

LC 26 – Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

23 mai 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : L2 PSI

Bibliographie

 ,

→

Prérequis

•

Expériences



Table des matières

1 Piles	2
1.1 Observations	2
1.2 Principes	2
1.2.1 Sens de la réaction	3
1.2.2 Charge d'une pile	3
1.2.3 Force électromotrice	4
1.2.4 Matériaux	4
2 Électrolyseurs	5
2.1 Principe	5
2.2 Tension à appliquer et rendement faradique	5
2.3 Application à l'électrolyse de l'eau	5
3 Accumulateur au plomb	6
4 Questions et commentaires	7
4.1 Questions	7
4.2 Commentaires	7

Introduction

Dans les cours précédents nous avons étudié les réactions d'oxydo réduction. Nous avons vu leur thermodynamique à l'aide des diagrammes E-pH et leur cinétique à l'aide des courbes intensité potentiel. Nous allons à présent étudier comment ces réactions sont mises à profit dans la vie de tous les jours et dans l'industrie.

Les premiers appareils à conversion électrique-chimique étaient les piles avec l'apparition en 1800 de la pile Volta $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$. La gestion de l'énergie est un enjeu crucial de notre siècle et son stockage en est une composante importante (en témoigne le prix Nobel de chimie de 2019 pour l'invention des batteries Lithium ion).

1 Piles

1.1 Observations

La première observation est la création d'électricité à partir d'énergie chimique. Mais que sait on d'une pile et comment comprendre son fonctionnement ? Regardons une liste d'observations que l'on peut se faire dans la vie de tous les jours :

- Une pile est asymétrique : elle possède une borne $\oplus$ $\ominus$. Le courant circule du $\oplus$ vers le $\ominus$ (si on branche la pile dans le mauvais sens l'appareil ne fonctionne pas).
- Une pile s'épuise : elle peut délivrer un certain courant pendant un certain temps fini. Une fois déchargée elle devient inutilisable.
- Une pile classique (type AA ou AAA) peu s'utiliser dans de petits appareils mais n'alimente en aucun cas l'électroménager.
- Une pile déchargée ne peut être jetée à la poubelle.

↓ Tentons d'expliquer ces observations à l'aide de ce que l'on sait sur les réactions d'oxydo-réduction.

1.2 Principes

On explique le principe d'une pile à travers l'exemple historique de la pile Daniell.

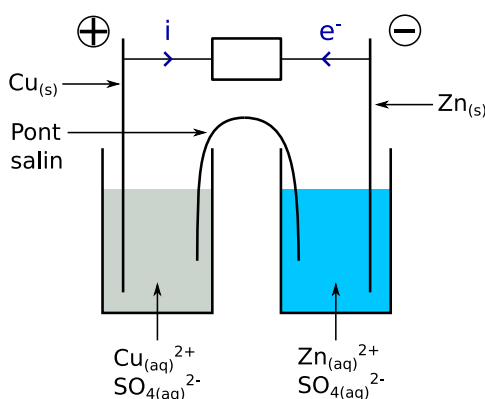


Fig. 1 : Schéma de la pile Daniell



Pile Daniell

On montre une pile Daniell avec le schéma sur diapo. On montre au voltmètre qu'elle délivre une tension.

On peut donner un peu de vocabulaire aux éléments présents ici :

- **Électrode** : On appelle ainsi chaque compartiment plaque métallique + solution.
- **Électrolyte** : C'est le nom que l'on donne à la solution dans laquelle sont plongées les plaques métalliques.
- **Anode et cathode** : On appelle *anode* l'électrode siège de l'oxydation. De même la *cathode* est l'électrode siège de la réduction.

Le pont salin sert à faire circuler des ions pour que l'équilibre des charges soit toujours respecté ! (pas d'électrons libres en solution !)

1.2.1 Sens de la réaction

On peut écrire les demi-équations ainsi que l'équation de la pile. Pour ça on va regarder les données des potentiels standards de chaque couple mis en jeu afin de savoir dans quel sens la réaction va se faire.

