.be/dFdxfeuXPQ8?t=109> L'idée ici est de faire un transparent avec un schéma de la pile, qu'on remplit au fur et à mesure qu'on pose les définitions.

Equations de la pile Daniell (1836) Les deux demi-équations sont $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$, $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$ et l'équation bilan est : $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) = Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

Notation Sa notation est :



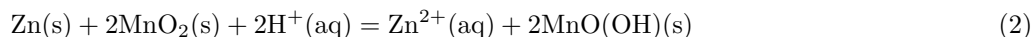
Rôle du pont salin Le pont salin contient des ions qui peuvent migrer dans un gel, par exemple K^+, NO_3^- . Il permet le passage du courant électrique d'un b cher à l'autre, sans que les solutions ne se mélangent. Le courant peut donc circuler dans le circuit et alimenter un dipôle.

Bonus : fabrication du pont salin Un pont ionique très pratique peut-être constitué par un tube en U de quelques millimètres diamètre rempli d'un gel préparé à partir d'une solution de nitrate de potassium à 5% en masse d'agar-agar à 1% que l'on fait bouillir. Le tube en U a été rempli alors que la solution est encore chaude et liquide. Le gel est ainsi formé dans le tube en U. eux demi-piles, tout en empêchant le mélange. *On peut aussi utiliser un papier-filtre, trempé avec une solution contenant un électrolyte inerte. D'autres exemples de jonction électrolytique inclue les frittés. On utilise KNO_3 car les ions ont une mobilité semblable, ce qui réduit le potentiel de jonction.*

Maintenant, l'information qui nous intéresse lorsque l'on utilise des piles est simple : que peut-on alimenter avec ? Dit autrement, que peut-on récupérer lors de l'utilisation d'une pile ? D'après vos connaissances en physique, vous savez que trois quantités vont être intéressantes à étudier : la tension e , l'intensité i , et le travail électrique, produit de e et i . Bien entendu, ces quantités sont reliées entre elles pour une pile donnée.

Bonus : pile saline/pile Leclanché Une pile Leclanché est un type de pile électrique primaire fonctionnant par oxydoréduction entre le zinc (Zn) et le dioxyde de manganèse (MnO_2), avec un électrolyte constitué de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium.  galement appelée pile saline ou pile sèche, son principe est à l'origine des piles cylindriques ou béton. Sa force électromotrice vaut 1,5 V. L'anode en zinc est en contact avec un gel de chlorure de zinc $ZnCl_2$ et de chlorure d'ammonium NH_4Cl , qui constitue la solution saline. La cathode est une électrode de graphite recouverte d'oxyde de manganèse MnO_2 . La réaction globale de la pile est alors Cette relation cache le fait qu'en réalité on a d'abord une réduction de NH_4^+ en $H_2 + NH_3$, suivi d'une réaction du dihydrogène avec l'oxyde de manganèse et d'une complexation du zinc avec l'ammoniac.

Bonus : piles alcalines On appelle pile alcaline un type de pile électrique primaire dont l'électrolyte est alcalin. Les modèles les plus courants sont la pile alcaline zinc-dioxyde de manganèse ($Zn-MnO_2$), et la pile alcaline lithium-dioxyde de manganèse ($Li-MnO_2$). La pile alcaline a remplacé la pile saline (dite Pile Leclanché) dans l'usage domestique. La pile alcaline zinc-dioxyde de manganèse, que l'on appelle souvent pile alcaline par abus de langage, tire son nom du fait que ses deux électrodes, l'électrode négative en zinc et l'électrode positive en dioxyde de manganèse, sont plongées dans un électrolyte alcalin d'hydroxyde de potassium, par opposition à l'électrolyte acide de la pile saline (zinc-carbone) qui offre la même tension nominale et la même taille. Dans une pile alcaline, l'anode ( lectrode négative) est constituée de poudre de zinc (offrant une surface de réaction plus grande et un flux d'électrons accru) et la cathode ( lectrode positive) de dioxyde de manganèse. Les piles alcalines classiques sont comparables aux piles zinc-carbone, mais la différence tient à ce que les piles alcalines utilisant de l'hydroxyde de potassium (KOH) comme électrolyte au lieu du chlorure d'ammonium ou du chlorure de zinc.



Dans les types de piles b tons standard "AAA", "AA", "C", "sub-C" et "D", l'anode correspond à l'extrémité plate tandis que la cathode est celle avec un bouton en relief. Ce bouton correspond à la capsule de métal revêtant l'extrémité du charbon central dans les piles "salines", mais il ne reflète guère la structure interne de la pile alcaline, dont la cathode est sur la périphérie, tandis que celle d'une pile saline est le charbon central.

Bonus : utilisation des piles Les piles alcalines sont de loin les plus utilisées dans le monde. En France, les ventes de pile alcaline représentent à elles seules plus de deux tiers du marché.

Les piles salines sont pour leur part plus adaptées à des appareils électriques nécessitant une faible énergie comme par exemple un réveil ou une peluche. Pour alimenter des appareils nécessitant plus de puissance, la pile saline montre alors des problèmes de performance. Le gros avantage de ce type de pile, c'est son faible coût contrairement aux piles à lithium. Les piles en question ne sont pas adaptées à un usage quotidien, mais plutôt à des produits spécifiques.

La pile au lithium possède les caractéristiques inverses d'une pile saline : son prix d'achat est supérieur aux autres types de piles, mais ses composants permettent d'alimenter efficacement et durablement des appareils énergivores. Ces attributs font de la pile au lithium une pile de luxe, mais également la moins vendue à l'heure actuelle.

1.2 Pile en circuit ouvert

Montage d'une pile Daniell

  JFLM 1

Préparation On suit le protocole de JFLM

Présentation On mesure la fem à vide, avec incertitudes, et on compare avec la prédiction des formules de Nernst (voir ci-dessous) : 1.10 V à 25°C en concentrations égales. Si on ne trouve pas pareil, c'est qu'un faible courant circule ou effet de la température, concentrations relatives, force ionique, complexation. On va voir l'effet d'un courant dans la sous-partie suivante.