Données :

- $E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu(s)}) = 0.34 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn(s)}) = -0.76 \text{ V}$

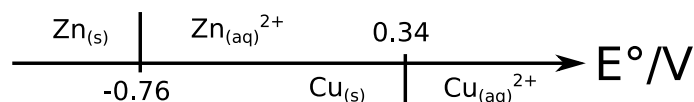


Fig. 2 : Position des couples intervenant dans la pile Daniell.

On comprends donc que le zinc solide est le réducteur le plus fort et que les ions cuivre sont l'oxydant le plus fort. Ainsi la réaction se fait dans le sens suivant :



On comprends déjà pourquoi une pile possède une borne $\oplus$ et une borne $\ominus$: les électrons suivent le sens thermodynamiquement favorisé de la réaction. Ici les électrons vont de la plaque de zinc qui est oxydé (anode) vers la plaque de cuivre où se produit la réduction des ions cuivre (cathode).

1.2.2 Charge d'une pile

Charge d'une pile :

Il s'agit de la charge (exprimée en C) totale que peut délivrer une pile.

La pile débite un courant et donc de la charge jusqu'à atteindre un état d'équilibre. On a vu que la constante d'équilibre d'une telle réaction s'exprimait :

$$K^\circ = \exp\left(\frac{2\mathcal{F}}{RT}(E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}))\right) = 9 \times 10^{36} \quad (1.4)$$

Or on peut également exprimer cette constante comme suit :

$$K^\circ = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}} \quad (1.5)$$

On comprends alors que lorsque le rapport des concentrations est égal à la constante d'équilibre la pile ne débite plus, et qu'ainsi une pile ait un temps de vie fini. On peut donc remonter à la charge totale de la pile en connaissant l'état initial :

OdG :

Pour un état initial où l'on a une concentration $c = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ en Cu^{2+} on peut écrire que :

$$K^\circ = \frac{\xi}{c - \xi} \Rightarrow \xi = \frac{K^\circ}{1 + K^\circ} c \sim c \quad (1.6)$$

Ainsi la charge totale pour une pile de $V = 100 \text{ mL}$ est :

$$q = 2\mathcal{F}\xi V = 193 \text{ C} = 54 \text{ mAh} \quad (1.7)$$

1.2.3 Force électromotrice

Définition :

La force électromotrice est la tension que la pile délivre.

À l'aide des courbes intensité-potentiel que nous avons déjà vu on peut trouver la valeur de la tension aux bornes de la pile :