Lorsque la pile est reliée à un voltmètre d'impédance très grande **ODG**: $1M\Omega$, elle ne débite pas et l'intensité dans le circuit extérieur est quasi nulle. La différence de potentiel constatée est égale à la force électromotrice (ou tension à vide) de la pile. Il est possible de calculer le potentiel de chacune des électrodes (à 25°C) en utilisant l'équation de NERNST. Ainsi :

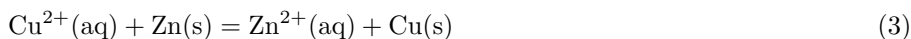
$$E_1 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log ([\text{Cu}^{2+}]) / \text{V} \quad \text{et} \quad E_2 = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log ([\text{Zn}^{2+}]) / \text{V}$$

À 25°C les potentiels standard valent $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0,34\text{V}$ et $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,76\text{V}$ Nous calculons les potentiels de chacune des deux électrodes dans le cadre de l'expérience décrite précédemment dans des conditions précises de concentrations en ions Cu^{2+} et Zn^{2+} . *A concentration égale, la ddp est égale à la différence des potentiels standards.*

↓ *Et lorsque la pile est en fonctionnement ?*

1.3 Pile en fonctionnement

Pile en fonctionnement Lorsque le circuit est fermé, les demi-réactions d'oxydoréduction ont lieu aux deux demi-piles. Ici, le potentiel le plus élevé est celui du couple Cu^{2+}/Cu . Il s'agit donc ici de la cathode. L'autre compartiment est donc l'anode. L'équation globale de fonctionnement, thermodynamiquement favorisée, est :



La construction de la pile canalise les électrons échangés dans les fils électriques : on fait ici débiter dans une résistance de charge, qui modélise l'appareil qui se sert de la pile. La situation est hors équilibre. La tension mesurée n'est donc plus directement liée aux potentiels de Nernst.

↓ *Comment interpréter ? Pour les aspects cinétiques, les courbes i/E vont être nos outils de choix.*

Courbes i/E de la pile Daniell

🚩 Cachau

Présentation On introduit dans chaque compartiment une ECS par rapport à laquelle on mesure E_{Zn} et E_{Cu} . [Les données sont dans les captures du Cachau](#). Avec les mesures de i correspondantes (obtenues en faisant varier une résistance externe), on peut tracer les courbes i/E de chaque électrode.

Courbes i/E de la pile Daniell On montre les courbes du Cachau et on retranscrit les courbes au tableau en ajoutant $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ et $\text{Cu} \leftarrow \text{Cu}^{2+}$. A courant nul, la différence de potentiel est donnée par la différence des potentiels de Nernst. À courant non-nul, en fonctionnement générateur, le courant à l'anode est positif et celui à la cathode est négatif. En régime stationnaire, ces deux courants sont égaux. Ici, le système est rapide, la surtension est faible.

Conclusion On peut alors voir sur la courbe que la différence de potentiel maximale accessible est alors plus faible ! Plus les surtensions augmentent, plus la fem diminue. Ainsi, on explique en partie pourquoi la fem diminue avec l'augmentation du courant.

↓ *Cependant, ce n'est pas le seul effet du passage du courant, car on a de plus un effet de résistance interne de la pile, que l'on va mettre en évidence avec une expérience.*

Caractéristique et résistance interne de la pile Daniell

JFLM 1 p191 (montage), Cachau p244 (résistance interne), Sarrazin p.282

Caractéristique de la pile On branche la pile sur une résistance, la tension chute. Des données de mesures sont dans Cachau, à reporter sur Regressi. Avec la caractéristique $E(i)$, la pente donne la résistance interne, de l'ordre de 1.5Ω et l'ordonnée à l'origine à $i = 0$ donne la fem prédite par l'équation de Nernst.

Conclusion Comme on obtient une droite, l'origine de la chute de tension est plutôt la résistance interne plutôt que la surtension. La surtension

Chute ohmique En réalité la tension mesurée U est aussi diminuée par la chute ohmique due à la résistivité R du circuit. Ainsi, pas de risque de court-circuit grâce à cette résistance interne. À cela, s'ajoute une surtension η due au caractère non-idéal de nos demi-pile. Par conséquent la tension mesurée s'écrit :

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

Dans les cas où le système est dit rapide, nous pouvons supposer que la surtension varie linéairement (plutôt logarithmiquement ?) avec le courant. La chute ohmique/effet Joule est cause d'irréversibilité. 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.

Paramètres d'optimisation 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. Exemple : pile alcaline $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$, $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = +1.23\text{V}$
- Des surtensions cinétiques faibles. *On essaye de prendre des systèmes rapides.*
- Une résistance interne faible. **ODG:** $0,36\Omega$ pour une pile Duracell

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

1.4 Capacité d'une pile

Retour à l'état d'équilibre En fonctionnement, la pile débite jusqu'à ce qu'un nouvel état qu'équilibre soit atteint ; ce qui se traduit par un équilibrage des potentiels d'électrode : $\Delta E = 0$. On le voit sur les courbes I/E : les potentiels de Nernst à $i = 0$ dépendent des concentrations des espèces en solution. Lorsque la pile débite, les potentiels de Nernst se rapprochent et la fem diminue jusqu'à son annulation.

Capacité d'une pile ∇ Cachau p224 (adapté). 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 ($\Delta E = 0$). On peut estimer la capacité théorique de la Pile Daniell : $Q = 2F\xi_{max}$ où ξ_{max} est la quantité d'ions Cu^{2+} présente initialement : c'est le réactif limitant. *A concentration initiale égale, la quantité de Zn^{2+} double dans l'état final. La condition $\Delta E = 0$ permet de trouver la concentration en ions Cu^{2+} , très faible mais non nulle.* Elle s'exprime en A.h **ODG:** Pile AA 2500 mAh. Pile AAA 1250 mAh.

Bonus : Energie La capacité électrique (en A.h) est fondamentale et le lien avec la chimie est dans la formule $\Delta G_{max} = \Delta_r G^\circ \xi_{max}$.

↓ On a utilisé la réaction favorisée thermodynamiquement pour produire de l'énergie électrique. Inversement, peut-on dépenser de l'énergie électrique pour forcer une réaction dans le sens contraire ?

2 Electrolyse

2.1 Principe de l'électrolyse - électrolyse de l'eau

Principe de l'électrolyse Une électrolyse consiste à tirer profit de l'énergie électrique fournie par une alimentation électrique pour réaliser une réaction d'oxydoréduction thermodynamiquement défavorisée.

L'électrolyse est une transformation chimique due à la circulation d'un courant entre deux électrodes plongeant dans une solution ionique, imposé par un générateur et provoquant une évolution forcée d'une réaction d'oxydoréduction : c'est le processus de conversion de l'énergie électrique en énergie chimique.

Entre l'électrolyse et la pile, le signe + et - des électrodes change.

On commence par l'électrolyse de l'eau pour mettre en lumière toute la chimie puis on passe à une application industrielle : l'électroraffinage du cuivre.