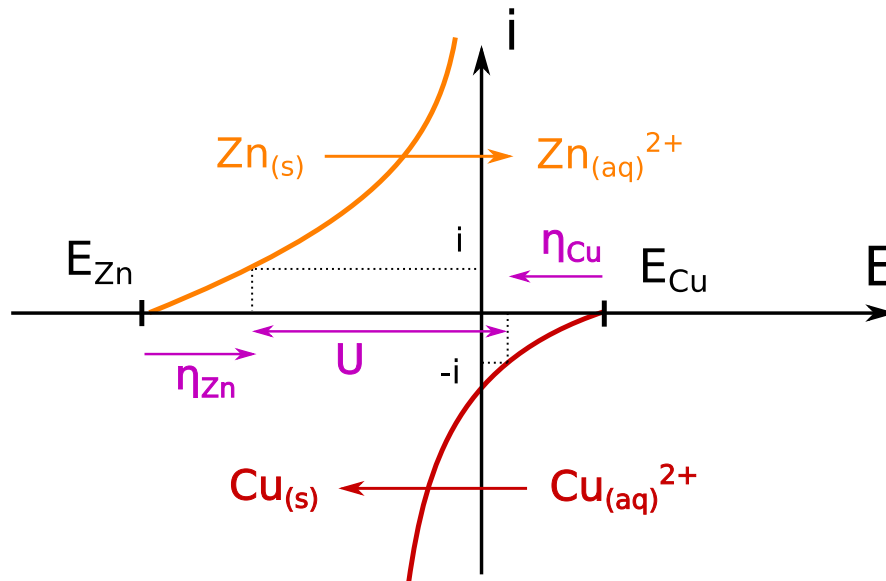


Fig. 3 : Courbes intensité potentiel de la pile Daniell

$$U = \underbrace{(E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}})}_{\text{Terme thermodynamique}} - \underbrace{(\eta_{\text{Cu}} + \eta_{\text{Zn}})}_{\text{Terme cinétique}} - \underbrace{r_i}_{\text{Chute ohmique}} \quad (1.8)$$

Les potentiels sont données par la formule de Nernst. La chute ohmique provient de la nature même de l'électrolyte.

On peut ainsi voir que la tension maximale délivrée par la pile est $U = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} \sim E_{\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}}^\circ \sim 1 \text{ V}$ on retrouve l'ordre de grandeur délivré dans la vie courante. C'est également ce qui explique qu'une telle pile ne puisse faire fonctionner une machine d'électroménager.

1.2.4 Matériaux

Notre dernière observation concernait l'aspect environnemental. On comprends mieux que les piles ne doivent pas être jetées à la poubelle car elles contiennent des métaux susceptibles de polluer. De plus ces métaux sont rares il est donc important de recycler les piles. En amenant les piles usagées au recyclage elles pourront être traitées et les matériaux réutilisés (gouttières de Zinc, tôles de voiture...).

Puisqu'il est possible de produire de l'électricité à partir de deux couples d'oxydo réduction n'est il pas possible de faire le chemin inverse pour stocker de l'énergie ? C'est ce qu'on fait quand on recharge notre portable



2 Électrolyseurs

2.1 Principe

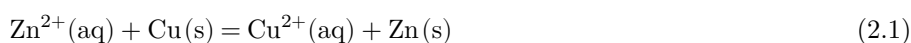
Les réactions précédemment étudiées étaient les réactions favorisées thermodynamiquement. Maintenant, nous allons voir comment on peut les renverser et dans quels cas cette technique est utile.

Définition : Électrolyse C'est une méthode chimique que permet de réaliser certaines réactions chimiques non favorisées en soumettant les espèces à un courant électrique.

Les électrodes sont inversées par rapport à la pile : la cathode devient anode et réciproquement.

2.2 Tension à appliquer et rendement faradique

Reprenons les mêmes couples que précédemment, mais inversons l'équation de réaction (cette nouvelle réaction ne présente pas d'intérêt particulier mais nous permettra de bien comprendre la situation).