Electrolyse de l'eau

Electrolyse de l'eau L'eau est thermodynamiquement stable. Son équation de dismutation n'est pas thermodynamiquement favorisée :



Cependant, en fournissant de l'énergie électrique, il est possible de forcer cette réaction à s'effectuer. *Le dihydrogène est utilisé pour la synthèse de l'ammoniac (50 %), raffinage et désulfuration des hydrocarbures (37 %), synthèse du méthanol (12 %). Mais ce n'est pas la méthode la moins onéreuse. Pour le O₂, on préfère l'extraire de l'air ambiant et pour obtenir H₂ on utilise le reformage du méthane CH₄. Il faut tout de même signaler que l'électrolyse ne produit que des produits d'intérêts alors que le reformage du méthane produit aussi du CO₂*

Montage expérimental Vidéo <https://www.youtube.com/watch?v=vFR9zUGt2C4> A 9V battery is used to decompose water in a 3M NaOH solution. *These gases are tested using a splint to confirm hydrogen is the larger volume of gas and oxygen is the smaller. Alternatives to sodium hydroxide are safer for contact, but most produce gases either through electrolysis or as acid is produced. I tried using sodium bicarbonate, sodium acetate, sodium citrate, potassium nitrate and sodium sulfate using various concentrations in distilled water. Only 3M NaOH avoided this problem.* On récupère les gaz dans des tubes à essai au fur et à mesure de l'électrolyse.

Observations On peut mettre en évidence H₂ (avec une allumette enflammée) et O₂ (qui avive la combustion d'une bûchette incandescente). The data shows a smaller volume of gas produced from one electrode (3.8 mL) and a larger volume of gas produced from the other (7.6 mL). On remarque que le volume de H₂ est deux fois plus grand que le volume de O₂, ce qui confirme la stoechiométrie de la réaction (et la formule chimique de l'eau). *On trouve toujours moins de O₂ que prévu car celui-ci est un peu soluble l'eau (penser à la respiration des petits poissons).*

Equations mises en jeu Les demi-équations et les équations mises en jeu sont :

- à l'anode (+) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- à la cathode (−) $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{OH}^-$
- Bilan : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$
- "Pop" du dihydrogène : $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- Combustion de la bûchette : $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

Schéma On fait un schéma avec le sens du courant imposé, le sens de parcours des électrons, les réactions à l'anode et à la cathode...

Interprétation avec les courbes I/E On dessine les courbes I/E du JFLM Les courbes IE permettent de rendre compte de l'électrolyse. *On trace avec une couleur différente la courbe de l'anode et celle de la cathode, en s'aidant des courbes expérimentales du Cachau. On fait d'abord le platine (rapide) puis le graphite (lent)* Lors de l'électrolyse, les deux électrodes sont parcourues par le courant global qui traverse le circuit. Le système est étudié en régime stationnaire : il n'y a pas d'accumulation de charge dans une région du circuit et l'intensité est la même en tout point du circuit. L'unicité de l'intensité dans le circuit implique que ces deux courants sont égaux en valeur absolue : tous les électrons fournis par l'oxydation à l'anode sont consommés par la réduction à la cathode. En imposant une ddp $E_a - E_c$, on fait apparaître un courant d'électrolyse $i_a = -i_c$, qui correspond à la réaction décrite. Pour des ddp faibles, $i = 0$. Si on impose une ddp plus importante, on peut voir l'électrolyse apparaître.

Effet des surtensions Ces courbes intensité - potentiel mettent en évidence que la tension minimale à appliquer pour réaliser l'électrolyse de l'eau (qui met simultanément en jeu la réduction de H⁺ en H₂ à la cathode et l'oxydation de H₂O en O₂ à l'anode), est supérieure à la tension de $1,23\text{V} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$ théoriquement suffisante selon des critères uniquement thermodynamiques. Il est en effet nécessaire d'ajouter les surtensions anodique et cathodique,

et en terme de coût énergétique, puisque ces dernières dépendent de la nature des électrodes, le choix des électrodes est fondamental. On constate par exemple ici que l'électrolyse de l'eau est moins coûteuse lorsqu'elle est réalisée sur deux électrodes en platine (tension minimale à appliquer de $1,23 + 0,5 + 0 \approx 1,75\text{V}$) plutôt que sur deux électrodes en graphite (tension minimale à appliquer de $1,23 + 0,7 + 0,6 \approx 2,55\text{V}$). Le dihydrogène étant amené à jouer un rôle majeur dans le domaine de l'énergie propre, l'élaboration de nouvelles électrodes limitant les surtensions (notamment anodique) fait partie des défis technologiques actuels.

Pour un courant d'électrolyse i donné, la tension réelle à appliquer doit encore être augmentée du terme de chute ohmique Ri en raison des pertes par effet Joule liées à la résistance de l'électrolyseur :

$$U_{\text{reelle}} = \underbrace{E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}^* - E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^*}_{\text{tension thermodynamique}} + \underbrace{\eta_{\text{a(i)}} + |\eta_{\text{c(i)}}|}_{\text{terme cinétique}} + \underbrace{Ri}_{\text{chute ohmique}}$$

Globalement, l'énergie électrique fournie ($W_e = U_{\text{reelle}} \cdot i \cdot t$) est finalement convertie en partie en énergie chimique (pour la production des espèces H_2 et O_2) et en partie en chaleur (pertes par effet Joule mais également pertes liées à l'énergie nécessaire pour surmonter les surtensions qui est au final dissipée en chaleur).

Bonus : choix de la tension d'électrolyse dans le cas général On raisonne sur le graphe d'Etienne Thibierge, mais il faudrait un exemple concret. Pour U_1 , $i = 0$, il ne se passe rien. Pour U_2 , le courant commence à monter et l'électrolyse est effectuée. Pour U_3 , le courant sature à cause du palier de diffusion. Pour U_4 , on réduit l'eau en dihydrogène.

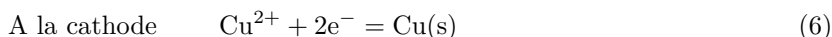
Irréversibilité En terme de stockage de l'énergie, la part de l'énergie ayant servi à la chute ohmique et à l'activation cinétique des réactions électrochimiques de l'électrolyse (mettant en jeu les surtensions) ne sera jamais restituée lors de la réaction spontanée inverse d'obtention de l'eau par réaction de H_2 sur O_2 . Seule l'énergie correspondant à la tension thermodynamique $U_{\text{th}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 1,23\text{V}$ correspond à de l'énergie chimique restituable. Tout le reste est perdu en chaleur : $W_e = U_{\text{th}} \cdot i \cdot t + Q$.

Applications de l'électrolyse

- On utilise l'électrolyse pour plaquer des métaux. On peut citer l'argenture, le chromage etc...
- Purification des métaux, comme on a vu.

2.2 Electroraffinage du cuivre

Electroraffinage du cuivre L'objectif d'obtenir du cuivre pur à partir de cuivre impur issues soit de la filière de fabrication du cuivre (production primaire par pyrométallurgie qui conduit à du cuivre de pureté 95 % à 98 %), soit de la filière du cuivre recyclé (production secondaire). La technique permet d'obtenir des cathodes de cuivre de pureté supérieure à 99,9 %. Les réactions mises en jeu sont



Purification du cuivre

▲ Porteu-de-Buchère p190, Fosset p320, JFLM 2 p226

Protocole Peser avec précision la plaque de cuivre. Relier la plaque de cuivre au pôle + du générateur, l'électrode de graphite au pôle - et plonger les électrodes dans la solution de sulfate de cuivre à $0,1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Placer un milliampèremètre dans le circuit. Régler l'alimentation de telle sorte à obtenir une valeur stable du courant de l'ordre de 200mA (noter sa valeur) et enclencher le chronomètre. Après environ 15 minutes, arrêter l'électrolyse en notant précisément le temps Δt écoulé. Observer le dépôt rouge de cuivre déposé sur l'électrode de graphite. Essayer soigneusement la plaque de cuivre. La peser avec précision. Soit Δm_{Cu} la variation de masse obtenue entre le début et la fin de l'électrolyse.

Montage On commente le schéma. On a réalisé une cellule d'électrolyse avec une large lame de cuivre et de graphite. On introduit une solution de sulfate de cuivre concentré. On impose une ddp de 1V.

Exemple de résultats Une expérience a conduit aux résultats suivants :

$$\Delta m_{\text{Cu}} = -0,059\text{g}; I = 180\text{mA}; \Delta t = 16\text{minutes}$$

Electrolyse à anode soluble Cette électrolyse est dite « à anode soluble » du fait du passage en solution

du cuivre placé à l'anode. *En utilisant un fil de cuivre très fin à l'anode, il est d'ailleurs possible de montrer la spectaculaire désagrégation du fil au cours de l'électrolyse. Il est également possible d'utiliser une cathode en cuivre. L'emploi du graphite permet néanmoins de mieux observer le dépôt de cuivre.*

Application industrielle Ce procédé est industriellement employé pour la purification du cuivre, qualifiée d'affinage selon le vocabulaire propre à la métallurgie : l'électrode de cuivre à purifier est placée à l'anode et le cuivre pur se redépose à la cathode. La technique permet d'obtenir des cathodes de cuivre de pureté supérieure à 99,9% à partir d'anodes issues soit de la filière de fabrication du cuivre (production primaire par pyrométallurgie qui conduit à du cuivre de pureté 95% à 98%), soit de la filière du cuivre recyclé (production secondaire). Étant donné son importance et son coût croissant, le cuivre issu du recyclage prend une place de plus en plus grande et représente actuellement entre 30% et 40% du cuivre utilisé. Cette filière est d'autant plus valorisable que le cuivre est recyclable à l'infini et que l'on diminue largement ainsi la consommation d'énergie et la production de gaz à effet de serre par rapport à la production primaire. Les différents déchets (câbles, débris, tubes...) sont fondus avec grillages des résidus, agglomérés puis coulés en anodes pour l'affinage par électrolyse, selon le principe décrit ici.

Courbe I/E La tension imposée est

$$U = \Delta E_{Nernst} + \eta_a + \eta_c + ri$$

. $\Delta E_{Nernst} = 0$ car c'est le même couple qui est en jeu.

Impuretés

- A l'anode, le cuivre s'oxyde. De plus, les impuretés type Ni s'oxydent aussi et passent en solution sous forme Ni^{2+} . De plus, les ions Ag^+ se réduiraient s'il y en avait.
- En fait, d'une part, Les ions Ni^{2+} , qui eux sont effectivement en solution, ne peuvent être réduits à la cathode car il faudrait que le potentiel de l'électrode ait une valeur inférieure à E_c (pointillés). Pour la valeur du potentiel de l'anode, les impuretés Ag ne peuvent pas être oxydés et ne passent pas en solution. Celles-ci se trouvent dans les insolubles en fond de cuve d'électrolyse.
- En résumé, la purification intervient donc parce que les impuretés plus difficilement oxydables (Ag, Au, Pt) ne passent pas en solution (pointillés), et que les impuretés plus difficilement réduites (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , etc.) ne se déposent pas à la cathode.

Bonus : Application : batteries au lithium C'est pour cela que les batterie au lithium (toute l'électronique, ordinateurs, téléphones) ont un électrolyte organique ou un polymère gélifié.

↓ *Analysons l'expérience.*

Purification du cuivre

✎ JFLM 2 p226, Porteu-de-Buchère p190, Fosset p320,

Présentation En préparation, on a préparé une électrode de cuivre en la décapant, puis en trempant quelques instants un de ses coins dans une solution de nitrate d'argent. Le E_0 du couple Ag^+/Ag (0,80V) est supérieur à celui du couple Cu^{2+}/Cu (0,34 V). Le dépôt d'argent est donc spontané. On a pesé précisément cette électrode qui sera l'anode à purifier. Préparer une cellule d'électrolyse avec cette électrode impure, et une autre électrode en cuivre décapée et précisément pesée. *Il ne doit rien avoir de perceptible aux électrodes (pas de dégagement de gaz).* Au bout de quelques minutes, constater que le coin argenté n'a pas disparu, comme prévu. *On pourrait déposer le cuivre sur une électrode de graphite pour mieux observer le dépôt de cuivre*

Exploitation Après lavage et séchage, on pèse les électrodes. On calcule alors le rendement faradique.

Bonus : électrode de graphite Si on utilise une électrode de graphite, le Cu se dépose dessus. Or le système Cu^{2+}/Cu sur Cu est rapide donc le système devient de plus en plus rapide : la surtension diminue et l'intensité augmente pendant l'électrolyse.