On utilise les courbes $i - E$ des couples mis en jeu illustrées Figure 4

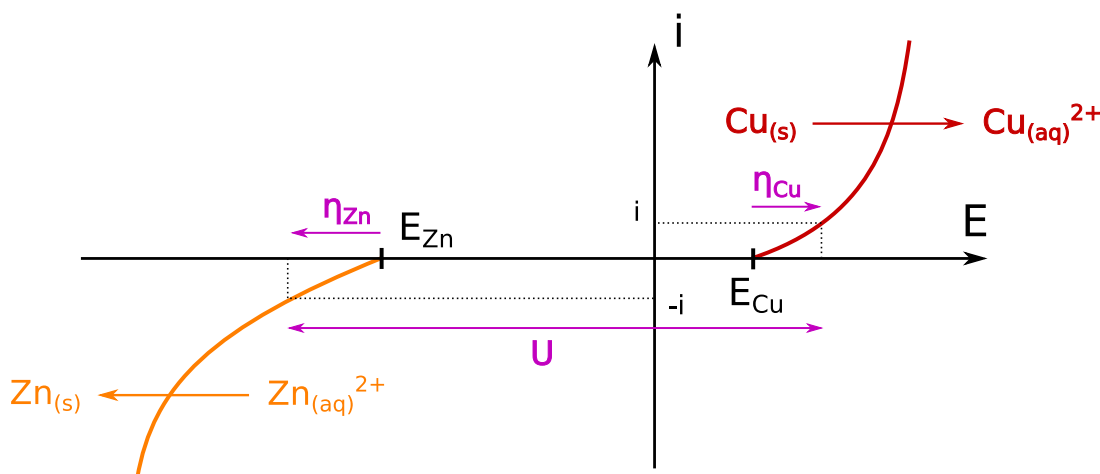


Fig. 4 : Courbes $i - E$ des couples mis en jeu dans la pile Daniell

La tension à appliquer afin de pouvoir effectuer cette électrolyse est alors

$$U = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} + \eta_{\text{Cu}} - \eta_{\text{Zn}} + ri \quad (2.2)$$

Puisque le but d'une électrolyse est de produire une espèce chimique, on peut évaluer son efficacité en mesurant la quantité produite. Pour définir un rendement, on doit comparer la cette quantité à une valeur

Définition : Rendement faradique Il s'agit de la charge qui a servi pour la réaction d'intérêt comparé à la charge effectivement consommée

$$\eta_{\text{far}} = \frac{q_{\text{réaction}}}{q_{\text{tot}}} \quad (2.3)$$

2.3 Application à l'électrolyse de l'eau

🔥 Électrolyse de l'eau

La réaction est



On observe la formation de gaz aux deux électrodes. Un des gaz est produit en deux fois plus grande quantité.

On peut faire le test caractéristique de H_2 et O_2 .

On peut utiliser ce procédé pour produire du dihydrogène par exemple. C'est très peu utilisé aujourd'hui car bien plus cher que la vaporeformage du méthane.

L'électrolyse est utilisée dans l'industrie pour produire du dichlore et de la soude, illustrée en **Figure 5**