Exploitation Le nombre de moles de cuivre qui a disparu est donc :

$$(n_{\text{Cu}})_{\text{disparu}} = \frac{|\Delta m_{\text{Cu}}|}{M_{\text{Cu}}} = \frac{0,059}{63,5} = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Par ailleurs le nombre de moles d'électrons échangés au cours de cette électrolyse peut être calculé selon :

$$(n_e)_{\text{échangés}} = \frac{I \cdot \Delta t}{F} = \frac{0,18 \times 16 \times 60}{96500} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Rendement faradique La vitesse du transfert d'électrons à travers l'interface métal-solution engendre un courant qui lui est proportionnel : il s'agit de la loi de Faraday. Nous parlons ici de processus faradique, lorsque le courant est issu d'une réaction d'oxydoréduction. Cependant il ne s'agit pas de la seule source de courant. *Un processus non faradique implique seulement un réarrangement de charge, et non une réaction chimique. Il regroupe à la fois les effets résistifs (comme tout support matériel, le milieu n'a pas une conduction parfaite et s'oppose au mouvement des électrons.) et les effets capacitifs que nous pouvons expliquer grâce au modèle de la double couche électrochimique. Le conducteur ne permettant les excès de charge qu'en surface, une couche au contact du métal se charge avec des ions pour assurer l'électroneutralité locale. Le modèle le plus simple est de considérer la double-couche par un condensateur comprenant par définition 2 plaques chargées séparées d'une distance caractéristique. Il s'agit du modèle du Helmholtz.* 2 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

$$\eta_{\text{faradique}} = \frac{Q_{\text{reaction}}}{Q_{\text{tot}}}$$

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 :

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

On trouve Il est inférieur à 1 à cause des processus non-faradiques et de l'électrolyse du solvant.

Discussion du coût de l'affinage, recyclage L'affinage électrochimique du cuivre permet sa purification avec une consommation électrique de seulement 250 kWh par tonne de cuivre. Ce faible coût s'explique fait que la tension entre les électrodes est basse (0,3 V en pratique). Étant donné son importance et son coût croissant, le cuivre issu du recyclage prend une place de plus en plus grande et représente actuellement entre 30 % et 40 % du cuivre utilisé. Cette filière est d'autant plus valorisable que le cuivre est recyclable à l'infini et que l'on diminue largement ainsi la consommation d'énergie et la production de gaz à effet de serre par rapport à la production primaire. Les différents déchets (câbles, débris, tubes...) sont fondus avec grillages des résidus, agglomérés puis coulés en anodes pour l'affinage par électrolyse, selon le principe décrit ici.

3 Accumulateur au plomb

✦ Fosset p.333 analyse documentaire, Sarrazin p281, Daumarie p271, JFLM p201, Mayé p.49 et 56

3.1 Comment recharger un générateur ?

Impossibilité du rechargement de la pile Daniell Peut-on recharger la pile Daniell ? En regardant les portions $Zn \rightarrow Zn^{2+}$ et $Cu \rightarrow Cu^{2+}$ des courbes IE, on voit alors la tension à appliquer augmente avec les surtensions et l'intensité. On superpose les courbes de l'eau avec comme surtension $\eta_a = +0.5$ sur le cuivre et $\eta_c = -0.75V$ sur le zinc. Ainsi, 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 ! Ainsi, il ne faut pas recharger de piles non-rechargeables. Pour pouvoir construire une pile rechargeable, il faudrait encore augmenter la surtension, en utilisant une électrode de mercure par exemple, mais toxique.

Conclusion sur la possibilité de recharge Ainsi, il est en général très dangereux de placer une pile quelconque dans un chargeur pour accumulateur, car de nombreuses piles vont former des gaz lors de l'électrolyse qui pourraient exploser. D'un point de vue cinétique, l'électrolyse va devoir se faire d'une manière assez "intelligente". Si l'on reprend les courbes i/E , on voit qu'il est inutile (et même dangereux) de tenter d'augmenter la vitesse de recharge en augmentant fortement le courant que l'on fait circuler dans la cellule d'électrolyse : cela entraîne en fait l'électrolyse du

solvant, qui va bien souvent donner lieu à la création de gaz et donc à des risques explosifs.

Accumulateur 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. Aujourd'hui, ils sont indispensables : présents dans les voitures électriques, tous les appareils en utilisation hors secteur (téléphones et ordinateurs portables, dispositifs isolés dans les milieux naturels). 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.



Comment réaliser un accumulateur ?

3.2 Accumulateur au plomb

✚ JFLM 1 pour la présentation et les points importants. *On peut passer sous silence la première charge, et y revenir en bonus.*

Accumulateur au plomb 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.

Phase de première charge On utilise un schéma qu'on peut annoter. Système initialement parfaitement symétrique. Au cours de la première charge, on force courant avec l'alimentation continue pour observer une oxydation du plomb à l'anode et une réduction de H^+ à la cathode. A la cathode : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ et à l'anode : $\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ Pourquoi on oxyde jusqu'à la formation de PbO_2 et on ne s'arrête pas à la formation de PbSO_4 ? Une possibilité : pour oxyder votre plomb en PbSO_4 vous êtes limités par la quantité de sulfate présente en solution. Lorsque vous avez consommé tout le sulfate au voisinage de l'électrode vous ne pouvez plus oxyder le plomb en PbSO_4 et vous passez à l'oxydation en PbO_2 .

Phase de décharge Lorsque l'on coupe l'alimentation, le système formé se décharge : la cathode devient l'anode et vice-versa. L'oxyde de plomb est alors réduit en PbSO_4 et le Pb est oxydé en PbSO_4 à la seconde. Globalement, il y a médiamutation. La décharge s'achève lorsque les deux électrodes sont recouvertes de sulfate de plomb. Il y a retour à un système symétrique différent de l'état initial.

A la cathode : $\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ et à l'anode : $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^-$

Phase de charge A la cathode : $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ et à l'anode : $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$

Les charges et décharges ultérieures feront intervenir le couple $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ à la première électrode et le couple PbSO_4/Pb à la seconde. Globalement, il y a médiamutation.

Accumulateur au plomb

✚ Sarrazin p281 pour le montage, JFLM 1 p.200 pour l'interprétation

Préparation On réalise le montage en préparation, on fait la première charge, et on fait une acquisition d'une phase de charge/décharge. On peut réaliser un court-circuit avec une petite diode lumineuse (qui s'allume et sert de témoin).

Rendement énergétique La quantité qui nous intéresse est celle du rendement de l'accumulateur, c'est-à-dire le rapport entre l'énergie récupérable lors de sa décharge et l'énergie dépensée lors de sa charge. Pour cela, on a ici construit un accumulateur au plomb, que l'on va maintenant caractériser. On peut calculer le rendement électrochimique $\frac{Q_{\text{décharge}}}{Q_{\text{charge}}}$ voir JFLM. Ne pas confondre un rendement énergétique et un rendement faradique!!! Penser à le recharger avant le passage pour débiter dans une lampe ou une diode. Le rendement énergétique est aussi lié aux surtensions et à la chute ohmique (effet Joule).

Bonus : courbes IE associées ⚡ Thibierge (TD) Les couples de l'eau présentent de très fortes surtensions dans les conditions utilisées : on reste dans le domaine du solvant. Pour l'allure des courbes IE, toutes les espèces de Pb sont solides, donc pas de palier de diffusion.

Caractéristiques électriques Le potentiel standard E° ($\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$) est égal à $-0,36\text{ V}$. Le potentiel standard E° ($\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$) est égal à $1,69\text{ V}$. La force électromotrice standard de la pile est égale à : $1,69 + 0,36 = 2,05\text{ V}$. La force électromotrice de la pile dépend de la concentration en acide sulfurique et donc la fém observée diffère (légèrement) de la valeur standard. Les solutions commerciales d'acide sulfurique utilisées dans les batteries ont des concentrations autour de 5 mol/L ; à ces compositions correspond une force électromotrice de $2,0\text{ V}$. Les batteries de voiture délivrent une force électromotrice de 12 V et sont donc constituées de 6 éléments en série. *Lors de la recharge, il y a formation d'acide sulfurique. Il est possible de suivre l'évolution du processus de charge soit par la teneur en acide dans l'électrolyte, soit par la conductivité de l'électrolyte (qui croît avec la teneur en acide), soit par la ddp aux bornes des électrodes (en fin de processus de charge, la différence de potentiel croît et passe de $2,2\text{ V}$ environ à $2,6\text{ V}$*

Caractéristiques techniques Les paramètres importants sont :

- énergie massique, qui est l'énergie stockée par unité de masse de l'accumulateur en W.h/kg . Le but est d'avoir des dispositifs compacts. **ODG:** 27 W.h/kg pour l'accumulateur de plomb.
- puissance massique en W/kg **ODG:** 250 W/kg (neuf) à 85 (fin de vie)
- force électromotrice déjà évoquée. **ODG:** 2 V
- cyclabilité, c'est-à-dire le nombre de processus de charge/décharge qui peuvent être effectués sans remise en cause des qualités du générateur électrique. **ODG:** 1000 cycles. Bonne performance.

Cas des batteries automobiles Un constructeur de batterie pour automobiles indique une capacité de 100 Ah pour un courant de décharge de 10 A , et de 93 Ah pour un courant de décharge de 20 A .

Bonus : effet de la température La capacité réelle d'une batterie au plomb croît avec la température. En revanche, la durée de vie d'une batterie est réduite de moitié lors d'une élévation de température de 10°C .

Bonus : autodécharge de l'accumulateur Ce terme décrit les processus qui se traduisent par la perte de capacité du générateur lors de sa non-utilisation. Pour un générateur au plomb, l'autodécharge est due aux réactions chimiques du solvant avec les matériaux des électrodes. La corrosion de l'électrode négative par l'acide sulfurique est due au processus de réduction de l'eau par le plomb et à l'oxydation du plomb métal en sulfate de plomb(+II). La surtension de dégagement du dihydrogène étant élevée sur le plomb, ce processus est lent. À l'électrode positive, c'est l'oxyde de plomb(+IV) qui est un oxydant suffisamment puissant pour oxyder l'eau en dioxygène. Cette réaction est lente aussi. Néanmoins, lors d'une non-utilisation prolongée d'un accumulateur au plomb, ces phénomènes doivent être pris en compte.

Avantages de l'accumulateur au plomb ⚡ Fosset. Le plomb est un métal peu coûteux et peu corrodable (surtension). L'électrolyte, l'acide sulfurique, est peu coûteux lui aussi. Un seul élément chimique est présent, le système est simple. Il existe un simple séparateur entre les deux pôles pour éviter les courts-circuits et non une jonction type pont salin ou verre fritté : cela est à la fois gage de simplicité et de résistance interne faible propice aux intensités élevées sans perte importante d'énergie et de fém. La puissance d'un démarreur de voiture est, selon la puissance et la structure du moteur comprise entre 300 et 1500 W . Pour une tension de 12 V , cela correspond à des intensités comprises entre 25 et 125 A . Ces intensités traversent les accumulateurs au plomb lors du démarrage et il est important d'avoir une résistance interne la plus faible possible. L'ordre de grandeur d'une résistance interne de batterie pour automobile est de quelques dixièmes d'ohms.

Inconvénients de l'accumulateur au plomb ⚡ Fosset. Le plomb est un métal de masse molaire élevée ($207,2\text{ g/mol}$). Les batteries de voitures sont lourdes. Le plomb est toxique (comme tout métal lourd) et donc doit être impérativement recyclé. L'acide sulfurique est très corrosif, dangereux par contact. Il y a électrolyse partielle du solvant lors du processus de recharge avec des dégagements gazeux de dihydrogène, potentiellement dangereux. Le phénomène d'autodécharge est notable pour les accumulateurs au plomb. Elle est favorisée par la présence d'antimoine dans le plomb constitutif de l'électrode négative (la surtension de dégagement du dihydrogène est plus faible que sur le plomb). Elle se traduit par une consommation de l'acide sulfurique. La teneur en acide sulfurique et donc la conductivité de l'électrolyte sont utilisées comme critère de l'état de fonctionnement d'une batterie.

3.3 Bonus : exemples d'accumulateurs et batteries

Batterie Li-Ion L'intérêt du lithium est son caractère très réducteur : $E^0(\text{Li}(\text{aq})/\text{Li}(\text{s})) = -3,03\text{ V}$. Cela permet d'obtenir des forces électromotrices élevées. L'inconvénient est de ne pas pouvoir travailler dans le solvant eau (l'eau

serait réduite par le lithium métal en dihydrogène). De plus le lithium a une petite masse molaire. Elle est utilisée de façon quasi exclusive en électronique portable (téléphones et ordinateurs). Il existe plusieurs variantes qui se distinguent par le choix des matériaux pour les électrodes négative et positive, et par le milieu électrolytique (solvant organique ou polymère gélifié).

Batterie NiMH Ils sont utilisés dans la plupart des piles AA ou AAA du commerce. Le couple d'oxydoréduction mis en jeu à l'électrode positive est $\text{NiOOH(s)}/\text{Ni(OH)}_2\text{(s)}$. À l'électrode négative, il s'agit du couple où l'oxydant est l'eau solvant et le réducteur est constitué d'hydrogène fixé dans un métal adéquat, noté MH (hydruure métallique). En réalité, il s'agit d'alliages métalliques, le plus utilisé étant proche de la composition LaNi_5 (La désigne le lanthane), d'où la notation plus précise $\text{MM}'\text{H}$

Nom	Année	Utilisation	Anode	Cathode	Electrolyte
Pb	1859	Batteries de voiture	Pb sur alliage	PbO_2 sur Pb	Acide sulfurique
Ni – Cd	1899	Aéronautique	Cadmium	NiO(OH) sur graphite	KOH concentrée
Li -ion	1991	Électronique	Oxyde métallique	Carbone	Sel de lithium en solvant organique

(7)

Batteries Une batterie est un ensemble d'accumulateurs.