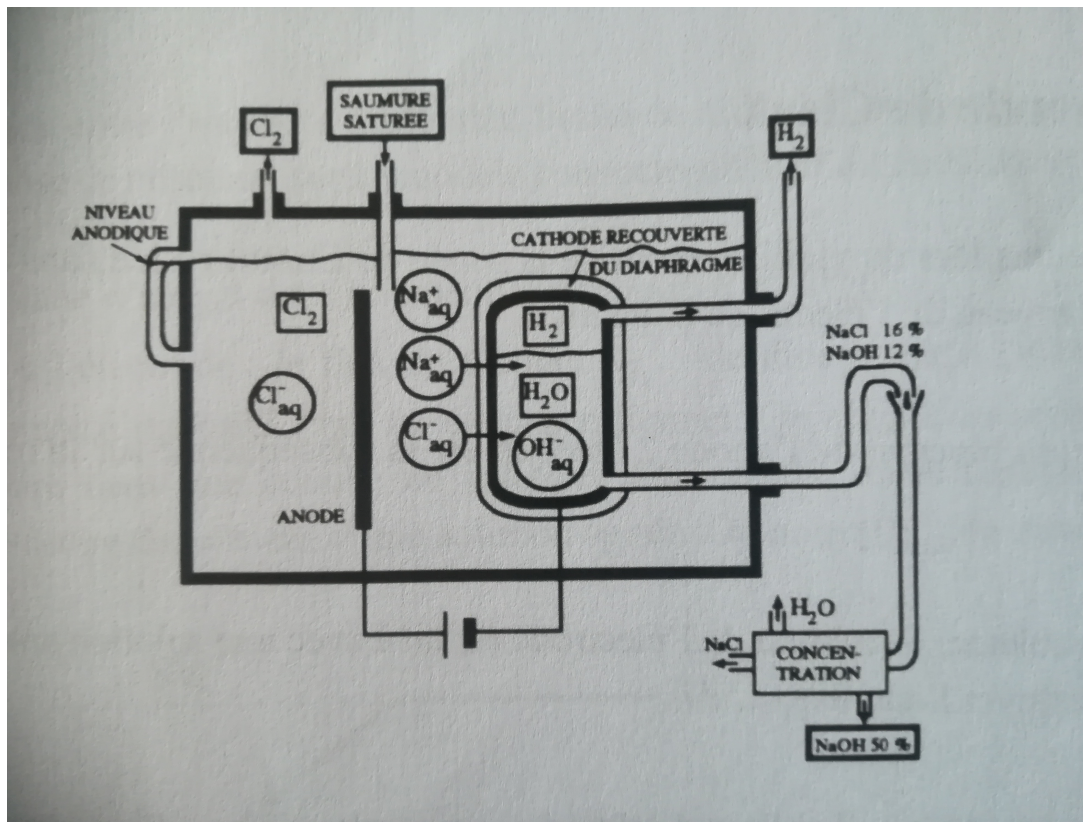


Fig. 5 : Schéma de l'électrolyseur pour production de dichlore et soude

Les équations sont

- À l'anode $2 Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2 e^-$
- À la cathode $Na^+ + H_2O + e^- \longrightarrow NaOH + \frac{1}{2} H_2$

On a étudié les piles qui fournissent de l'énergie électrique, et les électrolyseurs qui permettent d'obtenir de l'énergie chimique. Comment peut-on faire une conversion réciproque, ainsi recharger un téléphone à l'infini. On va exploiter les deux sens de la réaction pour faire des accumulateurs.

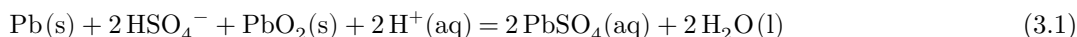
3 Accumulateur au plomb

Le format de la pile est le suivant :

L'accumulateur au plomb utilise deux électrodes de plomb, dont une doit être recouverte d'oxyde de plomb $PbO_2(s)$. Le principe de la première charge est de créer une couche de PbO_2 sur une des deux électrodes (par électrolyse). Une fois que cela est fait, on peut enclencher les cycles de charge / décharge. Les couples mis en jeu sont alors les suivants :

- $Pb(s) / PbSO_4(aq)$
- $PbSO_4(aq) / PbO_2(s)$

La réaction de fonctionnement est



On peut résumer ces caractéristiques dans la **Table 1**.

Avantages	Inconvénients
Fort pic d'intensité, pile de choix dans les moteurs de voiture ou le ferroviaire	Très faible énergie massique. Beaucoup de masse pour une tension souhaitée
Insensible à l'effet de mémoire. Rechargeable avant la décharge totale, sans craindre d'abimer la batterie.	Composants rares et polluants
	À chaque cycle de charge et décharge une partie de l'énergie est perdue dans les surtensions et les chutes ohmiques

Tab. 1 : Avantages et inconvénients de l'accumulateur au plomb

🔧 Accumulateur au plomb

🔗 Porteu-de-Buchère p.195

⌚ 5 min

On veut calculer le rendement énergétique d'un cycle. On relève la tension et le courant pendant la charge (jusqu'à l'apparition de bulles !) ainsi que le temps de charge. 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 Ω) et on acquiert sur LatisPro la tension U aux bornes de R . On trace alors $\frac{U^2}{R}$ 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 :

$$\eta = \frac{E_{\text{décharge}}}{E_{\text{charge}}} \quad (3.2)$$

Conclusion

L'électricité est un vecteur énergétique très important aujourd'hui et son stockage est une problématique importante dans le cadre de la transition énergétique. En effet la plupart des énergies renouvelables sont intermittentes, elles produisent indépendamment de la demande, alors que les énergies comme le nucléaire ou le charbon sont pilotables. Comme il faut toujours ajuster production et consommation, le stockage est nécessaire pour des sources intermittentes, notamment le stockage chimique peut être une solution.

Aujourd'hui une technologie dont on n'a pas parlé et qui est vastement employée est celle des accumulateurs au lithium-ion.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

-

4.2 Commentaires

-