Nom	f.e.m	Cyclabilité	Avantages	Inconvénients
Plomb	2V	< 1000	Peu coûteux	Lourd, toxique
Ni-Cd	1.3V	< 2000	Bonne durée de vie	Cher, effet mémoire
Li-ion	3V à 3.6V selon l'oxyde	< 1000	Léger	Viellit même sans utilisation, explosifs.

(8)

Conclusion

Cette étude de l'accumulateur au plomb sera suivie d'une approche documentaire sur les autres types d'accumulateurs qui existent. En plus des détails techniques (fem, miniaturisation) il faut prendre en compte les dangers pour l'utilisateur, et pour l'environnement et la société (extraction du lithium = terrible).

Ouverture : Pile à combustible. Il existe un autre type de pile dont on a pas parlé : la pile à combustible dont un exemple célèbre est la pile à hydrogène, ne peut pas être réversible car on élimine les produits du milieu. Pose aussi des problèmes de production, stockage et acheminement du dihydrogène et du dioxygène. Le dihydrogène n'existe pas à l'état brut sur Terre, il faut donc le produire industriellement. Il est de plus très difficile à stocker, et c'est un explosif. Des recherches sont donc menées afin de trouver une solution technologique fiable permettant d'utiliser cette réaction sans trop d'inconvénients.

OU chimiluminescence et police scientifique ➤ Porteur

Programme

Conversion énergie chimique en énergie électrique : 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-potentiel 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 : Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil. Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur.

Approche documentaire : à partir de documents sur des accumulateurs (lithium ion, nickelmétal hydrure,...), comparer la constitution, le fonctionnement et l'efficacité de tels dispositifs.

En Psi, rendement faradique, masse déposée pendant l'électrolyse.

Introduction

Sujet d'enjeux contemporains. PN chimie 2019 pour le développement des batteries lithium-ion.

Relation entre variation d'enthalpie libre et travail électrique. Fosset PSI p195

Prérequis : réactions d'oxydoréduction, thermodynamique de l'oxydoréduction, courbes I-E.

I/ Pile.

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. Première étude thermodynamique (à intensité nulle) : on écrit les potentiels de Nernst, on calcule le $\Delta_r G$ de la réaction de fonctionnement. On a une réaction thermodynamiquement favorable, on calcule alors le $\Delta_r G^\circ_{\xi_f}$. C'est l'énergie chimique maximale récupérable.

On vérifie la tension à vide, on dessine le schéma électrique équivalent à vide : à concentration égale, la ddp est égale à la différence des potentiels standards.

1) Observations. Asymétrie, quelques Volts, durée de vie limitée, recyclable. On va les expliquer. 2) Pile Daniell. Pas la première (Volta) mais instructive. Définition électrode, cathode, anode. Schéma. Electrolyte. Montage simple, schéma électrique équivalent, équations rédox et potentiels de Nernst. 3) Explication des observations. Asymétrie : sens de la réaction. Durée de vie : charge d'une pile, calcul avec la constante d'équilibre de la réaction. Définition de la fém. 4) Interprétation des courbes $i=f(E)$ Surtensions, résistance interne et chute ohmique, ordre de grandeur, rôle du pont salin, ouverture vers l'électrolyse.

II/ Électrolyse Définition. Interprétation graphique sur les courbes I-E. Tension à applique $U = E_{thermo} - \text{surtension} - rI$. Les surtensions et chute ohmique sont indésirables. Rendement faradique. 1) Électrolyse de l'eau Schéma électrique équivalent, analyse des courbes $i=f(E)$

2) Électroraffinage du cuivre [JFLM 2 p226] Manipulation, explication. Calcul de rendement faradique.

3) Applications. Purification, synthèses, électrolyse de l'eau, production de dichlore et soude.

III/Accumulateur [Sarrazin p281] Intérêt : conversion réciproque, conditions nécessaires : pas de dégagement gazeux notamment, pas de réaction parasite lors de la recharge.

1) Accumulateur au plomb. Système d'étude, composés mis en jeu. Interprétation sur les courbes IE. Les surtensions aux bornes des plaques repoussent les murs du solvant. 2) Charge et décharge. Rendement énergétique. (! différent du rendement faradique!). Application : pour démarrer une voiture, forte tension de démarrage. 3) Accumulateur Li-ion. Plus léger, d'où l'utilisation pour les appareils portables.

Conclusion : application de la chimie à la technologie. Enjeux énergétiques.

Conclusion

Ouverture :

Compléments/Questions

Passage

Plan

Questions

- En quoi les courbes $i(E)$ permettent-elles de comprendre la différence entre une pile et un accumulateur ?

- Définir le rendement en courant lors d'une électrolyse ; expliquer pourquoi il ne vaut pas 100.
- Expliquer le transport des charges dans une pile ou un électrolyseur.
- Quel risque y-a-t-il à recharger une batterie automobile sans utiliser un chargeur spécialement fait pour cela ?
- Qu'y a-t-il dans les piles « simples » du commerce (pile alcaline) ? Couples et fem ? Pourquoi ont-elles des tailles différentes ? Capacité et puissance différence
- Peut-on recharger une pile Daniell ? Pourquoi ne peut-on pas recharger une pile alcaline ?
- Suffit-il d'augmenter la tension pour augmenter l'intensité ? A ce propos, il est utile de compléter les courbes $i(E)$ et de parler des paliers de diffusion.
- Qu'est-ce que la capacité d'une batterie (en mAh) A quoi est-elle homogène ? Comment évaluer l'énergie disponible ? Multiplier par la fem.
- Quelle batterie dans un téléphone portable ? Dans une voiture électrique ? Ne pas confondre les batteries lithium ion (où Li^+ est le porteur de charge mobile) et la pile au lithium (couple Li^+/Li)
- Le potentiel mesuré à l'équilibre n'est pas toujours égal au potentiel standard ? à cause de différents facteurs : température, concentrations relatives, force ionique, complexation.
- Historique de l'évolution de la pile ? Volta, Daniell, Leclanché, accumulateur au plomb par Planté (1859). La pile de Volta a par exemple la même composition que la pile Daniell, mais avec une structure différente.
- Pourquoi le potentiel mesuré à l'équilibre n'est pas toujours égal au potentiel standard ? Concentrations relatives, température, force ionique, complexation.
- Présenter des électrodes de référence ?
- Qu'est-ce qui serait modifié à l'échelle industrielle pour l'électrolyse de l'eau ? Si les électrodes en platine sont utilisées dans les laboratoires pour minimiser les surtensions, à l'échelle industrielle son coût en minimise l'utilisation. La surtension sera plus élevée.
- Les surtensions sont toujours néfastes ? Non, on peut vouloir repousser les murs du solvant pour observer une réaction qui serait autrement impossible.
- Problème des piles à combustible ? Stockage du dihydrogène, aujourd'hui toujours stocké sous haute pression.
- Où utilise-t-on l'accumulateur au plomb ? Dans les voitures ! Pas de batterie à base de plomb dans les appareils portables. L'utilisation du Li dans ces dispositifs est justement due au caractère réducteur très prononcé de ce métal, mais aussi à sa grande capacité électrique massique (faible dans le cas du plomb).
- Réaction parasite dans l'accumulateur au plomb ? L'accumulateur Pb fonctionne avec une solution électrolytique à base d'acide sulfurique concentré, autour de 15%. La réduction des protons qui peut être parasite.
- Dans le cas de l'accumulateur au plomb, au début on n'est pas dans les mêmes conditions de fonctionnement de la batterie d'une voiture : les électrodes sont deux plaques en Pb et $\Delta E = 0$. Il faut donc réaliser un premier conditionnement pour former la couche de PbO_2 , équivalent à un cycle de charge et décharge.
- 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'autodécharge de l'accumulateur au plomb est mal maîtrisée. Il s'agit en fait de la réaction spontanée de chaque électrode avec l'acide sulfurique, ce qui provoque la formation de PbSO_4 , H_2 et O_2 .

Question Clément :

- Charge, courant max, tension des piles jetables, batteries de téléphone portable, batterie de voiture... ?
- Autres facteurs qui font chuter la tension autre que chute ohmique et facteurs cinétiques ?
- Influence de la surface des électrodes ? (courbes $j-E$ et non $i-E$).
- Pourquoi le rendement faradique n'est pas de 1 ? Electrolyse des autres espèces, dissipation ohmique, irréversibilité des processus.
- Vaut mieux contrôler le courant ou la tension de manière générale ? Contrôler en courant peut être dangereux car i peut augmenter exponentiellement à partir d'un seuil. Vaut mieux commander en tension.

- Pour l'accumulateur, pourquoi on s'est placé en milieu acide ? Pour la première charge, on réduit H^+ donne H_2 . Que se passe-t'il si on est en milieu basique ? On aurait eu de PbO_2 .
- Piles rechargeables, il y a écrit NiMH, qu'est ce que ça signifie ? Ni=Nickel, M=métal, H=hydrure. (milieu basique) (réaction : $H^- + Na^+ = 1/2 H_2 + Na^{++}$)
- De quoi est composé une pile alcaline ? Qques informations pratiques <https://www.abix.fr/pile>.
- Visite d'une centrale, un parent d'élève ne veut pas que son enfant y aille.
- Pile saline, pile alcaline ? Pile saline $MnO_2 + H^+ + e^- \rightarrow MnO(OH)$. Pile alcaline $MnO_2 + H_2O + e^- \rightarrow MnO(OH) + HO^-$. L'électrolyte change (KOH vs gel). Carbone graphite et dioxyde de manganèse. ... ?
- Durée de vie maximale des accumulateurs ?

Qu'y a-t-il dans les piles «simples» du commerce (pile alcaline) ? Couples et fem ? Pourquoi ont-elles des tailles différentes ?

Peut-on recharger une pile Daniell ? Pourquoi ne peut-on pas recharger une pile alcaline ?

A quoi peut servir l'électrolyse de l'eau ? Exemple industriel d'électrolyse ?

Suffit-il d'augmenter la tension pour augmenter l'intensité ?

Suite à un schéma imprécis : où est $PbSO_4$ dans l'accumulateur ?

Nombre de cycles de recharge possible ?

Qu'est-ce que la capacité d'une batterie (en mAh) A quoi est-elle homogène ? Comment évaluer l'énergie disponible ?

Quelle batterie dans un téléphone portable ? Dans une voiture électrique ? Ne pas confondre les batteries lithium ion (où Li^+ est le porteur de charge mobile) et la pile au lithium (couple Li^+/Li)

Tu as présenté une leçon plutôt expérimentale en ayant supposé que toute la théorie a été vue en amont, est-ce que tu ferais pareil devant une vraie classe ? Non, mix exp/théorie en classe. Pile Daniell pour introduire la relation de Nernst, courbes i-E exp après les avoir vues en cours.

Nature du pont salin utilisé pour la pile Daniell ? Utilité ? Permet de fermer le circuit, il ne doit pas être trop long sinon ajoute une résistance interne.

Comment justifier que la surtension est faible dans le cas de la pile Daniell par rapport à celles qui existent dans le cas de l'électrolyse de l'eau ? Juste transfert d'électrons, alors que pour l'eau, mécanisme plus compliqué (dégagement gazeux, adsorption, désorption).

Pourquoi ajouter du Zn^{2+} en solution dans la pile Daniell alors qu'ils n'interviennent pas ? Pour que le potentiel soit défini.

Tu as utilisé des électrodes de platine pour faire l'électrolyse de l'eau, quelles autres électrodes auraient pu être utilisées ? il faut que les électrodes soient en dehors du domaine de l'eau.

Retour sur l'électroraffinage : à quoi ça sert ? Où se dépose les impuretés ? Qui est la cathode/l'anode ? Réactions associées ?

Comment enlever le cuivre qui s'est formé sur l'électrode graphite ? On inverse le sens des électrodes branchées au générateur par rapport à l'électrolyse.

Comment sont les batteries au plomb dans les voitures ? Pourquoi ont-elles besoin ? Géométrie pour optimiser l'espace ? En série, la batterie sert à allumer le moteur (alternateur pour produire de l'électricité quand on roule), une dizaine d'ampères sont nécessaires. Il faut maximiser la surface de contact entre les électrodes et l'électrolyte (acide sulfurique).

Quelle est la quantité de matière de plomb utilisée par l'accumulateur quand on utilise 10A pendant 10s pour faire démarrer le moteur, en supposant qu'il n'y a pas de pertes ? $dq = idt = nF d\xi$ donc $\xi = \frac{i\Delta t}{nF}$ avec $n=2$ électrons.

Pourquoi on utilise pas des accumulateurs au plomb partout ? On arrive pas à faire des batteries au plomb miniatures.

Commentaires

- Bosser les bases technologiques et culturelles sur l'énergie.
- En outre, c'est dommage d'utiliser un rhéostat pour relier l'intensité et la tension d'une pile et de ne pas montrer les courbes caractéristiques de quelques piles.
- Pour la pile Daniell, brancher les électrodes un peu en avance pour donner le temps au système de se stabiliser.
- Bup 825 p 1172 ODG batterie voiture